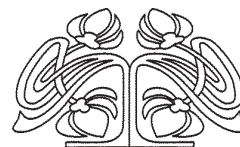




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2021 Том 21

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 1

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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

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

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для раздельного определения цефотаксима и цефазолина

4

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Разветвлённые полимеры

N-изопропилакриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы

12

Никитина Нат. В., Ламихова А. П., Никитина Над. В.,

Казаринов И. А. Адсорбция органических реагентов природным бентонитом, модифицированным полигидроксокомплексами алюминия и железа (III)

23

Кулиев К. А., Мамедова Ш. А., Ефендиева Н. Н. Исследование комплексообразования никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и аминокфенолами

31

Черкасов Д. Г., Парфенова В. Д. Фазовая диаграмма двойной системы β-аланин – вода

44

Биология

Кищенко И. Т., Тренин В. В. Развитие женского гаметофита и эмбриогенез интродуцированных видов *Picea A. Dietr.* в таежной зоне (Карелия)

48

Билалова Р. А. Интродукция сортов рода *Clematis L.* в Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН

56

Вениг С. Б., Чернова Р. К., Сержантов В. Г., Русанова Т. Ю., Микеров А. Н., Шаповал О. Г., Глушаков И. А., Селифонова Е. И., Наумова Г. Н. Антибактериальные свойства биологически активного композита на основе глауконита

62

Магеррамов Ш. В., Марцоха К. С., Манджиева В. С., Яковлев С. А., Попов Н. В. Влияние повышения температуры зимних месяцев на сроки основных фенологических фаз жизнедеятельности *Spermothophilus pygmaeus Pallas, 1778* на территории Прикаспийской низменности (Астраханская область)

72

Кулеватова Т. Б., Ляцева С. В., Злобина Л. Н., Старичкова Н. И. К качеству зерна озимой пшеницы

78

Экология

Петухов А. С., Кремлева Т. А., Петухова Г. А., Христин Н. А. Влияние антропогенного загрязнения среды г. Тюмени на показатели жизнедеятельности травянистых растений

87

Шилова И. В., Пархоменко А. С., Денисов А. А., Кондратьева А. О., Кашин А. С. Эколого-ценотическая характеристика сообществ с *Globularia bisnagarica L.* в Среднем и Нижнем Поволжье

99

Приложение

Personalia

Рихтер Я. А., Рихтер Т. Я., Аникин В. В. Ранний старт и короткая жизнь одного энтомолога (к 110-летию Андрея Андреевича Рихтера)

114

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: izdat@sgu.ru

Подписано в печать 24.02.21.

Подписано в свет 01.03.21.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 14,42 (15,5).

Тираж 500 экз. Заказ 22-Т.

Цена свободная

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2021



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: <https://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: <https://ichbe.sgu.ru>

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I., Ankina V. D. "Electronic tongue" multi-systems for the separate determination of cefotaxime and cefazoline 4

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Branched polymers of *N*-isopropylacrylamide: A 2005–2020 review of english literature 12

Nikitina Nat. V., Lamikhova E. P., Nikitina Nad. V., Kazarinov I. A. Adsorption of organic reagents by natural bentonites modified with aluminum and iron (III) polyhydroxocations 23

Kuliev K. A., Mamedova Sh. A., Efendieva N. N. Investigation of nickel(II) complexing with 2,6-dimercapto-4-methylphenol and aminophenols 31

Cherkasov D. G., Parfenova V. D. Phase diagram of the β -alanine – water binary system 44

Biology

Kishchenko I. T., Trenin V. V. Development of female hametophytis and embryogenesis of introduced species *Picea* A. Dietr. in the taiga zone (Karelia) 48

Bilalova R. A. Introduction of sorts of *Clematis* L. genus in the South-Ural Botanical Garden-Institute of UFRC RAS 56

Venig S. B., Chernova R. K., Sergeantov V. G., Rusanova T. Yu., Mikerov A. N., Shapoval O. G., Glushakov I. A., Selifonova E. I., Naumova G. N. Antibacterial properties of a biologically active composite based on glaucanite 62

Magerramov Sh. V., Martcokha K. S., Mandzhieva V. S., Yakovlev S. A., Popov N. V. Winter months' temperature rises effect on duration of phenological phases for *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 populations located in Caspian depression (Astrakhan Oblast) 72

Kulevatova T. B., Lyasheva S. V., Zlobina L. N., Starichkova N. I. Features of selection of winter wheat on grain quality 78

Ecology

Petukhov A. S., Kremleva T. A., Petukhova G. A., Khritokhin N. A. Impact of anthropogenic pollution in Tyumen on herbs vital activity parameters 87

Shilova I. V., Parkhomenko A. S., Denisov A. A., Kondratieva A. O., Kashin A. S. Ecological features of plant communities containing *Globularia bisnagarica* L. in the Middle and Lower Volga Region 99

Appendices

Personalia

Richter Ya. A., Richter T. Ya., Anikin V. V. Early Start and short life of an entomologist (110th Anniversary of Andrey Andreevich Richter) 114



**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)

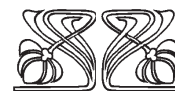
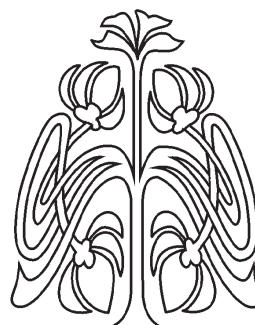
Deputy Editor-in-Chief – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

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

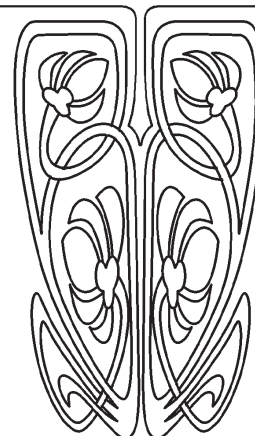
Members of the Editorial Board:

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)

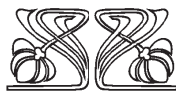
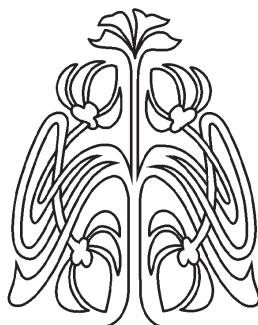


**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

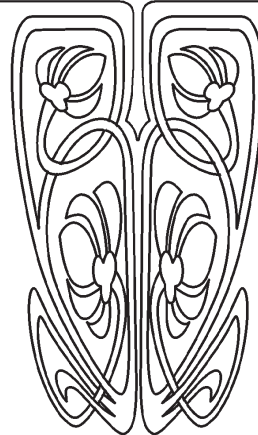




ХИМИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 4–11
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 4–11

Научная статья
УДК 543.615.33
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-4-11>

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для отдельного определения цефотаксима и цефазолина

Е. Г. Кулапина¹, А. Е. Дубасова¹, О. И. Кулапина² , В. Д. Анкина²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

Кулапина Елена Григорьевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, kulapinaeg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5644-5039>

Дубасова Анастасия Евгеньевна, студент Института химии, aedubasova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5180-5429>

Кулапина Ольга Ивановна, кандидат медицинских наук, доцент кафедры детских болезней лечебного факультета, olgakulapina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5743-1256>

Анкина Влада Денисовна, студент лечебного факультета, vlada.ankina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8733-3710>

Аннотация. Исследованы электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных полианилином, наночастицами CuO твердоконтактных потенциометрических сенсоров на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра (I)-цефуроксим, цефотаксим, цефазолин $Ag(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$ в растворах соответствующих антибиотиков. Показано, что сенсоры на основе $Ag(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$ не обладают специфичностью по отношению к основному иону, они проявляют чувствительность и к другим цефалоспорином. На основании коэффициентов потенциометрической селективности и параметров перекрестной чувствительности сенсоров на основе различных электродноактивных компонентов показано их применение для создания мультисенсорных систем типа «электронный язык». Созданы массивы слабоселективных потенциометрических сенсоров для отдельного определения цефазолина и цефотаксима в двухкомпонентных модельных смесях в интервалах концентраций $2,5 \cdot 10^{-4}$ – $0,01$ М. Для обработки аналитических сигналов использован метод искусственных нейронных сетей (относительная погрешность определения не превышает 13%).

Ключевые слова: цефотаксим, цефазолин, потенциометрические сенсоры, модификаторы, мультисенсорные системы

Для цитирования: Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для отдельного определения цефотаксима и цефазолина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 4–11. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-4-11>

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



Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-4-11>

“Electronic tongue” multi-systems for the separate determination of cefotaxime and cefazoline

Elena G. Kulapina¹, kulapinaeg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5644-5039>

Anastasia E. Dubasova¹, aedubasova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5180-5429>

Olga I. Kulapina² ✉, olgakulapina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5743-1256>

Vlada D. Ankina¹, vlada.ankina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8733-3710>

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachaya St., Saratov 410012, Russia

Abstract. Electroanalytical properties of unmodified and modified by polyaniline and by CuO nanoparticles solid-contact potentiometric sensors which are based on associates of tetradecylammonium with complex compounds of silver (I) with cephuroxime, cephotaxime and cephalosporins Ag(β -lac)₂TDA in solutions of corresponding antibiotics were studied. It was revealed that Ag(β -lac)₂TDA –based sensors had no specificity to the basic ion but showed sensitivity to other cephalosporins. Taking into account the potentiometric selectivity coefficients and cross-sensitivity parameters of sensors based on different electrode-active components, their use for creating «electronic tongue» multi-sensor systems was shown. Arrays of low-selective potentiometric sensors were created for separate determination of cephalosporins and cephotaxime in two-component model mixtures at concentration intervals of $2,5 \cdot 10^{-4}$ – 0,01 M. The method of artificial neural networks was used for processing analytical signals (the relative error of determination not exceeding 13%).

Keywords: cephotaxime, cephalosporins, potentiometric sensors, modifiers, multi-sensor systems

For citation: Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I., Ankina V. D. “Electronic tongue” multi-systems for the separate determination of cefotaxime and cefazoline. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 4–11 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-4-11>

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

Введение

Применение потенциметрических сенсоров в анализе разнообразных объектов обусловлено их удобством, экспрессностью, простотой конструкций, возможностью их миниатюризации, автоматизации анализа, использованием при непрерывном контроле содержания веществ. Для улучшения электроаналитических характеристик (стабильности, воспроизводимости и чувствительности) используют различные модификаторы: наночастицы, углеродные материалы, токопроводящие полимеры. Потенциметрические сенсоры не всегда избирательно определяют конкретное соединение. Для решения проблемы селективности были разработаны мультисенсорные системы типа «электронный язык» и «электронный нос». «Электронный язык» – система электрохимических сенсоров, способная обнаруживать индивидуальные вещества в смесях сложного состава [1].

Мультисенсорные системы включают массив сенсоров для определения веществ с дальнейшей обработкой многомерных данных хемометрическими методами, что позволяет определять несколько компонентов смеси при их совместном присутствии [2].

Массивы сенсоров применены для классификации фармацевтических препаратов по веществам, маскирующим вкус [3], для определения уровня креатинина в моче человека [4], метамизолата натрия, псевдоэфедрина сульфата,

гипромеллозы и кармеллозы в фармацевтических препаратах [5, 6]. Массив из 6 потенциметрических сенсоров применён для оценки маскирования вкуса диклофенака циклодекстрином, ацесульфамом, сахарозой, сахаринатом натрия и лактозой [7]. Авторами [8] предложена мультисенсорная система для обнаружения остатков антибиотиков в коровьем молоке. Для идентификации фармацевтических препаратов различных фирм, выявления фальсификатов и аналогов лекарственных средств, содержащих биспролол, инсулин и его аналоги, авторами [9, 10] предложен массив из модифицированных стеклогуглеродных электродов.

Для обработки аналитических сигналов использовались метод главных компонент [6], дискриминантный анализ [7], метод опорных векторов [4], а также нейронные сети [3], регрессии частных наименьших квадратов [10].

Цефалоспориновые антибиотики – это широкая группа β -лактамов антибиотиков, которая включает в себя природные и полусинтетические препараты на основе 7-аминоцефалоспориновой кислоты. В медицинской практике они применяются для лечения различных инфекционно-воспалительных заболеваний [11]. Массивы потенциметрических сенсоров для отдельного определения пенициллиновых антибиотиков предложены авторами [12]. В настоящее время существует необходимость отдельного экс-



прессного детектирования цефалоспориновых антибиотиков в биологических жидкостях и лекарственных формах.

Целью настоящей работы является создание мультисенсорных систем типа «электронный язык» на основе немодифицированных и модифицированных твердоконтактных потенциометрических сенсоров для отдельного определения ряда цефалоспориновых антибиотиков.

Материалы и методы

В работе исследованы твердоконтактные немодифицированные и модифицированные сенсоры на основе электродноактивных компонентов ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра (I) – цефазолин, цефотаксим, цефуроксим. Название и формулы используемых антибиотиков представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Названия и формулы исследуемых антибиотиков
The names and the formulas of the studied antibiotics

Название, производитель / Title, manufacturer	Сокращение / Abbreviation	Формула / Formula	М, г/моль M, g/mol
Цефуроксим ОАО «Красфарма», г. Красноярск / Cephuroxime JSC «Krasfarma», Krasnoyarsk	Cefur		424
Цефотаксим ОАО «Биосинтез», г. Пенза / Cephotaxime JSC «Biosintez», Penza	Ceftx		455
Цефазолин ОАО «Биосинтез», г. Пенза / Cephazoline JSC «Biosintez», Penza	Cef		454

Растворы антибиотиков концентрации 0,1 М готовили растворением соответствующих навесок в дистиллированной воде; рабочие растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М – последовательным разбавлением исходных растворов.

Раствор бромида тетрадециламмония (ТДА) с концентрацией 0,01 М готовили путем рас-

творения точной навески вещества $m = 0,0329$ г в 5 мл хлороформа.

Растворы нитрата серебра 0,01 М, хлорида натрия 0,1 М готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде.

В настоящей работе синтезированы электродноактивные соединения (ЭАС): $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$, $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2\text{TDA}$, $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{TDA}$; в качестве модифи-



каторов использовали полианилин и наночастицы CuO. Синтез ЭАС, получение немодифицированных и модифицированных мембран, изготовление твердоконтактных сенсоров представлены в работе [13].

Измерения ЭДС проводили с использованием элемента с переносом: Ag,AgCl/KClнасыщ.// исследуемый раствор/мембрана/графит Ag,AgCl/KClнасыщ.// исследуемый раствор/мембрана/модификатор/графит.

Контакт между полуэлементами был осуществлен через солевой мостик, заполненный насыщенным раствором хлористого калия.

ЭДС цепи измеряли с помощью ионмеров «Эксперт» 001 3(0.1) и И-160МП при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ (погрешность измерения ЭДС ± 1 мВ); электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный ЭВЛ-1М. Измерения ЭДС в анализируемых растворах проводили от меньшей концентрации к большей. Для ускорения достижения постоянного потенциала внешний раствор перемешивали на магнитной мешалке.

Время установления стационарного потенциала $t_{0,95}$ сенсоров проводили при скачкообразном изменении концентраций антибиотиков на порядок ($1 \cdot 10^{-4} - 0,1$ М).

Контроль pH растворов проводили на рН-метре рХ 150 мП со стеклянным ЭСЛ-63-07 и хлоридсеребряным ЭВМ-1М3 электродами.

Результаты и их обсуждение

Потенциометрические сенсоры на основе катионов тетрадециламмония и комплексов серебра (I) с исследуемыми β -лактамными антибиотиками ($C_{\text{ЭАС}} = 2\%$) позволяют детектировать как индивидуальные антибиотики, так и их суммарное содержание.

На рис. 1 (а, б) в качестве примеров представлены электродные функции сенсоров на основе $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$ в растворах цефалоспориновых антибиотиков.

Как видно из рис. 1, твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе всех ЭАС проявляют чувствительность к исследуемым цефалоспорином. Угловые коэффициенты электродных функций близки к теоретическим (52–56 мВ/рС), что свидетельствует о переносе однозарядных ионов. Отклонение электродных функций от прямолинейности связано с растворимостью активных компонентов мембран при концентрациях ниже $5 \cdot 10^{-5}$ М. Сенсоры можно применять для определения β -лактамных антибиотиков в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 0,1$ М.

Сенсоры на основе $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$ не обладают специфичностью по отношению к основному иону, они проявляют чувствительность и к другим цефалоспорином (табл. 2). Близость коэффициентов селективности (K) к единице свидетельствует о том, что данные

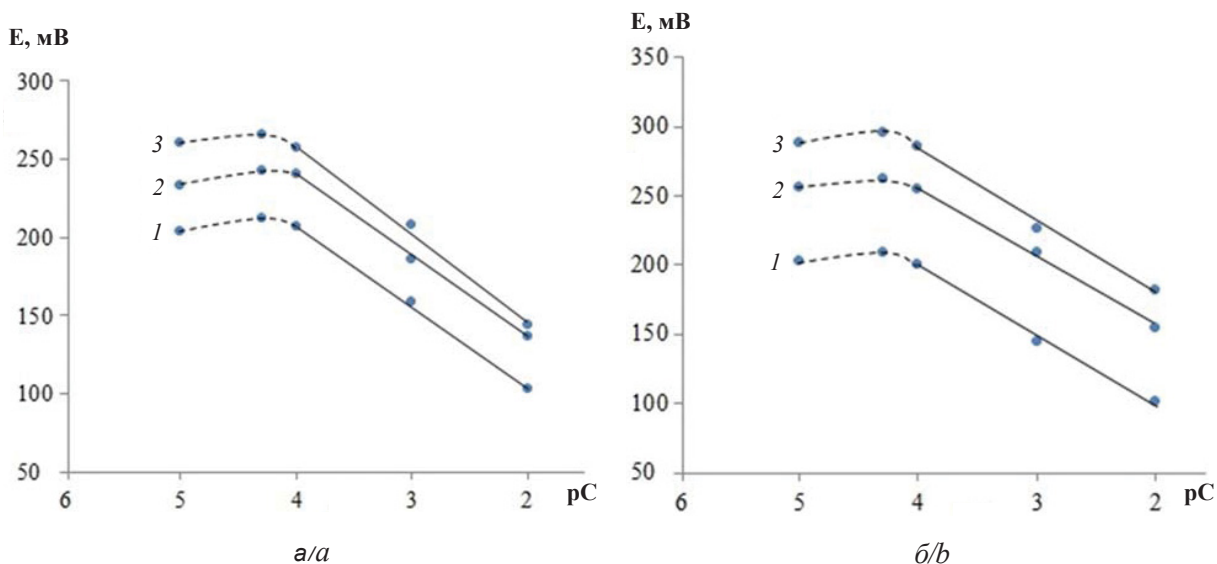


Рис. 1. Электродные функции модифицированных полианилином сенсоров на основе $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$ (1), $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{TDA}$ (2), $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2\text{TDA}$ (3) в растворах цефотаксима (а), цефазолина (б)
 Fig. 1. Electrode functions of the sensors modified by polyaniline on the basis of $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$ (1), $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{TDA}$ (2), $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2\text{TDA}$ (3) in the solutions of a cephotaksime (a), cephalosoline (b)



Таблица 2 / Table 2

Коэффициенты потенциометрической селективности сенсоров на основе $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$ (основной ион – антибиотик в мембране), ($n = 3, P = 0,95$)
Coefficients of electrometric selectivity of sensors on the basis of $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$ (the basic ion – being an antibiotic in a membrane), ($n = 3, P = 0,95$)

ЭАС / EAC	K_{ij}		
	Cefur	Cef	Ceftx
$\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$	–	0,9	0,8
$\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{TDA}$	0,8	–	1,2
$\text{Ag}(\text{Ceftx})_2\text{TDA}$	0,4	0,6	–

сенсоры можно применять для отдельного определения цефалоспориновых антибиотиков в мультисенсорных системах типа «электронный язык».

Перекрестная чувствительность сенсоров на основе $\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2\text{TDA}$

Известно, что наиболее перспективным является использование в составе мультисенсорной системы малоселективных сенсоров с высокой перекрёстной чувствительностью, т.е. чувствительностью к максимальному числу определяемых компонентов в сложных растворах [1]. Поэтому наряду с селективностью в настоящей работе оценивали параметры перекрёстной чувствительности сенсоров в растворах β -лактамовых антибиотиков согласно [1].

К параметрам перекрестной чувствительности относятся средний наклон электродной функции сенсора S_{cp} , фактор неселективности F , фактор воспроизводимости K :

$$S_{\text{cp}} = 1/n \sum S_i; F = S_{\text{cp}} / s^2; K_{\text{cp}} = 1/n \sum (S_{\text{cp}}/s_i^2),$$

где S_i – угловой коэффициент электродной функции сенсора в растворе i -го иона; n – число ионов; s – среднее квадратичное отклонение среднего наклона; s_i – среднее квадратичное отклонение S_i .

Для расчета параметров перекрестной чувствительности использованы угловые коэффициенты электродных функций сенсоров в растворах цефазолина, цефотаксима (см. рис. 1, а, б). Значения параметров перекрестной чувствительности для исследуемых сенсоров составляют $46,3 < S$ (мВ/рС) < 48 ; $0,85 < F < 0,90$; $144 < K < 170$.

По величинам коэффициентов селективности и параметрам перекрестной чувствительности сделан вывод о возможности использования исследуемых сенсоров в массивах для отдельного определения цефалоспориновых антибиотиков.

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для отдельного определения цефотаксима и цефазолина в двухкомпонентных смесях

Количественный анализ двухкомпонентных модельных смесей антибиотиков (Cef-Ceftx) проводили с помощью массива из немодифицированных и модифицированных полианилином и наночастицами CuO сенсоров с разными составами мембран (ЭАС: $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$, $\text{Ag}(\text{Ceftx})_2\text{TDA}$, $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{TDA}$). Для анализа двухкомпонентных смесей было приготовлено 17 растворов различного состава: концентрации антибиотиков изменялись в интервалах $2,5 \cdot 10^{-4} - 0,01$ моль/л. Отклики электродов измеряли три раза в каждой смеси. Аналитические сигналы (э.д.с., мВ) от массива сенсоров обрабатывали методом ИНС, использовали программу Neuro Pro (v.0.25, Институт вычислительного моделирования СО РАН, г. Красноярск).

Экспериментальные данные были случайным образом разбиты на калибровочную и контрольную совокупности. В табл. 3 представлены составы модельных смесей цефотаксима и цефазолина. Калибровочные смеси использовали для обучения нейронной сети, контрольные (тестируемые) рассматривали как смеси неизвестного состава: по ним оценивали достоверность полученной калибровочной модели. Входными данными для обучения и тестирования сети являются значения потенциалов сенсоров, а выходными – значения концентрации в рС. Далее рассчитывали значения концентрации в моль/л и пересчитывали содержание в мг/л.

Использовалась искусственная нейронная сеть с обратным распространением ошибок (активационная функция – сигмоида, скорость обучения 0,1; момент 0,9; число эпох 20000).



Таблица 3 / Table 3

Составы двухкомпонентных смесей, состоящих из растворов цефазолина и цефотаксима
The compositions of the two-component mixtures consisting of the solutions of cephalosine and cephotaxime

Набор / Set	Образец / Example	$C_{\text{cef}}^{\text{M}}$	$m_{\text{Cef}}^{\text{MГ/л}} / m_{\text{Cef}}^{\text{mg/l}}$	$C_{\text{ceftx}}^{\text{M}}$	$m_{\text{Ceftx}}^{\text{MГ/л}} / m_{\text{Ceftx}}^{\text{mg/l}}$
Обучение (калибровочные смеси) / Training (calibration mixes)	1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,84	$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,84
	2	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,41	$2,8 \cdot 10^{-4}$	3,19
	3	$3,4 \cdot 10^{-4}$	3,86	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,64
	4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,54	$3,6 \cdot 10^{-4}$	4,10
	5	$6,0 \cdot 10^{-4}$	6,81	$6,0 \cdot 10^{-4}$	6,83
	6	$8,0 \cdot 10^{-4}$	9,08	$8,0 \cdot 10^{-4}$	9,10
	7	$9,2 \cdot 10^{-4}$	10,44	$1,0 \cdot 10^{-3}$	11,38
	8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	11,35	$1,4 \cdot 10^{-3}$	15,93
	9	$2,0 \cdot 10^{-3}$	22,70	$3,0 \cdot 10^{-3}$	34,13
	10	$4,0 \cdot 10^{-4}$	49,94	$5,0 \cdot 10^{-3}$	56,88
	11	$1,0 \cdot 10^{-2}$	113,50	$1,0 \cdot 10^{-2}$	113,75
Контрольный (тестирование) / Control (testing)	1*	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,63	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,41
	2*	$5,6 \cdot 10^{-4}$	6,36	$4,6 \cdot 10^{-4}$	5,23
	3*	$8,4 \cdot 10^{-4}$	9,53	$9,2 \cdot 10^{-4}$	10,47
	4*	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,59	$2,0 \cdot 10^{-3}$	22,75
	5*	$8,0 \cdot 10^{-4}$	90,80	$9,2 \cdot 10^{-3}$	104,65
	6*	$9,5 \cdot 10^{-4}$	107,83	$9,8 \cdot 10^{-3}$	111,48

Применялась трехслойная нейронная сеть, состоящая из 4 нейронов в первом слое, 2 – во втором, 1 – в третьем. Результаты обучения нейронной сети можно использовать при дальнейших анализах, что сокращает время определения до 10–15 мин [2].

В табл. 4 приведены результаты одновре-

менного определения цефазолина и цефотаксима в двухкомпонентных модельных смесях с помощью метода ИНС.

На рис. 2 представлена диаграмма, иллюстрирующая пример раздельного определения β-лактамов антибиотиков в двухкомпонентных модельных смесях.

Таблица 4 / Table 4

Результаты раздельного определения цефазолина и цефотаксима в двухкомпонентных модельных смесях с помощью массивов сенсоров и метода ИНС ($n = 3, P = 0,95$)

The results of separate detection of cephalosine and cephotaxime in the two-component model mixtures using arrays of sensors and INS method ($n = 3, P = 0.95$)

Введено, мкг/мл / Introduced, mkg/ml		Найдено, $m \pm \Delta m$, мкг/мл / Found, $m \pm \Delta m$, mkg/ml					
Cef	Ceftx	Cef	D, %	S_r	Ceftx	D, %	S_r
3,63	3,41	$3,4 \pm 0,3$	6,3	0,03	$3,1 \pm 0,4$	9,0	0,04
6,36	5,23	$6,9 \pm 0,6$	10,0	0,03	$4,8 \pm 0,5$	8,2	0,04
9,53	10,47	$9,2 \pm 0,3$	3,5	0,02	$10,2 \pm 0,3$	2,6	0,01
1,59	22,75	$1,4 \pm 0,2$	11,8	0,05	$24,1 \pm 2,0$	5,9	0,02
90,80	104,65	$87,9 \pm 3,1$	3,2	0,01	$103,1 \pm 2,2$	1,5	0,01
107,83	111,48	$110,2 \pm 2,5$	2,2	0,02	$114,7 \pm 3,4$	2,8	0,01

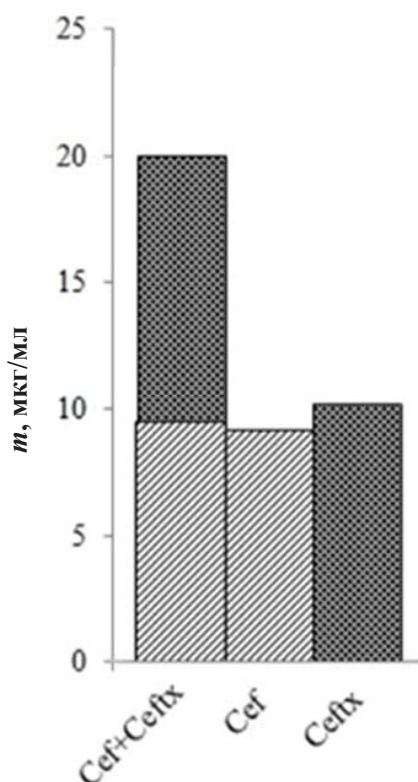


Рис. 2. Результаты отдельного определения цефазолина и цефотаксима в двухкомпонентных модельных смесях с использованием мультисенсорной системы «электронный язык»

Fig. 2. Results of separate determination of cephalosporins in two-component model mixtures using a «electronic tongue» multi-sensor system

Таким образом, мультисенсорный подход вместе с математической обработкой аналитических сигналов позволяет проводить отдельное определение β-лактамов антибиотиков в двухкомпонентных смесях при совместном присутствии.

Список литературы

1. Лegin А. В., Рудницкая А. М., Власов Ю. Г. «Электронный язык» – системы химических сенсоров для анализа водных сред // Проблемы аналитической химии. 2011. Т. 14. С. 79–126.
2. Кулапина Е. Г., Макарова Н. М. Мультисенсорные системы в анализе жидких и газовых объектов. Саратов : ИЦ «Наука», 2010. 165 с.
3. Wesoly M., Ciosek-Skibinska P. Comparison of various data analysis techniques applied for the classification of pharmaceutical samples by electronic tongue // Sens. Actuators. B. 2018. Vol. 267. P. 570–580.
4. Saidi T., Moufid M., Zaim O., Bari N. E., Bouchikhi B. Voltammetric electronic tongue combined with chemo-

metric techniques for direct identification of creatinine level in human urine // Measurement. 2018. Vol. 115. P. 178–184.

5. Wesoly M., Cal K., Ciosek P., Wroblewski W. Influence of dissolution-modifying excipients in various pharmaceutical formulations on electronic tongue results // Talanta. 2017. Vol. 162. P. 203–209.
6. Wesoly M., Zabadaj M., Amelian A., Winnicka K., Wroblewski W., Ciosek P. Tasting cetirizine-based microspheres with an electronic tongue // Sens. Actuators. B. 2017. Vol. 238. P. 1190–1198.
7. Lenik J., Wesoly M., Ciosek P., Wroblewski W. Evaluation of taste masking effect of diclofenac using sweeteners and cyclodextrin by a potentiometric electronic tongue // J. Electroanal. Chem. 2016. Vol. 780. P. 153–159.
8. Wei Zh., Wang J. Detection of antibiotic residues in bovine milk by a voltammetric electronic tongue system // Anal. Chim. Acta. 2011. Vol. 694. P. 46–56.
9. Зильберг П. А., Сидельников А. В., Яркаяева Ю. А., Кабирова Л. П., Майстренко В. Н. Идентификация лекарственных средств на основе бисопролола с использованием вольтамперометрического «электронного языка» // Вестн. Башкир. ун-та. 2017. Т. 22, № 2. С. 356–363.
10. Зильберг П. А., Яркаяева Ю. А., Максютлова Э. И., Сидельников А. В., Майстренко В. Н. Вольтамперометрическая идентификация инсулина и его аналогов с использованием модифицированных полиариленафталидами стеклоглеродных электродов // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 4. С. 348–356.
11. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М. : Новая волна, 2014. Ч. 1, 2. 1216 с.
12. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В., Макарова Н. М., Погорелова Е. С. Массивы потенциометрических сенсоров для отдельного определения антибиотиков пенициллинового ряда с использованием метода искусственных нейронных сетей // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 82–87.
13. Кулапина Е. Г., Тютликова М. С., Кулапина О. И., Дубасова А. Е. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков в лекарственных препаратах и ротовой жидкости // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74, № 7. С. 63–70.

References

1. Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Vlasov Yu. G. “Electronic Tongue” – chemical sensor systems for analysis of water media. *Problems of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 14, pp. 79–126 (in Russian).
2. Kulapina E. G., Makarova N. M. *Mul'tisensornyye sistemy v analize zhidkikh i gazovykh ob'yektov* [Multi-sensor systems in analysis of liquid and gas objects]. Saratov, ITs “Nauka” Publ., 2010. 165 p. (in Russian).
3. Wesoly M., Ciosek – Skibinska P. Comparison of various data analysis techniques applied for the classification of pharmaceutical samples by electronic tongue. *Sens. Actuators. B*, 2018, vol. 267, pp. 570–580.



4. Saidi T., Moufid M., Zaim O., Bari N. E., Bouchikhi B. Voltammetric electronic tongue combined with chemometric techniques for direct identification of creatinine level in human urine. *Measurement*, 2018, vol. 115, pp. 178–184.
5. Wesoly M., Cal K., Ciosek P., Wroblewski W. Influence of dissolution-modifying excipients in various pharmaceutical formulations on electronic tongue results. *Talanta*, 2017, vol. 162, pp. 203–209.
6. Wesoly M., Zabadaj M., Amelian A., Winnicka K., Wroblewski W., Ciosek P. Tasting cetirizine-based microspheres with an electronic tongue. *Sens. Actuators. B*, 2017, vol. 238, pp. 1190–1198.
7. Lenik J., Wesoly M., Ciosek P., Wroblewski W. Evaluation of taste masking effect of diclofenac using sweeteners and cyclodextrin by a potentiometric electronic tongue. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 780, pp. 153–159.
8. Wei Zh., Wang J. Detection of antibiotic residues in bovine milk by a voltammetric electronic tongue system. *Anal. Chim. Acta.*, 2011, vol. 694, pp. 46–56.
9. Zil'berg R. A., Sidel'nikov A. V., Yarkayeva Yu. A., Kabirov L. R., Maistrenko V. N. Identification of drugs based on bisoprolol using voltammetric “electronic tongue”. *Vestnik Bashkir University*, 2017, vol. 22, no. 2, pp. 356–363 (in Russian).
10. Zil'berg R. A., Yarkaeva Y. A., Maksyutova E. I., Sidel'nikov A. V., Maistrenko V. N. Voltammetric identification of insulin and its analogues using glassy carbon electrodes modified with polyarylenephthalides. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 4, pp. 402–409 (in Russian).
11. Mashkovskiy M. D. *Lekarstvennye sredstva* [Medicinal agents]. Moscow, Novaya volna Publ., 2006. 1216 p. (in Russian).
12. Kulapina E. G., Snesarev S. V., Makarova N. M., Pogorelova E. S. Potentiometric sensor arrays for the individual determination of penicillin class antibiotics using artificial neural networks. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 1, pp. 78–83 (in Russian).
13. Kulapina E. G., Tyutlikova M. S., Kulapina O. I., Dubasova A. E. Solid-contact potentiometric sensors for the determination of some cephalosporin antibiotics in pharmaceuticals and oral fluid. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no. 7, pp. 780–786 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.10.2020, после рецензирования 19.10.2020, принята к публикации 22.10.2020

Received 14.10.2020, revised 19.10.2020, accepted 22.10.2020



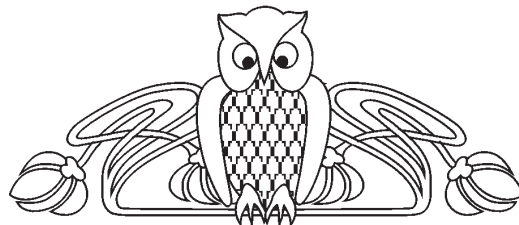
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 12–22
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 12–22

Обзорная статья

УДК 66.095.26-922.3:678.745.842"2005/2020"

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

Разветвлённые полимеры N-изопропилакриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы



Т. А. Байбурдов^{1,2}, С. Л. Шмаков^{1,2}✉

¹ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, директор ООО «АКРИПОЛ», доцент кафедры полимеров Института химии, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров Института химии, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Аннотация. Проведён поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2005–2020 гг., посвящённой методам получения разветвлённых полимеров и сополимеров N-изопропилакриламида в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Выявлено, что для этого в основном применяются современные методы контролируемой радикальной полимеризации – радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (РППА), полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ) и полимеризация с переносом группы (ППГ). Агентами передачи цепи при ОПЦ в большинстве случаев являлись оригинальные соединения. При РППА в качестве катализатора брали CuCl, в ряде случаев использовались ядра другой химической природы (β-циклодекстрин, фталоцианин или порфириновый комплекс цинка). В ряде случаев для синтеза применялись реакции клик-химии. В зависимости от порядка синтеза различают подходы «ядро–лучи» и «лучи–ядро». Оценена перспективность применения разветвлённых полимеров N-изопропилакриламида в качестве термочувствительных материалов, оболочек для контролируемого высвобождения лекарств, фотокатализаторов, агентов целевой фотодинамической терапии и фотоэлектрического хранения информации.

Ключевые слова: N-изопропилакриламид, разветвлённый полимер, звездообразный полимер, гребнеобразный полимер, ОПЦ-полимеризация, радикальная полимеризация с передачей атома.

Благодарности: Работа выполнена в рамках договора между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2020 г. (шифр «ГАГША»).

Для цитирования: Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Разветвлённые полимеры N-изопропилакриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 12–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

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

Review

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

Branched polymers of N-isopropylacrylamide: A 2005–2020 review of english literature

Telman A. Bayburdov^{1,2}, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov^{1,2}✉, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

¹ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Abstract. The search and the analysis of English scientific literature from 2005 to 2020 devoted to the methods of obtaining branched polymers and copolymers of N-isopropylacrylamide were made in order to obtain novel materials with valuable properties. It was found that modern methods of controlled radical polymerization were mainly used for this purpose, namely, atom transfer radical polymerization (ATRP), polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) and group transfer polymerization (GTP). In most



cases the original compounds were the chain transfer agents in RAFT. CuCl was commonly used as a catalyst in ATRP; while in some cases cores of a different chemical nature (β -cyclodextrin, zinc phthalocyanine or zinc porphyrin) were used. In a number of cases, click chemistry reactions were used for synthesis. Depending on the order of the synthesis, a distinction was made between the "core-arms" and "arms-core" approaches. The prospects of using branched *N*-isopropylacrylamide polymers as thermoresponsive materials, membranes for controlled drug release, photocatalysts, and agents of targeted photodynamic therapy and photoelectric storage of information were estimated.

Acknowledgements: This work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2020.

For citation: Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Branched polymers of *N*-isopropylacrylamide: A 2005–2020 review of english literature. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 12–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>

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

Линейные полимеры на основе акриловых мономеров к настоящему времени хорошо изучены. Однако они не обладают в полной мере теми свойствами, которых требует промышленность. Поскольку синтез мономеров – крупнотоннажный процесс, то хотелось бы реализовать все потенциальные возможности каждого мономера, прежде чем заменять его на новый. Для этого можно использовать варьирование архитектуры макромолекул, в частности, переход от линейных макромолекул к разветвлённым, звездообразным и гребнеобразным, а также дендримерным. Свойства полимеров, а значит, и область их потенциального применения, сильно зависят от архитектуры макромолекул. Переход к разветвлённой архитектуре требует задействования современных методов радикальной полимеризации, поскольку необходимо контролировать процесс формирования макромолекул более точно.

Сбор и анализ научно-технической литературы на английском языке показал, что для синтеза разветвлённых (суперразветвлённых, звездообразных, гребнеобразных) полимеров акриловых мономеров в основном применяются методы контролируемой радикальной полимеризации, позволяющие контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) образующихся полимеров, и в целом – контролировать макромолекулярную архитектуру. Так, применение нашли методы радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (РППА, или ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization), полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ, RAFT – Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) и полимеризация с переносом группы (ППГ, GTP – Group Transfer Polymerization).

Наиболее популярным мономером является *N*-изопропилакриламид (*N*-иПАА), поэтому настоящий обзор посвящён именно ему.

ОПЦ-полимеризация *N*-изопропилакриламида

В статье [1] проводили ОПЦ-сополимеризацию акрилоилтретиокарбоната, полученного катализируемым медью азид-алкиновым циклоприсоединением, с *N*-иПАА в различных соотношениях для регулирования распределения и длины разветвлений в получаемых полимерах, обладающих термочувствительностью. Присутствие соединения, способного как к обратимой передаче цепи через тиокарбонилтиогруппу, так и к её распространению через винильную группу, позволяет получать суперразветвлённые полимеры. Степень разветвления увеличивается с концентрацией агента передачи цепи (АПЦ), что показано ЯМР-спектроскопией, эксклюзионной хроматографией (ЭХ) и вискозиметрией. Разветвлённый полимер успешно использовался в качестве макро-АПЦ для ОПЦ-полимеризации второго мономера (диметилакриламида – ДМАА).

Разветвлённые полимеры имеют пониженную нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) по сравнению с линейным поли-*N*-иПАА вследствие возросшего вклада концевых гидрофобных групп. Расщепление концевой группы за счёт радикального восстановления привело к повышению температуры перехода, близкой к ожидаемой для линейного полимера. Модификация концевых групп путём радикально-индуцированного восстановления или удлинения цепи гидрофильным мономером привела к росту НКТР.

Агентом передачи цепи являлся 1-[3-(2-метил-2-доцецилсульфанилтиокарбонилсульфанилпропилокси)пропил]-1Н-[1,2,3]триазол-4-ил метилакрилам, который в статье кратко обозначался АПЦ 2.

ОПЦ-полимеризация *N*-иПАА с АПЦ 2. В запаянный флакон на 20 мл с магнитной мешалкой помещали *N*-иПАА (3,095 г, 27,34 ммоль), АПЦ 2 (290,0 мг, 0,547 ммоль) и азобисизобутиронитрил (АИБН) (44,8 мг, 0,273 ммоль). После продувки



азотом в течение 20 мин добавляли продутый азотом 1,4-диоксан (9,39 мл), и флакон перемещали в предварительно нагретый до 70°C реакционный блок. Периодически отбирали шприцем образцы для оценки конверсии мономера с помощью ЯМР 1H и оценки молекулярной массы с помощью ЭХ. После 4 ч полимеризацию гасили охлаждением и допуском воздуха к реакционной смеси. Полученный поли-*N*-иПАА (M_n 12,3 кДа; M_w/M_n 1.48) выделяли осаждением в эфире и сушкой в вакууме.

Гиперразветвлённая гомополимеризация АПЦ 2. В герметичный флакон на 4 мл с магнитной мешалкой помещали АПЦ 2 (0,278 г, 0,525 ммоль) и АИБН (1,70 мг, 0,011 ммоль). После продувки азотом в течение 20 мин добавляли продутый азотом толуол (1,07 мл), и реакционный сосуд перемещали в предварительно нагретый до 70°C реакционный блок. Также периодически отбирали шприцем образцы. Через 72 ч полимеризацию останавливали охлаждением и допуском воздуха к реакционной смеси. Полученный сверхразветвлённый поли-(2) (M_n 8,74 кДа; M_w/M_n 2,29) выделяли сушкой в вакууме.

Удлинение цепи разветвлённого макро-АПЦ поли-*N*-иПАА диметилакриламидом. В герметичный флакон на 4 мл с магнитной мешалкой помещали разветвлённый макро-АПЦ поли-*N*-иПАА (159 мг, 0,013 ммоль). После продувки азотом в течение 20 мин добавляли продутый азотом диметилформамид (ДМФА) (2,16 мл), ДМАА (0,67 мл, 6,46 ммоль) и концентрированный раствор АИБН в ДМФА (0,25 мл раствора с концентрацией 5,12 мМ, 0,0013 ммоль). Флакон перемещали в предварительно нагретый до 70°C реакционный блок. Также периодически отбирали шприцем образцы. Через 18 ч полимеризацию гасили охлаждением и допуском воздуха. Полученный полимер выделяли диализом в деионизированную воду и сушкой.

В статье [2] синтезировали звездообразные полимеры *N*-иПАА с использованием четырёхлучевого ОПЦ-агента пентаэритритолтетраakis 3-(*S*-бензилтретиокарбонил)пропионат (ПТБТП). Изучали влияние архитектуры полимера и присутствия концевых групп, полученных из ОПЦ-агентов, на НКТР. Фазовый переход с НКТР звездообразного поли-*N*-иПАА значительно затруднялся присутствием гидрофобного ядра звезды и бензильных концевых групп. Эффект зависел от молекулярной массы и уменьшался, как только количество повторяющихся мономерных единиц на луч достигало ~70. Линейный поли-*N*-иПАА имеет НКТР 35°C, независимо от молекулярной массы. Ниже НКТР для звездообразного и линейного поли-*N*-иПАА наблюдалось значительное

уменьшение гидродинамического радиуса R_h , что объясняется образованием *n*-кластеров ($n \sim 6$ для линейного полимера).

Полимеризация. Для получения целевой молекулярной массы 10 кДа при 80%-й конверсии готовили 4 М исходный раствор *N*-иПАА, АИБН (5,33 мМ) и ПТБТП (4×10^{-2} М) в ДМФА. Аликвоты исходного раствора по 0,5 мл переносили в пробирки на 2 мл, дезоксигенировали четырьмя циклами «замораживание–откачка–оттаивание» и запаивали в вакууме. Полимеризацию проводили на водяной бане с постоянной температурой 60°C и через равные промежутки времени отбирали образцы для оценки конверсии. Высушенный поли-*N*-иПАА растворяли в ацетоне и осаждали добавлением избытка гексана.

В статье [3] синтезировали звездообразные полимеры на основе полистирол-блок-поли-*N*-иПАА/дивинилбензола (ДВБ) методом «лучи–ядро» посредством ОПЦ-полимеризации. Синтезировали линейный макро-ОПЦ-агент поли-Ст-SC(S)Ph ОПЦ-полимеризацией стирола с использованием бензилдителибензоата в качестве ОПЦ-агента и АИБН как инициатора. Последовательная ОПЦ-полимеризация *N*-иПАА с поли-Ст-SC(S)Ph в качестве макро-ОПЦ-агента давала диблок-сополимер полистирол-блок-поли-*N*-иПАА-SC(S)Ph. Реакция сочетания полистирол-блок-поли-*N*-иПАА-SC(S)Ph в присутствии ДВБ даёт звездообразные сополимеры С(полистирол-блок-поли-*N*-иПАА)_n. С увеличением соотношения ДВБ/полистирол-SC(S)Ph доля линейных полимеров уменьшается, а звездообразных – увеличивается. Звездообразный полистирол-блок-поли-*N*-иПАА с внутренним слоем поли-*N*-иПАА и внешним слоем полистирола образовывался в течение 72 ч в растворе тетрагидрофурана (ТГФ).

В данном случае ОПЦ-полимеризация не подходит для препаративного получения звездообразных полимеров, в отличие от РППА, потому что даже после длительного времени полимеризации содержание линейных полимеров всё ещё слишком высоко.

Синтез линейного макро-АПЦ на основе полистирола. В герметичную стеклянную пробирку на 50 мл помещали стирол (20 г, 0,19 моль), бензилдителибензоат (0,488 г, 2 ммоль) и АИБН (0,033 г, 0,2 ммоль). После дегазации смеси с помощью трёх циклов «замораживание–откачка–оттаивание» пробирку герметично закрывали под вакуумом, а затем погружали на 8 ч в масляную баню, термостатированную при 110°C. Полимеризацию останавливали, погружая пробирку в баню с ледя-



ной водой. Затем полимер осаждали выливанием раствора полимера в избыток метанола при перемешивании, осадок отфильтровывали и сушили в вакуумной печи при комнатной температуре в течение ночи. Получали полистирол-SC(S)Ph с M_n 3300, M_w/M_n 1.17, выход 33%.

Синтез линейноблочного макроагента переноса полистирол-блок-*N*-иПАА. В стеклянную пробирку на 10 мл помещали макро-АПЦ с ММ 1,3 кДа (0,278 г, 0,0485 ммоль), *N*-иПАА (0,5 г, 4,42 ммоль) и ТГФ (4 мл). Пробирку герметично закрывали под вакуумом после трёх циклов «замораживание–откачка–оттаивание», а затем помещали на 8 ч в масляную баню с термостатированием при 90°C. Продукт получали выливанием реакционной смеси в избыток петролейного эфира (30–60°C) при перемешивании, и отфильтрованный полимер сушили в вакуумной печи при комнатной температуре в течение ночи. Получали полистирол-блок-поли-*N*-иПАА с M_n 9,6 кДа, M_w/M_n 1,34, выход 38%.

Синтез звездообразных полимеров. ДВБ и ОПЦ-агент, полистирол-SC(S)Ph, вводили в ОПЦ-полимеризацию в различных соотношениях для установления оптимальных условий получения звездообразных полимеров. Для каждого образца готовили шесть растворов в ТГФ (1,2 г) с различными молярными соотношениями ДВБ: полистирол-SC(S)Ph с M_n 3,3 кДа (5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 35:1, 40:1, отн. 0,6 г полистирол-SC(S)Ph), и в каждый раствор добавляли АИБН (3,0 мг) в качестве инициатора. Растворы дегазировали тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание»; пробирку герметично закрывали под вакуумом и погружали на 12 ч в масляную баню с термостатированием при 110°C. Полимеризацию останавливали, погружая пробирку в баню с ледяной водой. Затем полимер осаждали выливанием раствора в избыток метанола при перемешивании, отфильтрованный осадок сушили в вакуумной печи.

РППА-полимеризация *N*-изопропилакриламида

В статье [4] синтезировали два типа четырёх-лучевых звездообразных поли-*N*-иПАА – ковалентно связанного и нековалентно связанного Ru(II)-хелатного, обозначившиеся (3) и (5) соответственно. Применяли метод РППА для получения лучей поли-*N*-иПАА с азидо-концевыми группами с использованием (2-азидоэтил)-2-хлорпропионамида (АЭХП) в качестве инициатора. Полимер (3) впоследствии получали клик-реакцией этого соединения с многофункци-

ональным линкером тетра-[(5-гексинилоилокси)метил] метаном. Ru-Комплекс (5) поли-*N*-иПАА в форме звезды с четырьмя лучами получали клик-методом и хелированием, включающим клик-реакцию с 2,6-диэтинилпиридином с образованием макролиганда 2,6-бис(1-поли-*N*-иПАА-1,2,3-триазол-4-ил)пиридина (4) и хелирующую реакцию с RuCl₃.

Термочувствительные свойства полученных полимеров исследовали по оптическому пропусканию раствора полимера при изменении температуры и в точке помутнения (T_c) при интенсивности пропускания 50%. При одинаковой молярной массе гидрофильная концевая группа повышает точку помутнения T_c , а гидрофобная – понижает. Четырёхлучевой звездообразный поли-*N*-иПАА с гидрофильным ядром имел более высокую T_c из-за влияния комплексов Ru (II), расположенных на границе глобул поли-*N*-иПАА, образованных после фазового перехода, тем самым стабилизируя эти глобулы.

Синтез тетра-[(5-гексинилоилокси)метил]метана. К смеси пентаэритрита (220 мг, 1,62 ммоль) и ДМАП (0,786 г, 6,43 ммоль) в сухом дихлорметане (18 мл) медленно добавляли 5-гексинилоилхлорид (1,00 г, 7,66 ммоль) при 0°C в атмосфере азота, и смесь перемешивали в течение 30 мин при 0°C. После дальнейшего перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 4 сут образовавшуюся соль удаляли фильтрованием, и фильтрат промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃, водным раствором NaCl и дистиллированной водой. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали для удаления растворителя. Остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель, *n*-гексан – этилацетат = 3/1 об.) с получением светло-жёлтой вязкой жидкости. Выход 410 мг (50%).

Синтез поли-*N*-иПАА с азидными концевыми группами (1). В трёхгорлой колбе с мешалкой в 2-пропанол (40,0 мл) растворяли *N*-иПАА (25,1 г, 221 ммоль) и CuCl (1,46 г, 14,7 ммоль). Смесь дегазировали в течение 30 мин барботированием аргона. Добавляли дегазированный исходный раствор трис-2-диметиламиноэтиламина (Me₆TREN) в 2-пропанол (8,43 мл, 1,74 М, 14,7 ммоль). После 10-минутного перемешивания приливали дегазированный исходный раствор *N*-2-азидоэтил-2-хлорпропионамида (АЭХП) в 2-пропанол (9,29 мл, 1,58 М, 14,7 ммоль) для начала полимеризации. Смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем реакцию гасили, продувая воздух. Смесь про-



пускали через колонку с диоксидом кремния и ТГФ в качестве элюента для удаления медного катализатора. Раствор полимера концентрировали и переосаждали в избыток *n*-гексана. Остаток фильтровали и сушили в вакууме в течение ночи, получая соединение (**1a**) в виде белого твёрдого вещества. Выход 16,5 г (66%). $M_n = 2,1$ кДа; $M_w/M_n = 1,24$; $M_w = 3,5$ кДа.

Поддерживались соотношения $[AЭХП]_0/[CuCl]_0/[Me_6TREN]_0 = 1/1/1$ и N -иПАА/2-пропанол = 0,5 (мас.). Начальное соотношение $[N$ -иПАА] $_0/[AЭХП]_0$ варьировали в диапазоне 15–275 для регулирования молярной массы луча поли- N -иПАА. Полимеризация приводила к конверсиям мономеров 69–97%. Молярные массы ($M_{n, ямп}$) полученных соединений лежали в диапазоне 2,1–30 кДа, а отношения M_w/M_n находились в диапазоне 1,11–1,27.

Синтез поли- N -иПАА с концевыми группами 4-[(3-этилокси)карбонил]пропил-1Н-1,2,3-триазиолила (2). Метод А: в колбе на 15 мл растворяли этил-5-гексинилоат (63,8 мг, 0,455 ммоль), соединение (**1b**) ($M_{n, ямп} = 3,3$ кДа, 500 мг, 0,152 ммоль) и CuCl (90 мг, 0,910 ммоль) в ТГФ (1,5 мл) и герметично закрывали резиновой крышкой. После барботирования смеси аргоном в течение 20 мин вводили дегазированный N, N, N', N'', N''' -пентаметилдиэтилен триамин (ПМДЭТА) (158 мг, 0,910 ммоль). Клик-реакцию проводили в течение 40 ч при комнатной температуре, а затем гасили, продувая смесь воздухом. Смесь пропускали через короткую колонку с диоксидом кремния и ТГФ в качестве элюента для удаления медного катализатора. Полимер очищали препаративной ЭХ и лиофилизировали из водного раствора с получением линейного поли- N -иПАА (**2b**) в виде белого твёрдого вещества. Выход 225 мг (49%). $M_n = 3,76$ кДа; $M_w = 6$ кДа, $M_w/M_n = 1,13$.

Синтез четырёхлучевого звездообразного поли- N -иПАА (3). Метод А применяли к соединению (**1b**) ($M_n = 3,3$ кДа, 2,00 г, 0,928 ммоль), тетра-[(5-гексинилоилокси) метил] метану (59,5 мг, 0,116 ммоль), CuCl (276 мг, 2,79 ммоль), ПМДЭТА (964 мг, 5,57 ммоль) и ТГФ (7,0 мл). Реакция шла в течение 24 ч с получением соединения (**3b**) в виде белого твёрдого вещества. Выход 65,0 мг (61%). $M_n = 14,7$ кДа; $M_w = 25,8$ кДа; $M_w/M_n = 1,17$.

В статье [5] для инициирования РППА-полимеризации N -иПАА использовали новый тип инициатора (Glu-Br), синтезированный из α -D-глюкозы и 2-бромизобутилбромида. При-

меняли смесь растворителей ДМФА/вода, полиамин НМТЭТА в качестве лиганда и CuCl в качестве катализатора. Звездообразный полимер Glu-поли- N -иПАА с ядром из α -D-глюкозы получали при начальном молярном соотношении $[N$ -иПАА] $_0:[Glu-Br]_0:[CuCl]_0:[НМТЭТА]_0 = 100:1:5:1$. Полидисперсность продукта была низкой (1,15–1,47).

НКТР полученного звездообразного полимера (23,9–25,8°C) увеличивалась с ростом молекулярной массы. По сравнению с поли- N -иПАА (НКТР 32°C), НКТР для Glu-поли- N -иПАА была ниже ввиду гидрофобного взаимодействия концевых групп полимера с ядром α -D-глюкозы. При добавлении β -циклодекстрина (β -ЦД) в водный раствор полимера Glu-поли- N -иПАА с концентрацией 2 мг/мл между ними образуется комплекс, и температура фазового перехода полимера существенно увеличивается (с 24,8 до 28°C). Звездообразный термочувствительный полимер Glu-поли- N -иПАА обладает способностью «обёртывать» небольшие молекулы флуоресцеина и может найти применение для контролируемого высвобождения лекарств.

Синтез инициатора Glu-Br. В трёхгорлой колбе на 100 мл растворяли α -D-глюкозу (1 г, 0,0056 моль) в смешанном безводном растворителе пиридин (6 мл) + хлороформ (20 мл). Раствор перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре и помещали на ледяную баню. По каплям добавляли 2-бромид изобутилбромида (7,72 г, 0,034 моль), затем смесь кипятили с обратным холодильником на масляной бане в течение 3 ч при 80°C, после чего продолжали реакцию при комнатной температуре в течение 3 сут. Продукты экстрагировали эфиром и промывали ледяной водой и 0,1 М раствором бикарбоната натрия, а затем сушили над безводным сульфатом магния, вакуумной перегонкой получали бледно-жёлтый неочищенный продукт, наконец, перекристаллизацией в метаноле получали белый твёрдый продукт (1,52 г, выход 28,8%).

Синтез звездообразных полимеров. РППА N -иПАА проводили в смешанном растворителе ДМФА+вода (20/3, об.) при 25°C. Сначала в конец пробирки в форме буквы «Н» (Н-пробирки) помещали CuCl (0,088 г), в другой конец помещали инициатор Glu-Br, растворённый в смешанном растворителе ДМФ (3 мл) + деионизированная вода (1,2 мл) после трёх циклов «замораживание–откачка–размораживание», затем в конец Н-пробирки с CuCl под защитой азота микрошприцем добавляли лиганд НМТЭТА (0,05 мл)



и ДМФ (2 мл), через некоторое время раствор смешивали с *N*-иПАА (2 г), растворённым в ДМФ (3 мл), и пробирку запаивали. Реакцию проводили в течение 2–12 ч на водяной бане при 25°C. После реакции реакцию смесь быстро охлаждали жидким азотом и прекращали реакцию путём контакта с воздухом. Смесь разбавляли ДМФА и удаляли ионы меди на колонке с оксидом алюминия, получая бесцветный прозрачный раствор. Непрореагировавший мономер удаляли диализом с последующей вакуумной перегонкой для удаления растворителя. Через 4 сут получали Glu-поли-*N*-иПАА, затем его сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч.

РППА-полимеризация *N*-изопропилакриламида с ядрами другой природы

В ряде работ *N*-изопропилакриламид применяли как мономер для построения лучей звездообразных макромолекул, ядра которых имели иную химическую природу. При таком синтезе находили применение реакции клик-химии.

В работе [6] синтезировали звездообразные полимеры поли-*N*-иПАА с 7 и 21 лучами, содержащие ядра β-циклодекстрина (β-ЦД), путём сочетания РППА и клик-реакций. Использовали прекурсоры гептакис (6-дезоксид-β-азидо)-β-циклодекстрин (β-ЦД-(N3)₇) и гептакис [2,3,6-три-О-(2-азидопропионил)]-β-циклодекстрин (β-ЦД-(N3)₂₁). Посредством РППА *N*-иПАА с использованием пропаргил-2-хлорпропионата в качестве инициатора синтезировали ряд линейных прекурсоров алкин-поли-*N*-иПАА с алкинильно-функционализированными концами линейных прекурсоров с различной степенью полимеризации. Последующие клик-реакции алкин-поли-*N*-иПАА с β-ЦД-(N3)₇ и β-ЦД-(N3)₂₁ приводили к получению звездообразных полимеров с 7 и 21 лучами: β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)₇ и β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)₂₁.

Звездообразные полимеры имели значительно более низкие НКТР (T_c) и энтальпии фазового перехода по сравнению с их линейными прекурсорами. T_c для β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)₂₁ и β-ЦД-(поли-*N*-иПАА)₇ значительно росла с увеличением длины лучей поли-*N*-иПАА, что указывает на образование *n*-кластеров из сегментов поли-*N*-иПАА непосредственно на поверхности ядра β-ЦД ввиду высокой плотности прививки цепи.

Синтез звездообразного поли-*N*-иПАА с 7 и 21 лучами с помощью клик-реакций. Смесь прекурсора – алкин-поли-*N*-иПАА₂₀ (2,4 г, 1,0 ммоль), β-ЦД-(N3)₇ (39 мг, 0,21 ммоль азид-

ных групп) или β-ЦД-(N3)₂₁ (32 мг, 0,21 ммоль азидных групп) и ДМФ (5 мл) помещали в колбу с магнитной мешалкой, закрывали резиновой крышкой, откачивали воздух и трижды заполняли азотом. Затем добавляли CuBr (100 мг, 0,7 ммоль), порошок меди (20 мг) и 2,2-дипиридил (312 мг, 2 ммоль). После перемешивания в атмосфере N₂ при 60°C в течение 48 ч добавляли азидофункционализированную смолу Merrifield. Смесь перемешивали при 60°C в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры и осаждения из ДМФА в диэтиловый эфир продукт растворяли в метилхлориде и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Элюент упаривали досуха, а затем продукт сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре. $M_{n,GPC}$ 33,3 кДа, M_w/M_n 1,04 для β-ЦД-(поли-*N*-иПАА₂₀)₇; $M_{n,GPC}$ 56,4 кДа, M_w/M_n 1,03 для β-ЦД-(поли-*N*-иПАА₂₀)₂₁.

Следует отметить, что β-циклодекстрин применяется не только как ядро звездообразной макромолекулы, но и как фрагмент на конце цепи. Так, в статье [7] путём РППА и последовательных клик-реакций синтезировали олигомер поли-*N*-иПАА, содержащий один адамантильный (АД) и два β-циклодекстриновых фрагмента на концах цепи, АД-поли-*N*-иПАА-(β-ЦД)₂.

Авторы [8] в качестве инициатора РППА брали цинк(II) тетра-(2-хлорпропиониламидо)фталоцианин (ТАФЦЦ). Используя CuBr/трис-2-диметиламиноэтиламин как каталитическую систему, провели РППА *N*-иПАА с получением звездообразного поли-*N*-иПАА с ядром из фталоцианина цинка и лучами поли-*N*-иПАА (ТАФЦЦ-ПАА). ММР продукта было узкое.

НКТР водных растворов ТАФЦЦ-ПАА увеличивались ввиду включения фталоцианинового ядра и уменьшались по мере роста молекулярной массы. Полимер обладал фотокаталитической активностью, разлагая родамин В в присутствии перекиси водорода в видимом свете.

Синтез инициатора цинк(II) тетра-(2-хлорпропиониламидо)фталоцианина (ТАФЦЦ). В колбу с 20 мл ДМФА добавляли ZnТАФЦЦ (0,64 г, 1 ммоль), 4-диметиламинопиридин (ДМАП) (24 мг), триэтиламин (1,2 мл) и охлаждали до 0°C в атмосфере азота. К раствору по каплям добавляли 2-хлорпропионилхлорид (0,8 мл, 8 ммоль), смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, а затем 48 ч при комнатной температуре. После фильтрации фильтрат упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в CHCl₃ и промывали 5% водным раствором NaCO₃ и водой, затем сушили над безводным сульфатом магния.



После удаления растворителя продукт очищали колоночной хроматографией (SiO_2 , CHCl_3 /метанол, 10:1). Выход 0,86 г, 87%.

Синтез звездообразного полимера (ТАФЦ-ПАА). После деоксигенирования барботированием азота *N*-иПАА (1,13 г, 10 ммоль), CuBr (29 мг, 0,2 ммоль), Me_6TREN (22 мкл, 0,2 ммоль) растворяли в 5 мл смеси ДМФА+вода (9:1, об.) с последующей дегазацией тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание». Затем в реакционную колбу добавляли дезоксигенированный раствор ТАФЦС1 (50 мг, 0,05 ммоль) в ДМФА (0,5 мл) для начала полимеризации. Реакцию проводили в течение 8 ч при 70°C в атмосфере азота и прекращали доступом воздуха. Затем реакционную смесь разбавляли ТГФ и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Полученный полимер очищали диализом через целлофановую трубку в ДМФА. После удаления растворителей остаток сушили в вакууме в течение 24 ч с получением полимера ТАФЦ-ПАА.

В статье [9] с помощью РППА синтезировали звездообразный поли-*N*-иПАА с цинк-порфирином в качестве ядра – ZnTGFPP-PAAs , где ТГФП – 5,10,15,20-тетра(4-гидроксифенил)-21Н,23Н-порфин. Инициатором служил мезо-тетра-(*n*-бромпропионилфенил) порфирин цинка (II) (ZnTGFPP-Br), каталитической системой – CuBr /трис(2-димеоэтил) амин (Me_6TREN). ММР было узким, полимеризация хорошо контролировалась.

НКТР водных растворов ZnTGFPP-РАМ оказались более низкими по сравнению с гомополимером *N*-иПАА, что связано с включением гидрофобного порфиринового ядра. Фотокаталитическая активность ZnTGFPP-ПАА подтверждалась разложением метиленового синего в присутствии пероксида водорода в видимом свете. Полимер является надёжным функциональным катализатором фотодеградаций красителей.

Синтез 5,10,15,20-тетра(4-(2-бромпропокси)фенил)-21Н,23Н-порфирина цинка (ZnTGFPP-Br). ZnTGFPP (300 мг, 0,405 ммоль), триэтиламин (2 ммоль, 1,13 мл) и смешанный растворитель этиловый эфир + дихлорметан (100 мл, 1:1 об.) смешивали в атмосфере азота на ледяной бане. По каплям в течение 15 мин добавляли 2-бромпропионилбромид (2 ммоль, 0,83 мл) в дихлорметане (10 мл). Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 ч. Затем реакционную смесь трижды промывали деионизированной водой, и органический слой сводили до минимума в вакууме. Полученный раствор очищали флэш-хроматографией на ди-

оксиде кремния (SiO_2 , элюент – петролейный дихлорметан/метанол 200:1 об.). После удаления растворителя порфирин выделяли в виде пурпурного порошка.

Синтез звездообразного поли-*N*-иПАА с ZnTGFPP-Br в качестве ядра (ZnTGFPP-ПАА). *N*-иПАА (224 мг, 2,00 ммоль), CuBr (15,84 мг, 0,08 ммоль) и Me_6TREN (19,2 мкл, 0,08 ммоль) растворяли в 2 мл смеси ДМФА+вода (2:1 об.) после деоксигенирования барботированием азота с последующей дегазацией тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание». Затем в реакционный сосуд добавляли дезоксигенированный раствор ZnTGFPP-Br (12,8 мг, 0,01 ммоль) в ДМФА (0,5 мл) для дальнейшей полимеризации. Реакцию проводили в течение 12 ч при 60°C в атмосфере азота и прекращали выдержкой на воздухе. Затем реакционную смесь разбавляли ТГФ и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Полученный полимер очищали диализом с использованием целлофановой трубки в ДМФА. После удаления растворителей остаток сушили в вакууме в течение 24 ч, получая чистый ZnTGFPP-ПАА .

В более поздней статье те же авторы [10] синтезировали звездообразный и диблок-сополимер поли-6-[4-(4-метоксифенилазо)фенокси] гексилметакрилат)-β-поли-*N*-иПАА с цинк-порфириновым ядром (поли-азо-β-поли-*N*-иПАА) рядом последовательных РППА. Синтез включал получение промежуточного поли-6-[4-(4-метоксифенилазо)фенокси] гексилметакрилата с цинк-порфириновым ядром (пор-поли-Азо) путём РППА, а затем продукт использовали в качестве макроинициатора для РППА *N*-иПАА с получением поли-Азо-β-поли-*N*-иПАА. ММР было узкое, полимеризация хорошо контролируется. Звездообразный диблок-сополимер поли-Азо-β-поли-*N*-иПАА может найти применение в целевой фотодинамической терапии и для фотоэлектрического хранения информации.

К рассматриваемой теме примыкает статья [11], где мономером являлся *N,N*-диэтилакриламид. Проведён синтез циклических и звездообразных поли-*N,N*-диэтилакриламидов (полиДЭАА) для выяснения влияния топологии на термочувствительные свойства. Для полимеризации с переносом группы (ППГ) *N,N*-диэтилакриламида с использованием триспентафторфенилборана $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в качестве органокатализатора и силилкетеновых аминалей с гидроксильными, этинильными и винильными группами в качестве функциональных инициаторов и производных 2-фенилакрилата с гидрок-



сильными, этинильными и бромными группами в качестве функциональных терминаторов, были получены α -, ω - и α , ω -концевые функционализации полиДЭАА с контролируемыми молекулярными массами и узкими ММР. Функционализированный на ω -конце полиДЭАА с азидогруппой и функционализированный на α , ω -концах полиДЭАА с этинильной и азидогруппами использовали в качестве исходных материалов для меж- и внутримолекулярных клик-реакций, катализируемых медью (I) и приводящих к трёхлучевым звездообразным и циклическим полиДЭАА (з3-полиДЭАА и ц-полиДЭАА соответственно). Термочувствительные свойства этих полиДЭАА со степенью полимеризации 26–29, 50–52 и 78–80 оценивали по температуре помутнения и по изменениям энтальпии (ΔH) молекул воды на молярную мономерную единицу с помощью высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (микро-ДСК). Топология полимеров значительно влияла на их термочувствительные свойства с точки зрения зависимости молекулярной массы и чувствительности к фазовому переходу, среди которых циклическая и звездообразная архитектуры привели к более низкотемпературному фазовому переходу по сравнению с линейным аналогом.

Синтез циклического и звездообразного поли-*N,N*-диэтилакриламида. Для синтеза циклического полиДЭАА использовали Si-полиДЭАА-Br в качестве исходного полимера. Осуществляли химическое превращение ω -бромной группы в азидогруппу и снятие защиты с триметилсилильной группы у этинильной группы; Si- \equiv -полиДЭАА-Br обрабатывали азидом натрия в ДМФА при 90°C в течение 16 ч с последующим снятием защиты с триметилсилильной группы с использованием ТВАФ в смешанном растворителе ТГФ+MeOH.

Внутримолекулярную клик-реакцию \equiv -полиДЭАА- N_3 проводили в ДМФА при 90°C в условиях $[CuBr]_0/[ПМДЭТА]_0/[\equiv\text{-полиДЭАА-}N_3]_0 = 150/300/1$ и $[\equiv\text{-полиДЭАА-}N_3]_0 = 3,0$ мМ с медленным добавлением (0,3 мл/ч). За ходом клик-реакции следили по ИК-Фурье спектрам. Продукт подвергали препаративной ЭХ для разделения двух продуктов. После удаления продукта с высокой молекулярной массой очищенный полимер показал мономодальное распределение. Молекулярные массы очищенных полимеров 2,67, 5,19 и 7,14 кДа были явно ниже, чем для \equiv -полиДЭАА- N_3 (2,95, 5,63 и 8,42 кДа соответственно). Характеристическая вязкость очищенных полимеров, измеренная с помощью ЭХ

с вискозиметром, имела более низкие значения: 4,1 и 5,9 мл/г, чем у линейных аналогов, которые участвовали в синтезе циклических полимеров (5,6 и 6,8 мл/г).

Для синтеза 3-лучевого звездообразного полиДЭАА (з3-полиДЭАА) с использованием метода «лучи–ядро», межмолекулярную клик-реакцию полиДЭАА- N_3 и молекулы ядра с тремя этинильными группами проводили в условиях $[CuBr]_0/[ПМДЭТА]_0/[\text{полиДЭАА-}N_3]_0/[\text{этинильное ядро}]_0 = 10/20/3,6/1$ в ДМФА при 90°C. Сырой продукт очищали препаративной ЭХ для удаления остаточного непрореагировавшего полиДЭАА- N_3 .

$M_{n, SEC}$ увеличилась при изменении макромолекулярной архитектуры полиДЭАА с линейной на звездообразную, например, с 1,46 до 3,19, с 2,10 до 5,22 и с 2,66 до 7,58 кДа.

Полимеризация замещённых акриламидов с переносом группы

Полимеризация с переносом группы (ППГ) *N,N*-дизамещённого акриламида с использованием органокатализатора и инициатора силилкетенацетата (СКА) или силилкетенаминаля (СКАм) является одним из методов живой (контролируемой) анионной полимеризации для получения *N,N*-ПАА и его диблок-сополимеров. ППГ *N,N*-диэтилакриламида (ДЭАА) с использованием трис-пентафторфенилборана $B(C_6F_5)_3$ – универсальный метод получения α -, ω - и α , ω -функционализированных полиДЭАА с помощью молекулярного дизайна СКА и СКАм и терминаторов α -фенилакрилата.

В работе [12] синтезировали серию трёх-, четырёх- и шестилучевых звездообразных поли-*N,N*-диэтилакриламидов (з-полиДЭАА₃, з-полиДЭАА₄ и з-полиДЭАА₆ соответственно) и поли-ДЭАА-блок-поли-*N,N*-диметилакриламидов (з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)_{3,4,6} и з-(полиДМАА-блок-полиДЭАА)_{3,4,6}) полимеризацией с переносом группы типа «ядро–лучи» с использованием ядерных инициаторов, имеющих три, четыре и шесть ацеталей силилкетена соответственно.

Водные растворы з-полиДЭАА и з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА) имели более низкие НКТР, которые оценивали по точке помутнения (T_c). Для з-полиДЭАА с различной средневесовой молекулярной массой (M_w) T_c изменялась незначительно, в пределах 1°C. Водный раствор з-(полиДМАА-блок-полиДЭАА) сначала показывает фазовый переход с НКТР, а затем фазовый переход с верхней критической



температурой растворения (ВКТР). Для звездообразного диблокполимера ПАА, з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА) имел место фазовый переход с НКТР, который в основном аналогичен таковому для соответствующих линейных полимеров.

Звездообразные *N*- и *N,N*-ПАА обычно синтезируют с использованием метода «лучи-ядро». Авторы стремились расширить метод ППГ «ядро-лучи», включив синтез звездообразного *N,N*-ПАА, то есть з-полиДЭАА и его двойных гидрофильных блок-сополимеров акриламида. В настоящей работе синтезированы з-полиДЭАА с тремя, четырьмя и шестью лучами (з-полиДЭАА₃, з-полиДЭАА₄ и з-полиДЭАА₆ соответственно) с помощью ППГ, катализируемой $V(C_6F_5)_3$, с использованием инициаторов ядра с тремя, четырьмя и шестью группами СКА (з-СКА₃, з-СКА₄ и з-СКА₆ соответственно), звездообразные блок-сополимеры, состоящие из цепочек полиДЭАА и полиДМАА, з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)_{3,4,6} и з-(полиДМАА-блок-полиДЭАА)_{3,4,6}, исследовано влияние числа лучей, состава сополимера, последовательности полимерных цепей и молекулярной массы на термочувствительность з-полиДЭАА и его блок-сополимеров.

Синтез звездообразных полиДЭАА. ДЭАА (413 мкл, 3,0 ммоль), з-СКА₃ (20 мкл, 10 мкмоль; 0,50 М в CH_2Cl_2) и CH_2Cl_2 (2,51 мл) приливали в пробирку в перчаточном боксе с последующим добавлением раствора $V(C_6F_5)_3$ (60 мкл, 3,0 мкмоль; 0,05 М в CH_2Cl_2). Полимеризацию останавливали добавлением небольшого количества смеси 2-PrOH+пиридин. Конверсию ДЭАА оценивали с помощью ¹H ЯМР (аликвоты). Полимерный продукт очищали диализом против метанола с использованием целлофановой трубки, после чего лиофилизировали с получением з-полиДЭАА₃ в виде белого твёрдого вещества. Выход 354 мг (92,6%). $M_w = 44,4$ кДа; $M_w/M_n = 1,13$.

Синтез звездообразного блок-сополимера. ДЭАА (165 мкл, 1,2 ммоль), з-СКА₃ (20 мкл, 10 мкмоль; 0,50 М в CH_2Cl_2), и CH_2Cl_2 (997 мкл) добавляли в пробирку в перчаточном боксе. Затем добавляли исходный раствор $V(C_6F_5)_3$ (60 мкл, 3,0 мкмоль; 0,05 М в CH_2Cl_2) для запуска полимеризации. После завершения полимеризации ДЭАА (2,5 ч) к смеси дополнительно добавляли ДМАА (123 мкл, 1,2 ммоль) для продолжения блок-сополимеризации в течение 1 ч. Затем полимеризацию останавливали добавлением небольшого количества смеси 2-PrOH+пиридин. Полученный полимер очищали диализом против метанола с

использованием целлофановой трубки. После удаления метанола продукт растворяли в деионизированной воде и очищали лиофилизацией с получением з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)₃ в виде белого твёрдого вещества. Выход 308 мг (99,0%). $M_w = 33,3$ кДа; $M_w/M_n = 1,17$.

Синтез звездообразного полиДЭАА (з-полиДЭАА). Для получения з-полиДЭАА авторы синтезировали многофункциональные инициаторы (з-СКА₃, з-СКА₄ и з-СКА₆). ППГ ДЭАА, катализируемую $V(C_6F_5)_3$, проводили в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в атмосфере аргона. Молярное соотношение з-СКА и $V(C_6F_5)_3$ ($[z-СКА]_0/[V(C_6F_5)_3]_0$) значительно влияет на скорость полимеризации и ММР полученных полимеров, и для синтеза з-полиДЭАА целесообразно относительно высокое молярное отношение. Трёх-, четырёх- и шестилучевые з-полиДЭАА (з-полиДЭАА₃, з-полиДЭАА₄ и з-полиДЭАА₆ соответственно) были синтезированы путём варьирования соотношения $[z-СКА]_0/[V(C_6F_5)_3]_0$ в диапазоне 0,3–1,0 для каждого значения отношения $[ДЭАА]_0/[z-СКА]_0$. Синтез з-полиДЭАА₃ проводили при $[ДЭАА]_0/[z-СКА]_0 = 60, 120, 240, 300$ и 600. Средневесовая молекулярная масса ($M_{w, MALS}$) з-полиДЭАА₃ составляла 9,4, 18,7, 37,6, 44,4 и 97,1 кДа, что неплохо соответствовало расчётным значениям (8,6, 17,8, 36,6, 43,1, 96,8 кДа соответственно). Значения M_w/M_n лежали в диапазоне 1,13–1,27. Результаты ¹H ЯМР показали, что ППГ типа «ядро-лучи» хорошо подходит для синтеза звездообразных ПАА и полиметакрилата.

Синтез звездообразных блок-сополимеров. Для синтеза блок-сополимера, состоящего из полиДЭАА и полиДМАА, применяли ППГ в сочетании с методом последовательного добавления мономеров. ППГ, катализируемую $V(C_6F_5)_3$ с использованием инициаторов з-СКА, осуществляли последовательным добавлением ДЭАА и ДМАА в CH_2Cl_2 при комнатной температуре. При синтезе шестилучевого звездообразного блок-сополимера з-(полиДЭАА-блок-полиДМАА)₆ ППГ ДЭАА при условиях $[ДЭАА]_0/[z-СКА]_0/[V(C_6F_5)_3]_0 = 120/1/0,6$ даёт «живой» з-полиДЭАА₆ с $M_{w, MALS}$ 18,9 кДа и M_w/M_n 1,19 после израсходования всего мономера. Затем к полимеризационной системе с «живым» з-полиДЭАА₆ добавили ДМАА (120 эквив.) для получения з-(полиДЭАА₂₀-блок-полиДМАА₂₀)₆ с $M_{w, MALS}$ 33,8 кДа и M_w/M_n 1,18. В обоих случаях ЭХ показала узкое унимодальное распределение, а молекулярная масса з-полиДЭАА₆ существенно



смещалась в область более высоких значений после второй полимеризации. Последовательный метод ППГ хорошо провёл синтез звездообразных блок-сополимеров, состоящих из гидрофильной цепи полиДМАА и термочувствительной цепи полиДЭАА. ППГ «ядро–лучи» рекомендуется использовать в качестве одного из методов для синтеза звездообразных ПАА наряду с полиметилметакрилатом и его производными.

Таким образом, можно заключить, что переход от линейной архитектуры полимеров N-иПАА к разветвлённой при использовании современных методов контролируемой радикальной полимеризации позволяет получать продукты с ценными свойствами, поэтому синтез разветвлённых полимеров является актуальной современной темой исследований. Целью, как правило, является получение материалов с новыми или улучшенными свойствами. Ядра звездообразных макромолекул могут иметь как ту же химическую природу, что и лучи, так и отличную (β -циклодекстрин, фталоцианин цинка, цинк-порфирин). Широко варьируются агенты передачи цепи и промежуточные соединения.

Список литературы

1. Vogt A. P., Sumerlin B. S. Tuning the Temperature Response of Branched Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by RAFT Polymerization // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. P. 7368–7373.
2. Plummer R., Hill D. J. T., Whittaker A. K. Solution Properties of Star and Linear Poly(N-isopropylacrylamide) // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 24. P. 8379–8388.
3. Zheng G., Pan C. Preparation of star polymers based on polystyrene or poly(styrene-b-N-isopropyl acrylamide) and divinylbenzene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 2802–2810.
4. Chen Y., Xiao N., Fukuoka M., Yoshida K., Duan Q., Satoh T., Kakuchi T. Synthesis and thermoresponsive properties of four-arm star-shaped poly(N-isopropylacrylamide)s bearing covalent and non-covalent cores // *Polym. Chem*. 2015. Vol. 6. P. 3608–3616.
5. Cui Y., Xu Y., Zhang J., Duan Q. Synthesis and thermosensitive property of star poly(N-isopropylacrylamide) with α -D-glucose-based group // *J. Polym. Res*. 2016. Vol. 23. P. 23.
6. Xu J., Liu S. Synthesis of well-defined 7-arm and 21-arm poly(N-isopropylacrylamide) star polymers with β -cyclodextrin cores via click chemistry and their thermal phase transition behavior in aqueous solution // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. 2009. Vol. 47. P. 404–419.
7. Ge Z., Liu H., Zhang Y., Liu S. Supramolecular Thermoresponsive Hyperbranched Polymers Constructed from Poly(N-Isopropylacrylamide) Containing One Adamantyl and Two β -Cyclodextrin Terminal Moieties // *Macromol. Rapid Commun*. 2011. Vol. 32. P. 68–73.
8. Gao Z., Liang J., Tao X., Cui Y., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star-shaped poly(N-isopropylacrylamide) via atom transfer radical polymerization and its photocatalytic oxidation of Rhodamine B // *Macromol. Res*. 2012. Vol. 20. P. 508–514.
9. Qiu N., Li Y., Han S., Cui G., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star poly(N-isopropylacrylamide) with end-group of zinc-porphyrin via ATRP and its photocatalytic activity under visible light // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2014. Vol. 283. P. 38–44.
10. Qiu N., Li Y., Li Y., Wang H., Duan Q., Kakuchi T. A photo- and thermo-responsive star-shaped diblock copolymer with a porphyrin core prepared via consecutive ATRPs // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 47912–47918.
11. Kikuchi S., Chen Y., Ichinohe E., Kitano K., Sato S., Duan Q., Shen X., Kakuchi T. Synthesis and Thermoresponsive Property of Linear, Cyclic, and Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s Using $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Group Transfer Polymerization as Facile End-Functionalization Method // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. P. 4828–4838.
12. Li J., Kikuchi S., Sato S., Chen Y., Xu L., Song B., Duan Q., Wang Y., Kakuchi T., Shen X. Core-First Synthesis and Thermoresponsive Property of Three-, Four-, and Six-Arm Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s and Their Block Copolymers with Poly(N,N-dimethylacrylamide) // *Macromolecules*. 2019. Vol. 52, № 19. P. 7207–7217.

References

1. Vogt A. P., Sumerlin B. S. Tuning the Temperature Response of Branched Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by RAFT Polymerization. *Macromolecules*, 2008, vol. 41, pp. 7368–7373.
2. Plummer R., Hill D. J. T., Whittaker A. K. Solution Properties of Star and Linear Poly(N-isopropylacrylamide). *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8379–8388.
3. Zheng G., Pan C. Preparation of star polymers based on polystyrene or poly(styrene-b-N-isopropyl acrylamide) and divinylbenzene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 2802–2810.
4. Chen Y., Xiao N., Fukuoka M., Yoshida K., Duan Q., Satoh T., Kakuchi T. Synthesis and thermoresponsive properties of four-arm star-shaped poly(N-isopropylacrylamide)s bearing covalent and non-covalent cores. *Polym. Chem.*, 2015, vol. 6, pp. 3608–3616.
5. Cui Y., Xu Y., Zhang J., Duan Q. Synthesis and thermosensitive property of star poly(N-isopropylacrylamide) with α -D-glucose-based group. *J. Polym. Res.*, 2016, vol. 23, pp. 23.
6. Xu J., Liu S. Synthesis of well-defined 7-arm and 21-arm poly(N-isopropylacrylamide) star polymers with



- β -cyclodextrin cores via click chemistry and their thermal phase transition behavior in aqueous solution. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, vol. 47, pp. 404–419.
7. Ge Z., Liu H., Zhang Y., Liu S. Supramolecular Thermoresponsive Hyperbranched Polymers Constructed from Poly(N-Isopropylacrylamide) Containing One Adamantyl and Two β -Cyclodextrin Terminal Moieties. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, vol. 32, pp. 68–73.
 8. Gao Z., Liang J., Tao X., Cui Y., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star-shaped poly(N-isopropylacrylamide) via atom transfer radical polymerization and its photocatalytic oxidation of Rhodamine B. *Macromol. Res.*, 2012, vol. 20, pp. 508–514.
 9. Qiu N., Li Y., Han S., Cui G., Satoh T., Kakuchi T., Duan Q. Synthesis of star poly(N-isopropylacrylamide) with end-group of zinc-porphyrin via ATRP and its photocatalytic activity under visible light. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2014, vol. 283, pp. 38–44.
 10. Qiu N., Li Y., Li Y., Wang H., Duan Q., Kakuchi T. A photo- and thermo-responsive star-shaped diblock copolymer with a porphyrin core prepared via consecutive ATRPs. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 47912–47918.
 11. Kikuchi S., Chen Y., Ichinohe E., Kitano K., Sato S., Duan Q., Shen X., Kakuchi T. Synthesis and Thermoresponsive Property of Linear, Cyclic, and Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s Using $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Group Transfer Polymerization as Facile End-Functionalization Method. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, pp. 4828–4838.
 12. Li J., Kikuchi S., Sato S., Chen Y., Xu L., Song B., Duan Q., Wang Y., Kakuchi T., Shen X. Core-First Synthesis and Thermoresponsive Property of Three-, Four-, and Six-Arm Star-Shaped Poly(N,N-diethylacrylamide)s and Their Block Copolymers with Poly(N,N-dimethylacrylamide). *Macromolecules*, 2019, vol. 52, no. 19, pp. 7207–7217.

Поступила в редакцию 02.11.2020, после рецензирования 16.11.2020, принята к публикации 20.11.2020
Received 02.11.2020, revised 16.11.2020, accepted 20.11.2020



Научная статья

УДК 541.183[»]

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-23-30>

Адсорбция органических реагентов природным бентонитом, модифицированным полигидрохсокомплексами алюминия и железа (III)



Нат. В. Никитина¹✉, А. П. Ламихова¹, Над. В. Никитина², И. А. Казаринов¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Институт химии, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²ООО «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий» (ООО «НИИТОНХ и БТ»), Россия, 410005, г. Саратов, ул. Большая Садовая, д. 239

Никитина Наталья Владимировна, аспирант кафедры физической химии, nikitina.natali0208@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9228-1342>

Ламихова Анна Павловна, магистрант, mareidrei@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2596-4725>

Никитина Надежда Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, nikitinanadia2610@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1133-5370>

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

Аннотация. Получены эффективные наноструктурные сорбенты на основе природного бентонита, модифицированного полигидрохсокатионами алюминия и железа(III). Изучен элементный состав полученных сорбентов. Для исследуемых образцов сорбентов была определена площадь удельной поверхности. Показано, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются наноструктурными объектами. Методом ИК-спектроскопии установлено, что модифицирование природного бентонита приводит к изменению его структурных свойств. При изучении сорбционного процесса на модифицированных сорбентах установлено, что модифицирование бентонита соединениями алюминия и железа(III) методом «соосаждения» приводит к увеличению сорбционной ёмкости полученных сорбентов. Сорбционные свойства полученных сорбентов проверяли по отношению к ряду органических красителей анионного и катионного типа. Установлено, что максимальная эффективность сорбции достигается для извлечения из воды веществ катионного типа, в том числе и органических красителей.

Ключевые слова: бентонит, сорбция, сорбция органических реагентов, полигидрохсокатионы, наноструктурные сорбенты

Для цитирования: Никитина Нат. В., Ламихова А. П., Никитина Над. В., Казаринов И. А. Адсорбция органических реагентов природным бентонитом, модифицированным полигидрохсокомплексами алюминия и железа (III) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 23–30. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-23-30>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-23-30>

Adsorption of organic reagents by natural bentonites modified with aluminum and iron (III) polyhydroxocations

Natalya V. Nikitina¹✉, nikitina.natali0208@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9228-1342>

Anna P. Lamikhova¹, mareidrei@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2596-4725>

Nadezhda V. Nikitina², nikitinanadia2610@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1133-5370>

Ivan A. Kazarinov¹, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²LLC “Scientific research Institute technology organic, inorganic chemistry and biotechnologies” (LLC «NIFONG and BT»), 239 Bolshaya Sadovaya St., Saratov 410005, Russia

Abstract. The effective nanostructured sorbents based on natural bentonite modified with aluminum and iron (III) polyhydroxocations were obtained. The elemental composition of the obtained sorbents was studied. The specific surface area was determined for the studied samples. It was shown that modified sorbents based on natural bentonite were nanostructured objects. IR spectroscopy showed that modification of natural bentonite led to the changes in its structural properties. While studying the sorption process on modified sorbents, it was found that the modification of bentonite with aluminum and iron (III) compounds using the “codeposition” method led to the increase in the sorption capacity of the obtained



sorbents. The sorption properties of the obtained sorbents were tested in relation to a number of organic dyes of the anionic and cationic types. It was established that the maximum sorption efficiency was achieved for extracting cationic substances from water, including organic dyes.

Keywords: bentonite, sorption, sorption of organic reagents, polyhydroxocations

For citation: Nikitina Nat. V., Lamikhova E. P., Nikitina Nad. V., Kazarinov I. A. Adsorption of organic reagents by natural bentonites modified with aluminum and iron (III) polyhydroxocations. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 23–30. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-23-30>

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

Введение

Природные глинистые материалы успешно используются в качестве сорбентов как неорганических, так и органических соединений благодаря большому числу активных кислотных и основных центров на поверхности глины. Одним из преимуществ глинистых минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и адсорбционных характеристик.

Повышение адсорбционных характеристик природных алюмосиликатов возможно путём ионного обмена, обработкой их кислотами, щелочами и солями различных металлов, которые приводят к увеличению концентрации кислотных и основных центров, изменению энергии переноса заряда, облегчению электронных переходов и подвижности ионов.

С практической точки зрения среди глинистых минералов особое место занимает бентонит, модифицированные образцы которого находят широкое применение при очистке сточных вод от химических загрязнений неорганической и органической природы [1]. При сравнении адсорбционной активности по отношению к органическим соединениям бентонитовые глины имеют преимущество перед цеолитами из-за большого межплоскостного расстояния, куда легко проникают длинноцепочечные органические соединения.

Целью настоящей работы является изучение физико-химических характеристик и сорбционной способности модифицированных полигидроксокаатионами алюминия и железа(III) сорбентов на основе бентонита по отношению к органическим реагентам.

Материалы и методы

В работе был использован природный бентонит Саригюхского месторождения (Иждеванский район, Республика Армения) и его Fe(III)- и Al-модифицированные формы. Бентонит был модифицирован полигидроксокаатионами железа(III) и алюминия методом «соосаждения». Образцы были гранулированы методом вихревой накатки и отожжены при температуре 550° С в инертной атмосфере аргона [2].

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

Пористую структуру образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстройдействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США). Для измерения удельной поверхности твёрдых образцов использовался метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ). Для измерения объёма пор и определения распределения пор по размерам использовался метод Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН).

Химический состав природного бентонита, а также модифицированных сорбентов на его основе был изучен методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201.

Для изучения сорбционной способности модифицированных сорбентов готовили исходные растворы красителей «метиленовый голубой», относящийся к классу хинониновых красителей, «конго красный», относящийся к классу диазокрасителей, «кислотный хром тёмно-синий», «эриохром чёрный Т», «метиленовый оранжевый», относящиеся к классу азокрасителей, «крезоловый красный», относящийся к классу трифенилметановых красителей. Для построения градуировочного графика готовили растворы красителей с концентрациями 1.0; 2.5; 5.0; 7.5; 10.0 мг/л из исходного раствора с концентрацией 100 мг/л [3]. Значения оптической плотности растворов снимали на спектрофотометре КФК–3 относительно дистиллированной воды. Строили графики зависимости оптической плотности от концентрации красителя $C_{\text{красителя}}$. Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически по градуировочному графику с использованием спектрофотометра при соответствующих длинах волн λ : метиленовый голубой – 668 нм, метиленовый оранжевый – 464 нм, конго красный – 505 нм, кислотный хром тёмно-синий – 550 нм, крезоловый красный – 434 нм, эриохром чёрный Т – 525 нм [4].



По средним значениям равновесных концентраций (не менее двух параллельных измерений) величину адсорбции рассчитывали по следующей формуле (1):

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

где A – адсорбция, мг/г; $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация исследуемых ионов в растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация исследуемых ионов в растворе, мг/л; V – объём исследуемого раствора, л; m – масса сорбента, взятого для анализа, г.

Объекты исследования:

- образец 1 – исходный порошок природного бентонита;
- образец 1-ГО – исходный порошок природного бентонита, гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при 550°C в инертной атмосфере аргона;
- образец Fe-МБГО – исходный порошок природного бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами железа(III) по методу «со-

осаждения», гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при температуре 550°C в инертной атмосфере аргона;

- образец Al-МБГО, исходный порошок природного бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами алюминия по методу «соосаждения», гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при температуре 550°C в инертной атмосфере аргона.

Результаты и их обсуждение

Элементный состав исследуемых сорбентов

Анализ элементного состава исследуемых сорбентов показал, что основными элементами в образцах сорбентов являются кремний и алюминий с примесями железа, кальция, калия, титана и циркония (табл. 1). Модифицирование бентонита полигидроксокаатионами Al^{3+} и Fe^{3+} приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита. Это повышение происходит в результате замещения обменных катионов глины.

Таблица 1 / Table 1

Элементный состав исследуемых сорбентов
The elemental composition of the studied sorbents

Элемент / Element	Содержание элементов, масс. % / Content of elements, mass. %			
	Образец 1 / Sample 1	Образец 1-ГО / Sample 1-GO	Образец Fe-МБГО / Sample Fe-MBGO	Образец Al-МБГО / Sample Al-MBGO
Si	49.0	43.0	22.1	46.0
Fe	24.8	31.2	68.4	27.9
Ca	9.3	8.2	1.1	3.3
Al	7.6	7.7	4.5	13.0
K	5.1	4.3	1.8	4.9
Ti	2.4	2.3	1.0	2.3
Zr	0.6	0.8	0.4	0.8
Другие / Other	1.2	2.6	0.8	1.8

Пористая структура модифицированных сорбентов

Модифицирование бентонита полигидроксокаатионами железа(III) и алюминия приводит к увеличению площади удельной поверхности за счёт образования первичных щелевидных микропор и формирования слоистой столбчатой структуры [5] (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что модифицирование бентонита приводит к уменьшению числа макропор (>8 нм) и увеличению числа микро- и мезопор (1.5–4.0 нм), в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5–8.0 нм [2, 6].

ИК-спектральный анализ

ИК-спектры образцов отражают набор полос поглощения, характерный для структуры монтмориллонита (рис. 1) [7].

В области 4000–3000 cm^{-1} расположены полосы валентных колебаний OH-групп, связанные с октаэдрическими катионами, а также молекул воды, во второй области 1400–400 cm^{-1} расположены полосы силикатной структуры [8, 9].

ИК-спектры содержат характерные для основной фазы монтмориллонита полосы в области валентных и деформационных колебаний структурных групп, а также полосы явно характерных примесей – коалинита и α -кварца. Результаты идентификации ИК-спектров всех образцов сор-



Таблица 2 / Table 2

Основные характеристики пористой структуры модифицированных сорбентов на основе бентонита
The basic characteristics of the porous structure of modified sorbents based on bentonite

Образец / Sample	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г / Specific surface, m ² /g	Объем пор $V_{пор}$, см ³ /г / Pore volume V_{por} , cm ³ /g	Распределение пор по радиусам, % / The distribution of the pore radii, %			
			1.5–2.0 нм / nm	2.0–4.0 нм / nm	4.0–8.0 нм / nm	более 8.0 нм / more than 8.0 nm
Образец 1 / Sample 1	51	0.061	9	21	21	49
Образец 1-ГО / Sample 1-GO	37	0.092	6	16	23	55
Образец Al-МБГО / Sample Al-MBGO	67	0.112	21	43	20	16
Образец Fe-МБГО / Sample Fe-MBGO	104	0.114	21	42	21	16

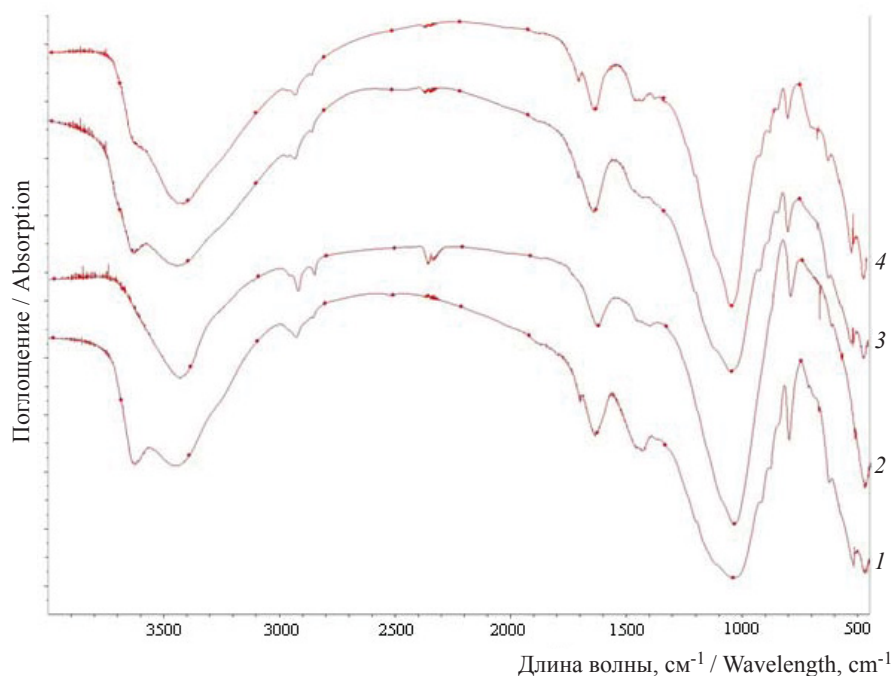


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых сорбентов: 1 – образец 1, 2 – образец 1-ГО, 3 – образец Al-МБГО, 4 – образец Fe-МБГО

Fig. 1. The IR spectra of the studied sorbents: 1 – sample 1, 2 – sample 1-GO, 3 – sample Al-MBGO, 4 – sample Fe-MBGO

бентов обобщены в табл. 3. Спектры указывают на то, что образцы являются полифазными.

Изучение сорбционной способности модифицированных сорбентов

Навески исследуемых образцов сорбентов массой 2 г заливали дистиллированной водой на 1 ч, затем декантировали и заливали 100 мл модельного раствора (крезоловый красный, метиленовый голубой, конго красный, кислотный хром тёмно-синий, метиленовый оранжевый, эриохром чёрный Т) различной концентрации, выдерживали 2 ч до достижения равновесной концентрации в

растворе. Затем отбирали пробы из средних слоёв раствора. Данные по кинетике сорбции этих органических реагентов на исследуемых сорбентах приведены на примере раствора крезоловый красный, метиленовый голубой, конго красный, метиленовый оранжевый (рис. 2–5).

На рис. 6–9 (а) представлены изотермы сорбции органических красителей на исследуемых сорбентах. Полученные изотермы аппроксимируются уравнением типа Ленгмюра. Уравнение изотермы сорбции Ленгмюра, выведенное на основе молекулярно-кинетической теории и

Волновые числа (ν , cm^{-1}) максимумов поглощения в ИК-спектрах исследуемых образцов сорбентов
The wave numbers (ν , cm^{-1}) of the absorption maxima in the IR spectra of the studied sorbent samples

Структурные группы / Structural group	Al-Al-OH	Al-Fe-OH	H ₂ O	Si-O-Si
Образец 1 / Sample 1				
Валентные колебания / Stretching vibrations	3629	–	3449	1046
Деформационные колебания / Deformation vibrations	–	877	1634	796; 623; 515; 469
Образец 1-ГО / Sample 1-GO				
Валентные колебания / Stretching vibrations	–	–	3439	1041
Деформационные колебания / Deformation vibrations	–	–	1630	796; 668; 473
Образец Al-МБГО / Sample Al-MBGO				
Валентные колебания / Stretching vibrations	3624	–	3437	1046
Деформационные колебания / Deformation vibrations	–	887	1636	796; 620; 513; 466
Образец Fe-МБГО / Sample Fe-MBGO				
Валентные колебания / Stretching vibrations	3605	–	3423	1043
Деформационные колебания / Deformation vibrations	–	875	1634	798; 667; 623; 520; 469

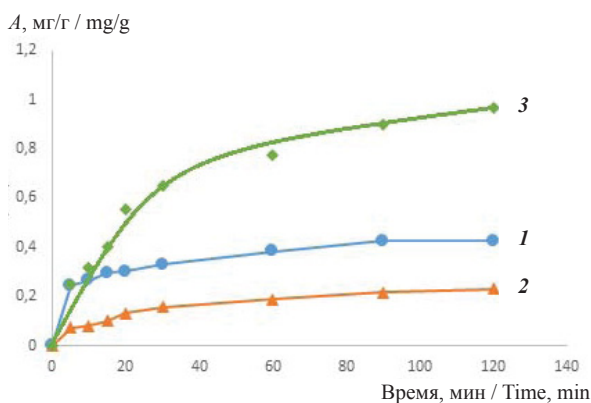


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции крезолового красного из раствора в нейтральной среде на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО

Fig. 2. The kinetic adsorption curves from a solution of cresol red in a neutral medium on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO

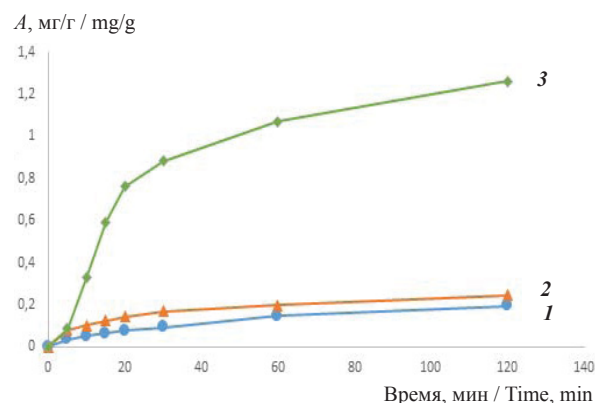


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции метиленового голубого из раствора в нейтральной среде на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО

Fig. 3. The kinetic adsorption curves from a solution of methylene blue in a neutral medium on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO

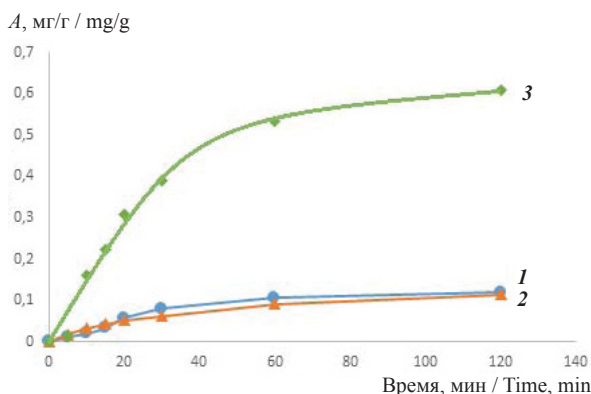


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции конго красного из раствора в нейтральной среде на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО

Fig. 4. The kinetic adsorption curves from the Congo-red solution in a neutral medium on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO

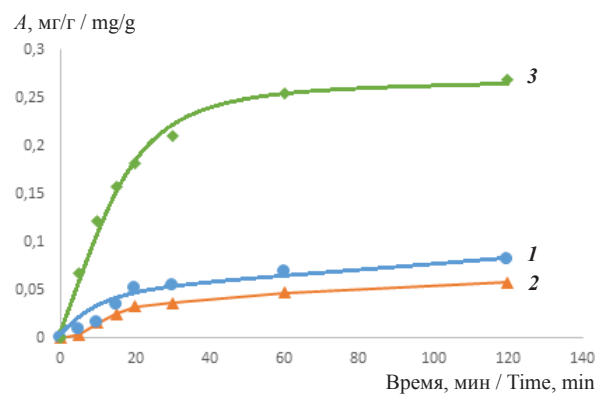


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции метиленового оранжевого из раствора в нейтральной среде на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО

Fig. 5. The kinetic adsorption curves from a solution of methylene orange in a neutral medium on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO

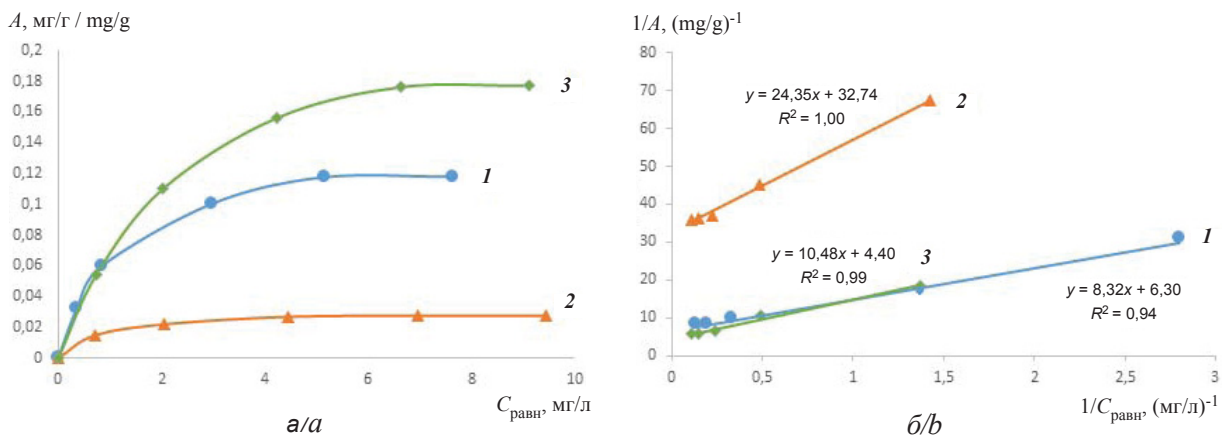


Рис. 6. Изотермы адсорбции крезолового красного в нейтральной среде из раствора на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (а); изотермы сорбции крезолового красного в нейтральной среде из раствора, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (б)

Fig. 6. Isotherms of adsorption of cresol red in a neutral medium from a solution on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (a); isotherms of sorption of cresol red in a neutral medium from a solution, represented in inverse coordinates in accordance with the Langmuir equation, on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (b)

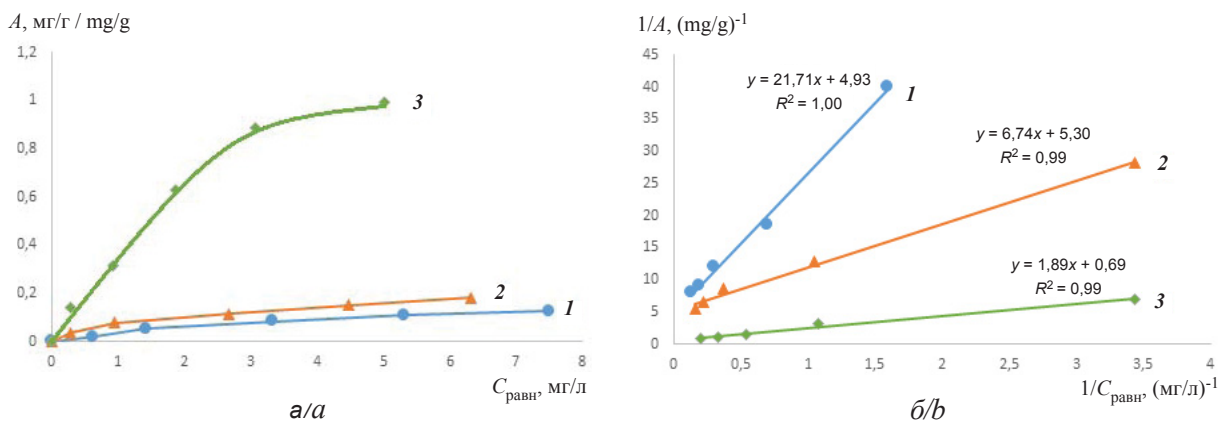


Рис. 7. Изотермы адсорбции метиленового голубого в нейтральной среде из раствора на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (а); изотермы сорбции метиленового голубого в нейтральной среде из раствора, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (б)

Fig. 7. Isotherms of adsorption of methylene blue in a neutral medium from a solution on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (a); isotherms of sorption of methylene blue in a neutral medium from a solution, represented in inverse coordinates in accordance with the Langmuir equation, on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (b)

представлений о мономолекулярном характере процесса сорбции, имеет вид (2):

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

где A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция, мг/г; C_p – равновесная концентрация, мг/л; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль.

Изотерма сорбции Ленгмюра линеаризуется в координатах A^{-1} , C^{-1} (3), что позволяет графоаналитически определить значения коэффициентов K и A_{∞} .

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}. \quad (3)$$

Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах (3) представлена на рис. 6–9 (б).

Обработка полученных изотерм сорбции позволила оценить величину предельной сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов по отношению к исследуемым органическим реагентам. В табл. 4 приведена величина предельной адсорбции органических соединений на исследуемых сорбентах.

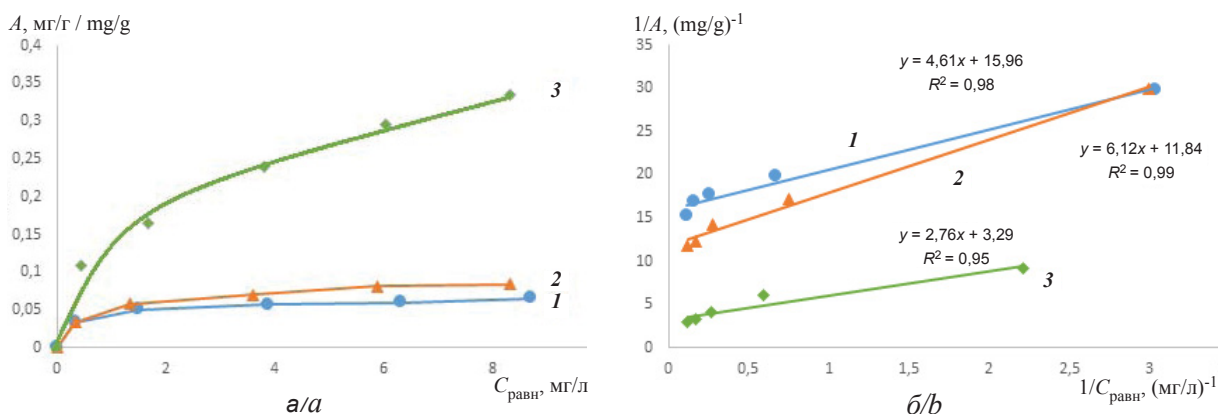


Рис. 8. Изотермы адсорбции конго красного в нейтральной среде из раствора на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (а); изотермы сорбции конго красного в нейтральной среде из раствора, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (б)
 Fig. 8. Isotherms of adsorption of Congo-red in a neutral medium from a solution on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (a); isotherms of sorption of Congo-red in a neutral medium from a solution, represented in inverse coordinates in accordance with the Langmuir equation, on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (b)

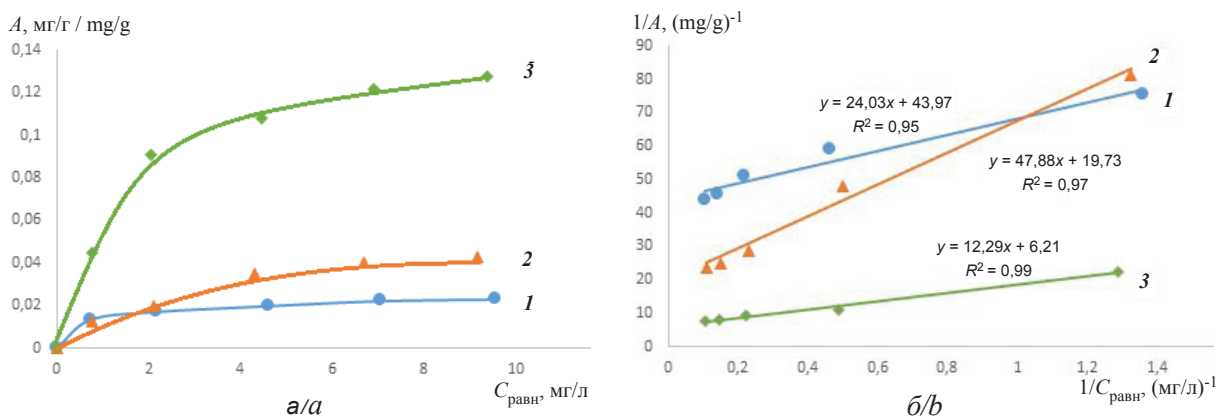


Рис. 9. Изотермы адсорбции метиленового оранжевого в нейтральной среде из раствора на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (а); изотермы сорбции метиленового оранжевого в нейтральной среде из раствора, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (б)
 Fig. 9. Isotherms of adsorption of methylene orange in a neutral medium from a solution on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (a); isotherms of sorption of methylene orange in a neutral medium from a solution, represented in inverse coordinates in accordance with the Langmuir equation, on sorbents: 1 – 1-GO, 2 – Fe-MBGO and 3 – Al-MBGO (b)

Таблица 4 / Table 4

Значения величин предельной адсорбции для органических соединений на исследуемых сорбентах
The values of the maximum adsorption for organic compounds on the studied sorbents

Исследуемый раствор / Test solution	Величина предельной адсорбции, мг/г / Magnitude adsorption limit, mg/g		
	Образец 1-ГО / Sample 1-GO	Образец Fe-МБГО / Sample Fe-MBGO	Образец Al-МБГО / Sample Al-MBGO
Конго красный /Congo-red	0.063	0.084	0.304
Метиленовый голубой / Methylene blue	0.203	0.189	1.453
Крезоловый красный / Cresol red	0.159	0.031	0.227
Метиленовый оранжевый / Methylene orange	0.023	0.051	0.161
Кислотный хром тёмно-синий / Acid chrome dark blue	0.097	0.052	0.307
Эриохром чёрный Т / Eriochrome black T	0.070	0.086	0.083

Термообработка модифицированных бентонитов приводит к образованию жесткой слоисто-столбчатой структуры с наличием щелевидных

микропор, которые недоступны для адсорбции крупных ассоциатов многих органических красителей. Поскольку при модифицировании глин



полигидроксокатионами алюминия и железа(III) изменяется знак заряда поверхности, то наибольшая величина предельной адсорбции наблюдается для органических реагентов катионного типа (метиленовый голубой). Использование модифицированных бентонитов при очистке сточных вод от анионных красителей (конго красный, кислотный хром тёмно-синий, эриохром чёрный Т, метиленовый оранжевый, крезоловый красный) является менее эффективным, поскольку органические анионы адсорбируются только на положительно заряженных боковых гранях бентонитов. Следует отметить, что наибольшую сорбционную активность проявляют Al-модифицированные образцы сорбентов.

Заключение

Изучены физико-химические и сорбционные свойства природного бентонита и модифицированных сорбентов на его основе. Установлено, что модифицирование бентонита полигидроксокатионами железа и алюминия приводит к изменению их химического состава и сорбционных свойств. Происходит увеличение общей площади удельной поверхности (до 104 м²/г), что объясняет повышение сорбции анионов и катионов на модифицированных сорбентах.

Установлено, что величина предельной адсорбции образцов, модифицированных полигидроксокатионами, зависит от природы исследуемых органических реагентов. Наибольшая величина предельной адсорбции наблюдается для органических реагентов катионного типа.

Список литературы

1. Ягубов А. И. Сорбционные процессы очистки сточных вод от метилена голубого на Fe(III) бентоните : экспериментальные исследования и моделирование // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9, № 2. С. 177–181.
2. Никитина Нат. В., Комов Д. Н., Казаринов И. А., Никитина Над. В. Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокатионами железа (III) и алюминия методом «соосаждения» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 2. С. 191–199.
3. Klopogge J. T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalyst: Review // *J. of Porous Materials*. 1998. Vol. 5. P. 5–41.
4. Комаров В. С. Адсорбенты. Вопросы теории синтеза и структуры. Минск : Беларуская навука, 1997. 287 с.
5. Khankhasaeva S. Ts., Badmaeva S. V., Dashinamzhilova E. Ts., Bryzgalova L. V., Ryazantsev A. A. Adsorption of Anionic Dyes on Montmorillonite Modified with Polyhydroxo Complexes of Aluminium and Iron // *Chemistry for Sustainable Development*. 2006. Vol. 14. P. 287–294.
6. Никитина Над. В., Казаринов И. А., Никитина Нат. В. Физико-химические свойства сорбентов на основе

природного бентонита // V Междунар. конференция-школа по химической технологии ХТ'16 : сб. тез. докл. спутник. конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии : в 3 т. Волгоград : ВолгГТУ, 2016. Т. 3. С. 315–317.

7. Тарасевич Ю. И. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. Киев : Наук. думка, 1988. 248 с.
8. Ракитская Т. Л., Кюсе Т. А., Джига А. М., Топоров С. В. ИК-спектральное исследование структуры и фазового состава бентонитов Украины // *Вісник ОНУ. Хімія*. 2012. Т. 17, № 1. С. 13–19.
9. Вакалова Т. В. Глины. Особенности структуры и методы исследования. Томск : ТГУ, 1998. 121 с.

References

1. Yagubov A. I. Sorption processes of sewage treatment from methylene blue on Fe (III) bentonite: experimental researches and modeling. *Condensed Matter and Interphases*, 2007, vol. 9, no. 2, pp. 177–181 (in Russian).
2. Nikitina Nat. V., Komov D. N., Kazarinov I. A., Nikitina Nad. V. Physical and chemical properties of sorbents based on bentonite clay, modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by the «coprecipitation». *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 191–199 (in Russian).
3. Klopogge J. T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalyst: Review. *J. of Porous Materials*, 1998, vol. 5, pp. 5–41.
4. Komarov V. S. *Adsorbenty. Voprosy teorii sinteza i struktury* [The adsorbents. Questions of the theory of synthesis and structure]. Minsk, Belorusskaya navuka Publ., 1997. 287 p. (in Russian).
5. Khankhasaeva S. Ts., Badmaeva S. V., Dashinamzhilova E. Ts., Bryzgalova L. V., Ryazantsev A. A. Adsorption of Anionic Dyes on Montmorillonite Modified with Polyhydroxo Complexes of Aluminium and Iron. *Chemistry for Sustainable Development*, 2006, vol. 14, pp. 287–294.
6. Nikitina Nad. V., Kazarinov I. A., Nikitina Nat. V. Fiziko-himicheskie svoystva sorbentov na osnove prirodnoho bentonite [Physical and chemical properties of sorbents based on natural bentonites]. *V Mezhdunarodnaya konferentsiya-shkola po himicheskoi tekhnologii HT'16: sb. tezisov dokladov satellitnoi konferentsii XX Mendeleevskogo s'ezda po obshchej i prikladnoj khimii: v 3 t.* [V International Conference-Schools of Chemical Technology CT'16: collection of abstracts of the satellite conference of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 3 vols.]. Volgograd, VolgGTU, 2016, vol. 3, pp. 315–317 (in Russian).
7. Tarasevich Yu. I. *Stroenie i khimiya poverkhnosti sloistykh silikatov* [Structure and surface chemistry of layered silicates]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 248 p. (in Russian).
8. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Dzhiga A. M., Toporov S. V. IR spectral study of structures and phase compositions of Ukrainian bentonites. *Odesa National University Herald. Chemistry*, 2012, vol. 17, no. 1, pp. 13–19 (in Russian).
9. Vakalova T. V. *Gliny. Osobennosti struktury i metody issledovaniya* [Features of the structure and methods of research]. Tomsk, TGU, 1998. 121 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.10.2020, после рецензирования 17.11.2020, принята к публикации 20.11.2020
Received 28.10.2020, revised 17.11.2020, accepted 20.11.2020



Научная статья

УДК 543.42.062:546.74

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

Исследование комплексообразования никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и аминофенолами



К. А. Кулиев , Ш. А. Мамедова, Н. Н. Ефендиева

Азербайджанский государственный педагогический университет, Азербайджан, AZ 1000, г. Баку, ул. У. Гаджибекова, д. 68

Кулиев Керим Аваз оглы, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и органической химии, kerim.kuliev.69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4710-6406>

Мамедова Шафа Ага кызы, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и органической химии, memmedova.shafa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9488-377X>

Ефендиева Наиба Насраддин кызы, старший преподаватель кафедры аналитической и органической химии, nefendiyeva2@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6887-2089>

Аннотация. Физико-химическими методами исследовано комплексообразование никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом (ДММФ) и гидрофобными аминами. В качестве гидрофобного амина использованы гидроксилсодержащие амины–аминофенолы (АФ). Из аминофенолов использован 2(N, N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), и 2(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃). Разнолигандные комплексы образуются в слабокислой среде (pH_{opt} 4.6–6.4). За одну экстракцию Ni(II) извлекается хлороформом на 98.6–99.5% в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является 1.12×10^{-3} моль/л концентрация ДММФ и 0.88×10^{-3} моль/л – АФ. Изменение концентрации реагентов не изменяет состав комплексов. РЛК Ni(II) с ДММФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Соотношение реагирующих компонентов в РЛК соответствует Ni(II) : ДММФ : АФ = 1 : 2 : 2. При образовании РЛК координирующим является ион Ni²⁺. Комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДММФ. Максимальное светопоглощение наблюдается при $\lambda = 520–530$ нм. Молярные коэффициенты светопоглощения равны $(3.78–3.95) \times 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения никеля в различных промышленных и природных объектах.

Ключевые слова: никель, 2,6-димеркапто-4-метилфенол, разнолигандные комплексы

Для цитирования: Кулиев К. А., Мамедова Ш. А., Ефендиева Н. Н. Исследование комплексообразования никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и аминофенолами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 31–43. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

Investigation of nickel(II) complexing with 2,6-dimercapto-4-methylphenol and aminophenols

Kerim Avaz oglu Kuliev , kerim.kuliev.69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4710-6406>

Shafa Aga qizi Mamedova, memmedova.shafa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9488-377X>

Naiba Nasraddin qizi Efendiyeva, nefendiyeva2@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6887-2089>

Azerbaijan State Pedagogical University, 68 U. Hajibekov, Baku, AZ 1000, Azerbaijan

Abstract. Complexing of nickel(II) with 2,6-dimercapto-4-methylphenol (DMMP) and hydrophobic amines was studied using physicochemical methods. Hydroxyl-containing amines-aminophenols (AP) were used as a hydrophobic amine. On the part of aminophenols, 2 (N, N-dimethylaminomethyl) -4-methylphenol (AP₁), 2 (N, N-dimethylaminomethyl) -4-chlorophenol (AP₂), and 2 (N, N-dimethylaminomethyl) -4-bromophenol (AP₃) were used. Mixed-ligand complexes were formed in a weakly acidic medium (pH_{opt} 4.6–6.4). Ni(II) is recovered by chloroform by 98.6–99.5% in the form of a mixed-ligand complex (MLC) per single extraction. The optimal conditions for the formation and extraction of these compounds are 1.12×10^{-3} mol/L concentration of DMMP and 0.88×10^{-3} mol/L – AP. Changing the concentration of the reagents does not change the composition of the complexes. MLC of Ni(II) with DMMP and AP are stable in aqueous and organic solvents



and do not decompose within three days and for more than a month after extraction. The ratio of reacting components in MLC corresponds to Ni (II): DMMP : AP = 1 : 2 : 2. In the formation of MLC, the coordinating ion is Ni²⁺. Complexing proceeds with the displacement of a proton from a DMMP molecule. Maximum light absorption is observed at $\lambda = 520-530$ nm. The molar coefficients of light absorption are $(3.78-3.95) \times 10^4$. Based on the obtained data photometric methods for the determination of nickel in various industrial and natural objects were developed.

Keywords: nickel, extraction-photometric method, 2,6-dithiol-4-methylphenol, mixed-ligand complex

For citation: Kuliev K. A., Mamedova Sh. A., Efendieva N. N. Investigation of nickel(II) complexing with 2,6-dimercapto-4-methylphenol and aminophenols. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 31–43. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-31-43>

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

Никель(II) является биологически активным металлом. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений никеля в организм токсично действует на метаболизм, вызывая морфологические изменения в клетке и тем самым оказывая канцерогенное действие на нее [1]. Никель играет большую роль в биологических процессах, протекающих в организме, и является индикатором некоторых заболеваний. В то же время переходные металлы – токсичные элементы, их присутствие в воздухе и природных водах регламентируется на уровне ПДК.

Предпочтительными объектами анализа для определения никеля являются никелевые и медно-никелевые сплавы, высоколегированные стали с содержанием никеля более 20%, никелевые шламы и отходы никелевого производства.

Для определения никеля использовались несколько аналитических методов, включая плазменную атомно-абсорбционную спектроскопию [2], атомно-абсорбционную спектрометрию в графитовой печи [3], электротермическую атомно-абсорбционную спектрометрию [4], атомно-флуоресцентную спектрометрию [5] и оптическую эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [6]. Однако указанные выше методы требуют использования дорогих инструментов или материалов и растворителей высокой чистоты.

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Чаще всего применяют диоксисмы, оксизосоединения, а также тиокарбоновые кислоты [7]. По комплексообразующим свойствам Ni(II) напоминает главным образом Fe(II), Co(II), Cu(II) и платиновые металлы. В фотометрических методиках определения никеля (II) используют реакции с диоксисмами и дитизонами [7].

Изучено комплексообразование Ni (II) с α -кетоглутаровой кислотой [8], 2-[(2-меркапто-фенилимино) метил] фенолом [9], 1-азобензола-3-(3-гидрокси-2-пиридил)-триазеном [10],

азопроизводными хромотроповой кислоты – 2-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо) нафталин 1,8-дигидрокси-3,6-дисульфوناتрия и 2-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо) нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфوناتрия [11], ди-2-пиридилкетонбензоилгидразоном [12], 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфоокислотой [13] и 1,3-бис (3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном [14]. Предложена экстракционно-спектрофотометрическая методика определения с пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазоном [15].

Исследованы трехкомпонентные комплексы никеля (II) с 1,10-фенантролином и тиосалициловой кислотой [16], 2,2-дипиридиллом и динитробензолазосалициловой кислотой [17], 2-фенил-4,6-диамино-1,3,5-триазином и 8-оксихинолином [18], комплексами ряда карбоксиметиленаминов: иминодиуксусной, 2-гидроксиэтилиминодиуксусной, нитрилотиуксусной кислотами и малоновой кислотой [19] и 2,2¹,3,4-тетрагидрокси-3¹-сульфо-5-нитробензолом в присутствии катионов поверхностно-активных веществ – хлорида цетилпиридиния, бромида цетилпиридиния и бромида цетилтриметиламмония [20].

Были разработаны экстракционно-спектрофотометрические методы для определения никеля (II) в различных образцах [21–24].

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [25]. Исследовано комплексообразование никеля (II) с 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами (фенантролин и батофенантролин) [26].

Представленная работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандных комплексов (РЛК) Ni(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолами (ДММФ) и гидроксилсодержащими гидрофобными аминами (аминофенолами). Из аминофенолов (АФ) использован 2 (N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃).



Материалы и методы

Реагенты и растворы. Стандартный раствор (1 мг/мл) никеля готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 [27]. Титр раствора устанавливали гравиметрически – диметилглиоксимом. Растворы с концентрацией 0.1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0.01 М растворы ДММФ и АФ в хлороформе. В качестве растворителя применен очищенный хлороформ.

Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор HCl или ацетатный буферный раствор. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества KCl .

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord M 80. Процесс термолитиза соединений изучали с использованием дериватографа системы «Shimadzu TGA-50Н» на воздухе в интервале 20–1000° С, скорость нагревания – 10 град/мин. Исследуемые вещества и эталон нагревали в платиновых тиглях.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили от 0.1 до 1.0 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора никеля(II), 2.8 мл 0.01 М раствора ДММФ и 2.2 мл 0,01 М раствора АФ (объем органической фазы составлял 5 мл). Необходимое значение рН устанавливали добавлением 1 М раствора HCl или буферного раствора. Объем водной фазы доводили до 20 мл дистиллированной водой. После полного расслаивания фаз органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм ($l = 0,5$ см).

Результаты и их обсуждение

Влияние рН водной фазы. Изучение зависимости комплексообразования от рН показывает, что эффективность экстракции сильно зависит от рН раствора, а количественная экстракция РЛК максимальна при рН 4.6–6.4. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, интервал $\text{pH}_{\text{опт}}$ шире, чем в случае двухкомпонентного соединения.

С уменьшением рН раствора экстракция постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы ДММФ и, вероятнее всего, в растворе он находится в недиссоциированном виде. При $\text{pH} \geq 7$ комплексы практически не экстрагируются,

что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ. С другой стороны, увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов $[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2]^{4-}$ и $[\text{Ni}(\text{ДММФ})_3]^{7-}$, так как диссоциация ДММФ по второй сульфгидрильной группе ($\text{pK}_2=8.72$) продолжает возрастать. При высоких значениях рН процесс комплексообразования осложняется гидролизом иона металла.

Зависимость оптической плотности от рН представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах рН подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения во всех трех случаях.

Выбор экстрагента. Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ксилол, изобутанол, амиловый и бензоловый спирты (рис. 2). Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и CCl_4 . За одну экстракцию $\text{Ni}(\text{II})$ извлекается хлороформом на 98.6–99.5% в виде РЛК. Учитывая большую доступность хлороформа, дальнейшие исследования проводили с ним. В пределах соединений одного класса экстракционная способность снижается с ростом числа атомов углерода в молекуле растворителя. В зависимости от природы органических растворителей устойчивость и максимум светопоглощения РЛК меняются.

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК $\text{Ni}(\text{II})$ образуются в присутствии небольших избытков комплексообразующих реагентов и аминофенолов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является 1.12×10^{-3} моль/л концентрация ДММФ и 0.88×10^{-3} моль/л – АФ. При изменении концентрации реагентов состав комплексов не изменяется. РЛК $\text{Ni}(\text{II})$ с ДММФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8 мин. Таким образом, кинетика комплексообразования и извлечения никеля с ДММФ и АФ быстрая. При слабом нагревании (до 30° С) окраска развивается мгновенно. Изучена зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном рН.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК и $\text{Ni}(\text{II})$ наблюдается при 520–530 нм (рис. 3), где комплексообразующий реагент не поглощает

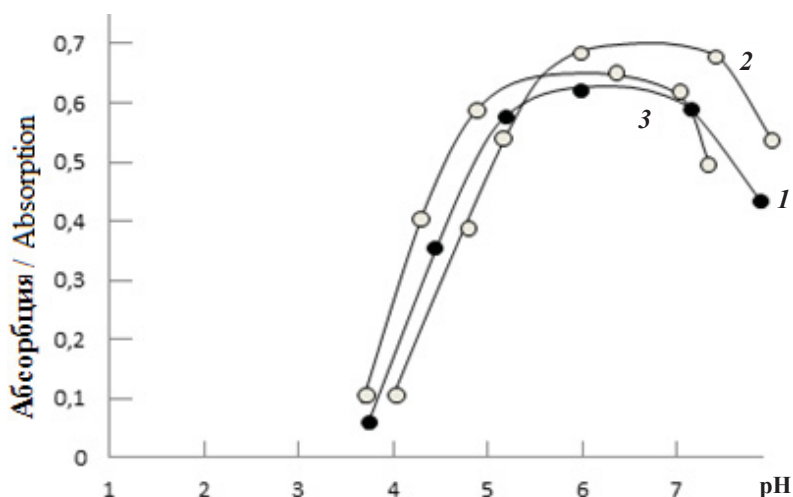


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК никеля (II) от pH водной фазы: 1 – Ni-ДММФ-АФ₁; 2 – Ni-ДММФ-АФ₂; 3 – Ni-ДММФ-АФ₃. $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ М; $C_{ДММФ} = 1.12 \times 10^{-3}$ М; $C_{АФ} = 0.88 \times 10^{-3}$ М, КФК-2, 540 нм, $l = 0,5$ см. Раствор сравнения «холостой опыт»

Fig. 1. The dependence of the optical density of MLC of nickel(II) on the pH of the aqueous phase: 1 – Ni-DMMP-AP₁; 2 – Ni-DMMP-AP₂; 3 – Ni-DMMP-AP₃. $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ M; $C_{DMMP} = 1.12 \times 10^{-3}$ M; $C_{AP} = 0.88 \times 10^{-3}$ M, CPK-2, 540 nm, $l = 0,5$ cm. Reference solution “blank test”

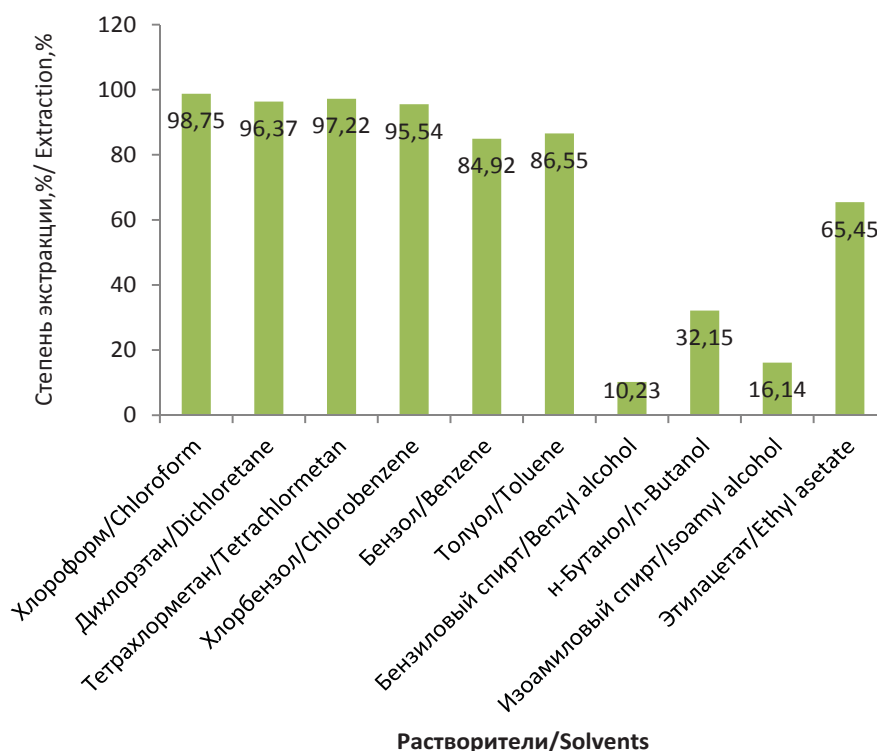


Рис. 2. Влияние растворителей на степень экстракции никеля в виде Ni-ДММФ-АФ₂
Fig. 2. The influence of the solvents on the degree of extraction of nickel in the form of Ni-DMMP-AP₂

(ДММФ максимально поглощает при 274 нм). Таким образом, батохромный сдвиг составляет 246–256 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том,

что образующиеся комплексы являются ионными ассоциатами. Контрастность реакций высока: исходные реагенты бесцветны, а комплексы – красно-фиолетового цвета.

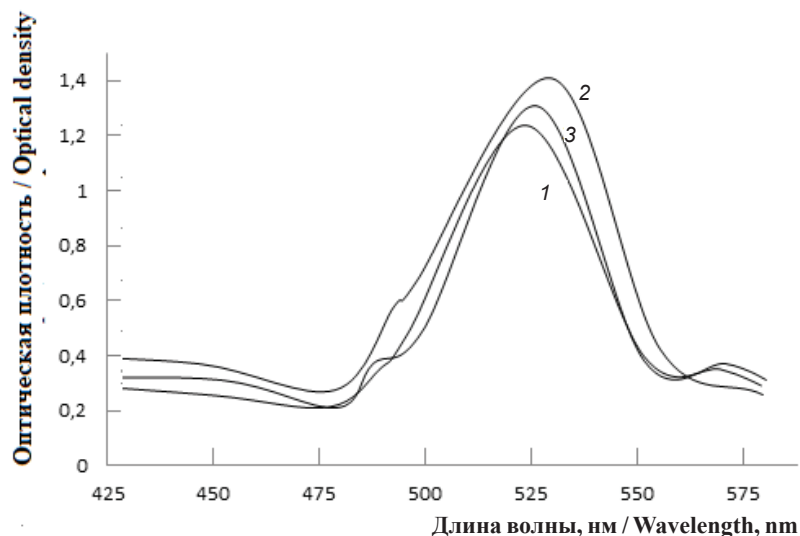


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов никеля (II) с ДММФ и АФ: 1 – Ni-ДММФ-АФ₁; 2 – Ni-ДММФ-АФ₂; 3 – Ni-ДММФ-АФ₃. $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ M; $C_{DMMP} = 1.12 \times 10^{-3}$ M; $C_{AF} = 0,88 \times 10^{-3}$ M, СФ-26, $l = 1$ см
 Fig. 3. The absorption spectra of nickel (II) complexes with DMMP and AP: 1 – Ni-DMMP-AP₁; 2 – Ni-DMMP-AP₂; 3 – Ni-DMMP-AP₃. $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ M; $C_{DMMP} = 1.12 \times 10^{-3}$ M; $C_{AP} = 0,88 \times 10^{-3}$ M, CP-26, $l = 1$ sm

Влияние соотношений объемов фаз. Степень извлечения Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5 : 5 до 90 : 5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Ni(II). Таким образом, увеличение водной фазы в 18 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения.

Состав комплексов и Ni (II) с 2,6-димер-капто-4-метилфенолом и аминофенолами. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методом прямой линии и подтверждали

методами сдвига равновесия и относительного выхода [28]. Данные, приведенные на рис. 4, показывают, что в составе РЛК соотношение Ni(II):ДММФ:АФ = 1:2:2.

ИК-спектроскопическое исследование РЛК. Характер связи в комплексах Ni(II) уточняли посредством ИК-спектроскопического анализа выделенного комплекса, ДММФ и АФ₁. ИК-спектры сняты на спектрофотометре Specord M 80 в спектральной области 400–4000 см⁻¹ при 300 К.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемое в спектре ДММФ, и появление в ИК-спектрах комплексов двух полос

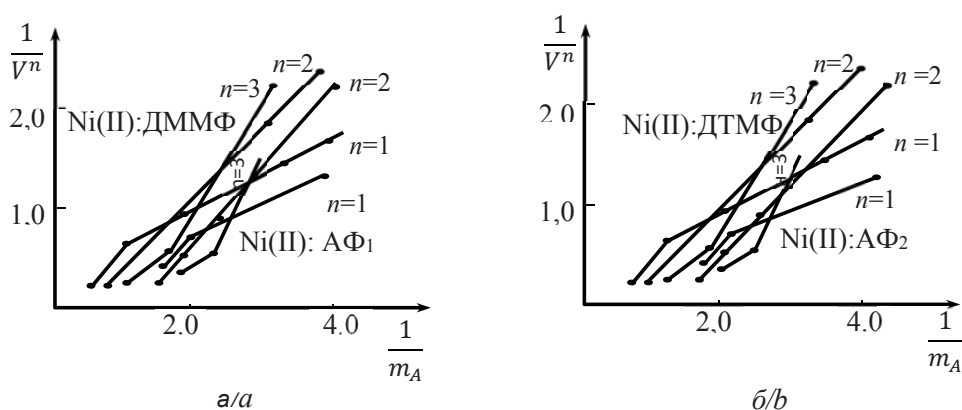


Рис. 4. Определение состава комплексов методом прямой линии для: а – Ni-ДММФ-АФ₁; б – Ni-ДММФ-АФ₂. $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ M; pH = 5; СФ-26, $l = 1$ см
 Fig. 4. Determination of the composition of complexes using the straight line method for: а – Ni-DMMP-AP₁; б – Ni-DMMP-AP₂. $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ M; pH = 5; CP-26, $l = 1$ sm



поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорят о том, что одна из сульфгидрильных групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при 3460 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи. Обнаружение полос поглощения при 2385 см^{-1} указывает на наличие протонированного АФ₁ [29, 30]. Предполагается, что в экстрагируемом соединении ионы Ni(II) связаны основными валентными связями с атомом серы, а атом кислорода гидроксильной группы участвует в образовании координационной связи. Полосы поглощения при $1470\text{--}1435\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к деформационным колебаниям $-\text{CH}_3$, ν_{CH_3} наблюдается при $2975\text{--}2960\text{ см}^{-1}$. Наличие поглощения в области 995 см^{-1} соответствует 1,2,4,6-замещенному ароматическому ядру.

В ИК-спектрах комплекса характерные колебания связи Ni-O видны в низкочастотной области 525 см^{-1} , что говорит о смещении пика в низкочастотную область от 470 к 525 см^{-1} . Характерный пик связи Ni-N виден в низкочастотной области 458 см^{-1} .

Термогравиметрическое исследование комплексов. Термогравиметрический анализ Ni-ДММФ-АФ показывает, что на кривой ДТА комплекса в области температур $440\text{--}580^\circ\text{C}$ имеется один экзотермический пик, сопровождающийся, судя по потере массы, отщеплением АФ. При температурах выше 580°C происходит термолит димеркаптофенола. Конечным продуктом термолитиза комплекса является Ni_2O_3 .

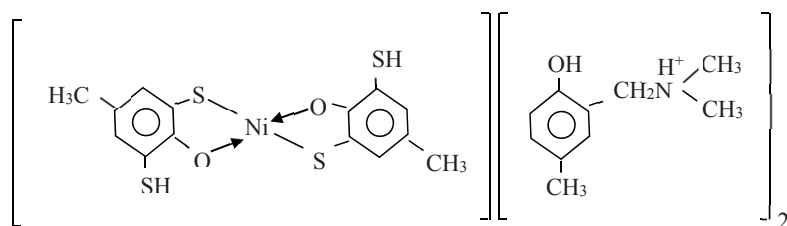
Химизм образования разнолигандных комплексов Ni(II) с ДММФ и АФ. Для выяснения химизма процесса комплексообразования необходимы сведения о числе протонов, вытесняемых из ФАГ реагента, а также установление формы

катиона Ni(II), вступающего во взаимодействие с реагентом. При определении реакционной формы Ni(II) и числа вытесняемых протонов использовали метод Назаренко [31, 32]. Построенная зависимость $-\lg B$ от pH с целочисленным значением тангенса угла наклона наблюдается для ионов Ni^{2+} . Таким образом, при образовании РЛК координирующим является ион Ni^{2+} . Поскольку тангенс угла в данном случае равен 2, комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДММФ.

Для определения действительного состава комплексов предварительно оценивали коэффициенты полимеризации комплексов Υ по методике [33]. Для всех изученных систем величины Υ близки к 1 ($\Upsilon = 1.02\text{--}1.08$), т. е. исследуемые реагенты образуют моноядерные комплексы с ионами Ni(II).

При использовании раствора аммиака Ni(II) и ДММФ количественно переходят в водную фазу, при этом АФ остаются на дне посуды в виде осадка. При использовании кислот Ni(II) в значительном количестве переходит в водную фазу. Наилучшими реэкстрагирующими свойствами обладают также растворы минеральных кислот в смеси с перекисью водорода. Степень реэкстракции составляет $97\text{--}98\%$. Содержание никеля в комплексах определяли после их разложения царской водкой фотометрически, используя диметилглиоксим [2].

Учитывая соотношения реагирующих компонентов, состояние образующихся комплексов в органической фазе, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования, а также литературные данные, можно предположить следующую вероятную формулу образующихся экстрагируемых внешнесферных РЛК на примере $[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{АФ})_2$:



При формировании комплексов образуются пятичленные хелатные циклы.

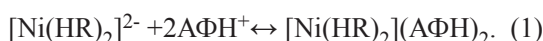
Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения для комплексов при $\lambda_{\text{макс}}$ рассчитаны по спектрам поглощения. Истинные значения молярных коэффициентов поглощения вычислены методом Комаря. Молярные коэффициенты поглощения комплексов составляют $\epsilon = (3.78\text{--}3.95) \times 10^4$.

Двухфазные константы устойчивости комплексов рассчитывали методом пересечения кривых [28]. С увеличением основных свойств третьих компонентов увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Можно предположить, что при комплексо-



образовании с образованием ассоциатов происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2](\text{AФН})_2\}_o}{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2]^{2-}\}_в \{[\text{AФН}^+]^2\}_в}. \quad (2)$$

Поскольку коэффициент распределение (D) равен

$$D = \frac{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2](\text{AФН})_2\}_o}{\{[\text{Ni}(\text{HR})_2]^{2-}\}_в}, \quad (3)$$

то

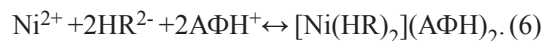
$$K = \frac{D}{[\text{AмН}^+]^2}. \quad (4)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[\text{AФН}^+]. \quad (5)$$

Величины K_p , вычисленные по формуле (5) составляют 6.4–6.8.

Уравнение реакции экстракции соединений можно записать:



Выражение константы экстракции имеет вид:

$$\lg K_{эк} = \lg D - 2\lg[\text{HR}^{2-}] - 2\lg[\text{AФН}^+]. \quad (7)$$

Константы экстракции РЛК, рассчитанные по формуле (7), составляют 11.2–11.6.

В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Ni(II).

Таблица 1 / Table 1

Оптимальные условия образования и аналитические характеристики РЛК никеля (II) с ДФ и АФ
The optimal conditions for the formation and analytical characteristics of MLC of nickel(II) with DP and AP

Соединение / Compound	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon 10^{-4}$	$\lg\beta$	R	$\lg K_{эк}$	$\lg K_p$
	Образования и экстракции / Formation and extraction	Оптимальная / Optimal рН							
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_1\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_1\text{H})_2$	3.2–8.3	5.5–6.4	520	246	3.78	9.57	98.60	11.2	6.4
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_2\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_2\text{H})_2$	3.0–8.2	5.5–6.3	530	256	3.95	9.96	98.75	11.6	6.8
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_3\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_3\text{H})_2$	2.9–8.0	4.6–5.8	525	251	3.85	10.12	99.50	11.5	6.6

Спектрофотометрическое определение никеля(II). Применение РЛК во многих случаях приводит к повышению селективности, контрастности реакций, улучшению экстракционных и других свойств. Введение второго реагента приводит к улучшению экстракционных свойств комплексов и снижению предела обнаружения.

Экстракты РЛК никеля подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.04–16 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [34]. Уравнения градуировочных графиков приведены в табл. 2. На основании уравнений градуировочных гра-

Таблица 2 / Table 2

Аналитические характеристики комплексов Ni(II)-ДФ-АФ
The analytical characteristics of nickel (II) – DP-AP complexes

Комплексы / Complexes	ПрО нг/см ³ / LOD ng/cm ³	ПрКО нг/см ³ / LOQ ng/cm ³	Чувствительность, по Сендэлли, нг/см ² / Sensitivity by Sendall ng/cm ²	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл / Linear range of calibration curves, $\mu\text{g/ml}$	Уравнение градуировочных графиков / The equation calibration curves	Коэффициент корреляции / Correlation coefficient
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_1\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_1\text{H})_2$	13	45	1.53	0.5–15	$0.051+0.608x$	0.9644
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_2\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_2\text{H})_2$	11	36	1.47	0.4–16	$0.045+0.625x$	0.9588
$[\text{Ni}(\text{ДММФ})_2](\text{AФ}_3\text{H})_2 / [\text{Ni}(\text{ДММР})_2](\text{AP}_3\text{H})_2$	12	39	1.50	0.5–15	$0.039+0.617x$	0.9744



фигов рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) никеля в виде РЛК.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения Ni(II) изучено мешающее влияние посторонних ионов. Определению Ni(II) с ДФ и АФ не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и редкоземельных элементов. Мешающее влияние ионов устранено изменением рН среды, с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние Nb (V), Ta(V), Ti(IV) устранено повышением рН, а также с помощью фторид-иона.

Мешающее влияние Fe(III) устраняли ортофосфат-ионом, Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) и Ta(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и Fe(III). В аммиачно-ацетатном буфере Mn(II) более прочно связывается с ЭДТА, чем с фенантролином, что и используется для его маскировки при определении Ni, Co.

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения никеля(II) с некоторыми уже известными.

Таблица 3 / Table 3

Сравнительные характеристики методик определения никеля(II)
Comparative characteristics of the methods for the determination of nickel (II)

Реагент/Reagent	рН	λ_{\max}	ϵ	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл / Linear range of calibration curves, $\mu\text{g/ml}$
Известные методики / Standard methods				
Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime [35]	12	470		0.26–2.1
N-этил-3-карбазолкарбоксамид-3-тиосемикарбазон / N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone [36]	6.0	400	11140	
7-метил-2-хлорохинолин-3-карбальдегид тиосемикарбазон / 7-methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone [37]	6.0	410	16700	
Тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон / Thiazole-2-carbaldehyde-2-quinolyldrazone [38]	8.7–9.5	522	71700	0–0.7
Пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазон / Pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone [15]	4–6	430	19200	0.5–5
4-гидроксibenзальдегид-4-бромфенилгидразин / 4-hydroxybenzaldehyde-4-bromophenylhydrazin [39]	4	497	12850	0.01–0.1
Предлагаемые методики / Suggested methods				
ДММФ+АФ ₂ / DMMP+AP ₂	5.5–6.3	530	39500	0.04–3.8
ДММФ+АФ ₃ / DMMP+AP ₃	4.6–5.8	525	38500	0.05–3.6

Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения никеля (II) с ДММФ и АФ проверены при определении его в различных объектах (в стали, бронзе, сточных водах и растениях). Разработанные методики позволяют определять никель во всех объектах без предварительного отделения его от сопутствующих элементов. Это удается благодаря избирательности разработанных экстракционно-фотометрических методов.

Определение никеля в сталях. Навеску 0.2 г стали растворяют в 20 мл конц. HCl при нагревании. После растворения навески добавляют конц.

HNO₃ по каплям до прекращения вспенивания (1–2 мл). Раствор отфильтровывают в мерную колбу с емкостью 100 мл через фильтровальную бумагу с синей лентой и разбавляют 0.1М HCl до метки. В аликвотных частях определяют содержание никеля. Результаты представлены в табл. 4.

Определение никеля в бронзе. Навеску бронзы (0.1г) растворяют в конц. HNO₃ при умеренном нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Результаты представлено в табл. 4.



Таблица 4 / Table 4

Результаты определения никеля(II) в промышленных материалах ($n = 5$; $P = 0,95$)
The results of the determination of nickel(II) in industrial materials ($n = 5$; $P = 0.95$)

Методики / Methods	\bar{X} , %	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
8ХФ (С16 ^б)				
Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	0.259	0.00725	0.028	0.259±0.0083
Дитизон / Dithizone	0.258	0.00851	0.033	0.258±0.0098
ДММФ+АФ ₁ / DMMP+AP ₁	0.257	0.0113	0.044	0.257±0.013
ДММФ+АФ ₂ / DMMP+AP ₂	0.258	0.0065	0.025	0.258±0.0074
ВБ-23НЦ-Cu				
Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	3.25	0.107	0.033	3.25±0.123
Дитизон / Dithizone	3.28	0.125	0.038	3.28±0.144
ДММФ+АФ ₂ / DMMP+AP ₂	3.26	0.137	0.042	3.26±0.157
ДММФ+АФ ₃ / DMMP+AP ₃	3.29	0.118	0.036	3.29±0.136

Примечание / Note. 8ХФ(С16^б): С 0.752; Cr 0.732; P 0.01; V 0.639; Si 0.257; Ni 0.258; Cu 0.219; Mn 0.324; Мо 0.193; S 0.0053; В0.0176; Fe 96.59 %.

ВБ-23НЦ -Cu, 63.835; Sb, 3–4; Zn, 3–4; Ni, 3–4; Pb, 18–22; P, 0.15–0.30; Sn, до 0.5; Fe, до 0.3; As, до 0.1; Bi, до 0.025; Si, до 0.02%.

Определение никеля в сточных водах.

Для анализа были взяты два образца сточной (Азернефтяг НПЗ) воды. Пробы сточной воды (1.0 л) испаряют, полученный твердый остаток растворяют в воде, обрабатывают 2 мл конц. HNO₃ и нагревают при 60–70° С до полной отгонки HNO₃. После этого смесь фильтруют и переводят в колбы вместимостью 50 мл и доводят до метки

дистиллированной водой. Аликвотную часть (5 мл) помещают в делительную воронку, создают оптимальный pH (pH 5), прибавляют 2.8 мл 0.01 М раствора ДММФ и 2.2 мл 0.01 М раствора АФ и определяют никель по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл. 5. Правильность определения установлена методом добавок.

Таблица 5 / Table 5

Результаты определения никеля в сточных водах ($n = 6$, $P = 0,95$)
The results of the determination of nickel in wastewater ($n = 6$, $P = 0.95$)

Номер образца / Room sample	Методика / Methods	Фотометрический метод / Photometric method				Метод добавок / Additive method			
		\bar{X} , мг/л / mg/l	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	\bar{X} , мг/л / mg/l	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	ДММФ+АФ ₂ / DMMP+AP ₂	0.086	0.0046	0.053	0.086±0.0048	0,093	0.0042	0,0045	0.093±0.0044
	ДММФ+АФ ₃ / DMMP+AP ₃	0.088	0.0034	0.045	0.088±0.0042	0.088	0.0034	0.0039	0.088±0.0036
2	ДММФ+АФ ₂ / DMMP+AP ₂	0.094	0.0048	0.051	0.094±0.0050	0.096	0.0040	0,0042	0.096±0.0042
	ДММФ+АФ ₃ / DMMP+AP ₃	0.097	0.0051	0.053	0.097±0.0054	0.098	0.0047	0.0048	0.098±0.0049

Определение никеля в растениях. Навеску растений (10–20 г) измельчают и высушивают в фарфоровой чашке сначала при 60–70° С, далее при температуре 105° С. Сухой остаток озоляли в муфельной печи при 500° С. Зола растворяют в разбавленной (1:1) HNO₃ и выпаривают

до влажных солей, которые далее растворяют в воде, отфильтровывают в мерную колбу на 100 мл. Содержание никеля определяют с ДФ и АФ, а также с известными фотометрическими реагентами для никеля [2, 3]. Результаты представлены в табл. 6.



Таблица 6 / Table 6

Результаты определения никеля (II) в растениях ($n = 6, P = 0.95$)
The results of the determination of nickel (II) in plants ($n = 6, P = 0.95$)

Растение / Plant	Методика / Methods	Найдено в образце, мг/кг / Found in sample, mg/kg	Сходимость, % / Convergence, %	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Фасоль / Beans	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	1.68	102	0.059	0.035	1.68±0.062
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	1.65	103	0.041	0.025	1.65±0.043
	ДММФ+АФ ₂ / ДММР+АР ₂	1.71	102	0.048	0.028	1.71±0.050
	ДММФ+АФ ₃ / ДММР+АР ₃	1.66	99	0.043	0.026	1.66±0.045
Горох / Peas	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	2.46	103	0.110	0.045	2.46±0.116
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	2.35	99	0.090	0.039	2.35±0.096
	ДММФ+АФ ₁ / ДММР+АР ₁	2.28	97	0.088	0.039	2.28±0.093
	ДММФ+АФ ₂ / ДММР+АР ₂	2.39	102	0.081	0.034	2.39±0.085
Овес / Oats	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	0.43	98	0.020	0.046	0.43±0.021
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	0.46	99	0.013	0.029	0.46±0.014
	ДММФ+АФ ₁ / ДММР+АР ₁	0.42	97	0.017	0.041	0.42±0.018
	ДММФ+АФ ₂ / ДММР+АР ₂	0.47	102	0.014	0.029	0.47±0.014
Рожь / Rye	Диметилглиоксим / Dimethylglyoxime	3.05	104	0.113	0.037	3.05±0.118
	8-меркаптохинолин / 8-mercaptoquinoline	3.20	102	0.074	0.023	3.20±0.077
	ДММФ+АФ ₂ / ДММР+АР ₂	3.12	98	0.090	0.029	3.12±0.095
	ДММФ+АФ ₃ / ДММР+АР ₃	2.96	98	0.133	0.045	2.96±0.139

Заключение

• Спектрофотометрическими методами исследовано комплексобразование никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом и гидрофобными аминами. В качестве гидрофобного амина использованы гидроксилсодержащие амины-аминофенолы. Из аминофенолов использованы 2(N, N-диметиламинометил)-4-метилфенол, 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), и 2(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃).

• Разнолигандные комплексы образуются в слабокислой среде ($pH_{\text{опт}} 4.6-6.4$). Соотношение реагирующих компонентов в разнолигандных комплексах соответствует Ni(II) : ДММФ : Ам = 1 : 2 : 2.

• Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов $CHCl_3$, CH_2Cl-CH_2Cl и CCl_4 . За одну экстракцию Ni(II) извлекается хлороформом на 98.6–99.5% в виде РЛК.

• Максимумы в спектрах светопоглощения наблюдаются при $\lambda = 520-530$ нм. Молярные коэффициенты светопоглощения равны $(3.78-3.95) \times 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения никеля в различных растениях, сточных водах, бронзе и сталях.

Список литературы

1. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М. : Высш. шк., 2006. 334 с.
2. Avcı H., Kaya G., Akdeniz I., Ince M., Yaman M. Flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and chromium in various plant leaves used as biomonitors in environmental pollution // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. Vol. 22, № 2. P. 379–387.
3. Dobrowolski R., Otto M. Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon // Journal of Food Composition and Analysis. 2012. Vol. 26, № 1-2. P. 58–65.
4. Sadeghi O., Tavassoli N., Amini M. M., Ebrahimzadeh H., Daei N. Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy // Food Chemistry. 2011. Vol. 127, № 1. P. 364–368.
5. Zeng C., Jia Y., Lee Y. I., Hou X., Wu L. Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation // Microchemical Journal. 2012. Vol. 104. P. 33–37.
6. Beiraghi A., Babae S., Roshdi M. Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination



- by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Microchemical Journal*. 2012. Vol. 100. P. 66–71.
7. Марченко З., Бальцезжак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
 8. Корнев В. И., Шадрина Л. С. Комплексообразование переходных металлов с α -кето-глутаровой кислотой в водном растворе // *Вестн. Удмурт. ун-та. Физика. Химия*. 2010. № 2. С. 43–47.
 9. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2008. Vol. 22, № 3. P. 323–329.
 10. Xu L., Meng S., Liu Y., Fan Y. Guo Y., Wang J. Spectrophotometric determination of nickel in biological samples using 1-azobenzene-3-(3-hydroxyl-2-pyridyl)-triazene // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 12. С. 1269–1274.
 11. Алиева Р. А., Марданова В. И., Чырагов Ф. М. Комплексообразование никеля(II) с азопроизводными хромотроповой кислоты // *Вестн. БГУ*. 2009. № 1. С. 5–9.
 12. Terra L.H.S.Á., Areias M.C.C., Gaubeura I., Suárezihaa M. E. V. Solvent Extraction-Spectrophotometric determination of nickel(II) in natural waters using di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone // *Spectroscopy letters: An international journal for rapid communication*. 1999. Vol. 32, № 2. P. 257–271.
 13. Иванов В. М., Самарина Т. О., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса никеля(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой // *Вестн. Моск. ун-та. Химия*. 2011. Т. 52, № 4. С. 285–290.
 14. Домина Г. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Цзидэ В. Синтез комплексов 1,3-бис(пирозол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов // *Ползуновский вестник*. 2008. № 3. С. 10–13.
 15. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., Thriveni T., Reddy A. V. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel(II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemi-carbazone // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2008. 22. P. 285–295.
 16. Пятницкий И. В., Трочинская Г. Н. Экстракция смешанных фенантролинтиосалицилатных комплексов железа(II), кобальта и никеля // *Журн. аналит. химии*. 1973. Т. 28, № 4. С. 704–708.
 17. Рустамов Н. Х., Мустафаев Н. М. Разнолигандный комплекс никеля с 2,2-дипиридиллом и динитробензол-азосалициловой кислотой // *Органические реагенты в аналитической химии: тез. докл. 7-й Всерос. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 151.*
 18. Чырагов Ф. М., Нагиев Х. Д., Гамбаров Д. Г. Изучение комплексообразования Ni(II) с новым реагентом на основе пирокатехина // *Органические реагенты в аналитической химии: тез. докл. 7-й Всерос. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 140.*
 19. Корнев В. И., Семёнова М. Г. Взаимодействие кобальта (II) и никеля(II) с комплексонами ряда карбоксиметиленаминов и малоновой кислотой в водном растворе // *Вестн. Удмурт. ун-та. Физика. Химия*. 2010. № 1. С. 34–41.
 20. Алиева Р. А., Назарова Г. Г., Алиева Ф. С., Марданова В. И., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования никеля (II) с 2,21,3,4-тетрагидрокси-31-сульфо-5-нитроазобензолом в присутствии катионных поверхностно-активных веществ // *Успехи синтеза и комплексообразования: III Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 55-летию РУДН (21–25 апреля 2014 г.): в 2 ч. М.: РУДН, 2014. Ч. 2. С. 126.*
 21. Ravichandran C., Benzil D., Ramachandraith C., Chandrasekhar K. B. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples // *International Journal of Bioassays*. 2015. Vol. 4, № 11. P. 4468–4472.
 22. Amin A. S., Al-Attas A. S. Study of the solid phase extraction and spectrophotometric determination of nickel using 5-(4-chlorophenylazo)-6-hydroxypyrimidine-2,4-dione in environmental samples // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2012. Vol. 16, № 4. P. 451–459.
 23. Ghaedi M. Selective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using α -benzyl dioxime in surfactant media // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007. Vol. 66, № 2. P. 295–301.
 24. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine // *Chemistry Journal*. 2014. Vol. 4, № 5. P. 20–25.
 25. Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М.: МХТИ, 1972. 145 с.
 26. Кулиев К. А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля(II) с 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами // “Kost-2015”: Book of abstracts. International Congress on Heterocyclic Chemistry. М.: МГУ, 2015. С. 457.
 27. Коростелев П. Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
 28. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
 29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
 30. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 592 с.
 31. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии*. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
 32. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР. М.: Наука, 1969. Т. 17. С. 22–29.*
 33. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталеинами // *Журн. неорг. химии*. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
 34. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высш. шк., 1991. 250 с.



35. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel // *Talanta*. 2005. Vol. 66, № 1. P. 40–44.
36. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone // *J. Environ. Manage.* 2008. Vol. 88, № 4. P. 729–36.
37. Jadhav V. A., Kulkarni M. U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II) // *J. Indian Chem. Soc.* 1992. Vol. 69. P. 287–295.
38. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolylhydrazine // *Analytical Sciences*. 1986. Vol. 2, № 6. P. 549–552.
39. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., Lingappa Y., Chiranjeevi P. Nickel(II) Determination by spectrophotometry coupled with preconcentration technique in water and alloy samples // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007. Vol. 28, № 3. P. 373–378.
1. Sadovnikova L. K., Orlov D. S., Lozanovskaya I. N. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy pri khimicheskoy zagryaznenii* [Ecology and environmental protection during chemical pollution]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2006. 334 p. (in Russian).
2. Avci H., Kaya G., Akdeniz I., Ince M., Yaman M. Flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and chromium in various plant leaves used as biomonitors in environmental pollution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 379–387.
3. Dobrowolski R., Otto M. Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2012, vol. 26, no. 1–2, pp. 58–65.
4. Sadeghi O., Tavassoli N., Amini M. M., Ebrahimzadeh H., Daei N. Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 2011, vol. 127, no. 1, pp. 364–368.
5. Zeng C., Jia Y., Lee Y. I., Hou X., Wu L. Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation. *Microchemical Journal*, 2012, vol. 104, pp. 33–37.
6. Beiraghi A., Babae S., Roshdi M. Simultaneous preconcentration of cadmium, cobalt and nickel in water samples by cationic micellar precipitation and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 2012, vol. 100, pp. 66–71.
7. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskoy analize* [Spectrophotometry methods in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 711 p. (in Russian).
8. Kornev V. I., Shadrina L. S. Complexation of transition metals with α -ketoglutaric acid in aqueous solution. *Bulletin of the Udmurt University. Series 4: Physics and Chemistry*, 2010, no. 2, pp. 43–47 (in Russian).
9. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino) methyl]phenol. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2008, vol. 22, no. 3, pp. 323–329.
10. Xu L., Meng S., Liu Y., Fan Y., Guo Y., Wang J. Spectrophotometric determination of nickel in biological samples using 1-azobenzene-3-(3-hydroxyl-2-pyridyl)-triazene. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 63, no. 12, pp. 1269–1274.
11. Aliyeva R. A., Mardanov V. I., Chyragov F. M. Complexation of nickel (II) with azo derivatives of chromotropic acid. *Baku University News*, 2009, no. 1, pp. 5–9 (in Russian).
12. Terra L. H. S. Á., Areias M. C. C., Gaubeura I., Suárezihaa M. E. V. Solvent Extraction-Spectrophotometric determination of nickel(II) in natural waters using di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazine. *Spectroscopy letters: An international journal for rapid communication*, 1999, vol. 32, no. 2, pp. 257–271.
13. Ivanov V. M., Samarina T. O., Figurovskaya V. N. Optical and colorimetric characteristics of the complex of nickel (II) with 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 285–290 (in Russian).
14. Domina G. A., Potapov A. S., Khlebnikov A. I., Tszide V. Synthesis of complexes of 1,3-bis (pyrazol-1-yl) propanes with transition metal ions. *Polzunovskiy vestnik*, 2008, no. 3, pp. 10–13 (in Russian).
15. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., Thriveni T., Reddy A. V. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel(II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2008, vol. 22, pp. 285–295.
16. Pyatnitskiy I. V., Trochinskaya G. N. Extraction of mixed phenanthroline-thiosalicylate complexes of iron (II), cobalt and nickel. *Journal of Analytical Chemistry*, 1973, vol. 28, no. 4, pp. 704–708 (in Russian).
17. Rustamov N. Kh., Mustafayev N. M. Raznoligandnyy kompleks nikelya s 2,2-dipiridilom i dinitrobenzolazosalitsilovoy kislotoy [Mixed-ligand complex of nickel with 2,2-dipyridyl and dinitrobenzene azosalicylic acid]. *Organicheskiye reagenty v analiticheskoy khimii: tezisy dokladov 7-y Vseros. konf.* [7th All-Russian Conference “Organic Reagents in Analytical Chemistry”]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1999, pp. 151 (in Russian).
18. Chyragov F. M., Nagiyev Kh. D., Gambarov D. G. Izucheniye kompleksobrazovaniye Ni(II) s novym reagentom na osnove pirokatekhina [Study of complexation of Ni (II) with a new reagent based on pyrocatechol]. *Organicheskiye reagenty v analiticheskoy khimii: tezisy*



- dokl. 7-y Vseros. konf. [7th All-Russian Conference "Organic Reagents in Analytical Chemistry"]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1999, pp. 140. (in Russian).
19. Kornev V. I., Semonova M. G. Interaction of cobalt (II) and nickel (II) with complexones of a number of carboxymethyleneamines and malonic acid in aqueous solution. *Bulletin of the Udmurt University. Series 4: Physics and Chemistry*, 2010, no. 1, pp. 34–41 (in Russian).
 20. Aliyeva R. A., Nazarova G. G., Aliyeva F. S., Mardanova V. I., Chyragov F. M. Spektrofotometricheskoye issledovaniye kompleksobrazovaniya nikelya(II) s 2,21,3,4-tetragidroksi-31-sul'fo-5-nitroazobenzolom v prisutstvii kationnykh poverkhnostno aktivnykh veshchestv [Spectrophotometric study of the complexation of nickel (II) with 2,21,3,4-tetrahydroxy-31-sulfo-5-nitroazobenzene in the presence of cationic surfactants]. *III Vseros. nauch. konf. (s mezhdunar. uchasti-yem): "Uspekhi sinteza i kompleksobrazovaniya" Konferentsiya posvyashchena 55-letiyu RUDN*. [Achievements in synthesis and complexation: III All-Russian scientific conference (with international participation, dedicated to the 55th anniversary of RUDN)]. Moscow, Russian University of Friendship of Peoples, 2014, pt. 2, pp. 126 (in Russian).
 21. Ravichandran C., Benzil D., Ramachandraiah C., Chandrasekhar K.B. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples. *International Journal of Bioassays*, 2015, vol. 4, no. 11, pp. 4468–4472.
 22. Amin A. S., Al-Attas A. S. Study of the solid phase extraction and spectrophotometric determination of nickel using 5-(4-chlorophenylazo)-6-hydroxypyrimidine-2,4-dione in environmental samples. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012, vol. 16, no. 4, pp. 451–459.
 23. Ghaedi M. Selective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using α -benzyl dioxime in surfactant media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, vol. 66, no. 2, pp. 295–301.
 24. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine. *Chemistry Journal*, 2014, vol. 4, no. 5, pp. 20–25.
 25. Kuznetsov V. V. *Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv* [Application of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. Moscow, MKHTI, 1972. 145 p. (in Russian).
 26. Kuliyev K. A. Spectrophotometric study of nickel (II) complexes with 2, b-dithiol-h-ethylphenol and heterocyclic diamines. "Kost-20015": *International Congress on Heterocyclic Chemistry: Book of abstracts*. Moscow, Moscow State University, 2015, pp. 457.
 27. Korostelev P. T. *Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical analytical work]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1964. 401 p. (in Russian).
 28. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 432 p. (in Russian).
 29. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow, Mir Publ., 1991. 536 c. (in Russian).
 30. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul* [The Infrared Spectra of Complex Molecules]. Moscow, 1963. 592 p. (in Russian).
 31. Nazarenko V. A., Biryuk Ye. A. Study of the chemistry of the reactions of ions of multivalent elements with organic reagents. *Journal of Analytical Chemistry*, 1967, vol. 22, no. 1, pp. 57–64 (in Russian).
 32. Nazarenko V. A. Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents. *Transactions of the Commission for Analytical Chemistry of the USSR Academy of Sciences*. Moscow, Nauka Publ., 1969, vol. 17, pp. 22–29 (in Russian).
 33. Akhmedli M. K., Klygin A. Ye., Ivanova L. I., Bashirov E. A. On the chemistry of the interaction of gallium ions with some sulfophthaleins. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1974, vol. 19, no. 8, pp. 2007–2012 (in Russian).
 34. Dorokhova Ye. N., Prokhorova G. V. *Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskiye metody analiza)* [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 250 p. (in Russian).
 35. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. *Talanta*, 2005, vol. 66, no. 1, pp. 40–44.
 36. Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *J. Environ. Manage*, 2008, vol. 88, no. 4, pp. 729–736.
 37. Jadhav V. A., Kulkarni M. U. 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II). *J. Indian. Chem. Soc.*, 1992, vol. 69, pp. 287–295.
 38. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel(II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinoly-3-hydrazone. *Analytical Sciences*, 1986, vol. 2, no. 6, pp. 549–552.
 39. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., Lingappa Y., Chiranjeevi P. Nickel(II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2007, vol. 28, no. 3, pp. 373–378.

Поступила в редакцию 29.10.2020, после рецензирования 19.11.2020, принята к публикации 23.11.2020
 Received 29.10.2020, revised 19.11.2020, accepted 23.11.2020



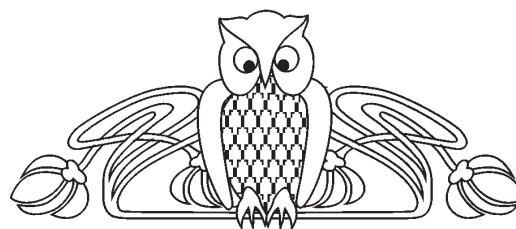
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 44–47
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 44–47

Научная статья

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

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

Фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода



Д. Г. Черкасов , В. Д. Парфенова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Парфенова Варвара Дмитриевна, студент Института химии, angel.varya@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2711-6604>

Аннотация. Визуально-политермическим методом и методом кривых время–температура изучена фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода в интервале температур -20 – 90°C . В системе при -18.3°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный β -аланин. Впервые определен состав жидкой фазы эвтектики.

Ключевые слова: фазовые равновесия, двойная система, фазовая диаграмма, эвтектика, растворимость β -аланина

Для цитирования: Черкасов Д. Г., Парфенова В. Д. Фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 44–47. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

Phase diagram of the β -alanine – water binary system

Dmitry G. Cherkasov , dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Varvara D. Parfenova, angel.varya@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2711-6604>

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Abstract. The phase diagram of the β -alanine–water binary system was studied using the visual polythermal method and the method of time–temperature curves in a temperature range of -20 – 90°C . There is a eutectic equilibrium at -18.3°C in the system; the solid phases of this equilibrium are ice and individual β -alanine. For the first time, the composition of the liquid phase of the eutectic state was determined.

Keywords: phase equilibria, binary system, phase diagram, eutectic, solubility of β -alanine

For citation: Cherkasov D. G., Parfenova V. D. Phase diagram of the β -alanine – water binary system. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 44–47.* <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

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

β -Аланин (3-аминопропионовая кислота) является важным биологически активным веществом и присутствует как структурный фрагмент в коферменте А, пантотеновой кислоте, ансерине и карнозине. Его используют для приготовления буферных растворов, синтеза пантотеновой кислоты и аналогов биологически активных пептидов [1].

Несмотря на свою биологическую значимость, β -аминокислотам уделялось меньше внимания, чем α -аминокислотам, но интерес к

β -аминокислотам в последнее время возрос. В работе [2] калориметрически при $T = 298,15\text{ K}$ определены энтальпии растворения β -аланина в смесях воды со спиртами (метанол, этанол, 1-пропанол и 2-пропанол), содержащих до 0.4 мольных долей спирта. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения и переноса β -аланина из воды в водные растворы спиртов. Авторы проводят сравнительный анализ термодинамических характеристик растворения β -аланина и d,l- α -аланина в указанных смесях.



В литературе найдено лишь три работы, посвященных изучению растворимости β -аланина в воде и водных растворах. Растворимость β -аланина в воде и водно-этанольных растворах (от 5 до 95 мас.% этанола) исследована в [3]. С увеличением содержания этанола в смеси растворимость этой аминокислоты значительно снижается. В работе не уточняется при какой температуре проводили исследование.

Растворимость β -аланина определена в воде и водных растворах, содержащих 0.5, 1.0 и 1.5 М сульфата натрия при 288.15, 298.15 и 308.15 К [4]. Установлено, что с повышением температуры его растворимость в воде возрастает, в то время как повышение концентрации соли приводит к ее снижению при одних и тех же температурах. Растворимость β -аланина и других аминокислот в воде от 293.15 до 323.15 К с интервалом 5.00 К определена гравиметрическим методом [5].

Поскольку приведенные в литературе результаты исследования растворимости в двойной системе β -аланин–вода существенно различаются, то цель нашей работы состояла в изучении растворимости, фазовых состояний и построении фазовой диаграммы этой системе в интервале -20 – 90°C .

Материалы и методы

Воду, используемую в работе, получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA» ($n_D^{20} = 1.3330$). Препарат β -аланина (Reanal, Budapest, м.в. 89.10) дополнительной очистке не подвергали, поскольку его температура плавления (200°C) совпала с литературными данными [1]. Отсутствие влаги в препарате контролировали термогравиметрическим анализом.

Смеси компонентов взвешивали на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ – 60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 10^{-4}$ г. Температуру измеряли с помощью электронного лабораторного термометра ЛТ-300-Н с точностью 0.05°C .

Исследование фазовых равновесий в двойной системе β -аланин – вода проводили визуально-политермическим методом и методом кривых время – температура [6]. При использовании первого метода смеси компонентов готовили в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл. Ампулы запаивали и поочередно помещали в термостатируемую ванну. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания (0.5 град/мин) при постоянном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчез-

новение последнего кристалла. Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Поскольку при использовании визуально-политермического метода нельзя было различить форму кристаллов образующихся твердых фаз и определить температуру существования неинвариантного равновесия, то для ряда смесей компонентов применяли метод кривых время – температура. В этом случае смеси готовили в термостойкой пробирке объемом 15 мл, которую вставляли в другую пробирку большего диаметра для более равномерного охлаждения образца [7]. Во внутреннюю пробирку помещали термометр и мешалку. Для обеспечения хорошей сходимости результатов готовили смеси примерно равных объемов, а их охлаждение проводили с одинаковой скоростью (0.5 град/мин) и при непрерывном перемешивании. Охлаждение ванны, в которую погружали пробирку с образцом, вели равномерно, причем ее температура отличалась от температуры исследуемого образца не более чем на 8 – 10 градусов. Полученные результаты оформляли в виде кривых в координатах время (τ , мин) – температура (t , $^\circ\text{C}$).

Необходимую температуру поддерживали при помощи низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» (теплоноситель – этиловый спирт) и термостата «Lauda A-100» (теплоноситель – дистиллированная вода) с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенных смесях была воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов.

Для анализа состава равновесной твердой фазы ее отделяли от жидкой фазы насыщенного раствора при помощи термостатируемого сосуда с фильтром Шотта № 4 при умеренном вакуумировании [7]. Состав твердой фазы определяли по сухому остатку после высушивания образца при 70°C до постоянной массы. Кроме того, твердую фазу идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik- Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3) анализов.

Результаты и их обсуждение

Всего было приготовлено 28 смесей β -аланина и воды различного состава, из которых 25 смесей изучали визуально-политермическим методом, а 3 смеси – методом кривых время – температура. Результаты, полученные обоими методами, находились в хорошем со-



гласии. Анализ состава твердой фазы показал, что она представляет собой или кристаллы льда, или кристаллы индивидуального β -аланина, или смесь кристаллов льда и β -аланина. Образование кристаллогидрата β -аланина нами не обнаружено.

Все кривые охлаждения смесей аналогичны. На этих кривых имеются три излома. Первый из них соответствует началу моновариантного превращения – кристаллизации льда или β -аланина. Второй излом при -18.3°C отвечает нонвариантному превращению – совместной кристаллизации льда и β -аланина (эвтектическая кристаллизация); при этом наблюдается температурная остановка в течение некоторого времени и на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Третий излом связан с окончанием кристаллизации жидкой фазы эвтектики и переходом в моновариантное двухфазное состояние лед+кристаллы β -аланина.

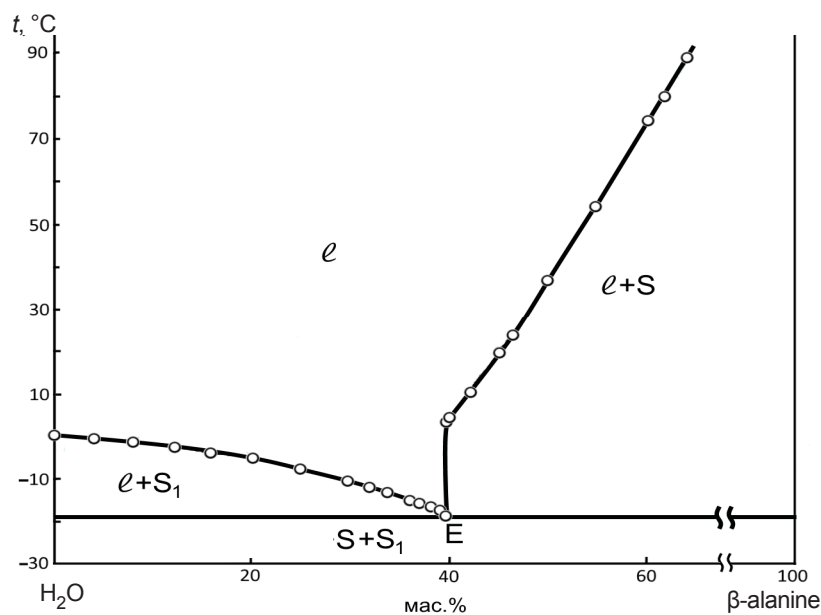
Результаты определения растворимости компонентов двойной системы β -аланин – вода с указанием состава равновесной твердой фазы приведены в таблице, а фазовая диаграмма системы представлена на рисунке.

Согласно полученным данным в системе при -18.3°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед S_1 и кристаллы β -аланина S (см. рисунок). Состав жидкой фазы эвтектики определяли путем графической экстраполяции линий растворимости льда и β -аланина до их взаимного пересечения на эвтектической горизонтали. Эвтектика содержала 39.7 ± 0.1 мас.% β -аланина. Интересно отметить, что на линии растворимости β -аланина при 3.9°C существует излом. На кривых охлаждения ему не отвечает излом или температурная остановка, поэтому он, по-видимому, не связан с изменением состава твердой фазы или полиморфным превращением. Ниже 3.9°C температурный коэффициент растворимости β -аланина практически равен нулю.

Была приготовлена смесь β -аланина с водой, содержащая 39.71 мас.% соли, и для нее снята кривая охлаждения. Эта смесь характеризовалась самой большой по времени эвтектической остановкой среди изученных смесей. Таким образом, нами впервые определен состав жидкой фазы эвтектики и построена фазовая диаграмма для двойной системы вода – β -аланин.

Растворимость компонентов двойной системы β -аланин – вода
Solubility of the components of β -alanine – water binary system

β -аланин, мас.% / β -alanine, wt.%	$t, ^\circ\text{C}$	Состав равновесной твердой фазы / Equilibrium solid phase composition
0.00	0.0	Лед / Ice
4.02	-0.5	- // -
8.01	-1.5	- // -
12.21	-2.4	- // -
15.87	-3.9	- // -
20.21	-5.1	- // -
24.93	-7.7	- // -
29.80	-10.3	- // -
32.04	-12.0	- // -
33.68	-13.1	- // -
36.04	-14.9	- // -
37.00	-15.6	- // -
38.08	-16.5	- // -
38.99	-17.4	- // -
39.17	-17.7	- // -
39.71	-18.3	Лед + β -аланин / Ice + β -alanine
39.90	3.9	β -аланин / β -alanine
40.07	4.4	- // -
42.09	10.5	- // -
45.06	20.6	- // -
46.62	23.4	- // -
49.90	37.1	- // -
54.91	54.0	- // -
60.11	74.3	- // -
61.79	77.8	- // -
64.03	88.8	- // -



Фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода; l – жидкая фаза, S – твердая фаза, отвечающая по составу β -аланину, S_1 – твердая фаза, отвечающая по составу льду, E – точка, отвечающая составу жидкой фазы эвтектики

The phase diagram of the β -alanine – water binary system; l – liquid phase, S – solid phase corresponding in composition to β -alanine, S_1 – solid phase corresponding to ice, E – point corresponding to the composition of the liquid phase of the eutectic

Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц, М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
2. Smirnov V. I., Badelin V. G. Thermochemistry of the solution of β -alanine in (H_2O + alcohol) mixtures at 298.15 K // *Thermochimica Acta*. 2013. Vol. 565. P. 202–204. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.012>
3. McMeekin T. L., Cohn E. J., Weare J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. VII. A comparison of the solubility of amino acids, peptides and their derivatives // *J. Amer. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58, № 11. P. 2173–2181. <https://doi.org/10.1021/ja01302a026>
4. Ramasami P. Solubilities of amino acids in water and aqueous sodium sulfate and related apparent transfer properties // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. Vol. 47, № 5. P. 1164–1166. <https://doi.org/10.1021/je025503u>
5. Romero C. M., Oviedo C. D. Effect of temperature on the solubility of α -amino acids and α, ω -amino acids in water // *J. Solut. Chem.* 2013. Vol. 42, № 6. P. 1355–1362. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0031-9>
6. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
7. Ильин К. К., Синегубова С. И., Демахин А. Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1990. 63 с.

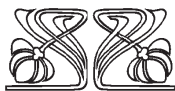
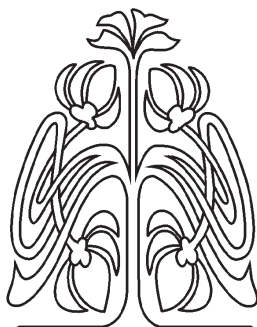
References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t., red. I. L. Knunyants* [I. L. Knunyants, ed. Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1988–1998, vols. 1–5 (in Russian).
2. Smirnov V. I., Badelin V. G. Thermochemistry of the solution of β -alanine in (H_2O +alcohol) mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 2013, vol. 565, pp. 202–204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.012>
3. McMeekin T. L., Cohn E. J., Weare J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. VII. A comparison of the solubility of amino acids, peptides and their derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, vol. 58, no. 11, pp. 2173–2181. <https://doi.org/10.1021/ja01302a026>
4. Ramasami P. Solubilities of amino acids in water and aqueous sodium sulfate and related apparent transfer properties. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, no. 5, pp. 1164–1166. <https://doi.org/10.1021/je025503u>
5. Romero C. M., Oviedo C. D. Effect of temperature on the solubility of α -amino acids and α, ω -amino acids in water. *J. Solut. Chem.*, 2013, vol. 42, no. 6, pp. 1355–1362. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0031-9>
6. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. *Osnovy fiziko-himicheskogo analiza* [Fundamentals of physico-chemical analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 504 p. (in Russian).
7. Il'in K. K., Sinegubova S. I., Demahin A. G. *Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po fiziko-himicheskomu analizu dvuhkomponentnyh sistem* [A guide to practical exercises in physico-chemical analysis of two-component systems]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1990. 63 p. (in Russian).

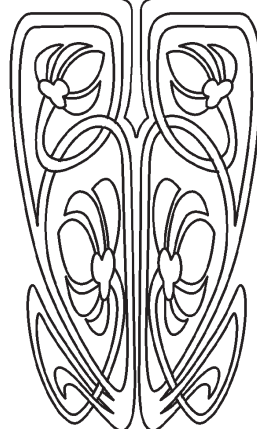
Поступила в редакцию 12.11.2020, после рецензирования 26.11.2020, принята к публикации 30.11.2020
Received 12.11.2020, revised 26.11.2020, accepted 30.11.2020



БИОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 48–55
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 48–55

Научная статья
УДК 582.475.2:581.49:581.522.4
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-48-55>

Развитие женского гаметофита и эмбриогенез интродуцированных видов *Picea* A. Dietr. в таежной зоне (Карелия)

И. Т. Кищенко, **В. В. Тренин**

Петрозаводский государственный университет, Россия, 185910, г. Петрозаводск, просп. Ленина, д. 33

Кищенко Иван Тарасович, доктор биологических наук, профессор кафедры ботаники и физиологии растений, академик Российской академии естествознания, ivanki@karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1039-1020>

Тренин Виталий Васильевич, доктор биологических наук, профессор кафедры ботаники и физиологии растений

Аннотация. Цель исследований – установить особенности в макроспорогенезе, макрогаметогенезе и эмбриогенезе у видов *Picea* (аборигенного – *P. abies* и интродуцированных видов – *P. canadensis* и *P. pungens*) в Ботаническом саду Петрозаводского государственного университета (подзона средней тайги). Для изучения развития генеративной сферы с 10 деревьев срезами побегов с генеративными почками и стробилами с юго-западной стороны кроны и фиксировали в смеси спирта и глицерина. Развитие женского гаметофита и зародыша изучали на постоянных препаратах. Препараты для анатомического исследования почек были приготовлены по стандартной методике. При этом применяли двойную фиксацию в глутаральдегиде и осмии, проводку через спирт и ацетон, заключение в эпоксидную смолу. Срезы толщиной около 1 мкм готовили на ультрамикротоме и окрашивали в 1% водном растворе метиленового синего. Исследованиями установлено, что в середине мая женский гаметофит находится еще на свободной стадии, а к началу июня он уже имеет клеточное строение. Эмбриогенез начинается в конце июля и заканчивается во второй декаде августа. У интродуцированных видов в развитии женской генеративной сферы и в ходе эмбриогенеза наблюдаются различные отклонения. Главными из них являются дегенерация женского гаметофита на свободноядерной стадии и деструкция архегониев на стадии проэмбриогенеза. По этой причине от 37 до 51% семян интродуцентов лишены зародыша. Наибольший процент пустых семян и наиболее поздние сроки прохождения основных этапов морфогенеза отмечается у *P. pungens*. Это свидетельствует о наименьшей степени адаптированности генеративной сферы данного вида интродуцента к новым условиям.

Ключевые слова: интродукция, макроспорогенез, макрогаметогенез, эмбриогенез, женский гаметофит, хвойные, *Picea*

Для цитирования: Кищенко И. Т., Тренин В. В. Развитие женского гаметофита и эмбриогенез интродуцированных видов *Picea* A. Dietr. в таежной зоне (Карелия) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 48–55. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-48-55>

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



Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-48-55>

Development of female gametophyte and embryogenesis of introduced species *Picea* A. Dietr. in the Taiga Zone (Karelia)

Ivan T. Kishchenko, <https://orcid.org/0000-0002-1039-1020>, ivanki@karelia.ru

Vitaliy V. Trenin

Petrozavodsk State University, 33 Lenin Ave., Petrozavodsk 185910, Russia

Abstract. The aim of the research was to establish features in macrosporogenesis, macrogametogenesis, and embryogenesis in *Picea* species (native species *P. abies* and introduced species *P. canadensis* and *P. pungens*) in the Botanical Garden of Petrozavodsk State University (middle taiga subzone). To study the development of the generative sphere, shoots with generative buds and strobiles from the southwestern side of the crown were cut from 10 trees and fixed in a mixture of alcohol and glycerin. The development of the female gametophyte and the embryo was studied with constant preparations. Preparations for anatomical examination of the kidneys were prepared according to standard methods. In this case, double fixation in glutaraldehyde and osmium was used, wiring through alcohol and acetone, and encapsulation in epoxy resin. Sections with a thickness of about 1 µm were prepared on an ultramicrotome and stained in a 1% aqueous solution of methylene blue. Studies have established that in mid-May, the female gametophyte is still at a free stage, and by the beginning of June it already has a cellular structure. Embryogenesis begins in late July and ends in the second decade of August. In introduced species, various deviations are observed in the development of the female generative sphere and during embryogenesis. The main ones are the degeneration of the female gametophyte at the free-nuclear stage and the destruction of archegonia at the stage of proembryogenesis. For this reason, from 37 to 51% of the seeds of introducers are devoid of the embryo. The largest percentage of empty seeds and the most recent stages of the passage of the main stages of morphogenesis are observed in *P. pungens*. This indicates the least degree of adaptability of the generative sphere of this species of introducer to new conditions.

Keywords: introduction, macrosporogenesis, macrogametogenesis, embryogenesis, female gametophyte, coniferous, *Picea*

For citation: Kishchenko I. T., Trenin V. V. Development of female gametophyte and embryogenesis of introduced species *Picea* A. Dietr. in the Taiga Zone (Karelia). *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 48–55. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-48-55>

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

Дендрофлора северо-запада России нуждается в обогащении новыми видами древесных растений, устойчивых к загрязнению среды. В связи с этим становится все более актуальным проведение интродукции. При этом особого внимания заслуживают представители рода *Picea*. Многие виды этого рода, отличаясь высокой газоустойчивостью и декоративностью, могут быть использованы для озеленения населенных пунктов, в пейзажных посадках при организации лесопарков и реконструкции лесов зеленых зон, а также введены в культуру.

Перспективность интродуцентов оценивается по ряду признаков. Важнейшим из них является степень соответствия ритмики роста и развития растений динамике экологических факторов места интродукции. Необходимо выяснение особенностей и изменений, происходящих внутри вегетативных и генеративных почек, а также в стробилах [1–5]. Именно от особенностей прохождения всех этапов развития генеративных органов и степени сформированности мужского и женского гаметофитов зависят количество и качество семеношения [6–9]. Только отбором наиболее адаптированных к новым условиям особей, выращенных из семян местной интродукции, новый вид можно ввести в культуру [4, 10, 11].

Цель настоящих исследований – установить календарные сроки прохождения отдельных стадий макроспорогенеза, макрогаметогенеза и эмбриогенеза у интродуцированных в Карелии видов *Picea* A. Dietr. Подобные исследования на северо-западе России ранее не проводились.

Материалы и методы

Исследования проводили в Ботаническом саду Петрозаводского государственного университета, расположенном в средней подзоне тайги (61° 47' с.ш., 34° 20' в.д.) в течение двух вегетационных периодов. Объектами исследования служили аборигенный вид – ель европейская *Picea abies* (L.) Karst. и два интродуцента – ель колючая форма голубая *Picea pungens* Engelm. f. *glauca* Regel. и ель канадская *Picea canadensis* (Mill.) Britt. (табл. 1).

Для изучения развития генеративной сферы с 10 деревьев каждого вида срезали по 1 побегу с генеративными почками, а затем стробилами с юго-западной стороны кроны через каждые 3 суток. Далее их фиксировали в смеси спирта и глицерина (соотношение 3 : 1). За дату начала того или иного этапа морфогенеза принимали то время, когда он отмечался не менее, чем у 30% почек того или иного вида. Объем выборки по каждому этапу морфогенеза составлял 10 почек, а затем стробилов для каждого вида. Развитие женского



Таблица 1 / Table 1

Возраст и высота деревьев изученных видов рода *Picea*, интродуцированных в Карелию
The age and height of the trees of the studied species of the genus *Picea*, introduced to Karelia

Вид / Species	Происхождение посадочного материала / Origin of planting material	Средний возраст, лет / Average age, years	Средняя высота, м / Average height, m	Наличие семеношения / Availability seed
<i>Picea pungens</i> f. <i>glauca</i>	С.-Петербург	45±3	16,2±0,7	есть
<i>P. canadensis</i>	С.-Петербург	42±4	16,7±0,9	->-
<i>P. abies</i>	Петрозаводск	56±5	19,1±1,1	->-

гаметофита и зародыша изучали на постоянных препаратах. Препараты для анатомического исследования почек готовили по стандартной методике [12, 13]. При этом применяли двойную фиксацию в глутаральдегиде и осмии, проводку через спирт и ацетон, заключение в эпоксидную смолу. Срезы толщиной около 1 мкм готовили на ультрамикротоме и окрашивали в 1% водном растворе метиленового синего.

Результаты и их обсуждение

В развитии женского гаметофита хвойных хорошо различаются две стадии: свободная и клеточная. Первые фиксации в 2012 и 2013 гг., проведенные соответственно 16–17. V, показали, что женский гаметофит у всех трех изучаемых видов рода *Picea* находится на свободной стадии (табл. 2). В середине нуцеллуса семязачатка находится полость, выстилаемая слоем клеток секреторной ткани, так называемого нуцеллярного тапетума. Свободные ядра макроспорогаметофита окружены мембраной, образующей на срезах круговую линию извилистой формы.

На препаратах, зафиксированных 1. VI (2012 г.) и 5. VI (2013 г.), видно, что инициация архегониев уже произошла, и гаметофит имеет клеточное строение (см. табл. 2). В это время центральная клетка архегония окружена однорядным слоем клеток обкладки. Созревание архегония изучаемых видов в 2013 г. продолжалось до начала июля, тогда как в 2012 г. этот процесс закончился уже в июне. В одном женском гаметофите обычно образуется несколько архегониев. У интродуцированных видов нередко наблюдаются признаки дегенерации архегониев [14]. Судя по литературным данным, причиной дегенерации архегониев в семязачатках хвойных растений чаще всего является недоопыление или опыление стерильной пылью [15–17]. Другая форма дегенерации женского гаметофита у интродуцированных видов наблюдается на более поздней стадии, а именно – на стадии раннего эмбриогенеза. При этой форме дегенерации архегонии разрушаются. Яйцеклетка и клетки обкладки при этом уже не различимы, частично сохраняются лишь оболочки клеток. Никаких следов проэмбрио или зародыша не обнаружено. Зародышевая полость

Таблица 2 / Table 2

Этапы развития женского гаметофита и эмбриогенеза изученных видов рода *Picea*, интродуцированных в Карелию
Stages of development of female gametophyte and embryogenesis of studied species of the genus *Picea* introduced into Karelia

Вид / Species	Год наблюдения / Year of observation	Этап					
		Свободно-ядерное строение / Free nuclear structure	Клеточное строение / Cell structure	Архегонии созрели / Archegonies are ripe	Ранний эмбриогенез / Late embryogenesis	Поздний эмбриогенез / Early embryogenesis	Семена с дегенерировавшими архегониями, % / Seeds with degenerated archegonia, %
<i>Picea pungens</i> f. <i>glauca</i>	2012	16. V	1. VI	26. VI	28. VII	11. VIII	34
	2013	17. V	5. VI	7. VII	9. VIII	20. VIII	51
<i>P. canadensis</i>	2012	16. V	1. VI	21. VI	22. VII	7. VIII	27
	2013	17. V	5. VI	5. VII	30. VII	15. VIII	35
<i>P. abies</i>	2012	16. V	1. VI	15. VI	15. VII	1. VIII	3
	2013	17. V	5. VI	2. VII	28. VII	9. VIII	6



в формирующемся семени пустая. Эндосперм имеется, но клетки его более светлые, чем у нормальных семян. Подобная картина наблюдалась

у *Larix sibirica* [18] и *P. sibirica* [19]. Строение женского гаметофита *P. canadensis* на разных стадиях развития представлено на рис. 1.

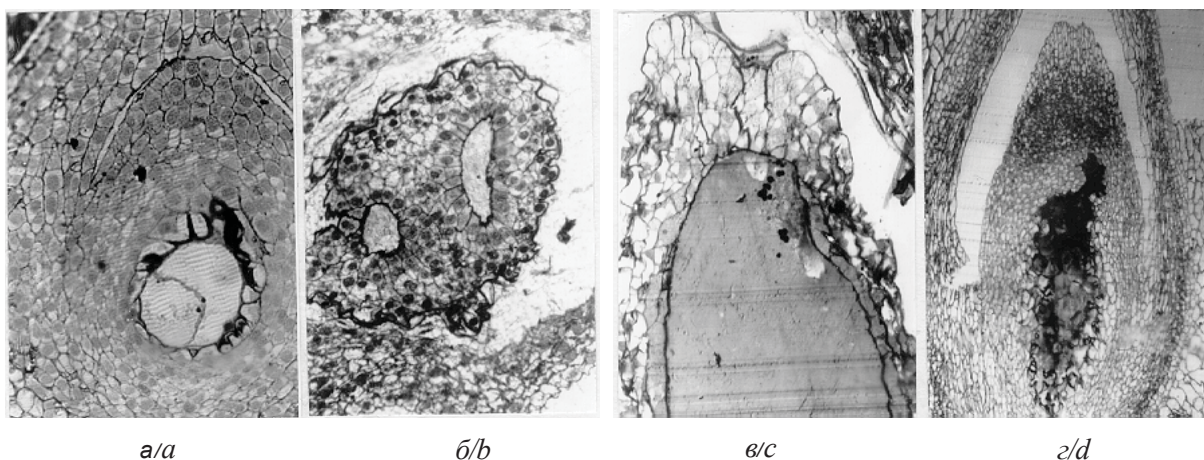


Рис. 1. Развитие женского гаметофита *P. canadensis* (2012 г.): а – ранняя стадия свободной ядерного гаметофита (17.V), б – клеточный гаметофит, молодые архегонии (5.VII), в – архегоний в момент оплодотворения (12.VII), г – дегенерирующий гаметофит. а, б, в – $\times 290$, г – $\times 95$ (фото В. В. Тренина)

Fig. 1. The development of female gametophyte *P. canadensis* (2012): а – early stage of a free nuclear gametophyte (17.V), б – cellular gametophyte, young archegonies (5.VII), в – archegonies at the time of fertilization (12.VII), г – degenerating gametophyte. а, б, в – $\times 290$, г – $\times 95$ (photo by V. V. Trenin)

Начальные стадии развития зародыша хвойных растений протекают в архегонии. После выхода зародыша из архегония выделяют две фазы – раннего и позднего эмбриогенеза. На препаратах семян *P. abies* и *P. canadensis*, зафиксированных в конце июля 2013 г., зародыш находился на завершающей стадии раннего эмбриогенеза. У *P. pungens* подобная стадия наступила лишь 9. VIII (см. табл. 2). Аналогичная зависимость отмечалась и в 2012 г. только на 1–2 недели раньше. Эмбрион на данной стадии уже имеет характерную для хвойных растений удлиненно-цилиндрическую форму. На дистальном конце зародыша можно различить примордии семядолей и плюмулу, или зачаточный апекс побега. Между дистальным и проксимальным полюсами зародыша нет резкой границы. Его клетки слабо дифференцированы и характеризуются меристематической организацией. Рост зародыша заканчивается быстро и уже во второй декаде августа в семенах изучаемых видов рода *Picea* он достигает нормальной величины и состоит из листоподобных образований, или семядолей, и расположенной ниже семядолей стеблевой части, или гипокотыля. Помимо зачаточного апекса побега у зародыша можно обнаружить зачаток корня, состоящего из меристемы и массивного корневого чехлика. После этой стадии видимых структурных изменений в зародыше уже не происходит [14]. Стадия позднего эмбриогенеза

ранее всего отмечалась у *P. abies* 1–9. VIII, а позднее всего – у *Picea pungens f. glauca* (11–20. VIII).

Зародыш в семенах рода *Picea*, как и других хвойных, окружен эндоспермом и защищен семенной кожурой. Эндосперм в семенах хвойных трансформируется из клеток женского гаметофита. Превращение клеток женского гаметофита в клетки запасующей ткани происходит в период оплодотворения и в фазе проэмбриогенеза. Резервные вещества эндосперма, по литературным данным, представлены запасными белками, жиром и крахмалом [20]. По типу запасных веществ в эндосперме выделяются две зоны. Клетки внутренней зоны, непосредственно окружающей формирующийся зародыш, содержат в основном крахмал. Внутренняя зона эндосперма в процессе эмбриогенеза полностью резорбируется. В зрелом семени зародыш окружен эндоспермом, содержащим липиды и белки. Эти запасные вещества утилизируются в ходе прорастания семени. Строение семени *Picea canadensis* на разных стадиях развития представлено на рис. 2.

Следует отметить, что от 37 до 51% семян интродуцентов лишены зародыша, но эндосперм они иногда содержат (см. табл. 2). Такое же явление в отношении *Pinus sibirica* в условиях интродукции наблюдали И. Н. Третьякова и др. [21] и В. С. Свинцова и И. Н. Третьякова [22].

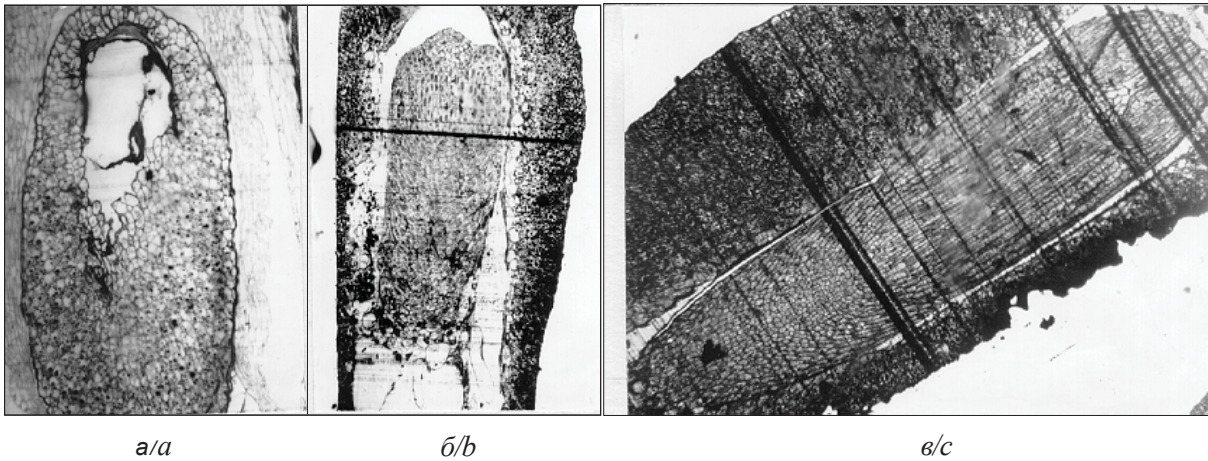


Рис. 2. Строение семени *P. canadensis* на разных стадия развития (2013 г.): а – дегенерация зародыша на ранней стадии эмбриогенеза (26.VII), б – зародыш на начальной стадии позднего эмбриогенеза (9.VIII), в – зрелый зародыш (16.VIII), $\times 95$ (фото В. В. Тренина)

Fig. 2. The structure of *P. canadensis* seed at different stages of development (2013): а – embryo degeneration at an early stage of embryogenesis (26.VII), б – the embryo at the initial stage of late embryogenesis (9.VIII), в – mature embryo (16.VIII), $\times 95$ (photo by V. V. Trenin)

Подобные отклонения у аборигенных видов встречаются гораздо реже [23]. Истинная природа отмеченной аномалии остается до конца не выясненной. Существует гипотеза о существовании так называемого скрытого генетического груза [24]. По мнению автора, при перекрестном опылении основная часть этого груза остается невыраженной. Однако даже при незначительном самоопылении действие рецессивных генов быстро обнаруживается. Большая часть видов хвойных растений, как известно, лишена механизмов, препятствующих самооплодотворению после самоопыления. Сравнительно небольшое число особей изучаемых видов и их удаленность друг от друга препятствует перекрестному опылению. Поэтому гипотеза о генетическом грузе, приводящем к образованию пустых семян, представляется весьма вероятной. По мнению И. И. Харовой [25] и М. Ф. Сурсо [17], дегенерационные процессы в неопыленных семязачатках и блокирование развития женского гаметофита у *P. sylvestris* также происходят в условиях свободного самоопыления. По мнению М. Ф. Сурсо [17], опыление, отсутствие опыления и опыление нежизнеспособной пылью приводит к деструктивному типу развития семязачатков на ранних стадиях у большинства видов хвойных, что является одной из причин формирования недоразвитых семян. Автор показал, что низкая энергия роста пыльцевых трубок, стерильность мужского гаметофита, а также гибель эмбрионов в раннем эмбриогенезе приводят к некрозу семязачатков на более поздних стадиях их развития,

следствием чего является образование «пустых» семян. Последствия самоопыления и самооплодотворения у Pinaceae начинают проявляться в проэмбриогенезе и раннем эмбриогенезе из-за физиологической несовместимости тканей зародыша и женского гаметофита [9, 26–29]. Эти нарушения приводят к увеличению выхода «пустых» семян [30–34]. Все это приводит к резкому снижению всхожести семян интродуцированных видов хвойных растений [35, 36]. Подобные отклонения у аборигенных видов встречаются гораздо реже [23, 37].

Таким образом, из всех изучаемых видов рода *Picea* максимальное запаздывание в прохождении всех основных этапов морфогенеза, а также наибольший процент пустых семян отмечается у *P. pungens*, что свидетельствует о наименьшей степени адаптированности генеративной сферы данного вида интродуцента к новым условиям.

Выводы

1. Процессы макрогаметогенеза и эмбриогенеза у аборигенного и интродуцированных видов характеризуются сходными этапами. В середине мая женский гаметофит находится еще на свободной стадии, а к началу июня он уже имеет клеточное строение. Эмбриогенез начинается в конце июля и заканчивается во второй декаде августа.

2. В развитии женской генеративной сферы и в ходе эмбриогенеза у интродуцированных видов встречаются различного рода отклонения. Главными из них являются дегенерация жен-



ского гаметофита на свободнойядерной стадии и деструкция архегониев на стадии проэмбриогенеза. В результате от 37 до 51% семян лишены зародыша, хотя часто и имеют эндосперм.

3. Наиболее поздние сроки прохождения основных этапов морфогенеза, а также наибольший процент пустых семян отмечается у *P. pungens*, что свидетельствует о наименьшей степени адаптированности генеративной сферы данного вида интродуцента к новым условиям.

Список литературы

1. Singh H. Embryology of Gymnosperms // Encyclopedia of Plant Anatomy. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1978. Vol. X. 302 p.
2. Седаева М. И., Квитко О. В., Мельникова А. В. Характеристика пыльцы интродуцированных видов рода *Picea* A. Dietr. // Плодоводство, семеноводство, интродукция древесных растений. 2008. Т. XI. С. 90–93.
3. Воробьев Р. А., Тебенькова Д. Н. Развитие вегетативных и генеративных органов представителей рода ель (*Picea* A. Dietr.), интродуцированных в Нижегородской области // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2013. № 7. С. 97–104.
4. Залывская О. С. Комплексная оценка адаптивной способности интродуцентовой // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2014. № 6 (342). С. 161–166.
5. Попова В. Т., Дорофеева В. Д., Попова А. А. Оценка перспективности некоторых видов хвойных растений для интродукции в условиях Центрального Черноземья // Тр. С.-Петерб. науч.-исслед. ин-та лес. хоз. 2016. № 4. С. 89–97.
6. Antosiewicz Z. Kilka spoztezen na tumal nasion brzozy i olsey // Las polski. 1961. Vol. 35, № 19 (462). P. 3–5.
7. Wilson L. R. A Study in variation of *Picea glauca* (Moench.) Voss. Pollen // Grana polynol. 1963. № 4, iss. 3. P. 33–49.
8. Elliott D. L. The Occurrence of Bisexual Strobiles on Black Spruce (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) in the Forest-Tundra Ecotone: Keewatin, Northwest Territories // Canadian Journal of Forest Research. 1979. № 9, iss. 2. P. 284–286.
9. Williams C. G. Conifer Reproductive Biology. Berlin : Springer, 2009. 172 p.
10. Fowler D. P., Park Y. S. Population Studies of White Spruce. I. Effects of Self-Pollination // Canadian Journal of Forest Research. 1983. Vol. 13, № 6. P. 1133–1138.
11. Попов П. П., Арефьев С. П., Гашева Н. А., Казанцева М. Н. Морфометрические показатели генеративных органов *Picea obovata* (Pinaceae) на севере Западной Сибири // Растительные ресурсы. 2015. Т. 51, № 1. С. 3–12.
12. Уикли Б. Электронная микроскопия для начинающих. М. : Наука, 1982. 101 с.
13. Паушева З. П. Практикум по цитологии растений. М. : Наука, 1988. 271 с.
14. Кищенко И. Т., Тренин В. В., Штанько А. В. Развитие женского гаметофита и эмбриогенез у ели канадской и колючей в условиях Карелии // Экологические проблемы интродукции растений на современном этапе: вопросы теории и практики : докл. на пленарном заседании междунар. науч. конф. Краснодар : Изд-во КГУ, 1994. С. 43–47.
15. Хромова Л. В. Эмбриологические процессы в неоплодотворенных семяпочках сосны обыкновенной при ксеногамии // Лесоведение. 1985. № 2. С. 47–52.
16. Mergen F., Jeffery B., Furnival J. M. Embryo and Seedling Development in *Picea glauca* (Moench.) Voss. after Self-, Cross-, and Wind-Pollination // Silvae Genetica. 1965. Vol. 14, iss. 6. P. 188–194.
17. Сурсо М. В. Фенология репродуктивных циклов и качество семян хвойных (Pinaceae, Cupressaceae) в северной тайге // Arctic Environmental Research. 2017. Vol. 17, № 4. P. 355–367.
18. Тренин В. В. Цитоэмбриология лиственницы. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1986. 88 с.
19. Третьякова И. Н. Эмбриология хвойных: физиологические аспекты. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 157 с.
20. Häkansson A. Seed development of *Picea abies* and *Pinus sylvestris* // Medd. Stat. Skogsforskninst. 1956. No. 46. P. 1–23.
21. Третьякова И. Н., Новоселова Н. В., Череповский Ю. А. Особенности эмбрионального развития у сосны сибирской (*Pinus sibirica* Du Tour) с однолетним циклом развития женской шишки в горах Западного Саяна // Физиология растений. 2004. Т. 51, № 1. С. 134–141.
22. Свицкова В. С., Третьякова И. Н. Цитоэмбриологические особенности ускоренного репродуктивного цикла *Pinus sibirica* (Pinaceae) в условиях интродукции в зоне хвойно-широколиственных лесов // Бот. журн. 2014. Т. 99, № 12. С. 1353–1363.
23. Бажина Е. В., Седаева М. И., Муратова Е. Н., Горячкина О. В. Особенности мейоза у ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.) в Средней Сибири // Плодоводство, семеноводство, интродукция древесных растений. 2018. Т. 1. С. 31–3423.
24. Коски В. Пустые семена – часть выраженного генетического груза // Половая репродукция хвойных. Ч. 2. Новосибирск : Наука. Сибир. отд-ние, 1973. С. 23–30.
25. Харова И. И. Цитоэмбриологические исследования семеношения сосны на лесосеменных плантациях // Лесная генетика, селекция и физиология древесных растений : материалы науч. конф. Воронеж, 25–30 сентября, 1989. М. : Наука, 1989. С. 143–145.



26. Bingham R. T., Squillace A. E. Self-Compatibility and Effects of Self-Sterility in Western White Pine // *Forest Science*. 1955. Vol. 1, № 2. P. 121–129.
27. Orr-Ewig A. L. A Cytological Study of the Effects of Self-Pollination on *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco // *Silvae Genetica*. 1957. Vol. 6, iss. 6. P. 179–185.
28. Sarvas R. Investigations on the Flowering and Seed Crop of *Pinus sylvestris* // *Commun. Inst. Forest. Fenn.* 1962. Vol. 53, № 4. P. 1–198.
29. Forshell P. C. Seed Development after Self-Pollination and Cross-Pollination of Scots Pine, *Pinus sylvestris* L. // *Studia Forestalia Suecica*. 1974. Vol. 118. P. 1–37.
30. Cram W. H. Some Effects of Self-, Cross-, and Open-Pollinations in *Picea pungens* // *Canadian Journal of Botany*. 1984. Vol. 62, № 2. P. 392–395.
31. Moulalis D. Self-Incompatibility and Inbreeding of European Fir (*Abies alba* Mill.) // *Forstwissenschaftliches Centralblatt*. 1986. Vol. 105. P. 487–494.
32. Zavada M. S., Taylor T. N. The Role of Self-Incompatibility and Sexual Selection in the Gymnosperm – Angiosperm Transition: a Hypothesis // *American Naturalist*. 1986. Vol. 128, № 4. P. 538–550.
33. Kormuták A., Lindgren D. Mating System and Empty Seeds in Silver Fir (*Abies alba* Mill.) // *Forest Genetics*. 1996. Vol. 3, № 4. P. 231–235.
34. Slobodnik B. Pollination Success and Full Seed Percentage in European Larch (*Larix decidua* Mill.) // *Journal of Forest Science*. 2002. Vol. 48, № 6. P. 271–280.
35. Седяева М. И., Вяткина Е. И., Лобанов А. И., Вараксин Г. С. Качество семян древесных растений-интродуцентов, произрастающих на юге Средней Сибири // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. 2008. № 4. С. 141–144.
36. Третьякова И. Н., Ворошилова Е. В. Особенности инициации эмбрионов из мегагаметофитов *Pinus sibirica* в культуре *in vitro* // *Онтогенез*. 2014. Т. 45, № 2. С. 112.
37. Сурсо М. В. Микрофенология женского репродуктивного цикла и структура урожая семян сосны обыкновенной в Северной тайге // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2015. № 2 (344). С. 50–62.
4. Zalyvskaia O. S. Comprehensive assessment of adaptive ability to introduce. *News of Higher Education Institutions. Forest Journal*, 2014, no. 6 (342), pp. 161–166 (in Russian).
5. Popova V. T., Dorofeeva V. D., Popova A. A. Evaluation of the prospects of some species of conifers for introduction in the conditions of the Central Black Earth Region. *Transactions of St. Petersburg Forestry Research Institute*, 2016, no 4, pp. 89–97 (in Russian).
6. Antosiewicz Z. Kilka spoztezen na tumal nasion brzozy i olsey. *Las polski*, 1961, vol. 35, no. 19 (462), pp. 3–5.
7. Wilson L. R. A Study in variation of *Picea glauca* (Moench.) Voss. Pollen. *Grana Polynol*, 1963, no. 4, iss. 3, pp. 33–49.
8. Elliott D. L. The Occurrence of Bisexual Strobiles on Black Spruce (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) in the Forest-Tundra Ecotone: Keewatin, Northwest Territories. *Canadian Journal of Forest Research*, 1979, no. 9, iss. 2, pp. 284–286.
9. Williams C. G. *Conifer Reproductive Biology*. Berlin, Springer, 2009. 172 p.
10. Fowler D. P., Park Y. S. Population Studies of White Spruce. I. Effects of Self-Pollination. *Canadian Journal of Forest Research*, 1983, vol. 13, no. 6, pp. 1133–1138.
11. Popov P. P., Arefev S. P., Gasheva N. A., Kazantseva M. N. Morphometric indicators of generative organs of *Picea obovata* (Pinaceae) in the north of Western Siberia. *Plant Resources*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 3–12 (in Russian).
12. Wickley B. *Elektronnaya mikroskopiya dlya nachinayushchikh* [Electron microscopy for beginners]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 101 p. (in Russian).
13. Pausheva Z. P. *Praktikum po tsitologii rasteniy* [Workshop on plant cytology]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 271 p. (in Russian).
14. Kishchenko I. T., Trenin V. V., Shtanko A. V. Razvitiye zhenskogo gametofita i embriogenez u yeli kanadskoi i kolyuchi v usloviyakh Karelii [The development of female gametophyte and embryogenesis in Canadian spruce and prickly in the conditions of Karelia]. In: *Ekologicheskie problemy introdukcii rastenij na sovremennom etape: voprosy teorii i praktiki: dokl. na plenarnom zasedanii mezhdunar. nauch. konf.* [Ecological problems of plant introduction at the present stage: theory and practice. Doc. in plenary. International scientific conference]. Krasnodar, Izd-vo KGU, 1994, pp. 43–47 (in Russian).
15. Khromova L. V. Embryological processes in the unfertilized ovules of Scots pine with xenogamy. *Forestry*, 1985, no. 2, pp. 47–52 (in Russian).
16. Mergen F., Jeffery B., Furnival J. M. Embryo and seedling development in *Picea glauca* (Moench.) Voss. after self-, cross-, and wind-pollination. *Silvae Genetica*, 1965, vol. 14, iss. 6, pp. 188–194.
17. Surso M. V. Phenology of reproductive cycles and the quality of coniferous seeds (Pinaceae, Cupressaceae) in the northern taiga. *Arctic Environmental Research*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 355–367 (in Russian).
18. Trenin V. V. *Tsitoembriologiya listvenitsy* [Larch cytoembryology]. Leningrad, Nauka. Leningradskoye otdeleniye Publ., 1986. 88 p. (in Russian).
19. Tretyakova I. N. *Embriologiya khvoynnykh: fiziologicheskiye aspekty* [Conifer embryology: physiological

References

1. Singh H. Embryology of Gymnosperms. *Encyclopedia of Plant Anatomy*. Berlin, Gebrüder Borntraeger, 1978, vol. X. 302 p.
2. Sedaeva M. I., Kvitko O. V., Melnikova A. V. Characteristics of pollen from introduced species of the genus *Picea* A. Dietr. *Fruit Growing, Seed Growing, Introduction of Woody Plants*, 2008, vol. XI, pp. 90–93 (in Russian).
3. Vorobyov R. A., Tebenkova D. N. The development of vegetative and generative organs of representatives of the spruce genus (*Picea* A. Dietr.) Introduced in the Nizhny Novgorod region. *Bulletin of Moscow State Forest University – Forest Bulletin*, 2013, no. 7, pp. 97–104 (in Russian).



- aspects]. Novosibirsk, Nauka. Sibirskoye otdeleniye Publ., 1990. 157 p. (in Russian).
20. Håkansson A. Seed development of *Picea abies* and *Pinus sylvestris*. *Medd. Stat. Skogsforskinst*, 1956, no. 46, pp. 1–23.
 21. Tretyakova I. N., Novoselova N. V., Cherepovsky Yu. A. Features of embryonic development in Siberian pine (*Pinus sibirica* Du Tour) with a one-year development cycle of the female cone in the mountains of the Western Sayan. *Plant Physiology*, 2004, vol. 51, no. 1, pp. 134–141 (in Russian).
 22. Svintsova V. S., Tretyakova I. N. Cytoembryological features of the accelerated reproductive cycle of *Pinus sibirica* (Pinaceae) under conditions of introduction in the coniferous-deciduous forest zone. *Botanical Journal*, 2014, vol. 99, no. 12, pp. 1353–1363 (in Russian).
 23. Bazhina E. V., Sedaeva M. I., Muratova E. N., Goryachkina O. V. Features of meiosis in Siberian spruce (*Picea obovata* Ledeb.) in Central Siberia. *Fruit Growing, Seed Growing, Introduction of Woody Plants*, 2018, vol. 1, pp. 31–34 (in Russian).
 24. Koski B. Pustye semena – chast vyrazhennogo geneticheskogo gruzha [Empty seeds – part of the expressed genetic load]. In: *Polovaya reproduksiya khvoynykh* [Sexual reproduction of conifers]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1973, part 2, pp. 23–30 (in Russian).
 25. Kharova I. I. Cytoembryological studies of pine seed on forest seed plantations. *Lesnaya genetika, seleksiya i fiziologiya drevesnykh rasteniy: materialy nauchnoy konferentsii. Voronezh, 25–30 sentyabrya 1989* [Forest genetics, selection and physiology wood plants. Voronezh, September 25–30, 1989]. Moscow, Nauka Publ., 1989, pp. 143–145 (in Russian).
 26. Bingham R. T., Squillace A. E. Self-Compatibility and Effects of Self-Sterility in Western White Pine. *Forest Science*, 1955, vol. 1, no. 2, pp. 121–129.
 27. Orr-Ewig A. L. A Cytological Study of the Effects of Self-Pollination on *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco. *Silvae Genetica*, 1957, vol. 6, iss. 6, pp. 179–185.
 28. Sarvas R. Investigations on the Flowering and Seed Crop of *Pinus sylvestris*. *Commun. Inst. Forest. Fenn.*, 1962, vol. 53, no. 4, pp. 1–198.
 29. Forshell P. C. Seed Development after Self-Pollination and Cross-Pollination of Scots Pine, *Pinus sylvestris* L. *Studia Forestalia Suecica*, 1974, vol. 118, pp. 1–37.
 30. Cram W. H. Some Effects of Self-, Cross-, and Open-Pollinations in *Picea pungens*. *Canadian Journal of Botany*, 1984, vol. 62, no. 2, pp. 392–395.
 31. Moulalis D. Self-Incompatibility and Inbreeding of European Fir (*Abies alba* Mill.). *Forstwissenschaftliches Centralblatt*, 1986, vol. 105, pp. 487–494.
 32. Zavada M. S., Taylor T. N. The Role of Self-Incompatibility and Sexual Selection in the Gymnosperm – Angiosperm Transition: a Hypothesis. *American Naturalist*, 1986, vol. 128, no. 4, pp. 538–550.
 33. Kormuták A., Lindgren D. Mating System and Empty Seeds in Silver Fir (*Abies alba* Mill.). *Forest Genetics*, 1996, vol. 3, no. 4, pp. 231–235.
 34. Slobodník B. Pollination Success and Full Seed Percentage in European Larch (*Larix decidua* Mill.). *Journal of Forest Science*, 2002, vol. 48, no. 6, pp. 271–280.
 35. Sedaeva M. I., Vyatkina E. I., Lobanov A. I., Varaksin G. S. The quality of seeds of woody plants – introducers growing in the south of Central Siberia. *Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, 2008, no. 4, pp. 141–144 (in Russian).
 36. Tretyakova I. N., Voroshilova E. V. Features of the initiation of embryoids from *Pinus sibirica* megagametophytes in an in vitro culture. *Ontogenesis*, 2014, vol. 45, no. 2, pp. 112 (in Russian).
 37. Surso M. V. Microphenology of the female reproductive cycle and the structure of the seed yield of Scots pine in the Northern taiga. *Bulletin of Higher Educational Institutions. Forest Magazine*, 2015, no. 2 (344), pp. 50–62 (in Russian).

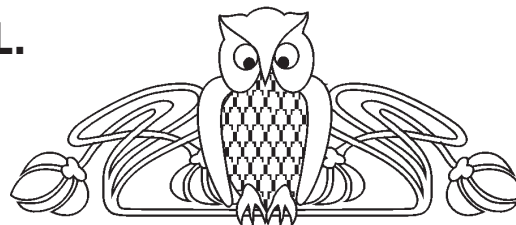
Поступила в редакцию 26.09.2019, после рецензирования 29.04.2020, принята к публикации 11.05.2020
Received 26.09.2019, revised 29.04.2020, accepted 11.05.2020



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 56–61
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 56–61

Научная статья
УДК (581.55):470.57
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-56-61>

Интродукция сортов рода *Clematis* L. в Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН



Р. А. Билалова

Южно-Уральский ботанический сад-институт – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Россия, 450080, г. Уфа, ул. Д. Менделеева, д. 195/3

Билалова Роза Альтафовна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник лаборатории дендрологии, лесной селекции и интродукции древесных растений, nroza@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0449-6205>

Аннотация. В статье представлены результаты многолетнего изучения биологических особенностей 54 сортов рода *Clematis* L. коллекции Южно-Уральского ботанического сада-института УФИЦ РАН. Целью работы было обобщение интродукционных исследований для возможности успешного использования сортов клематиса в вертикальном озеленении в Башкирском Предуралье и на сопредельных территориях. В период с 2007 по 2015 гг. изучены сезонный ритм роста и развития, вегетативное размножение, проведена оценка перспективности интродукции в культуре. Длительность периода вегетации клематисов варьирует от 156 до 168 дней. Продолжительность цветения сортов составляет 24–111 день. Укоренение сортов клематиса с использованием стимуляторов корнеобразования составляет от 22 до 100%. Наибольшее количество укорененных черенков получено при использовании препарата «Циркон». По результатам оценки успешности интродукции установлено, что все изученные сорта обладают высокой устойчивостью к местным климатическим условиям.
Ключевые слова: *Clematis* L., сорт, интродукция, сезонный ритм роста и развития, вегетативное размножение, успешность интродукции

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Южно-Уральского ботанического сада-института УФИЦ РАН по теме № АААА-А18-118011990151-7.

Для цитирования: Билалова Р. А. Интродукция сортов рода *Clematis* L. в Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 56–61. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-56-61>

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

Article
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-56-61>

Introduction of sorts of *Clematis* L. genus in the South-Ural Botanical Garden-Institute of UFRC RAS

Roza A. Bilalova, nroza@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0449-6205>

South-Ural Botanical Garden-Institute – Sub-division of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 195/3 Mendeleev St., Ufa 450080, Russia

Abstract. The article presents the results of a long-term study of biological features of 54 sorts of *Clematis* L. genus of collection of the South-Ural Botanical Garden-Institute of UFRC RAS. The aim of the work was to summarize the introduction studies for the possibility of successful use of clematis sorts in vertical gardening in the Bashkir Cis-Urals and adjacent territories. During the period 2007 and 2015, the seasonal rhythm of growth and development and vegetative reproduction were studied, and the prospects of introduction and introduction resistance under the culture were assessed. The length of the clematis growing period varies from 156 to 168 days. The duration of flowering of sorts is 24–111 days. Rooting of clematis sorts using root-forming stimulators is 33 to 100%. The largest number of rooted cuttings was obtained using the preparation “Circon”. According to the results of the introduction success assessment, all the studied sorts have high resistance to local climatic conditions.
Keywords: *Clematis* L. sort, introduction, seasonal rhythm of growth and development, vegetative reproduction, success of introduction

Acknowledgements: This work was carried out as part of the state task of the South-Ural Botanical Garden-Institute UFRC RAS on the topic АААА-А18-118011990151-7.

For citation: Bilalova R. A. Introduction of sorts of *Clematis* L. genus in the South-Ural Botanical Garden-Institute of UFRC RAS. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 56–61. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-56-61>

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



Введение

Одним из востребованных и перспективных направлений ландшафтного дизайна является вертикальное озеленение. В населенных пунктах Республики Башкортостан, а также Южного Урала в целом относительно скудный спектр декоративных вьющихся растений, которые используются в ландшафтном дизайне, поэтому клематисы являются весьма актуальной культурой для повсеместного использования в вертикальном садоводстве. В настоящее время в ботанических садах накоплен и проанализирован опыт интродукционных исследований представителей рода *Clematis* L. [1–4]. Мировой ассортимент насчитывает более 3000 сортов клематиса, созданных селекционерами разных стран, зарегистрированных в The International Clematis в Registrar and Checklist [5].

В Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН коллекция сортов клематиса начала формироваться с 2000 г., пополнение ее новыми таксонами продолжается непрерывно и на данный момент включает 24 вида и 54 сорта. На протяжении 12 лет идет непрерывное изучение сезонного ритма развития, особенностей цветения, плодоношения, семенного и вегетативного размножения [6–8].

Целью работы являлся подбор сортов рода *Clematis* L. (Клематис) для декоративного садоводства на Южном Урале.

Материалы и методы

Исследованные сорта относятся к семи садовым группам, названным с учетом происхождения по материнской линии: 18 – Жакмана, 11 – Витицелла, 8 – Интегрифолия, 5 – Ланугиноза, 10 – Патенс, 1 – Гераклеифолия, 1 – Фаргеза. При написании названия таксона мы придерживались правила – сорта российской селекции обозначали на русском языке, сорта иностранной селекции – на английском, как они зарегистрированы на официальном сайте Международного общества клематисоводов в The International Clematis в Registrar and Checklist. В период с 2007 по 2015 гг. изучены сезонный ритм роста и развития, вегетативное размножение, проведена оценка перспективности интродукции и интродукционной устойчивости этих сортов в культуре.

Работа выполнена на коллекционном участке древовидных лиан (Башкирское Предуралье, северная лесостепь). В климатическом отношении район исследований характеризуется большой амплитудой колебаний температуры в ее годовом ходе, быстрым переходом от суровой зимы

к жаркому лету, поздними весенними и ранними осенними заморозками. Климат г. Уфы континентальный, с продолжительной холодной зимой и умеренно теплым, иногда жарким летом, большой изменчивостью температуры воздуха, особенно весной и осенью. По данным ближайшей метеостанции Дема (г. Уфа), среднегодовая температура воздуха равна +2,6° С. Среднемесячная температура воздуха зимних месяцев колеблется в пределах от –12° С до –16,6° С, абсолютный минимум –53°С. Зимой иногда наблюдаются оттепели. Лето жаркое и сухое, среднемесячная температура воздуха колеблется от +17,1° С до +19,4° С, абсолютный максимум достигал +37° С.

Среднемесячное количество осадков в летние месяцы колеблется в пределах от 54 до 69 мм, среднегодовое количество осадков равно 580 мм. Безморозный период продолжается в среднем 145 дней с колебаниями от 112 до 185 дней. По многолетним данным Уфимской метеостанции, наступление осенних заморозков в среднем наблюдается 28 сентября, а окончание весенних заморозков – 6 мая (самый ранний срок – 11 апреля, поздний – 2 июня). Глубина снегового покрова достигает 50–80 см [9, 10].

Почвенный профиль характеризуется большой уплотненностью. Содержание гумуса в перегнойно-аккумулятивном горизонте серых лесных почв 3–5,5%, а в почвах, находящихся под лесом – 6–7%. Реакция среды слабо-кислая и близкая к нейтральной [11].

Фенологические наблюдения проводили согласно «Методике фенологических наблюдений в ботанических садах СССР» [12] по семи основным фенологическим фазам: распускание почек, начало роста вегетативных побегов, бутонизация, начало цветения, окончание цветения, окончание роста вегетативных побегов, окончание вегетации. Такие фазы, как начало осеннего расцветивания листьев и начало листопада мы объединили с фазой окончания вегетации по той причине, что настоящего расцветивания листьев и листопада у сортов и видов клематиса в условиях г. Уфы не наблюдается. Все клематисы нашей коллекции по своему происхождению – растения из более теплых климатических зон и, имея в естественных условиях более продолжительный вегетационный сезон, не успевают в условиях интродукции в наших условиях вступить в эти фазы. Сами побеги и листья на побегах чернеют от холода и не опадают. Опыты по вегетативному размножению полуодревесневшими черенками 21 сорта клематиса (по 12 черенков сорта в трех повторностях для каждой среды) проводились с использованием различ-



ных стимуляторов корнеобразования: «Циркон», «Корневин», «УкоренитЪ». Оценку успешности интродукции изученных представителей клематиса проводили согласно методике, предложенной В. В. Бакановой [13]. В основу методики положена шкала, оценивающая растения по семи признакам: развитие вегетативных органов, наличие регулярного цветения и плодоношения, зимостойкость, засухоустойчивость, способность к саморасселению (единично и массово). Каждый балл представляет собой цифровое выражение степени успешности интродукции растений в новые для них условия. Более высокий порядковый номер балла означает более высокую степень успешности интродукции вида.

Результаты и их обсуждение

По многолетним данным выявлено, что распускание почек у основной массы сортов начинается в III декаде апреля. Раньше других вегетировать начинают сорта 'Inspiration Zoin' и 'Margot Koster' (20 апреля). Позже других в эту фазу вступают сорта 'Alba Luxurians' (6 мая), 'Blue lighthouse' (5 мая). У остальных сортов почки начинают распускаться с 22 апреля по 2 мая. Отрастание побегов начинается, как правило, на второй, реже – третий день после распускания почек.

По дате начала зацветания мы условно разделили все сорта на 3 группы: ранозацветающие, среднезацветающие и позднезацветающие (табл. 1). Среди сортов клематиса в группу ранозацветающих (18 мая–16 июня) относятся 'Kakio', 'Marie Boisselot', 'Baltyk', 'Феномен', 'Балерина' и основная масса сортов группы Интегрифолия (8–16 июня). Сорта, начинающие цветение с 18 июня по 10 июля, можно отнести в группу зацветающих в средние сроки, это большая часть сортов клематиса, составляющих коллекцию. Группу позднезацветающих (17 июля – 15 августа) составляют сорта 'Jackmanii', 'Талисман', 'Рассвет', но самое позднее зацветание отмечено у 'Mrs Robert Brydon' 8 сентября. К сожалению, сорт 'Mrs Robert Brydon' в условиях г. Уфы не имеет полноценного периода цветения, так как цветение прекращается под действием отрицательных температур (первые ночные осенние заморозки).

Продолжительность цветения является важнейшей характеристикой для декоративно цветущих растений, так как является одним из основных критериев отбора в целях использования в ландшафтном дизайне. Сорта клематиса нашей коллекции цветут в среднем 2–2,5 месяца. Анализ данных позволил распределить все сорта по длительности цветения на 5 групп: цветущие более

2,5 месяцев – 22% от общего числа сортов, цветущие до 2,5 месяцев – 12%, цветущие до 2 месяцев – 33%, цветущие до 1,5 месяцев – 17%, цветущие до 1 месяца – 16%. В условиях Уфимского ботанического сада наиболее длительным цветением (более 90 дней) отличаются сорта клематиса 'Arabella' (111,8 дней), 'Odoriba' (100,7 дней), 'Мефистофель' (97,0 дней), 'Etoile Violette' (92,6 дней), 'Ядвига Валенис' (92,5 дня) (см. табл. 1). Менее 1 месяца цветут 'Юлька' (24 дня), 'Балерина' (25 дней), 'Mrs Robert Brydon' (28,4 дней), 'Marie Boisselot' (29,4 дней), 'Franziska Maria' (29,3 дней). Таким образом, продолжительность цветения разных сортов составляет 24–111 дней.

Плодоношение у сортов клематиса не наблюдается. На растениях, как правило, образуются сильно недоразвитые семена, только у сортов 'Серенада Крыма' и 'Alba Luxurians' завязываются внешне полноценные семена. При посеве этих семян прорастание отсутствовало. Вегетационный сезон у сортов клематиса заканчивается с наступлением первых заморозков – в I декаде октября. Длительность периода вегетации клематисов варьирует в среднем от 156 до 168 дней.

Вегетативное размножение сортов клематиса с применением стимуляторов корнеобразования («Циркон», «Корневин», «УкоренитЪ») проводилось в открытом грунте. Объемы выборок черенков (12 шт. каждого сорта в трех повторностях для каждого варианта) ограничивались малым числом маточных растений и небольшим числом побегов у многих сортов. Черенки брали с полуодревесневших побегов в фазу бутонизации растения. В качестве субстрата использовалась смесь песка с торфом в соотношении 2:1.

Большинство сортов продемонстрировало положительное влияние стимуляторов роста на укоренение (табл. 2). Результаты опыта показали от 22 до 100% укоренения в зависимости от сорта. Выяснилось, что наибольшее количество укорененных черенков было получено при использовании препарата «Циркон».

Сорта 'Мефистофель', 'Негритянка', 'The President', 'Талисман' во всех вариантах укоренились на 100%. В опытах по черенкованию, проведенных в Никитском ботаническом саду в Ялте, у сорта 'Мефистофель' также отмечен высокий процент укоренения (95%) [14]. Высокой корнеобразовательной способностью (от 70 до 100%) отличаются сорта 'Baltyk', 'Marie Boisselot', 'Victoria', 'Ernest Markham', 'Hagley Hybrid', 'Надежда', 'Лесная опера'. Сорта группы Интегрифолия ('Аленушка', 'Анастасия Анисимова', 'Сизая Птица'), как правило, никогда не дают укоренение выше 75%.



Таблица 1 / Table 1

Группировка сортов клематиса по фенофазам начала цветения и продолжительность цветения
Grouping of clematis sorts by phenophases of the beginning of flowering and the duration of flowering

Группы по срокам зацветания / Groups by flowering time	Сорт / Sort	Начало зацветания / Beginning of flowering	Длительность цветения / Duration of flowering	Группа / Group
Ранозацветающие / Early-blooming	'Marie Boisselot'	31.05	29,4±1,90	Л
	'Baltyk'	1.06	70,9±2,71	П
	'Kakio'	1.06	29,8±1,31	П
	'Балерина'	3.06	25,0±1,58	Л
	'Wada's Primrose'	5.06	35,5±0,65	П
	'Rosea'	7.06	44,8±3,35	И
	'Arabella'	9.06	111,8±2,07	И
	'Ядвига Валенис'	9.06	92,5±2,02	В
	'Inspiration Zoin'	9.06	56,5±3,07	И
	'Miss Bateman'	10.06	49,8±1,66	П
	'Doctor Ruppl'	11.06	41,3±2,14	П
	'Феномен'	10.06	43,2±1,11	Ж
	'Сизая Птица'	12.06	77,9±3,02	И
	'Аленушка'	14.06	95,1±2,33	И
	'Odoriga'	15.06	100,7±0,99	В
'Анастасия Анисимова'	16.06	81,0±2,07	И	
'Sunset'	16.06	44,5±0,96	П	
Среднезацветающие / Mid-blooming	'The President'	18.06	55,1±1,32	П
	'Космическая Мелодия'	18.06	57,6±2,85	Ж
	'Blue Light'	18.06	48,7±1,52	В
	'Козетта'	19.06	87,3±1,24	И
	'Юлька'	19.06	24±0,91	П
	'Purpurea Plena Elegans'	20.06	58,8±1,11	В
	'Margot Koster'	20.06	46,8±0,95	В
	'Негритянка'	21.06	69,3±4,06	Ж
	'Andre Leroy'	21.06	57,1±1,22	Ж
	'Etoile Violette'	21.06	92,6±2,54	В
	'Синий Дождь'	22.06	84,8±2,93	И
	'Hagley Hybrid'	25.06	56,9±2,20	Ж
	'Восток'	25.06	51,8±1,97	Ж
	'Серенада Крыма'	25.06	54,8±2,30	Л
	'Бирюзинка'	27.06	44,8±1,11	Ж
	'Метаморфоза'	27.06	32,6±1,75	Ж
	'Franziska Maria'	28.06	29,3±0,75	П
	'Madame Julia Correvon'	29.06	68,5±3,77	В
	'Фаргезиондес'	29.06	81,8±3,34	Ф
	'Надежда'	29.06	70,1±2,84	П
	'Лесная Опера'	30.06	66±1,54	В
	'Polish Spirit'	30.06	76,3±3,77	Ж
	'Синее Пламя'	3.07	78,6±3,77	Ж
	'Гибрид Орлова'	3.07	39±2,86	Ж
	'Радищев'	4.07	46,9±3,78	Л
	'Madame Baron Veillard'	6.07	41,8±2,97	Ж
	'Ernest Markham'	6.07	64,4±1,58	Ж
'Лютер Бербанк'	5.07	57,4±5,12	Ж	
'Victoria'	7.07	56,5±3,02	Ж	
'Alba Luxurians'	7.07	73,9±2,94	В	
'Мефистофель'	7.07	97,0±3,56	Ж	
'Rapina Rosa'	7.07	45,7±1,76	В	
'Blekitny Aniol'	10.07	65,9±1,88	Ж	
Позднезацветающие / Late-blooming	'Jackmanii'	17.07	58,3±2,93	Ж
	'Талисман'	20.07	62,9±2,10	Л
	'Рассвет'	16.08	34,0±1,10	В
	'Mrs Robert Brydon'	08.09	28,4±3,31	Г

Примечание. Группа: Л – Ланугиноза, П – Патенс, И – Интегрифолия, В – Витицелла, Ж – Жакмана, Ф – Фаргеза, Г – Гераклеифолия.

Note. Group: L – Lanuginosa, P – Patens, I – Integrifolia, V – Viticella, J – Jackmanii, F – Fargesii, H – Heracleifolia.



Таблица 2 / Table 2

Степень укоренения полуодревесневших черенков сортов рода *Clematis* с использованием стимуляторов корнеобразования, %
Degree of rooting of semi-woody cuttings sorts of *Clematis* genus using root-forming stimulants, %

Сорт / Sort	«Циркон»	«Корневин»	«УкоренитЪ»	Контроль / Control
‘Аленушка’	72,2±2,78	44,4±2,78	52,8±2,78	44,4±2,78
‘Анастасия Анисимова’	75,0±0,00	63,9±2,78	63,9±2,78	52,8±2,78
‘Baltyk’	100±0,00	100±0,00	97,2±2,78	86,1±2,78
‘Радищев’	80,6±2,78	83,3±0,00	97,2±2,78	52,8±2,78
‘Blue Light’	52,8±2,78	50,0±4,81	44,4±2,78	36,1±2,78
‘Victoria’	100±0,00	97,2±2,78	94,4±2,78	83,3±4,81
‘Восток’	100±0,00	52,8±2,78	52,8±2,78	50,0±4,81
‘Козетта’	63,9±2,78	58,3±4,81	58,3±4,81	52,8±2,78
‘Лесная Опера’	86,1±2,78	83,3±4,81	80,6±2,78	72,2±2,78
‘Лютер Бербанк’	80,6±2,78	77,8±2,78	77,8±2,78	72,2±2,78
‘Marie Boiselot’	100±0,00	100±0,00	97,2±2,78	94,4±2,78
‘Мефистофель’	100±0,00	100±0,00	100±0,00	100±0,00
‘Надежда’	100±0,00	100±0,00	83,3±4,81	63,9±2,78
‘Негритянка’	100±0,00	100±0,00	100±0,00	100±0,00
‘The President’	100±0,00	100±0,00	100±0,00	97,2±2,78
‘Серенада Крыма’	88,9±2,78	83,3±0,00	80,6±2,78	97,2±2,78
‘Сизая Птица’	83,3±0,00	52,8±2,78	50,0±0,00	50,0±0,00
‘Синее Пламя’	94,4±2,78	25,0±4,81	22,2±2,78	86,1±2,78
‘Талисман’	100±0,00	100±0,00	100±0,00	100±0,00
‘Hagley Hybrid’	100±0,00	94,4±2,78	50,0±0,00	86,1±2,78
‘Ernest Markham’	83,3±0,00	80,6±2,78	75,0±0,00	75,0±0,00

В результате обобщения многолетних наблюдений за ростом и развитием изученных сортов клематиса была оценена успешность интродукции. Исследования показали, что все сорта регулярно цветут, но не плодоносят (плоды не жизнеспособны). Растения обладают высокой устойчивостью к местным климатическим условиям, не страдают от отсутствия полива, не требуют укрытия на зиму. Размножаются черенкованием. По результатам оценки сорта клематиса набрали 6 баллов, что означает, что изученные таксоны обладают высокой устойчивостью к местным климатическим условиям.

Заключение

Таким образом, все изученные сорта рода *Clematis* L. успешно прошли интродукционные испытания в Республике Башкортостан. В условиях г. Уфы сорта отличаются регулярным прохождением сезонных стадий развития, за исключением образования семян. Продолжительность цветения разных сортов составляет 25–111 день. По результатам оценки успешности интродукции установлено, что сорта клематиса обладают высокой устойчивостью к местным климатическим условиям. Изученные сорта клематиса перспективны для выращивания в условиях Башкирского

Предуралья, что позволяет рекомендовать их для широкого использования в садах для вертикального озеленения в регионе.

Список литературы

1. Дорофеева Л. М. Коллекция рода *Clematis* L. и долговечность некоторых культиваров на Среднем Урале // Ботанические сады в современном мире : теоретические и прикладные исследования : материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 80-летию со дня рождения академика Л. Н. Андреева. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2011. С. 172–175.
2. Коротков О. И. Формирование и комплексное изучение коллекции (род *Clematis* L.) : биотехнологические и молекулярно-генетические аспекты : автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2008. 23 с.
3. Чебанная Л. П. Некоторые итоги интродукции рода *Clematis* L. в Ставропольском ботаническом саду им. В. В. Скрипчинского // Вестник АПК Ставрополья. 2016. № 3 (23). С. 226–229.
4. Зубкова Н. В. Культивирование и экспонирование коллекции клематиса (*Clematis* L.) Никитского ботанического сада // Новости науки в АПК. 2019. № 1-2 (12). С. 72–76.
5. The International Clematis Registrar and Checklist [Электронный ресурс]. URL: <http://www.clematisinternational.com> (дата обращения: 19.12.2019).



6. Насурдинова Р. А., Жигунов О. Ю., Абрамова Л. М. Методика и опыт оценки декоративности клематисов на Южном Урале // Бюл. Главного ботанического сада. 2014. № 1 (200). С. 80–87.
7. Билалова Р. А., Шигапов З. Х. Интегральная оценка перспективности интродукции клематисов в Башкирском Предуралье // Известия Уфимского научного центра Российской академии наук. 2018. № 2. С. 36–39.
8. Абрамова Л. М., Билалова Р. А. Цветение и плодоношение лиановидных видов клематиса коллекции Южно-уральского ботанического сада-института УФИЦ РАН // Вестник ИрГСХА. 2018. № 89. С. 44–54.
9. Кадильникова Е. И. Климат района г. Уфы // Записки Башкирского филиала Географического общества СССР. Уфа: Башкир. кн. изд-во, 1960. С. 61–71.
10. Рябчинский А. Е., Халфина Л. И. Итоги фенологических наблюдений за древесными и кустарниковыми породами в дендропарке Башкирской ЛОС за 1954–1967 гг. // Сборник трудов по лесному хозяйству. Уфа: Башкир. кн. изд-во, 1973. Вып. 9. С. 78–88.
11. Яппаров Ф. Ш., Хайбуллин Р. И., Мукатанов А. Х. Рациональное использование почвенных ландшафтов ботанических садов // Ботанические исследования на Урале. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 128 с.
12. Методика фенологических наблюдений в ботанических садах СССР. М.: ПАТЕНТ, 1975. 27 с.
13. Баканова В. В. Цветочно-декоративные многолетники открытого грунта. Киев: Наук. думка, 1984. 154 с.
14. Зубкова Н. В. Клематисы в Никитском ботаническом саду // Бюл. Никит. Бот. сада. 2009. Вып. 99. С. 18–21.
- V. V. Skripchinsky. *Bulletin of the Stavropol agrarian and industrial complex*, 2016, no. 3 (23), pp. 226–229 (in Russian).
4. Zubkova N. V. Cultivating and exhibiting the collection of clematis (*Clematis* L.) of the Nikita botanical garden. *News of Science in Agriculture*, 2019, no. 1-2 (12), pp. 72–76 (in Russian).
5. *The International Clematis Registrar and Checklist*. Available at: <http://www.clematisinternational.com> (accessed 19 December 2019).
6. Nasurdinova R. A., Zhigunov O. Yu., Abramova L. M. Methods and experience of assessing the decorative properties of clematis in the southern Urals. *Bulletin of the Main Botanical Garden*, 2014, no. 1 (200), pp. 80–87 (in Russian).
7. Bilalova R. A., Shigapov Z. H. Integrated assessment of the prospects for the introduction of clematis in the Bashkir pre-Urals. *Izvestiya of Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences*, 2018, no. 2, pp. 36–39 (in Russian).
8. Abramova L. M., Bilalova R. A. Flowering and fruiting of liana-like clematis sorts in the collection of the South Ural botanical garden-Institute of the UFIC RAS. *Vestnik IrGShA*, 2018, no. 89, pp. 44–54 (in Russian).
9. Kadilnikova E. I. Klimat rajona g. Ufy [Climate of the district of Ufa]. In: *Zapiski Bashkirskogo filiala Geograficheskogo obshchestva SSSR* [Notes of the Bashkir branch of the Geographical society of the USSR]. Ufa, Bashkir. kn. izd-vo, 1960, pp. 61–71 (in Russian).
10. Ryabchinsky A. E., Khalфина L. I. Itogi fenologicheskikh nablyudenij za drevesnymi i kustarnikovymi porodami v dendroparke Bashkirskoj LOS za 1954–1967 gg. [Results of phenological observations of tree and shrub species in the arboretum of the Bashkir forest experimental station for 1954–1967]. In: *Sbornik trudov po lesnomu khozyaystvu* [Collection of works on forestry]. Ufa, Bashkir. kn. izd-vo, 1973, vol. 9, pp. 78–88 (in Russian).
11. Yapparov F. Sh., Khaybullin R. I., Mukatanov A. H. Racional'noe ispol'zovanie pochvennyh landshaftov botanicheskikh sadov [Rational use of soil landscapes of Botanical gardens]. In: *Botanicheskiye issledovaniya na Urale* [Botanical research in the Urals]. Sverdlovsk, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1990. 128 p. (in Russian).
12. *Metodika fenologicheskikh nablyudenij v botanicheskikh sadah SSSR* [Methods of phenological observations in Botanical gardens of the USSR]. Moscow, Patent Publ., 1975. 27 p. (in Russian).
13. Bakanova V. V. *Cvetochno-dekorativnye mnogoletniki otkrytogo grunta*. [Flower and decorative perennials of open ground]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1984. 154 p. (in Russian).
14. Zubkova N. V. Clematis in the Nikita botanical garden. *Bulletin of the Nikitsky Botanical Garden*, 2009, vol. 99, pp. 18–21 (in Russian).

References

Поступила в редакцию 21.01.2020, после рецензирования 02.06.2020, принята к публикации 09.06.2020
 Received 21.01.2020, revised 02.06.2020, accepted 09.06.2020



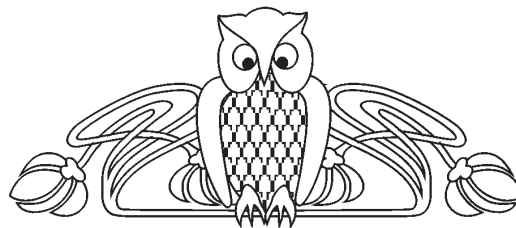
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 62–71
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 62–71

Научная статья

УДК 552.513.4.08+579

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>

Антибактериальные свойства биологически активного композита на основе глауконита



С. Б. Вениг¹, Р. К. Чернова¹, В. Г. Сержантов¹,
Т. Ю. Русанова¹, А. Н. Микеров², О. Г. Шаповал²,
И. А. Глушаков², Е. И. Селифонова¹, Г. Н. Наумова¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

Вениг Сергей Борисович, доктор физико-математических наук, декан факультета нано- и биомедицинских технологий, профессор по кафедре материаловедения, технологии и управления качеством, wenigsb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8349-1014>

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, <https://orcid.org/0000-0002-8913-8043>

Сержантов Виктор Геннадиевич, кандидат физико-математических наук, заведующий базовой кафедрой сорбционных материалов факультета нано- и биомедицинских технологий, serzhantov55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8349-1014>

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии, tatyana_rus@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Микеров Анатолий Николаевич, доктор биологических наук, профессор кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии, a_mikerov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0670-7918>

Шаповал Ольга Георгиевна, кандидат медицинских наук, доцент кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии, lavopash283741@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8290-7524>

Глушаков Игорь Алексеевич, студент 4-го курса, Igor1699@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0780-545X>

Селифонова Екатерина Игоревна, инженер отдела химической нанотехнологии материалов ОНИ НС и БС, selif-ei@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2497-5489>

Наумова Галина Николаевна, инженер отдела химической нанотехнологии материалов ОНИ НС и БС, naumova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3405-1255>

Аннотация. Глауконит является природным алюмосиликатом, доступным, дешевым материалом, проявляет хорошие сорбционные свойства, имеет перспективу применения в строительстве, экологии, медицине, косметологии, животноводстве, птицеводстве, сельском хозяйстве и др. Актуальной задачей является изучение сорбционной активности глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к биологически активным веществам для создания антимикробных композитов. В работе определен элементный состав и морфология поверхности зерен глауконита. Спектрофотометрическим методом определена сорбционная емкость глауконита по отношению к фармацевтическому препарату риванол на основе акридинового красителя и степень его извлечения из водных растворов. Методом сорбционной иммобилизации получен композит и проанализирован на антимикробную активность по отношению к стандартным штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P и *Escherichia coli* ATCC 25922. Выявлено улучшение антимикробных свойств иммобилизованного препарата по сравнению с водным раствором. Определено наилучшее действие композита по отношению к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P по сравнению с *Escherichia coli* ATCC 25922. Результаты данных исследований могут найти практическое применение в ветеринарии, птицеводстве, сельском хозяйстве, медицине и др.

Ключевые слова: глауконит, этакридина лактат, сорбция, антибактериальный композит, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

Благодарности: Авторы выражают благодарность Андрею Михайловичу Захаревичу, заведующему лабораторией диагностики наноматериалов и структур ОНИ НС и БС Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, за оказанную помощь в изучении состава и морфологии поверхности глауконита Белоозерского месторождения методом сканирующей электронной микроскопии.

Для цитирования: Вениг С. Б., Чернова Р. К., Сержантов В. Г., Русанова Т. Ю., Микеров А. Н., Шаповал О. Г., Глушаков И. А., Селифонова Е. И., Наумова Г. Н. Антибактериальные свойства биологически активного композита на основе глауконита // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 62–71. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>

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



Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>**Antibacterial properties of a biologically active composite based on glauconite****Sergei B. Venig**¹, wenigsb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4759-5828>**Rimma K. Chernova**¹, <https://orcid.org/0000-0002-8913-8043>**Victor G. Sergeantov**¹, serzhantov55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8349-1014>**Tatyana Yu. Rusanova**¹, tatyanarys@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>**Anatoly N. Mikerov**², a_mikerov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0670-7918>**Olga G. Shapoval**², lavopash283741@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8290-7524>**Igor A. Glushakov**², Igor1699@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0780-545X>**Ekaterina I. Selifonova**¹✉, selif-ei@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2497-5489>**Galina N. Naumova**¹, naumova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3405-1255>¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia²Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachaya St., Saratov 410012, Russia

Abstract. Glauconite, a natural aluminosilicate, exhibits good sorption properties, is an affordable, cheap material, and has the prospect of being used in construction, ecology, medicine, cosmetology, animal husbandry, poultry farming, agriculture, etc. An urgent task is to study the sorption activity of glauconite in the Beloozersky deposit in the Saratov region in relation to biologically active substances for the creation of antimicrobial composites. The elemental composition and surface morphology of glauconite grains are determined. The sorption capacity of glauconite with respect to the pharmaceutical preparation rivanol based on acridine dye and the degree of its extraction from aqueous solutions were determined by spectrophotometry. A composite was obtained by sorption immobilization and analyzed for antimicrobial activity in relation to the standard strains of *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P and *Escherichia coli* ATCC 25922. An improvement in the antimicrobial properties of the immobilized preparation was revealed in comparison with an aqueous solution. The best effect of the composite in relation to *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P was determined compared to *Escherichia coli* ATCC 25922. The results of these studies can find practical application in veterinary medicine, poultry farming, agriculture, medicine, etc.

Keywords: glauconite, этакридина лактат, sorption, antimicrobial composites, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

Acknowledgments: The authors are grateful to Andrei M. Zakharevich, Head of the Laboratory for Diagnostics of Nanomaterials and Structures, Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems of Saratov State University, for his assistance in studying the composition and morphology of the surface of the glauconite of the Beloozersky deposit by scanning electron microscopy.

For citation: Venig S. B., Chernova R. K., Sergeantov V. G., Rusanova T. Yu., Mikerov A. N., Shapoval O. G., Glushakov I.A., Selifonova E. I., Naumova G. N. Antibacterial properties of a biologically active composite based on glauconite. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 62–71. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>

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

Глауконитом называется водный алюмосиликат железа, кремнезема и оксида калия сложного и непостоянного состава, с условной химической формулой $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$ [1], или железистая октаэдрическая неразбухающая слюда [2]. Глауконит образуется в осадочных породах в процессе коагуляции гелей железа, алюминия и кремния в результате их контакта с морской и иловой водой и представляет округлые зеленоватые зерна. Общие мировые запасы глауконита в настоящее время составляют около 35,7 миллиарда тонн. В последнее время все большее внимание уделяется использованию глауконитового сырья в России, которая наряду с другими странами обладает достаточными ресурсами глауконитсодержащих пород. Белоозерское месторождение глауконитовых песков находится в Саратовской области (1,5 км восточнее с. Белое

Озеро, в 35 км на юго-восток от пос. Лысье Горы. Площадь участка – 18,0 кв. км; географические координаты: 51°15′ северной широты и 45°02′ восточной долготы. Оно характеризуется большими запасами (5,5 млн тонн по категории А+В+С) и высокой концентрацией глауконита в породе (более 30%). Таким образом, данное месторождение относится к одному из самых перспективных в Российской Федерации по мощности и концентрации основного продукта [3]. Наряду с широким распространением, существенными преимуществами этого минерала являются также низкая стоимость, высокие сорбционные и ионообменные свойства, нетоксичность, термостойкость, зернистая структура, а также возможность направленного изменения технологических параметров минерала посредством структурной и химической модификации. Благодаря всем этим



качествам глауконит широко используется в различных отраслях промышленности: экологии (очистка воздуха, почвы и воды), сельском хозяйстве (кормовая добавка, минеральные удобрения), энергетике (очистка нефтепродуктов, масел), строительстве (строительные материалы), медицине (энтеросорбент) и косметологии. Следует отметить, что глаукониты разных месторождений имеют разный химический состав и разные сорбционные и ионообменные способности [3].

Глауконитовый концентрат обладает высокой сорбционной способностью к парафиновой, фенольной, бензольной и нафтеновой кислотам, что позволяет использовать его в качестве селективного сорбента в процессе очистки воды от нефтепродуктов и органических загрязнителей [4]. Природные алюмосиликаты активно используются в качестве недорогого материала обратной засыпки в фильтрах при очистке воды от тяжелых металлов. Возможность использования глауконита в качестве пищевой и кормовой добавок в качестве энтеросорбентов описана в работах [5–7]. Их действие проявляется прежде всего в желудочно-кишечном тракте и обусловлено как хорошими сорбционными свойствами, так и способностью выделять ряд макро- и микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности организма [8].

Глауконит успешно используется в качестве кормовой добавки в животноводстве и птицеводстве [9–13]. Глауконит, добавленный в корм животным и птице, влияет на улучшение обменных процессов, способствует повышению усвояемости кормов, значительно снижает концентрацию микотоксинов, аммиака и других токсических элементов, которые образуются в организме животных при пищеварении и в процессе жизни [10]. При использовании кормовой добавки для кормления птиц продукт уравнивает соотношение натрия и кальция, значительно улучшает поступление железа в организм [11]. Использование кормовой добавки глауконита у жвачных положительно сказывается на репродуктивной функции, получении более крупного потомства, сохранении молодняка, происходит дополнительное увеличение живой массы у скота на откорме [13]. Когда глауконит добавляется в основной корм молодняка крупного рогатого скота, он может значительно увеличить среднесуточный прирост (до 50%) по сравнению с животными, которые не получали эту добавку. Глауконит как дополнение к основному рациону молодняка овец влияет на повышение сопротивляемости организма к различным патогенным факторам, стимулирует формирование у животных иммунитета против опасных заболеваний, в том числе

бруцеллеза, способствует значительному снижению затрат на корма, заметному улучшению роста и живой массы и шерсти [9, 14–16]. Также глауконит вводится в подстилку животных, что способствует улучшению гигиенических условий в животноводческих помещениях, значительно уменьшается бактериальная нагрузка, количество аммиака и вредных газов, в результате чего уменьшается риск развития бактериальных и грибковых инфекций, уменьшается неприятный запах.

Микотоксины, являясь продуктами жизнедеятельности плесневых грибов, это опасные загрязнители, попадающие в корма для животных и птицы и нередко образуются при хранении кормов и зерна. Присутствующие в очень низких концентрациях, микотоксины могут серьезно повредить почки, а также печень, нервную, кровеносную и желудочно-кишечную системы. Использование природных алюмосиликатов, в частности глауконитов, в качестве эффективных сорбентов при добавлении в корма животным может существенно снизить эту опасность [17, 18].

Таким образом, разработка и получение на основе глауконита композитов, путем введения в его состав эффективных антибактериальных средств, является актуальной и перспективной задачей, которая может найти практическое применение в сельском хозяйстве, животноводстве, птицеводстве, а при наличии соответствующих исследований и в медицине.

Целью данной работы является получение композита с помощью метода сорбционной иммобилизации фармацевтического препарата риванол на основе акридинового красителя на глауконитовую матрицу и исследование антибактериальных свойств полученного композита по отношению к стандартным штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P и *Escherichia coli* ATCC 25922.

Материалы и методы

Материалы для исследования

В качестве матрицы для получения композитов использовали обогащенную фракцию глауконита, полученную из глауконитового песка Белоозёрского месторождения методом сухой магнитной сепарации, подробно описанной в работе [4]. Содержание глауконита в исследуемом образце составило ~85%. Морфологические характеристики и элементный состав обогащенного глауконита изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия), а также на рентгенофлуориметре Innov X-5000 с кремниевым дрейф-детектором. Для измерения оптической плотности растворов до и после сорбции использовался двухлучевой спектрофотометр



Shimadzu UV-2550(PC) (Япония) в спектральном диапазоне 400–800 нм. Источником излучения служила галогеновая лампа с фильтрацией излучения в исследуемом спектральном диапазоне. Нормировка спектров перед началом измерений проводилась на сигнал от эталонного отражателя BaSO₄. Все эксперименты проводились при комнатной температуре (~25° С и нормальном атмосферном давлении). Измерение pH реакционной среды проводили с помощью pH-метра (EL2-Kit производства фирмы «Mettler-Toledo» Швейцария).

Биологически активным веществом для получения композита был выбран риванол (Россия) (действующее вещество – этакридина лактат, вспомогательное вещество – метиловый эфир пара-гидроксibenзойной кислоты). Рабочие растворы получались разбавлением 1% лекарственного препарата дистиллированной водой. Этакридина лактат (Aethacridini lactas, лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридина C₁₅H₁₅N₃O·C₃H₆O₃ или C₁₈H₂₁N₃O₄) – малотоксичное соединение, обладающее фотосенсибилизирующими свойствами с молекулярной массой 343,4 г/моль.

Методика иммобилизации биологически активных веществ на глауконитовой матрице

Получение композита глауконита с риванолом проводили методом сорбции в статическом режиме при комнатной температуре. Для этого в конические колбы вместимостью 100 мл помещали навески глауконита (0,5 г) и заливали 25 мл исходного водного раствора риванола ($C_{исх} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ М). Сорбцию проводили в течение 60 мин при постоянном перемешивании. Затем раствор фильтровали через складчатый фильтр, предварительно смоченный в исследуемом растворе (для исключения потери массы в фильтрате), отделяли глауконитовый композит от маточного раствора и промывали осадок три раза дистиллированной водой (порциями по 10 мл) для удаления избытка используемых реагентов. Оставшуюся твердую фазу высушивали при комнатной температуре.

Микробиологические исследования

Антибактериальную активность композитов определяли в отношении двух стандартных штаммов – *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P, *Escherichia coli* ATCC 25922.

Для оценки влияния композита на динамику развития популяций штамма *Staphylococcus aureus* FDA 209 P и *Escherichia coli* ATCC 25922 суточные культуры указанных видов в концентрации 1×10^4 КОЕ/мл инкубировали в 2 мл мясопептонного бульона в малых чашках Петри (для увеличения площади контакта с веществом),

содержащего навеску композита 0,25 г. Для сравнения использовали посеvy культур в 2 мл мясопептонного бульона, содержащего 0,001% риванол, навеску глауконита 0,25 г и для основного контроля – посеvy культур в 2 мл мясопептонного бульона без испытуемых веществ. Сразу после посева, на 3-м и 7-м часах культивирования осуществляли мерный высев на мясопептонный агар для подсчета количества выросших колоний, исходя из которого рассчитывали количество КОЕ в 1 мл питательной среды (M). Эксперимент повторяли трижды. Для статистической обработки результатов определяли среднее арифметическое и стандартное отклонение от найденных величин ($M \pm m$), а также достоверность различий между найденными значениями с вероятностью 95%, в логарифмическую фазу роста вместо указанных значений определяли количество микроорганизмов по значению lg.

Результаты и их обсуждение

Исследование физико-химических свойств обогащенного глауконита

По внешнему виду исследуемый образец глауконита представляет собой зернистый порошок с частицами зеленовато-серого цвета. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена морфология зёрен обогащённого глауконита. В исследуемом образце обнаружены различные по форме и размеру зёрна глауконита. Установлена разнообразная форма зёрен глауконита: окатанная, полуокатанная, удлиненная, гроздевидная. Размеры зёрен варьировались от 100 до 400 мкм. При большом увеличении установлена слоистая наноструктурная поверхность, образованная из чешуек различных размеров (от 40 до 900 нм). Толщина чешуек варьируется от 10 до 90 нм, расстояние между чешуйками – от 10–250 нм (рис. 1).

Элементный состав обогащённого глауконита был установлен с помощью системы энергодисперсионного микроанализа на базе сканирующей электронной микроскопии [8]. Обогащенный глауконит имеет следующий элементный состав (m , %): С = $4,54 \pm 0,28$; О = $49,42 \pm 2,18$; Mg = $1,84 \pm 0,15$; Al = $5,71 \pm 0,46$; Si = $20,22 \pm 1,82$; К = $3,51 \pm 0,34$; Са = $2,13 \pm 0,26$; Fe = $12,63 \pm 1,08$. Глауконит Белоозерского месторождения Саратовской области имеет в своем составе следующий фазовый состав: аннит, биотит, эпистильбит, геденберgit, алюмокалиевый оксид, санидин, железнопериклаз, кварц [4]. Согласно изотермам адсорбции–десорбции азота на глауконите установлено, что изотермы относятся

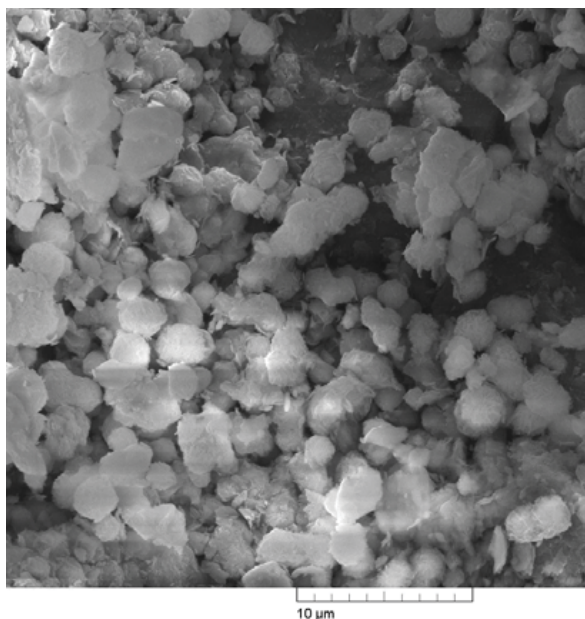


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности обогащённого глауконита (ув. в 10 000 раз)

Fig. 1. Electron micrograph of the surface of enriched glauconite (magnification 10,000 times)

к IV типу по классификации Деминга и Теллера (классификация БЭТ), обнаружено наличие мезопор размером от 2 до 50 нм [8].

Термографическое исследование образцов глауконита

Вопрос о количестве связанной структурно воды в глауконите является одним из важнейших в кристаллохимии этих минералов. Одним из методов исследования, в котором по изменению массы нагреваемого вещества в зависимости от температуры или времени судят о его превращениях и составе промежуточных соединений, является термогравиметрия. Многие авторы на основании кривых термогравиметрии (потеря веса при прокаливании) и дифференциального термического анализа глауконитов [19–21] и других глинистых минералов [22] установили 2 категории воды: 1) гигроскопическая (адсорбционная влага); и 2) гидроксильная или конституционная (структурно связанная). При этом все авторы отмечают два характерных эндозффекта: первый при температуре 100–200° С, соответствующий потере адсорбционной воды, и второй в интервале температур $T = 400\text{--}700^\circ\text{C}$, соответствующий отщеплению конституционной (межслоевой) воды. Проведенное термогравиметрическое исследование обогащённого глауконита позволило установить наличие на термограмме нескольких эндотермических эфффектов: в интервале температур 70–140° С

с максимумом при 120° С, в интервале 400–600° С, а также при 350 и 573° С. Первый эндозффект (70–140° С) обусловлен удалением адсорбционной влаги (потеря массы при этом составляет около 2%). Небольшие экзотермические пики, проявляющиеся в области около 300° С, обусловлены окислением структурного железа и его переходом из двухвалентного в трехвалентное состояние. Реакция окисления двухвалентного железа до трёхвалентного может быть представлена следующим общим уравнением:



Обнаруженный эндотермический эфффект в среднетемпературной области (400–500° С) может быть отнесён к выделению межслоевой и структурно связанной воды (потеря гидроксидов). Четвертый эндозффект, согласно литературным данным, соответствует фазовому $\alpha\text{-}\beta$ переходу кварца при 573° С. При достижении температуры 700–900° С происходит выделение второй порции воды, связанной с гидроксидами, и образование гематита.

Таким образом, потеря массы, связанная с удалением адсорбционной воды, составляет 2%, остальная убыль массы обусловлена выделением межслоевой и структурно связанной воды, которая входит в состав глауконита. Убыль массы к 900° С достигает 6%. Полученные результаты согласуются с кривыми нагревания глауконитов других месторождений, характер пиков и области их проявления приблизительно одинаковые [23].

Остаточные концентрации исследуемого препарата в растворе после сорбции определяли спектрофотометрически по предварительно построенному градуировочному графику в координатах «оптическая плотность – концентрация» (рис. 2).

Водный $2.9 \cdot 10^{-4}$ М раствор риванола имеет $\text{pH} = 5.45 \pm 0.02$. Из рис. 2, б видно, что спектр риванола имеет интенсивный пик в ультрафиолетовом диапазоне 200–300 нм, а также пик поглощения при 363 нм и при 405 нм.

По уравнению градуировочного графика ($y = 0.9961x + 0.1303$), где y – оптическая плотность, а x – $C_{\text{ост}}$ (моль/л), найдена остаточная концентрация риванола в растворе после завершения процесса сорбции. Оптическую плотность для расчёта остаточной концентрации риванола в растворе измеряли при $\lambda = 362$ нм.

На основании полученных результатов рассчитывали сорбционную ёмкость глауконитовой матрицы (CE , моль/г) по величинам исходной

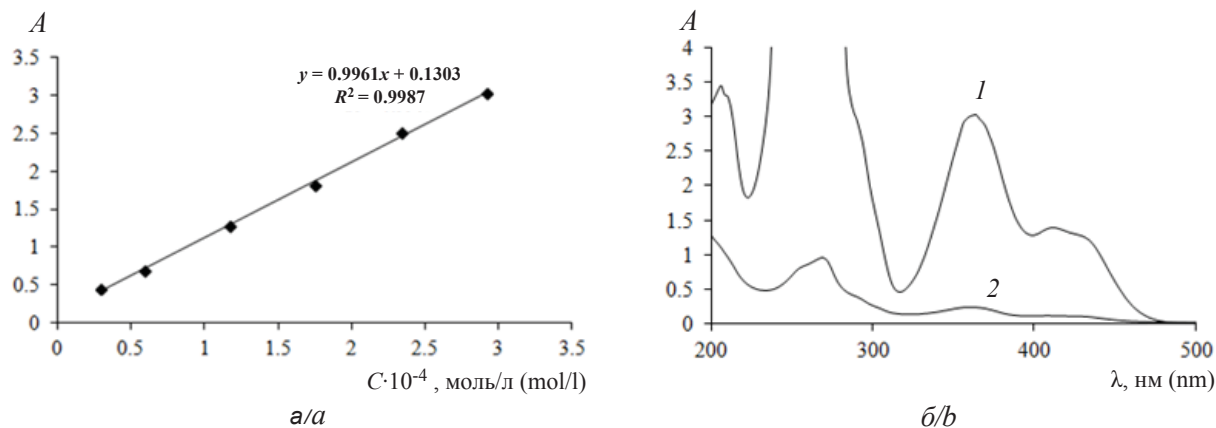


Рис. 2. Градуировочный график для определения риванола (а); спектры поглощения водных растворов риванола (б): 1 – до сорбции ($2.9 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – после сорбции глауконитом
 Fig. 2. Calibration chart for the determination of rivanol (a); absorption spectra of aqueous solutions of rivanol (b): 1 – before sorption ($2.9 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – after sorption by glauconite

($C_{\text{исх}}$) и равновесной ($C_{\text{равн}}$) концентраций веществ для иммобилизации, с учётом массы сорбента:

$$CE = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) \cdot V}{m},$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация антибактериального вещества до сорбции, моль/л; $C_{\text{ост}}$ – концентрация антибактериального вещества после сорбции, моль/л; V – объем раствора, из которого проводили сорбцию (25 мл); m – масса глауконитовой матрицы (0,5 г). $C_{\text{исх}} = 2,90 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{ост}} = 0,22 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{погл}} = 2,68 \cdot 10^{-4}$ М; $CE = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Из полученных данных видно, что сорбционные процессы на глауконитовой матрице происходят эффективно и CE к риванолу составляет: $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Степень извлечения сорбата R оценивали по формуле:

$$R = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%.$$

Получили, что для водного раствора риванола степень извлечения обогащенным глауконитом составляет $R = 92.4\%$ (при исходной концентрации риванола $2,90 \cdot 10^{-4}$ М, объеме раствора 25 мл и массе глауконита 0,5 г).

Сорбционная активность глауконита обусловлена его структурой. Глаукониты относятся к группе силикатов, в их кристаллической решетке на одну сетку октаэдров приходится две сетки тетраэдров, обращенных своими вершинами навстречу друг к другу. Благодаря слоистой структуре глауконит имеет хорошие сорбционные свойства своей поверхности по всей площади чешуек. Он склонен к реакциям ионного обмена. В центре октаэдров находится

алюминий, магний или железо, а в вершинах гидроксильные группы. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток в трехслойном пакете осуществляется через общие атомы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров и октаэдров. При реакции обмена катионы вступают в химическую связь с молекулами твердой поверхности, переходя в состав кристаллической решетки. В глауконите обменные реакции идут по сколам и всей площади внешних базальных поверхностей кристаллической решетки и создается избыток отрицательных зарядов, покрывающийся обменными катионами, которые адсорбируются на внешних и внутренних поверхностях слоев [17].

Микробиологические исследования

Результаты исследования антибактериальных свойств полученного композита по отношению к стандартным штаммам *S.aureus* ATCC 6538 P и *E.coli* ATCC 25922 представлены в таблице.

Установлено, что сразу после посева значения M существенно не отличались во всех вариантах культивирования у обоих опытных штаммов. На 4-м часу культивирования у штамма *S.aureus* FDA 209P значения M оказались существенно ниже при культивировании в композите и растворе риванола (без значимых различий в обоих условиях) по сравнению с контролем. Значения M при культивировании в глауконите не отличались от контрольного. Подобные изменения отмечены и на 7-м часу культивирования.

У штамма *E.coli* ATCC 25922 существенных различий во всех опытных вариантах не отмечено на 4-м часу культивирования, однако на 7-м часу инкубации значимое снижение M по сравнению



Значения $M \pm m$ в использованных условиях культивирования, КОЕ/мл
 $M \pm m$ values under the culture conditions used, CFU / ml

Время культивирования, ч / Cultivation time, h	Микроорганизмы / Microorganisms							
	<i>S.aureus</i> FDA 209P				<i>E.coli</i> ATCC 25922			
	Контроль / Control	Глауконит 0,25 г / Glaucanite 0.25g	Композит 0,25 г / Composite 0.25g	Риванол водный 0,001% раствор/ Rivanol aqueous 0.001% solution	Контроль / Control	Глауконит 0,25 г / Glaucanite 0.25g	Композит 0,25 г / Composite 0.25g	Риванол водный 0,001% раствор / Rivanol aqueous 0.001% solution
0	11600 ± ± 1200	10433 ± ± 1106	9000 ± ± 655	10933 ± ± 305	7600 ± ± 400	9166 ± ± 450	9400 ± ± 700	7800 ± ± 200
4	43733 ± ± 1137	42600 ± ± 2163	21600 ± ± 2163	16600 ± ± 624	133333 ± ± 15275	167000 ± ± 15716	116666 ± ± 20816	137000 ± ± 15394
7	120000 ± ± 10000	118333 ± ± 3055	17200 ± ± 1113	18266 ± ± 1855	823666 ± ± 25106	883373 ± ± 15275	450000 ± ± 50000	290000 ± ± 100000

с контролем и культивированием в глауконите отмечено для водного раствора риванола и композита. При этом снижение данного показателя достоверно более выражено в растворе риванола.

Таким образом, композит глауконита с риванолом оказывает ингибирующее действие на динамику развития штамма *S.aureus* FDA 209P в фазу адаптации и логарифмическую фазу роста, практически не уступая таковому у водного раствора риванола. В отношении штамма *E.coli* ATCC 25922 подобное влияние установлено только в логарифмическую фазу роста. Это обусловлено различной чувствительностью штаммов к риванолу. Минимальная ингибирующая концентрация для штамма *S.aureus* FDA 209P составила 0.001%, для штамма *E.coli* ATCC 25922 – 0.005%.

Риванол применяется в медицине как эффективный антисептик. Известно, что риванол, или 6,9-диамино-2-этоксикакридин, являясь мутагеном, обладает способностью связываться с ДНК прокариотических и эукариотических клеток, последние более проницаемы для данного соединения. В отношении кишечной палочки это действие повышается в разы при концентрации риванола более 100 мкг/мл [24]. Его мутагенная активность связана со способностью акридинов к интеркалированию – встраиванию в спираль ДНК микробов, что оказывает и антимикробное действие [25]. Обнаружено, что композит с иммобилизованным риванолом оказывает наиболее подавляющее действие на развитие популяций опытных штаммов по сравнению с раствором, что может быть связано с увеличением активной поверхности риванола в композите, а также сохранением сорбционных свойств композитов [26], которые способствуют плотной адгезии композита к бактериальным поверхностям и увеличивают антибактериальные свойства композита.

Выводы

1. Определена сорбционная емкость глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к риванолу.

2. Определено количество иммобилизованного биологически активного вещества на глауконитовую матрицу.

3. Определена антимикробная активность полученных композитов в отношении стандартных штаммов грамотрицательных бактерий: *E.coli* ATCC 25922 и грамположительных бактерий: *S.aureus* ATCC 6538 P.

4. Выявлено, что риванол сохраняет антимикробную активность после сорбции глауконитом и проявляет ее в большей степени по отношению к *S.aureus* ATCC 6538 P.

5. Обнаружено, что композит с иммобилизованным риванолом оказывает наиболее подавляющее действие на развитие популяций опытных штаммов по сравнению с водным раствором риванола.

Список литературы

1. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев : Наука, 1988. 248 с.
2. Номенклатура слюд: Заключительный доклад Подкомитета по слюдам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Записки Всесоюз. минерал. о-ва. 1998. Ч. 127, № 5. С. 55–65.
3. Левченко М. Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2008. Вып. 2. С. 27–31.
4. Venig S. B., Chernova R. K., Glukhovskoy E. G., Serzhanov V. G., Splyukhin V. P., Perespelova M. A., Selifonova E. I., Naumova G. N., Zakharevich A. M., Selifonov A. A.,



- Kozhevnikov I. O., Scherbakova N. N. Determination of the Sorption Characteristics of Glaucinite during Extraction of a Pharmaceutical from an Aqueous Medium // Moscow University Chemistry Bulletin. 2017. Vol. 72, № 5. P. 245–250.
5. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V. Cesium Sorption and Desorption on Glaucinite, Bentonite, Zeolite, and Diatomite // Minerals. 2019. Vol. 9, № 10. P. 625–628. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
6. Wang J. P., Chi F., Kim I. H. Effects of montmorillonite clay on growth performance, nutrient digestibility, vulva size, faecal microflora, and oxidative stress in weaning gilts challenged with zearalenone // Anim. Feed Sci. Technol. 2012. Vol. 178, № 66. P. 158–163.
7. Yiannikouris A., Kettunen H., Apajalahti J. Comparison of the sequestering properties of yeast cell wall extract and hydrated sodium calcium aluminosilicate in three in vitro models accounting for the animal physiological bioavailability of zearalenone // Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo Risk Assess. 2013. Vol. 30, № 9. P. 1641–1650.
8. Venig S. B., Chernova R. K., Serzhantov V. G., Selifonov A. A., Shapoval O. G., Nechaeva O. V., Splyukhin V. P., Selifonova E. I., Naumova G. N., Scherbakova N. N. Antibacterial Composites Based on Natural Sorbent // Moscow University Chemistry Bulletin. 2018. Vol. 73, № 3. P. 125–130.
9. Сальков Р. С., Абрамова И. А., Жолдошалиева Н. С. Влияние минерала глауконит на иммунную реактивность организма овец // Наука и новые технологии. 2012. Т. 7. С. 104–106.
10. Gregorio M. C. D., Neeff D. V., Jager A. V., Corassin C. H., Cara A. C. P., Albuquerque R., Azevedo A. C., Oliveira C. A. F. Mineral adsorbents for prevention of mycotoxins in animal feeds // Toxin Rev. 2014. Vol. 35. P. 267–274.
11. Басыров А. Р., Гадиев Р. Р. Эффективность использования глауконита в рационах мясных гусят // Вест. Башкир. гос. аграр. ун-та. 2012. № 1. С. 23–24.
12. Doll S., Gericke S., Danicke S. The efficacy of a modified aluminosilicate as a detoxifying agent in Fusarium toxin contaminated maize containing diets for piglets // J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl). 2005. Vol. 89. P. 342–358.
13. Дрель И. В., Волков М. Ю., Овчинников А. А. Оценка влияния природного алюмосиликата глауконита на перевариваемость и использование питательных веществ рациона жвачных животных // Ветеринарная медицина. Сер. Физиология. 2010. Вып. 2. С. 26–28.
14. Eser H., Yalc S., Yalc S., Sehu A. Effects of sepiolite usage in broiler diets on performance, carcass traits and some blood parameters // Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg. 2012. Vol. 18, № 8. P. 313–319.
15. Harper A. F., Estienne M. J., Meldrum J. B. Assessment of a hydrated sodium calcium aluminosilicate agent and antioxidant blend for mitigation of aflatoxin-induced physiological alterations in pigs // J. Swine Health Prod. 2010. Vol. 18, № 9. P. 282–291.
16. Neeff D. V., Ledoux D. R., Rottinghaus G. E. In vitro and in vivo efficacy of a hydrated sodium calcium aluminosilicate to bind and reduce aflatoxin residues in tissues of broiler chicks fed aflatoxin B1 // Poult Sci. 2013. Vol. 92, № 7. P. 131–139.
17. Бельчинская Л. И., Ходосова Н. А., Новикова Л. А., Стрельникова О. Ю., Ресснер Ф., Петухова Г. А., Жабин А. В. Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52, № 4. С. 363–370.
18. Petrikaite V., Tarasevicius E., Pavilonis A. New ethacridine derivatives as the potential antifungal and antibacterial preparations // Medicina (Kaunas). 2007. Vol. 43, № 8. P. 657–663.
19. Патык-Кара Н. Г., Андрианова Е. А., Дубинчук В. Т., Левченко М. Л. Состав и элементы-примеси глауконитов верхнемеловой формации центральных районов России // Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России : материалы годовичного собрания РМО. М. : ИГЕМ РАН, РИС ВИМСа, 2007. С. 74–78.
20. Сухарев Ю. И., Кувыкина Е. А. Структурно-морфологические особенности глауконита Багарякского месторождения // Изв. Челябин. науч. центра. Сер. Химия и хим. технология. 2000. № 3. С. 77–81.
21. Григорьева А. В. Использование методов прикладной минералогии при изучении технологических свойств глауконитсодержащих песков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. Т. 15, вып. 12. С. 301–308.
22. Арипов Э. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент : ФАН, 1970. 240 с.
23. Вигдорович В. И., Богданова Е. П., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В., Акуллов А. И. Влияние предварительной термической и химической обработки глауконита ГБРТО на его рентгеноструктурные характеристики и сорбционную емкость катионов меди (II) и свинца (II) // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 1. С. 20–24.
24. Wugmeister M., Summers W. C. A bacterial mutagenicity study of rivanol, an acridine derivative used as an abortifacient // Yale Journal of Biology and Medicine. 1983. Vol. 56, № 1. P. 9–13.
25. Wainwright M. Acridine- neglected antibacterial chromophore // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 2001. Vol. 47, № 1. P. 1–13.
26. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, вып. 1. С. 121–126.



References

1. Tarasevich Yu. I. *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov* [Structure and surface chemistry of layered silicates]. Kiev, Nauka Publ., 1988. 248 p. (in Russian).
2. Nomenklatura slyud: Zaklyuchitel'nyj doklad Podkomiteta po slyudam Komissii po novym mineralam i nazvaniyam mineralov Mezhdunarodnoj mineralogicheskoy associacii (KNMNM MMA) [Mica Nomenclature: Final report of the mica sub-Committee of the Commission on new minerals and mineral names of the International mineralogical Association (knmmn MMA)]. *Zapiski Vsesoyusnogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the all-Union mineral society], 1998, vol. 127, no. 5, pp. 55–65 (in Russian).
3. Levchenko M. L. State of the raw material base and the possibility of using glauconites in Russia. *Mineral resources of Russia. Economics and management*, 2008, vol. 2, pp. 27–31 (in Russian).
4. Venig S. B., Chernova R. K., Glukhovskoy E. G., Serzhantov V. G., Splyukhin V. P., Perespelova M. A., Selifonova E. I., Naumova G. N., Zakharevich A. M., Selifonov A. A., Kozhevnikov I. O., Scherbakova N. N. Determination of the Sorption Characteristics of Glauconite during Extraction of a Pharmaceutical from an Aqueous Medium. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017, vol. 72 (5), pp. 245–250.
5. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V. Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite and Diatomite. *Minerals*, 2019, vol. 9, no. 10, pp. 625–628. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
6. Wang J. P., Chi F., Kim I. H. Effects of montmorillonite clay on growth performance, nutrient digestibility, vulva size, faecal microflora, and oxidative stress in weaning gilts challenged with zearalenone. *Anim. Feed. Sci. Technol.*, 2012, vol. 178, no. 66, pp. 158–163.
7. Yiannikouris A., Kettunen H., Apajalahti J. Comparison of the sequestering properties of yeast cell wall extract and hydrated sodium calcium aluminosilicate in three in vitro models accounting for the animal physiological bioavailability of zearalenone. *Food Addit. Contam. Part A. Chem. anal Control Expo Risk Assess*, 2013, vol. 30, no. 9, pp. 1641–50.
8. Venig S. B., Chernova R. K., Serzhantov V. G., Selifonov A. A., Shapoval O. G., Nechaeva O. V., Splyukhin V. P., Selifonova E. I., Naumova G. N., Scherbakova N. N. Antibacterial Composites Based on Natural Sorbent. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2018, vol. 73, no. 3, pp. 125–130.
9. Salykov R. S., Abramova I. A., Zholdoshaliev N. S. The effect of the mineral glauconite on the immune reactivity of the sheep's organism. *Science and New Technologies*, 2012, vol. 7, pp. 104–106 (in Russian).
10. Gregorio M. C. D., Neeff D. V., Jager A. V., Corassin C. H., Cara A. C. P., Albuquerque R., Azevedo A. C., Oliveira C. A. F. Mineral adsorbents for prevention of mycotoxins in animal feeds. *Toxin Rev.*, 2014, vol. 35, pp. 267–274.
11. Basyrov A. R., Gadiev R. R. Effektivnost' ispol'zovaniya glaukonita v racionah myasnyh gusyat. *Vestnik Bashkir State Agrarian University*, 2012, no. 1, pp. 23–24 (in Russian).
12. Doll S., Gericke S., Danicke S. The efficacy of a modified aluminosilicate as a detoxifying agent in Fusarium toxin contaminated maize containing diets for piglets. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl)*, 2005, vol. 89, pp. 342–358.
13. Drel' I. V., Volkov M. Yu., Ovchinnikov A. A. Evaluation of the effect of natural glauconite aluminosilicate on the digestibility and use of nutrients in the ruminant diet. *Veterinary medicine. Ser. Physiology*, 2010, vol. 2, pp. 26–28 (in Russian).
14. Eser H., Yalc S., Yalc S., Sehu A. Effects of sepiolite usage in broiler diets on performance, carcass traits and some blood parameters. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg.*, 2012, vol. 18, no. 8, pp. 313–319.
15. Harper A. F., Estienne M. J., Meldrum J. B. Assessment of a hydrated sodium calcium aluminosilicate agent and antioxidant blend for mitigation of aflatoxin-induced physiological alterations in pigs. *J. Swine Health Prod.*, 2010, vol. 18, no. 9, pp. 282–291.
16. Neeff D. V., Ledoux D. R., Rottinghaus G. E. *In vitro* and *in vivo* efficacy of a hydrated sodium calcium aluminosilicate to bind and reduce aflatoxin residues in tissues of broiler chicks fed aflatoxin B1. *Poult Sci.*, 2013, vol. 92, no. 7, pp. 131–139.
17. Bel'chinskaya L. I., Hodosova N. A., Novikova L. A., Strel'nikova O. Yu., Ressenner F., Petuhova G. A., Zhabin A. V. Regulation of sorption processes on natural nanoporous aluminosilicates. *Physical Chemistry of Surfaces and Protection of Materials*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 363–370 (in Russian).
18. Petrikaite V., Tarasevicius E., Pavilionis A. New ethacridine derivatives as the potential antifungal and antibacterial preparations. *Medicina (Kaunas)*, 2007, vol. 43, no. 8, pp. 657–663.
19. Patyk-Kara N. G., Andrianova E. A., Dubinchuk V. T., Levchenko M. L. *Costav i elementy-primesi glaukonitov verhnemelovoj formacii central'nyh rajonov Rossii* [Composition and elements-admixtures of glauconites of the upper Cretaceous formation of the Central regions of Russia]. In: *Mineralogicheskie issledovaniya i mineral'no-syr'evye resursy Rossii: materialy godichno-go sobraniya RMO* [Mineralogical research and mineral resources of Russia: materials of the annual meeting of the RMO]. Moscow, IGEM RAN, RIS VIMSa, 2007, pp. 74–78 (in Russian).
20. Sukharev Yu. I., Kuvy'kina E. A. Structural and morphological features of glauconite of the Bagaryak Deposit. *Izv. Chelyabinsk. Scientific Center. Ser. Chemistry and Chemical Technology*, 2000, no. 3, pp. 77–81 (in Russian).



21. Grigor`eva, A.V. Ispol`zovanie metodov prikladnoj mineralogii pri izuchenii tekhnologicheskikh svojstv glaukonitsoderzhashhikh peskov [Using methods of applied Mineralogy in the study of technological properties of glauconite-containing Sands]. *Gornyj informaczi-onno-analiticheskij byulleten` (nauchno-tekhnicheskij zhurnal)* [Mining information and analytical Bulletin (scientific and technical journal)], 2009, vol. 15, iss. 12, pp. 301–308 (in Russian).
22. Aripov E. A. *Prirodny`e mineral`ny`e sorbenty`, ikh aktivirovanie i modifizirovanie* [Natural mineral sorbents, their activation and modification]. Tashkent, FAN Publ., 1970. 240 p. (in Russian).
23. Vigdorovich V. I., Bogdanova E. P., Cygankova L. E., Nikolenko D. V., Akulov A. I. Vliyanie predvaritel`noj termicheskoy i himicheskoy obrabotki glaukonita GBRTO na ego rentgenostrukturnye harakteristiki i sorbcionnuyu emkost` kationov medi (II) i svinca (II) [Influence of preliminary thermal and chemical treatment of glauconite GBRTO on its x-ray structural characteristics and sorption capacity of copper (II) and lead (II) cations]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed media and interphase boundaries], 2012, vol. 14, no. 1, pp. 20–24 (in Russian).
24. Wugmeister M., Summers W.C. A bacterial mutagenicity study of rivanol, an acridine derivative used as an abortifacient. *Yale Journal of Biology and Medicine*, 1983, vol. 56, no. 1, pp. 9–13.
25. Wainwright M. Acridine- neglected antibacterial chromophore. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2001, vol. 47, no. 1, pp. 1–13.
26. Vigdorovich V. I., Cygankova D. V., Nikolenko D. V. Adsorption capacity of glauconite in the Bondarsky district of the Tambov region. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2010, vol. 10, iss. 1, pp. 121–126 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.05.2020, после рецензирования 17.08.2020, принята к публикации 21.08.2020
Received 06.05.2020, revised 17.08.2020, accepted 21.08.2020



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 72–77
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 72–77

Научная статья
УДК 599.322.2
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-72-77>

Влияние повышения температуры зимних месяцев на сроки основных фенологических фаз жизнедеятельности *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 на территории Прикаспийской низменности (Астраханская область)



Ш. В. Магеррамов¹✉, К. С. Марцоха¹, В. С. Манджиева²,
С. А. Яковлев¹, Н. В. Попов¹

¹Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Россия, 410005, г. Саратов, ул. Университетская, д. 46
²Астраханская противочумная станция, Россия, 414000, г. Астрахань, ул. Кубанская, д. 3А

Магеррамов Шамиль Валехович, младший научный сотрудник, magerramov.1994@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2578-1558>

Марцоха Кирилл Сергеевич, младший научный сотрудник, box4hawx@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2913-3766>

Манджиева Вера Сергеевна, заведующая зоопаразитологической лабораторией Яндыковского противочумного отделения, antichum@astranet.ru

Яковлев Сергей Альбертович, старший научный сотрудник, rusrapi@microbe.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2224-8501>

Попов Николай Владимирович, главный научный сотрудник, popovnv47@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4099-9261>

Аннотация. В статье представлены результаты сравнительного анализа изменений сроков и длительности фенологических фаз в популяции малого суслика (*Spermophilus pygmaeus*) под влиянием потепления климата в Прикаспийской низменности (на примере территории Ильменно-Придельтового района Астраханской области) с 1950–1959 гг. и 2000–2009 гг. Обосновано, что в период максимального повышения температуры февраля в 2000–2009 гг., по сравнению с 1950–1959 гг., завершение выхода популяции малого суслика из спячки стало проходить в более короткие сроки и завершаться в марте. Соответственно, расселение молодняка малого суслика стало полностью завершаться в мае. Также установлено, что в 2000–2009 гг. залегание в летнюю спячку сусликов стала происходить также в более короткие сроки (I декада мая – I декада июля). Отмечаемые изменения сроков прохождения основных фенологических фаз жизнедеятельности малого суслика негативно отразились на состоянии их популяций на территории Прикаспийской низменности – в несколько раз сократилась численность и площадь поселений малого суслика. В период 1950–1959 гг. максимальное количество особей на 1 га составляло 5,4, а в 2000–2009 гг. этот показатель снизился до 4,2.

Ключевые слова: малый суслик, фенологическая фаза, потепление климата, Прикаспийская низменность

Для цитирования: Магеррамов Ш. В., Марцоха К. С., Манджиева В. С., Яковлев С. А., Попов Н. В. Влияние повышения температуры зимних месяцев на сроки основных фенологических фаз жизнедеятельности *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 на территории Прикаспийской низменности (Астраханская область) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 72–77. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-72-77>

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

Article
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-72-77>

Winter months' temperature rises effect on duration of phenological phases for *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 populations located in Caspian depression (Astrakhan oblast)

Shamil V. Magerramov¹✉, magerramov.1994@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2578-1558>

Kirill S. Martcokha¹, box4hawx@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2913-3766>

Vera S. Mandzhieva², antichum@astranet.ru

Sergey A. Yakovlev¹, rusrapi@microbe.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2224-8501>

Nikolai V. Popov, popovnv47@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4099-9261>

¹Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., 410005 Saratov, Russia

²Astrakhan Anti-Plague Station, 3A Kuban St., 414000 Astrakhan, Russia



Abstract. This article provides comparison analysis between 1950–1959's and 2000–2009's periods for duration and schedule dates of awakening, spreading and hibernation phases for *Spermophilus pygmaeus* populations located in the Caspian Depression (by example of Astrakhan Oblast). We learned that within a period of maximum temperature rise in February 2000–2009's durations of *S. pygmaeus*' populations of every phenological phase have shortened and been rescheduled with earlier dates (in comparison to 1950–1959's). The study also shows that these changes caused its population reduction on the Caspian Depression's territory.

Keywords: little gopher, phenological phase, climate change, Caspian Depression

For citation: Magerramov Sh. V., Martcokha K. S., Mandzhieva V. S., Yakovlev S. A., Popov N. V. Winter months' temperature rises effect on duration of phenological phases for *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 populations located in Caspian depression (Astrakhan oblast). *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 72–77. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-72-77>

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

Введение

В период 1950–2019 гг. потепление климата оказало негативное влияние на состояние популяций *S. pygmaeus* в регионах Северного, Северо-Западного Прикаспия и Предкавказья [1]. Отмечаемое здесь значительное повышение температуры зимних месяцев [2] предопределило в целом тенденцию более раннего выхода из спячки малого суслика и, как следствие, привело к изменению сроков прохождения последующих основных фенологических фаз в популяциях этого грызуна [2]. Однако в связи с волнообразным характером потепления климата [3] изменения климатических показателей, в первую очередь зимних месяцев, существенно варьировали. Причем в 2000–2009 гг., на фоне максимального подъема температуры зимних месяцев на территории Астраханской области [4], зарегистрирован самый низкий уровень численности малого суслика в последние десятилетия, который составил 2,6 особей на 1 га. В этом плане особый интерес представляет выяснение механизмов максимального эффекта влияния потепления климата на популяции *S. pygmaeus* в Прикаспийской низменности.

Материалы и методы

Проведена обработка архивных данных ФКУЗ РосНИПЧИ «Микроб» Роспотребнадзора (г. Саратов), Яндыковского противочумного отделения ФКУЗ «Астраханская противочумная станция» Роспотребнадзора по срокам пробуждения, расселения и залегания в спячку малых сусликов на территории Прикаспийской низменности в период в 1950–1959 гг. (начальный период потепления климата) и 2000–2009 гг. (период максимального потепления климата). В качестве статистического метода использовался корреляционный анализ для выявления влияния температурного фактора на сроки и длительность прохождения основных фенологических

фаз (пробуждение и др.) в популяции малого суслика на территории Ильменно-Придельтового района Астраханской области по декадам месяцев в период 1950–1959 и 2000–2009 гг. Проанализирована динамика среднемесячных показателей температуры воздуха февраля по метеостанции г. Астрахань (№ 34880*) в 1950–1959 гг., 2000–2009 гг. и 2010–2019 гг. В качестве основного критерия, определяющего сроки пробуждения малого суслика на территории Ильменно-Придельтового района Астраханской области, использованы показатели температуры воздуха февраля.

Результаты и их обсуждение

В результате анализа метеорологических данных с 1950–1959 гг. было выявлено, что показатели среднемесячной температуры воздуха февраля варьировали от $-18,6^{\circ}\text{C}$ (1954 г.) до $+0,4^{\circ}\text{C}$ (1955 г.), при среднемноголетнем значении $-6,58^{\circ}\text{C}$. В 2000–2009 гг. максимальные показатели среднемесячной температуры воздуха февраля достигали $+2,3^{\circ}\text{C}$ (2002 г.) и $-4,2^{\circ}\text{C}$ (2005, 2006, 2008 гг.), при среднемноголетнем значении $-1,99^{\circ}\text{C}$. Повышение среднемноголетнего показателя февральских температур воздуха в 2000–2009 гг., по сравнению с 1950–1959 гг., составило более чем $4,5^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

В 2010–2012 гг. отмечено понижение среднемесячных показателей температуры зимних месяцев, а в 2013–2019 гг., напротив, имело место их очередное повышение. Наблюдаемое в 2010–2019 гг. аномальное чередование теплых и холодных зим обусловило соответствующую разбалансированность сроков прохождения основных фенологических фаз в популяции малого суслика и предопределило дальнейшее углубление депрессии его численности на территории Прикаспийской низменности (рис. 2).

В начальный период потепления климата (1950–1959 гг.) на территории Ильменно-Придельтового района Астраханской области наиболее

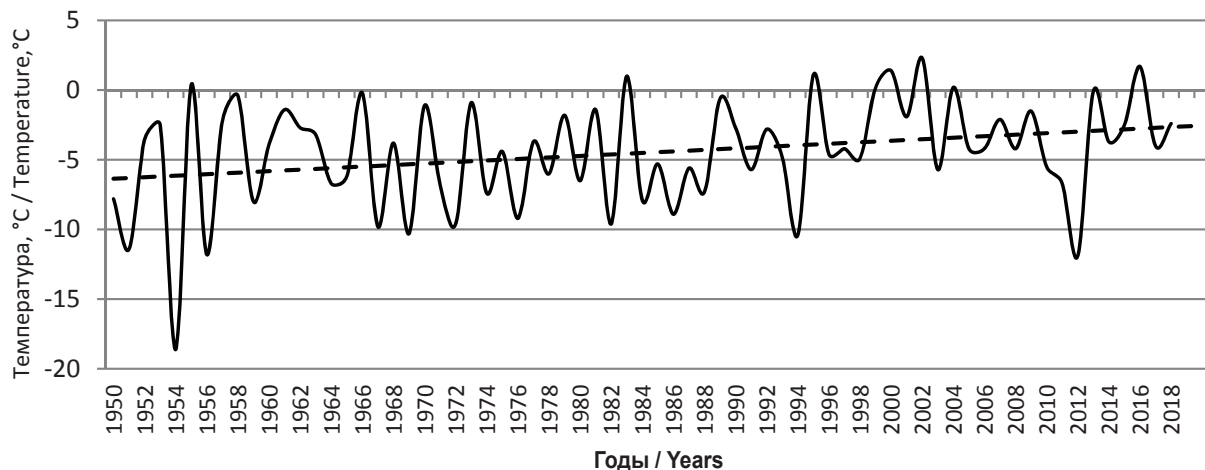


Рис. 1. Ход среднемесячной температуры воздуха февраля за период 1950–2019 гг.
Fig. 1. Average monthly temperature curve, February temperatures during the period of 1950–2019

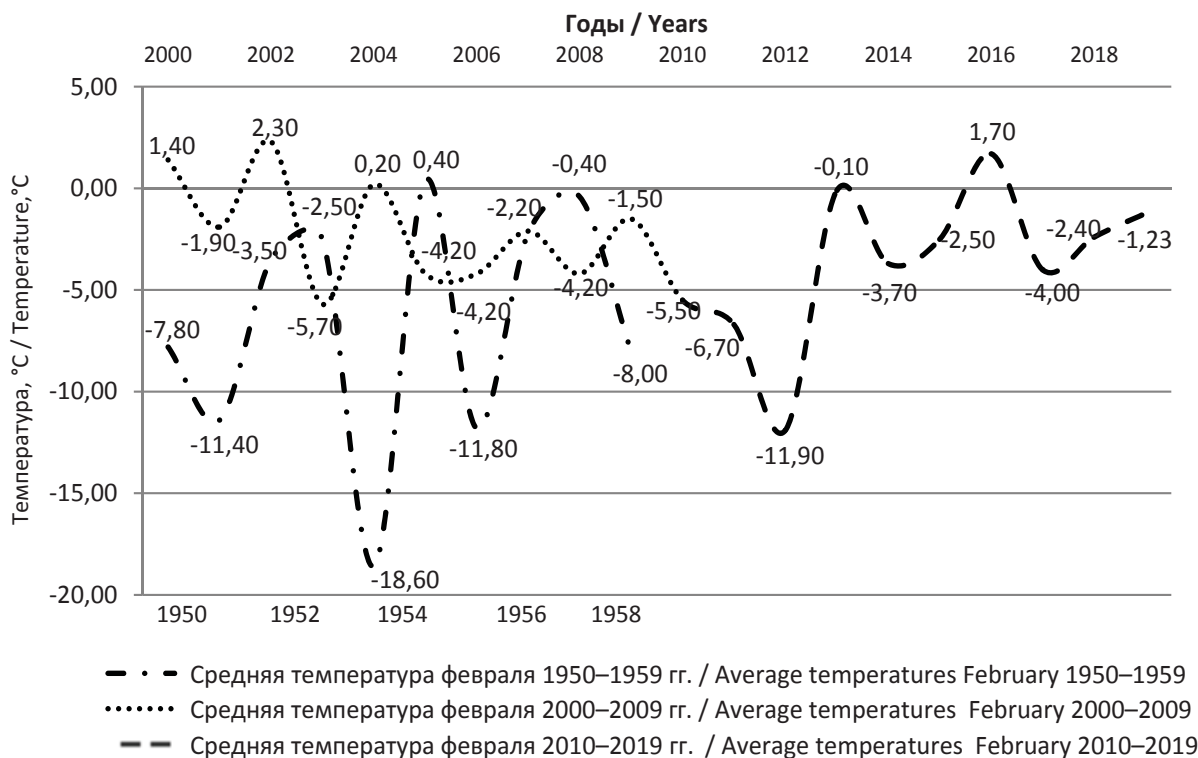


Рис. 2. Показатели среднемесячной температуры воздуха в феврале 1950–1959 гг., 2000–2009 гг. и 2010–2019 гг.
Fig. 2. Mean monthly temperatures in February in 1950–1959, 2000–2009, and 2010–2019

раннее пробуждение малого суслика от спячки отмечено во II декаде января (1959 г.); позднее – во II декаде марта (1954 г.). Массовый характер их пробуждения наиболее часто регистрировали со II декады февраля по II декаду марта, окончание пробуждения – со II декады февраля по II декаду апреля. Общая продолжительность пробуждения сусликов в отдельные годы период

1950–1959 гг. составляла от 18 до 58 суток (рис. 3).

В период максимального потепления климата в 2000–2009 гг. наиболее раннее начало пробуждения сусликов отмечено во второй (2007 г.) и третьей декадах (2002, 2004 гг.) января. Массовое пробуждение наблюдалось в период со II декады февраля (2000 г.) по I декаду марта (2005 г.) (см. рис. 3). Наиболее раннее окончание

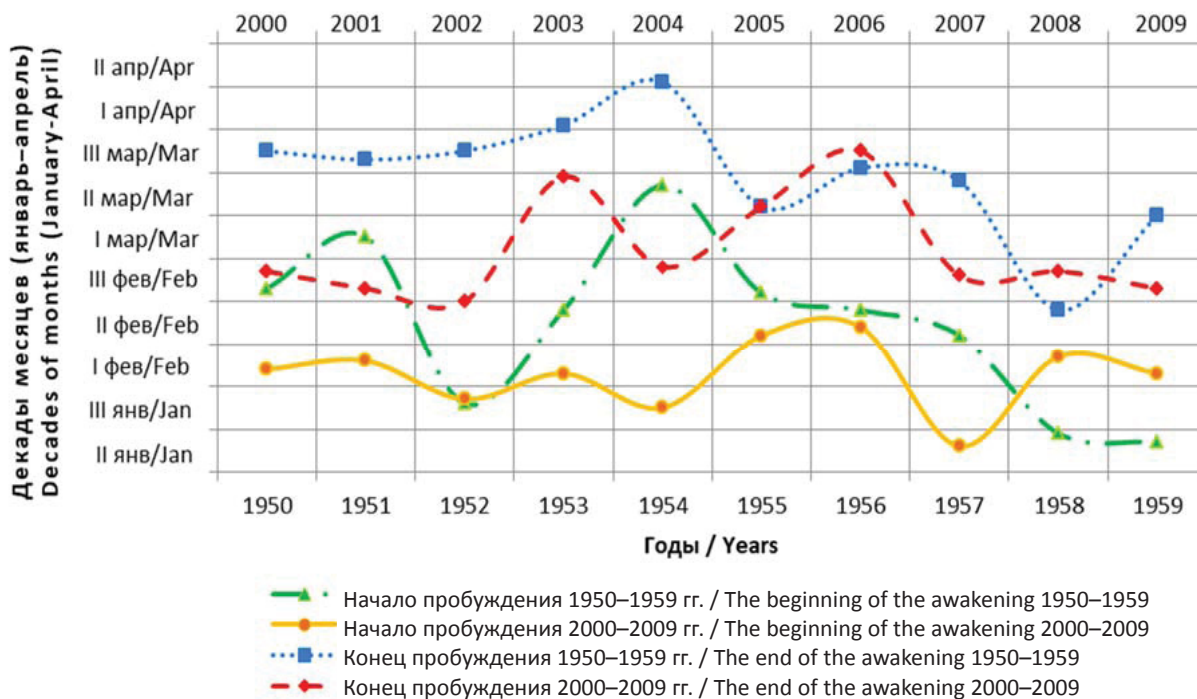


Рис. 3. Сроки начала и окончания пробуждения сусликов в 1950–1959 гг. и 2000–2009 гг. (цвет online)
Fig. 3. Terms of onset and termination of the gopher's awakening from hibernation in 1950–1959 and 2000–2009 (color online)

процесса пробуждения отмечено во II декаде февраля (2002 г.); позднее – в III декаде марта (2006 г.). Общая длительность выхода сусликов из спячки в 2000–2009 гг., по сравнению с 1950–1959 гг., значительно сократилась и составила 17–39 суток. Только в 2003 г. длительность выхода сусликов из спячки составила 44 суток.

В 1950–1959 гг. наиболее часто начало массового расселения сусликов наблюдалось в III декаде апреля; окончание – с III декады апреля (1957, 1959 гг.) по II декаду июня (1956 г.). В 2000–2009 гг. начало расселения молодняка малого суслика регистрировали в период с II декады апреля (2007 г.) по I декаду мая (2003 г.); окончание – с I декады мая (2000 г.) по III декаду мая (рис. 4). Наиболее часто этот процесс принимал массовый характер в первой декаде мая. Общая продолжительность расселения молодых зверьков в отдельные годы составила от 20 до 36 суток.

В 1950–1959 гг. начало залегания половозрелых малых сусликов в спячку отмечали в период с I декады мая (1952, 1953 гг.) – III декаду июня (1957 г.); окончание – со II декады июня (1951, 1956 гг.) по III декаду июля (1958 г.). Наиболее часто этот процесс принимал массовый характер в третьей декаде мая, а общая длительность залегания в спячку всех половозрелых сусликов достигла от 7 (1951 г.) – 67 (1958 г.) суток. Средняя

продолжительность периода залегания сусликов в спячку составляла в среднем 36 суток (рис. 5).

В 2000–2009 гг. начало залегания малых сусликов в спячку отмечено в период с первой декады мая (2004, 2007 гг.), окончание в первой декаде июля (2005, 2006 гг.) (см. рис. 4, 5). Массовое залегание сусликов в спячку наблюдалось во II–III декаде мая, а общая длительность процесса залегания занимала от 15 (2002 г.) до 50 (2007 г.) суток. Средняя продолжительность периода залегания малых сусликов в спячку в 2000–2009 гг. составляла 36 суток.

Заклучение

В результате выполненной работы было установлено, что в период максимального повышения среднемесячной температуры февраля в 2000–2009 гг., по сравнению с 1950–1959 гг., сроки прохождения основных фенологических фаз в популяции *S. pygmaeus* на территории Ильменно-Придельтового ландшафтно-экологического района Прикаспийской низменности значительно изменились. В частности, установлено, что в 2000–2009 гг. массовое пробуждение сусликов имело здесь место в феврале, тогда как в 1950–1959 гг. этот процесс проходил значительно позднее – в марте месяце. Отмечено также более раннее в 2000–2009 гг., по сравнению



Годы / Years	Месяц, декада / Month, decade																				
	1			2			3			4			5			6			7		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1950–1959																					
2000–2009																					
1950–1959																					
2000–2009																					
1950–1959																					
2000–2009																					

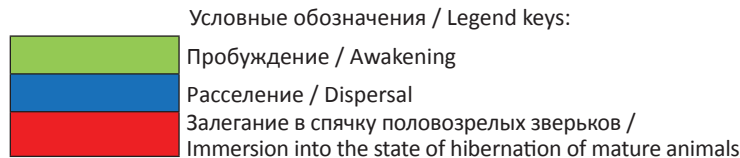


Рис. 4. Сроки начала и окончания основных фенологических фаз жизнедеятельности малого суслика в Ильменно-Придельтовом ландшафтно-экологическом районе Прикаспийской низменности в 1950–1959 и 2000–2009 гг. (цвет online)
 Fig. 4. Terms of onset and termination of the major phenological stages of live activities in little gopher populations in Ilmenno-Perideltaic landscape-ecological region of Precaspian Lowlands in 1950–1959 and 2000–2009 (color online)

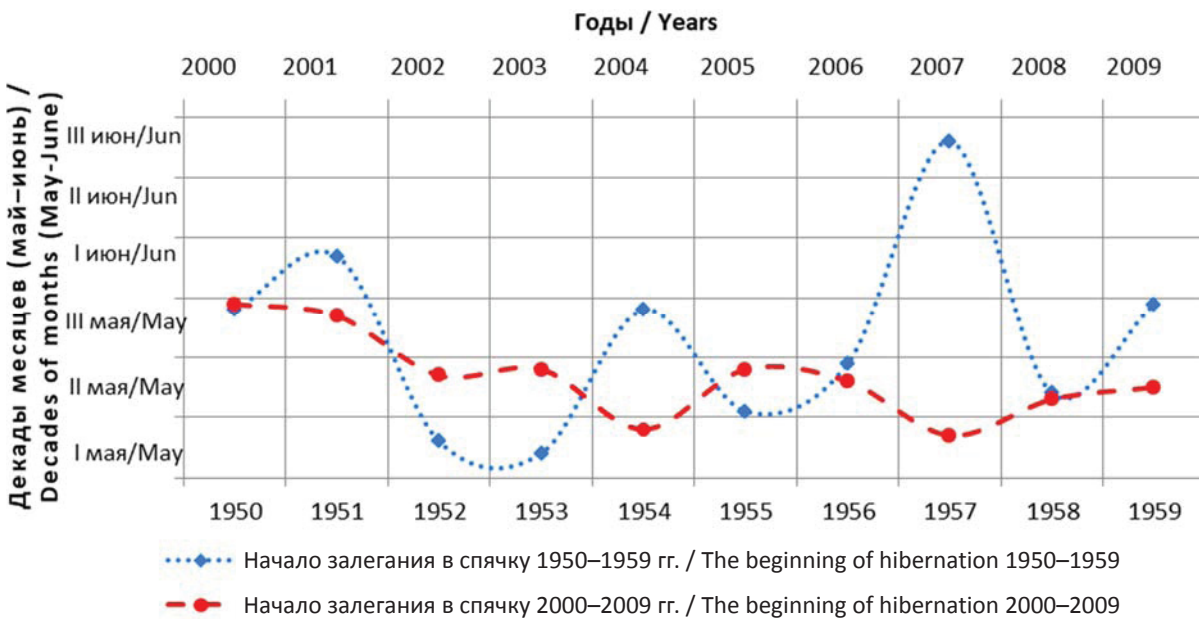


Рис. 5. Сроки начала залегания половозрелых зверьков в спячку в 1950–1959 гг. и 2000–2009 гг. (цвет online)
 Fig. 5. Terms of immersion of mature animals into hibernation during the periods of 1950–1959 and 2000–2009 (color online)

с 1950–1959 гг. (III декада апреля), начало расселения сусликов (II декада апреля), равно как и более быстрое его окончание (III декада мая). Установлено также более раннее в 2000–2009 гг., по сравнению с 1950–1959 гг. (III декада июля), окончание процесса залегания в спячку (I декада июля) малого суслика. Последнее связано с частым развитием в 2000–2009 гг. весенне-летних засух, обуславливающих раннее выгорание растительности и, как следствие, более раннее за-

легание в спячку малого суслика. Все это в целом однозначно свидетельствует о наличии комплексного негативного эффекта влияния повышения температуры зимних месяцев на состояние популяций малого суслика. Следует отметить, что при реализации прогнозируемого дальнейшего прогностического усиления потепления климата [5, 6] на территории Прикаспийской низменности сохранится глубокая депрессия численности малого суслика.



Список литературы

1. Попов Н. В. Малый суслик (*Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778, Rodentia) в Прикаспии и Предкавказье. Саратов : ООО «Амирит», 2016. 235 с.
2. Попов Н. В., Яковлев С. А., Лиджи-Гаряева Г. В., Матросов А. Н., Слудский А. А., Бадмаев Т. В., Санджиев Б.-Х., Магеррамов Ш. В., Караева Т. Б. Влияние современного потепления климата на сроки основных фенологических фаз в популяции *Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778 (Rodentia, Mammalia) на территории Ергенинской возвышенности // Поволжский экологический журнал. 2019. № 3. С. 360–370.
3. Попов Н. В., Безсмертный В. Е., Удовиков А. И., Кузнецов А. А., Слудский А. А., Матросов А. Н., Князева Т. В., Федоров Ю. М., Попов В. П., Гражданов А. К., Аязбаев Т. З., Яковлев С. А., Караева Т. Б., Кутырев В. В. Влияние современного изменения климата на состояние природных очагов чумы России и других стран СНГ // Проблемы особо опасных инфекций. 2013. Вып. 3. С. 23–28.
4. Колчин Е. А., Бармин А. Н., Крыжановская Г. В., Валов М. В. Особенности климатических изменений аридной территории Российской Федерации // Геология, география и глобальная энергия. 2017. № 4. С. 113–122.
5. Золотокрылин А. Н., Титкова Т. Б., Черенкова Е. К., Виноградова В. В. Тренды увлажнения и биофизических параметров засушливых земель европейской части России за период 2000–2014 гг. // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2015. Т. 12, вып. 2. С. 155–161.
6. Катцов В. М., Школьник И. М., Ефимов С. В. Перспективные оценки изменений климата в российских регионах: детализация в физическом и вероятностном пространствах // Метеорология и гидрология. 2017. № 7. С. 68–80.

References

1. *Malyy suslik (Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778, Rodentia) *v Prikaspii i Predkavkaz'ye* [Little gopher (*Spermophilus pygmaeus* Pallas, 1778, Rodentia) in Caspian Sea region and Fore-Caucasus]. Saratov, Amirit Publ., 2016. 235 p (in Russian).
2. Popov N. V., Yakovlev S. A., Lidzhi-Garyaeva G. V., Matrosov A. N., Sludsky A. A., Badmaev T. V., Sandzhiev B.-Kh., Magerramov Sh. V., Karavaeva T. B. Effect of the current climate warming on the terms of the major phenological stages in populations of *Spermophilus Pygmaeus* Pallas, 1778 (Rodentia, Mammalia) in the territory of the Erginin Upland. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2019, no. 3, pp. 360–370 (in Russian).
3. Popov N. V., Bezsmertny V. E., Udovikov A. I., Kuznetsov A. A., Sludsky A. A., Matrosov A. N., Knyazeva T. V., Fedorov Yu. M., Popov V. P., Grazhdanov A. K., Ayazbaev T. Z., Yakovlev S. A., Karavaeva T. B., Kutyrrev V. V. Impact of the present-day climate changes on the natural plague foci condition, situated in the territory of the Russian Federation and other CIS countries. *Problems of Particularly Dangerous Infections*, 2013, iss. 3, pp. 23–28 (in Russian).
4. Kolchin E. A., Barmin A. N., Kryzhanovskaya G. V., Valov M. V. Peculiarities of climatic changes in arid territory of the Russian Federation. *Geology, Geography, and Global Energy*, 2017, no. 4, pp. 113–122 (in Russian).
5. Zolotokrylin A. N., Titkova T. B., Cherenkova E. K., Vиноgradova V. V. Trends of moisture indexes and biophysical parameters of European Russia drylands for the period of 2000–2014. *Current Problems in Remote Sensing of the Earth from Space*, 2015, vol. 12, iss. 2, pp. 155–161 (in Russian).
6. Katcov V. M., Shkol'nik I. M., Efimov S. V. Climate change projections in Russian regions: the detailing in physical and probability spaces. *Meteorology and Hydrology*, 2017, no. 7, pp. 68–80 (in Russian).

Поступила в редакцию 23.06.2020, после рецензирования 10.08.2020, принята к публикации 17.08.2020
Received 23.06.2020, revised 10.08.2020, accepted 17.08.2020



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 78–86
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 78–86

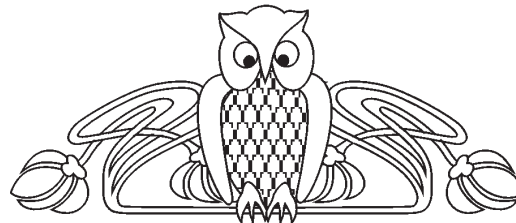
Научная статья

УДК 633.14.324:004:12

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-78-86>

К качеству зерна озимой пшеницы

Т. Б. Кулеватова¹✉, С. В. Лящева¹,
Л. Н. Злобина¹, Н. И. Старичкова²



¹Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Юго-Востока, Россия, 410010, г. Саратов, ул. Тулайкова, д. 7

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Кулеватова Татьяна Борисовна, ведущий научный сотрудник лаборатории качества зерна, Rogozhkina2008@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9564-7127>

Лящева Светлана Витальевна, заведующая селекционным центром, lyaschevasveta@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6790-0770>

Злобина Людмила Николаевна, старший научный сотрудник лаборатории качества зерна, L9172193438@yandex.ru

Старичкова Наталия Ивановна, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры биохимии и биофизики, natstar-12@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5189-5260>

Аннотация. Под качеством зерна подразумевают совокупность технологико-биохимических, хлебопекарных и пищевых свойств, которая определяет хозяйственную ценность сорта. При выборе исходного материала для селекции учитывается не только генотипический потенциал урожайности и качества зерна, но и степень сохранения их в неблагоприятных условиях среды. Есть мнение, что в засушливых условиях Поволжья основной лимитирующий фактор формирования высококачественного зерна – количество осадков в период вегетации пшеницы и равномерность их распределения, поэтому ежегодно проводится оценка более 25 показателей качества зерна озимой пшеницы, в том числе анализируется количественная выраженность индексов, реологических свойств теста. Экспериментальные данные свидетельствуют о достаточной информативности для селекции таких индексов как водопоглощительная способность; энергия, поглощенная тестом во время замеса; стабильность теста, мин; разжижение теста; показатель ретроградации крахмала. Наименее перспективен показатель «время образования теста»: в 100% случаев проявились генотип-средовые взаимодействия по данному признаку. В процессе изучения шарозерных форм озимой мягкой пшеницы выяснилось, что они при высокой урожайности обладают отличным качеством зерна, а именно стабильностью теста, которая составляет соответственно 10,3; 9,9; 9,7; 8,4 мин у изучаемых образцов №№ 209–212. Также они превосходят Саратовскую 90 по показателю S_2 , характеризующему разжижение теста, имея значения 0,57; 0,52; 0,47 н·м, при этом обладая отличными хлебопекарными качествами. Пределы варьирования индекса белизны муки составили 60,5–71,9 ед. пр. у краснозерной группы озимой пшеницы и 57,5–69,6 – у белозерной. Среднее значение признака соответственно 66,3 и 57,5. Мука «экстра» может быть получена из сорта Смуглянка и линий с селекционными номерами 17-17, 34-17, 1081-17, 1096-17, 1093-17. Из всех остальных, без исключения, получаем муку сорта «высший». Корреляция между показателями «белизна шрота» и «белизна муки» у краснозерных форм озимой пшеницы составляет 0,7660 на 1%-ном уровне значимости и у белозерных – 0,9311 с той же достоверностью. Это означает, что выявлять белизну муки можно и по цвету цельнозернового зерна с высокой вероятностью.

Ключевые слова: озимая пшеница, шарозерная пшеница, адаптивность, реология, Миксолаб, качество зерна, белозерная пшеница

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории селекции и семеноводства озимой пшеницы ФГБНУ «НИИСХ Юго-Востока» за предоставленный для исследования материал.

Для цитирования: Кулеватова Т. Б., Лящева С. В., Злобина Л. Н., Старичкова Н. И. К качеству зерна озимой пшеницы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 78–86. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-78-86>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-78-86>

Features of selection of winter wheat on grain quality

Tatyana B. Kulevatova¹✉, Rogozhkina2008@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9564-7127>

Svetlana V. Lyashcheva¹, lyaschevasveta@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6790-0770>

Lyudmila N. Zlobina¹, L9172193438@yandex.ru

Natalia I. Starichkova², natstar-12@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5189-5260>

¹Scientific Research Institute of Agriculture of South-East, 7 Tulaykova St., Saratov 410010, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia



Abstract. The quality of grain means a set of technologico-biochemical, baking and food properties determining the economic value of a grain variety. When choosing source material for selection, the degree of grain preservation in adverse environmental conditions is taken into account as well as the genotypic potential of grain yield and quality. It is believed that in the arid conditions of the Volga region, the main limiting factor in the formation of high-quality grain is the amount of precipitation during the growing season of wheat and the uniformity of its distribution, so more than 25 indices of the winter wheat quality are evaluated annually, including the quantitative expression of indices of the rheological properties of dough. Experimental data indicate that such indices as water absorption capacity (WAC, %); energy absorbed by dough during mixing (W-h/kg); dough stability, (min); dough dilution (C_2 , N-m); and starch retrogradation index (C_5 , N-m) provide sufficient information for selection. The dough formation time seems the least promising indicator: genotype-environmental interactions on this index were manifested in 100% of cases. In the process of studying the ball-shaped forms of winter soft wheat it has been revealed that they have a high crop yield and excellent grain quality, namely the dough stability, which is 10.3, 9.9, 9.7, and 8.4 min in the studied samples Nos. 209–212, respectively. They also exceed the Saratov 90 variety by C_2 , which characterizes dough dilution, having values of 0.57, 0.52, and 0.47 N-m, while having excellent baking qualities. The variation limits of the index of flour whiteness were 60.5–71.9 in the red-grain group of winter wheat and 57.5–69.6 in the white-grain one. The average value of this index is 66.3 and 57.5, respectively. Extra-quality flour can be obtained from the Smuglianka variety and lines with breeding numbers 17-17, 34-17, 1081-17, 1096-17, and 1093-17. Of all the others, we can get highest-grade flour without exception. The correlation between the indicators of meal whiteness and flour whiteness in the red-grain and white-grain forms of winter wheat is 0.7660 at the 1% significance level and 0.9311, respectively. This means that it is possible to assess the whiteness of flour from the color of whole-milled grain with a high probability.

Keywords: winter wheat, sharozernaya wheat, adaptability, rheology, Mixolab, grain quality, wheat with white grain

Acknowledgments: The authors thank the staff of the laboratory of selection and seed production of winter wheat of the Research Institute of Agriculture of the South-East for the material provided for the study.

For citation: Kulevatova T. B., Lyasheva S. V., Zlobina L. N., Starichkova N. I. Features of selection of winter wheat on grain quality. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 78–86. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-78-86>

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

Введение

Улучшение качества зерна пшеницы является одним из приоритетных направлений селекции, результативность которой во многом определяется исходным материалом. Качество зерна – совокупность технолого-биохимических, хлебопекарных и пищевых свойств, которая определяет хозяйственную ценность сорта. Понятие о качестве зерна в зависимости от направления его использования может быть различным. С точки зрения селекционера качество состоит из множества компонентов, наилучшим образом соответствующих генетической основе того сортового материала, с которым ведется селекционная работа. Признаки качества, являющиеся по своей генетической природе количественными, очень сильно подвержены влиянию условий внешней среды, поэтому при выборе исходного материала для селекции необходимо учитывать не только генотипический потенциал качества зерна, но и степень сохранения его в неблагоприятных условиях среды, реакцию на изменение условий в период формирования и налива, т. е. селекционные программы должны быть ориентированы на создание адаптивных форм, характеризующихся высокой степенью приспособленности к изменяющимся условиям среды [1]. По мнению многих исследователей, адаптивные свойства эволюционно обусловлены, видо- и сортоспецифичны и могут быть улучшены в процессе селекции [2, 3].

В засушливых условиях Поволжья основной лимитирующий фактор формирования высококачественного зерна – количество осадков в период вегетации пшеницы и равномерность их распределения, поэтому ежегодно в целях реализации селекционной программы по озимой пшенице в ФГБНУ «НИИСХ Юго-Востока» проводится изучение более 25 показателей качества зерна данной культуры практически всех сортообразцов селекционных питомников и изучается связь с климатическими условиями произрастания. При постоянно возрастающем объеме работ по оценке качества зерна в селекционном процессе выражение множества показателей через меньшее их число очень важно в целях оптимизации работы.

Материалы и методы

В качестве исследуемого материала использовались линии озимой шарозерной пшеницы (*Triticum sphaerococcum* Pers.), а также сорта и линии озимой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.), выращенные в селекционном севообороте ФГБНУ «НИИСХ Юго-Востока». Линии озимой шарозерной пшеницы были получены в результате пятикратного индивидуального отбора из скрещиваний: 209 – Жемчужина Поволжья/Шарада, 210 – Жемчужина Поволжья/Ш2293R13//Жемчужина Поволжья, 211 – Саратовская 17/Ш2293R17//Саратовская 17. Направленный отбор позволил повысить показатели зимостойкости и урожайности у данных линий по сравнению



с другими шарозерными формами. Для получения белозерных линий озимой пшеницы в скрещивания привлекали как классические сорта (Саратовская белозерная, Альбидум 114), так и более современные (Джангаль, Альбина), а также перспективные белозерные линии селекции ФГБНУ «Ершовская опытная станция орошаемого земледелия». Данный материал выбраковывался по высоте растений, устойчивости к полеганию, урожайности. Качество зерна оценивалось у пятидесяти белозерных линий, выделившихся по показателям: устойчивость к полеганию и повышенная урожайность. Качество зерна белозерных линий сравнивали с показателями краснозерных сортов саратовской селекции: Гостианум 237, Лютесценс 230, Саратовская 8, Виктория 95, Губерния, Саратовская 90, Жемчужина Поволжья, Калач 60, Созвездие, Эльвира, а также сортов других селекционных центров: Мироновская 808, Донская безостая, Левобережная 1.

Известно, что реологические свойства теста определяют качество хлебобулочных изделий. Изучение количественной выраженности таких индексов на приборе Миксолаб французской фирмы «Shopin» дает возможность изучить как белково-протеиназный, так и углеводно-амилазный комплексы зерна в одном образце в условиях одного эксперимента в различных протоколах в зависимости от поставленной цели и реализуемой научной задачи. Испытания на приборе стандартизированы под нормой ISO 17718:2013 Wholemeal and flour from wheat (*Triticum aestivum* L.) – Determination of rheological behavior as a function of mixing and temperature increase. В 2015 г. был утвержден ГОСТ ISO 17718-2015 «Зерно и мука из мягкой пшеницы. Определение реологических свойств теста в зависимости от условий замеса и повышения температуры». В настоящих исследованиях тесто анализировали в протоколах Chopin+ и ChopinS согласно данному нормативному документу. Изучали такие индексы, как водопоглотительная способность (ВПС, %); энергия, поглощенная тестом во время замеса (РА, Вт·ч/кг); стабильность теста (мин); разжижение теста (C_2 , н·м), показатель ретроградации крахмала (C_5 , н·м). Сформулированные нами ранее выводы [4] свидетельствуют о достаточной информативности для селекции вышеназванных индексов. Напомним, что под информативностью того или иного показателя в селекции понимают его количественную выраженность, лимитированность (пределы

варьирования по годам и в течение ряда лет); генотип-средовые взаимодействия; сортовую вариацию и технологическую ценность [5]. Наименее информативен показатель «время образования теста»: в 100% случаев проявились генотип-средовые взаимодействия по данному признаку. Показатели «белизна муки» и «коэффициент диффузного отражения» (КДО) измеряли на приборе «Тестер белизны муки РЗ-ТБМС-М»; показатель седиментации, содержание и качество клейковины – по общепринятым методикам в селекции.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время одним из двух новых направлений селекции озимой пшеницы в ФГБНУ «НИИСХ Юго-Востока» является работа с шарозерными формами данной культуры. Есть мнение, что они обладают повышенным выходом муки [6]. Были получены гибриды сортов озимой мягкой пшеницы саратовской селекции с шарозерной (*Triticum sphaerococcum* Pers.): сортом Шарада, линиями Ш2293R13, Ш2293R17. В течение 15 лет отбирался наиболее зимостойкий, засухоустойчивый и продуктивный материал. В результате получили линии в засушливых условиях, уступающих стандартному сорту по урожаю не более чем на 5%. В процессе изучения выяснилось, что они формируют высококачественное зерно, мука из которого отличается отличными реологическими характеристиками теста. Данные анализа показателей качества наиболее перспективных по урожайности шарозерных сортообразцов (№ 209, 210, 211) в сравнении с сортом Саратовская 90 (№ 212) представлены на рис. 1–4 и в табл. 1.

Ранее нами было показано, что отличными хлебопекарными качествами обладают образцы саратовской селекции, имеющие минимальное значение индекса по профайлеру Миксолаба 1-11-170, максимальное 7-78-999 [4]. Показатели миксолабограммы теста из муки изучаемых шарозерных форм и Саратовской 90 попадают в эти границы и, следовательно, имеют отличные хлебопекарные свойства (рис. 5–8). Кроме того, все изучаемые шарозерные формы отличаются исключительными свойствами клейковины по ИДК-1 и хорошей стабильностью теста, что позволяет рекомендовать их в скрещивания как ценный исходный материал на качество и использовать муку из них как улучшитель в производстве готовых продуктов (табл. 2).

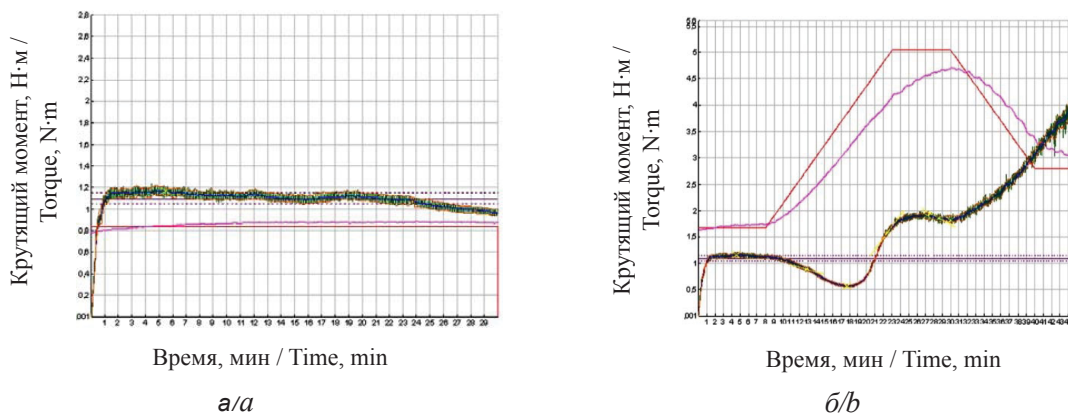


Рис. 1. Реологические кривые теста на основе муки из шаровидной озимой мягкой пшеницы (селекционный номер 209) в протоколах: а – Chopin S, б – Chopin+
 Fig. 1. Rheological curves of dough based on globular winter soft wheat flour (selection number 209) in the Chopin S (a) and Chopin+ (b) protocols

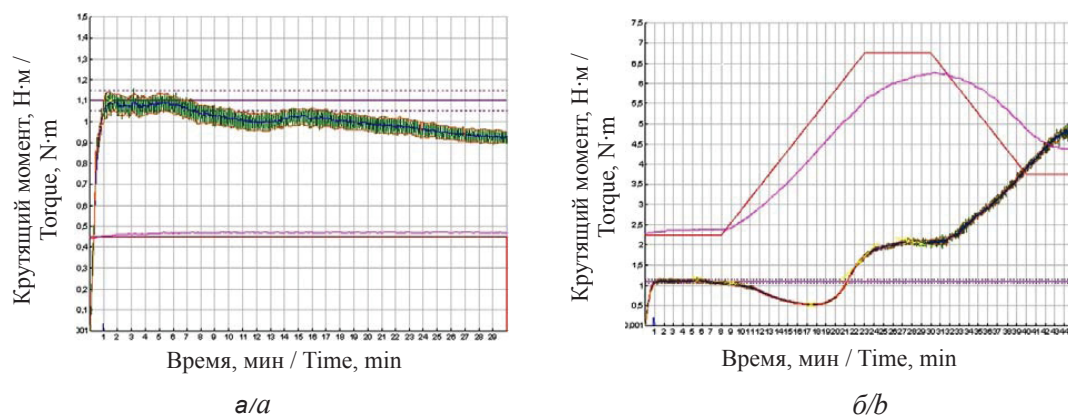


Рис. 2. Реологические кривые теста на основе муки из шаровидной озимой мягкой пшеницы (селекционный номер 210) в протоколах: а – Chopin S, б – Chopin+
 Fig. 2. Rheological curves of dough based on flour from globular winter soft wheat (selection number 210) in the Chopin S (a) and Chopin+ (b) protocols

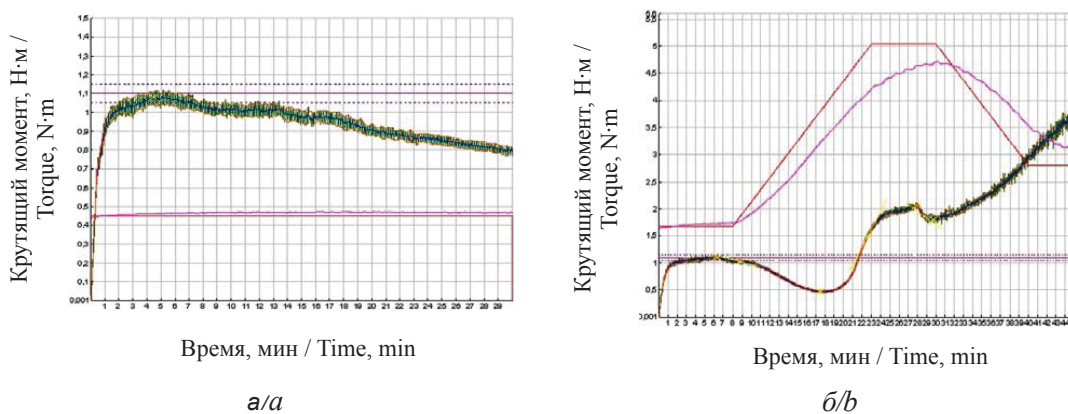


Рис. 3. Реологические кривые теста на основе муки из шаровидной озимой мягкой пшеницы (селекционный номер 211) в протоколах: а – Chopin S, б – Chopin+
 Fig. 3. Rheological curves of the dough based on globular winter soft wheat flour (selection number 211) in the Chopin S (a) and Chopin+ (b) protocols

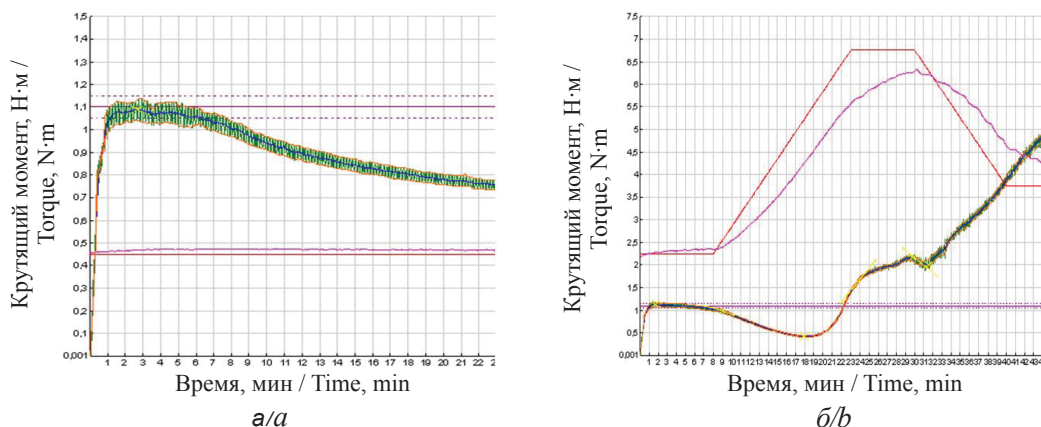


Рис. 4. Реологические кривые теста на основе муки из шаровидной озимой мягкой пшеницы (селекционный номер 212) в протоколах: а – Chopin S, б – Chopin+
 Fig. 4. Rheological curves of the dough based on flour from globular winter soft wheat (selection number 212) in the Chopin S (a) and Chopin+ (b) protocols

Таблица 1 / Table 1

Показатели реограммы пшеничного теста озимых шаровидных форм в сравнении с Саратовской 90 (№ 212)
Rheogram indicators of wheat dough of winter globular forms in comparison with Saratovskaya 90 (No. 212)

№ / No.	№ селекционный / Selection number	Время образования теста, мин / The formation of the test, min.	Стабильность теста, мин / The stability test, min. /	C ₂ , н·м / C ₂ , n·m	C ₅ , н·м / C ₅ , n·m	РА, Вт·ч/кг / RA, W·h/kg
1	209	4,5	10,3	0,57	4,01	141,74
2	210	5,5	9,9	0,52	4,83	158,32
3	211	6,3	9,7	0,47	3,70	134,53
4	212	1,7	8,4	0,42	5,00	153,22

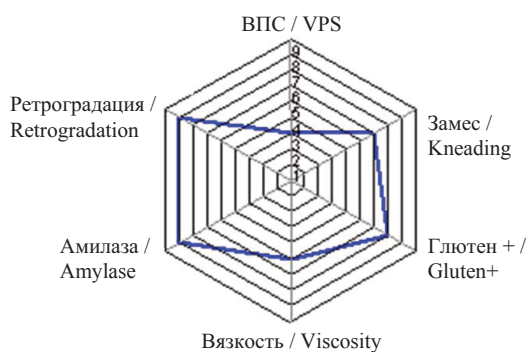


Рис. 5. Профайлер муки селекционного образца № 209. Индекс 3-67-588
 Fig. 5. Flour profiler of selection sample No. 209. Index 3-67-588

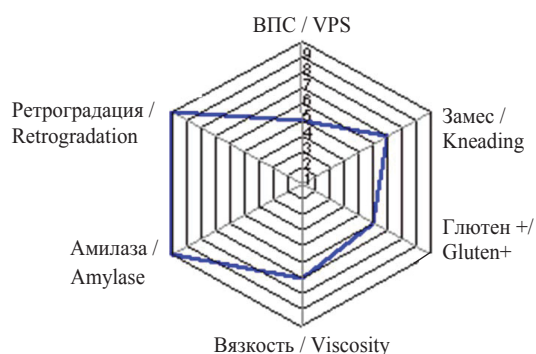


Рис. 6. Профайлер муки селекционного образца № 210. Индекс 4-65-699
 Fig. 6. Flour profiler of selection sample No. 210. Index 4-65-699

Среди различных методов оценки качества зерна седиментация с применением в качестве поверхностно-активного вещества додецил-сульфата натрия (ДСН) является одним из наиболее надежных приемов выявления генотипического потенциала пшеницы по качеству. Отличительными особенностями данного подхода, комплексно отражающего качество зерна, являются простота,

малочисленный набор необходимых химических реактивов, высокая производительность и небольшая навеска исследуемого образца [7]. Наиболее высокое значение данного показателя было выявлено у образца № 209 (см. табл. 2). Надо отметить, что все изучаемые шарозерные формы превзошли практически по всем признакам качества сорт Саратовская 90 (№ 212).

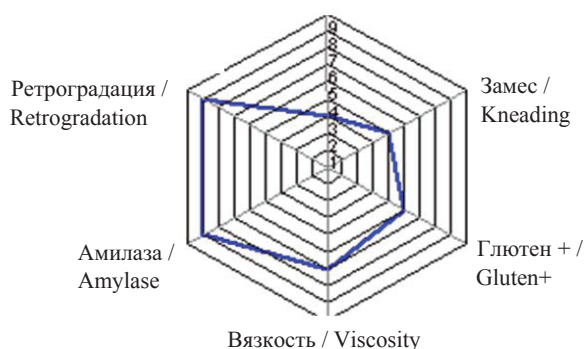


Рис. 7. Профайлер муки селекционного образца № 211. Индекс 3-45-688

Fig. 7. Flour profiler of selection sample No. 211. Index 3-45-688

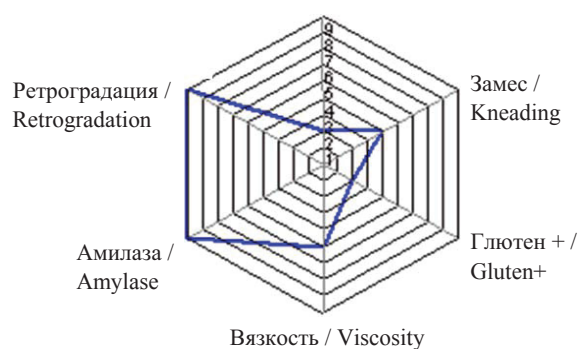


Рис. 8. Профайлер муки селекционного образца № 212. Индекс 2-42-599

Fig. 8. Flour profiler of selection sample No. 212. Index 2-42-599

Таблица 2 / Table 2

Показатели качества зерна шаровидных форм мягкой озимой пшеницы
Grain quality indicators of globular forms of soft winter wheat

№ / No.	Показатель качества зерна / Indicator of grain quality	Селекционный номер образца / Selection number of the sample			
		209	210	211	212
1	Показатель седиментации, мл / The rate of sedimentation, ml	113	84	97	72
2	Содержание клейковины в муке, % / Gluten content in flour, %	28,8	24,8	28,8	23,6
3	Показатель ИДК-1, ед.пр. / Figure IDK-1, ed. PR.	41,0	46,0	46,0	73,0
4	Время образования теста, мин / The formation of the test, min. /	4,50	5,45	6,25	1,67
5	Стабильность теста, мин / The stability test, min. /	10,28	9,87	9,67	8,38
6	C ₂ , н·м / C ₂ , n·m	0,57	0,52	0,47	0,42
7	C ₅ , н·м / C ₅ , n·m	4,01	4,83	3,70	4,99
8	РА, Вт·ч/кг / RA, W·h/kg	141,74	158,32	134,53	153,22
9	Белизна муки, у.е. / Flour whiteness, cu.	55,3	57,4	53,4	54,8

Второе новое перспективное направление селекции озимой пшеницы в ФГБНУ «НИИСХ Юго-Востока» – это селекция белозерных форм. Известно, что одним из требований перерабатывающей отрасли к зерновому сырью является цвет муки и шрота, получаемых из него, и ранее нами была показана количественная выраженность показателя белизны шрота (цельносмолового зерна) у белозерных и краснозерных селекционных форм пшеницы [8]. Для получения селекционного материала с белой окраской зерна привлекались сорта Саратовская белозерная, Альбидум 114, Альбина, Джангаль, белозерные линии селекции ФГБНУ «Ершовская опытная станция орошаемого земледелия». Введение высокорослых сортов таких, как Саратовская белозерная, Альбидум 114, привело к необходимости отбора линий на устойчивость к полеганию. Полученный материал варьировал по оттенкам окраски зерна от светлых до более интенсивно окрашенных. Пределы варьирования индек-

са белизны шрота составили 5,9–14,6 ед. пр. у краснозерной группы пшениц и 14,3–28,1 ед. пр. – у белозерной. Пределы варьирования числа падения у белозерной группы: 92–428 секунд; среднее значение признака – 248 секунд. Пределы варьирования числа падения у краснозерных пшениц: 290–382 секунд; среднее значение показателя – 341 секунда. Доказанной взаимосвязи между числом падения и показателем белизны шрота не выявлено: коэффициент корреляции составил 0,3482.

Как известно, по цвету зерна нельзя точно прогнозировать цвет муки. В настоящей работе мы попытались количественно описать данный признак муки на приборе «Тестер белизны муки РЗ-ТБМС-М», полученной из краснозерных и белозерных форм озимой пшеницы. Исследуемые селекционные сортообразцы были разбиты на две группы визуально по цвету зерна: условно белозерные и условно краснозерные. Питомник краснозерных форм был представлен 13 сортами,



питомник белозерных форм – 15. Значимость различий по цвету муки между «краснозерными» формами озимой пшеницы представлена в табл. 3; между «белозерными» – в табл. 4. Пределы варьирования индекса белизны муки составили 60,5–71,9 ед. пр. у краснозерной группы и ед. пр. – 57,5–69,6 ед. пр. у белозерной группы. Среднее значение признака соответственно 66,3 и 57,5. Мука «экстра» может быть получена из сорта Смуглянка и линий с селекционными номерами 17-17, 34-17, 1081-17, 1096-17, 1093-17. Из всех остальных, без исключения, получаем муку сорта «высший».

По признакам белизна муки и коэффициенту диффузного отражения (КДО) наблюдаются значимые различия между селекционными формами озимой пшеницы, следовательно, показатели информативны для оценки селекционного материала и между ними выявлена корреляция на высоком – 1%-ном уровне значимости (0,999**)! Корреляция между показателями «белизна шрота» и «белизна муки» у краснозерных форм озимой пшеницы составляет 0,7660**; белозерных – 0,9311**. Это означает, что выявлять белизну муки можно с высокой вероятностью и по цвету цельносмолотого зерна.

Таблица 3 / Table 3

Коэффициент диффузного отражения и белизна муки у краснозерных форм озимой пшеницы
Diffuse reflection coefficient and whiteness of flour in red-grain form winter wheat

№ / No.	Название сорта / Name of the variety	КДО, % / DRC, %		Показатель белизны муки, ед. пр. / Flour whiteness index, units, etc.	
1	Гостианум 237 / Gostianum 237	91,5	abcde	61,4	cdef
2	Лютесценс 230 / Lutescens 230	92,4	ijk	63,8	jkl
3	Виктория / Viktoriya	91,7	ef	61,8	fg
4	Губерния / Guberniya	91,4	abcd	61,0	bcd
5	Мироновская 808 / Mironovskaya 808	91,6	bcde	61,5	def
6	Донская безостая / Donskaya bezostaya	91,3	a	60,5	a
7	Саратовская 90 / Saratovskaya 90	91,4	ab	60,8	abc
8	Левобережная / Levoberezhnaya	92,0	fgh	62,5	hi
9	Жемчужина Поволжья / Zhemchuzhina Povolzh'ya	91,6	abcde	61,4	ef
10	Смуглянка / Smuglyanka	92,5	jk	64,1	kl
11	Калач 60 / Kalach 60	91,3	ab	60,7	ab
12	Созвездие / Sozvezdiye	92,0	h	62,7	i
13	Эльвира / El'vira	92,0	gh	62,1	gh
14	Линия 17-17 / Liniya 17-17	95,3	l	71,9	m
15	Линия 18-17 / Liniya 18-17	91,5	abcde	61,2	bcde
16	Линия 22-17 / Liniya 22-17	91,7	cde	61,6	efg
17	Линия 34-17 / Liniya 34-17	92,6	k	64,3	l
18	Линия 35-17 / Liniya 35-17	91,7	de	61,6	efg
F	218,8*			127,0*	
НСР	0,5			0,2	

Примечание. Одинаковой латинской буквой обозначены незначимо различающиеся значения по критерию множественных сравнений Дункана. * – Значимость критерия Фишера (F).

Note. The same Latin letter denotes slightly different values according to the Duncan multiple comparison criterion. * – Significance of the Fisher criterion (F).

Данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что значения показателя седиментации в зависимости от сорта варьировали от 35,0 до 56,0 мл. Максимальные значения признака выявлены у Левобережной, Созвездия и Жемчужины Поволжья, минимальные – у Губернии и Смуглянки.

Содержание клейковины в зерне колебалось от 18,0% у Левобережной до 25,0% у Лютесценс 230. Качество клейковины – один из важнейших признаков технологической ценности зерна мягкой пшеницы, улучшению которого в процессе селекции уделяется большое внимание. Качество



Таблица 4 / Table 4

Коэффициент диффузного отражения и белизна муки у белозерных форм озимой пшеницы
Diffuse reflection coefficient and whiteness of flour in white-grain forms of winter wheat

№ / No.	№ селекционный / Selection number	КДО, % / DRC, %		Показатель белизны муки, ед.пр. / Flour whiteness index, units, etc.	
1	967-17	90,17	a	57,5	a
2	993-17	91,07	g	59,9	g
3	1016-17	90,60	e	58,7	e
4	1039-17	90,47	d	58,3	cd
5	1060-17	90,17	a	57,5	a
6	1069-17	90,47	cd	58,3	de
7	1081-17	94,63	m	69,6	m
8	1083-17	90,47	d	58,3	bcd
9	1089-17	90,30	b	57,8	gb
10	1093-17	94,27	l	68,9	l
11	1094-17	92,37	j	63,4	j
12	1095-17	91,87	i	62,1	i
13	1096-17	92,87	k	65,1	k
14	1100-17	91,03	f	59,8	fg
15	1101-17	91,67	h	61,6	h
F		262,1*		9,9*	
НСР		0,029		0,424	

Примечание. Одинаковой латинской буквой обозначены незначимо различающиеся значения по критерию множественных сравнений Дункана. * – Значимость критерия Фишера (F).

Note. The same Latin letter denotes slightly different values according to the Duncan multiple comparison criterion. * – Significance of the Fisher criterion (F).

Таблица 5 / Table 5

Показатели качества зерна краснозерных форм озимой пшеницы
Grain quality indicators of red-grain forms of winter wheat

№ / No.	Название сорта / Name of the variety	Показатель SDS-седиментации, мл / SDS-sedimentation rate, ml	Содержание клейковины в муке, % / Gluten content in flour, %	Показатель ИДК-1, ед. прибора / IDK-1 indicator, unit of the device	Объем хлеба, см ³ / Bread volume, cm ³
1	Гостианум 237 / Gostianum 237	50,0	23,0	70	780
2	Лютесценс 230 / Lyutestsens 230	40,0	25,0	79	640
3	Виктория / Viktoriya	37,0	23,0	80	750
4	Губерния / Guberniya	35,0	23,6	88	680
5	Мироновская 808 / Mironovskaya 808	42,0	19,3	60	790
6	Донская безостая / Donskaya bezostaya	53,0	20,5	65	725
7	Саратовская 90 / Saratovskaya 90	50,0	21,6	65	760
8	Левобережная / Levoberezhnaya	56,0	18,0	67	730
9	Жемчужина Поволжья / Zhemchuzhina Povolzh'ya	54,0	20,0	63	710
10	Смуглянка / Smuglyanka	35,0	18,6	63	780
11	Калач 60 / Kalach 60	47,0	19,3	60	700
12	Созвездие / Sozvezdiye	55,0	20,0	64	750
13	Эльвира / El'vira	40,0	18,4	60	740

клейковины, оцениваемое на приборе ИДК-1, варьировало от 60 ед. пр. у Мироновской 808, Калач 60 и Эльвиры до 88 ед. пр. у Губернии. По объемному выходу хлеба выделились из

числа изученных Мироновская 808, Смуглянка и Гостианум 237.

Таким образом, в заключение можно констатировать, следующее:



- 1) изученные линии шарозерной пшеницы формируют высококачественное зерно, мука из которого отличается отличными реологическими характеристиками и хлебопекарными свойствами;
- 2) полученные результаты исследования шарозерных линий позволяют рекомендовать их в скрещивания как ценный исходный материал на качество;
- 3) показатели «белизна муки» и коэффициент диффузного отражения информативны для оценки селекционного материала;
- 4) выявлять белизну муки можно с высокой вероятностью и по цвету шрота (цельносмолотое зерно).

Список литературы

1. Бурдун А. М., Лопатина Л. М., Гуйда А. Н., Логинюв Ю. П., Максименко В. П. Оценка экологической адаптивности сортов на ранних этапах селекции // Теоретические и прикладные аспекты селекции и семеноводства пшеницы, ржи, ячменя и тритикале / отв. ред. Л. Сечняк. Одесса : ВСГИ, 1981. С. 52–64.
2. Жученко А. А. Стратегия адаптивной интенсификации сельского хозяйства (концепция). Пушкино : ОНТИ ПНЦ РАН, 1994. 148 с.
3. Бебякин В. М., Рогожкина Т. Б. Пластичность и стабильность сортов яровой мягкой пшеницы по качеству зерна // Вестн. РАСХН. 1995. № 5. С. 40–43.
4. Кулеватова Т. Б., Злобина Л. Н., Ляцева С. В., Андреева Л. В. Информативность нетрадиционных критериев технологических свойств теста на основе зерна озимой мягкой пшеницы // Хлебопродукты. 2018. № 9. С. 46–50.
5. Сапега В. А. Взаимодействие генотип-среда в определении урожая пшеницы // Вестник с.-х. науки Казахстана. 1984. № 3. С. 33–35.
6. Боровик А. Н. Селекция и возвращение в культуру исчезающих и редких видов пшеницы: шарозёрной (*Triticum sphaerococcum* Perc.), полбы (*Triticum dicoccum* (Schränk.) Schuebl.), твёрдой (*Triticum durum* Desf.) и создание тритикале шарозёрной (*Triticale sphaerococcum*) для диверсификации производства высококачественного зерна : автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. Краснодар, 2016. 48 с.
7. Бебякин В. М., Бунтина М. В. Эффективность оценки качества зерна яровой мягкой пшеницы по SDS-тесту // Вестник сельскохозяйственной науки. 1991. № 1. С. 67–70.
8. Кулеватова Т. Б., Злобина Л. Н., Осыка И. А., Андреева Л. В., Ляцева С. В. Особенности качества зерна белозерных и краснозерных форм озимой мягкой пшеницы // Инновационные процессы в пищевых технологиях : наука и практика : материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 90-летию Всероссийского научно-исследовательского института зерна и продуктов его переработки (ВНИИЗ) 19–20 февр. 2019 г. М. : ВНИИЗ, 2019. С. 217–219.

References

1. Burdun A. M., Lopatina L. M., Gujda A. N., Loginov Yu. P., Maksimenko V. P. Ocenka ekologicheskoy adaptivnosti sortov narannikh etapakh selektsii [Evaluation of ecological adaptability of varieties in the early stages of breeding]. In: *Teoreticheskie i prikladnye aspekty selektsii i semenovodstva pshenicy, rzi, yachmenya i tritikale*. Otv. red. L. Sechnyak [L. Sechnyak, ed. Theoretical and applied aspects of breeding and seed production of wheat, rye, barley and triticale]. Odessa, VSGI, 1981, pp. 52–64 (in Russian).
2. Zhuchenko A. A. *Strategiya adaptivnoy intensifikatsii sel'skogo hozyajstva (konceptiya)* [Strategy of adaptive intensification of agriculture (concept)]. Pushchino, ONTI PNC RAN, 1994. 148 p. (in Russian).
3. Bebyakin V. M., Rogozhkina T. B. Plasticity and stability of grades of summer soft wheat on quality of grain. *Vestnik RASKHN*, 1995, no. 5, pp. 40–43 (in Russian).
4. Kulevatova T. B., Zlobina L. N., Lyashcheva S. V., Andreeva L. V. Informativeness of non-traditional criteria of technological properties of the test on the basis of winter wheat. *Hleboprodukty*, 2018, no. 9, pp. 46–50 (in Russian).
5. Sapega V. A. Genotype-environment Interaction in wheat yield determination. *Vestnik Agricultural Sciences of Kazakhstan*, 1984, no. 3, pp. 33–35 (in Russian).
6. Borovik A. N. *Seleksiya i vozvrashcheniye v kul'turu ischezayushchikh i redkikh vidov pshenitsy: sharozernoy (Triticum sphaerococcum Perc.), polby (Triticum dicoccum (Schränk.) Schuebl.), tvrdoy (Triticum durum Desf.) i sozdaniye tritikale sharozernoy (Triticale sphaerococcum) dlya diversifikatsii proizvodstva vysokokachestvennogo zerna : avtoref. dis. ... d-ra s.-kh. nauk* [Selection and return to the culture of endangered and rare species of wheat: serosurvey (*Triticum sphaerococcum* Perc.), spelt (*Triticum dicoccum* (Schränk.) Schuebl.), solid (*Triticum durum* Desf.) and the creation of triticale (*Triticale sphaerococcum*) to diversify the production of high-quality grain. Thesis Diss. Dr. Sci. (Agric. Cult.]. Krasnodar, 2016. 48 p. (in Russian).
7. Bebyakin V. M., Buntina M. V. The evaluation of grain quality of spring wheat by SDS-test. *Vestnik sel'skokhozyaystvennoy nauki*, 1991, no. 1, pp. 67–70 (in Russian).
8. Kulevatova T. B., Zlobina L. N., Osyka I. A., Andreeva L. V., Lyashcheva S. V. Osobennosti kachestva zerna belozernykh i krasnozernykh form ozimoy myagkoi pshenitsy [Features of grain quality of white and red winter soft wheat forms]. In: *Innovatsionnye protsessy v pishchevykh tekhnologiyakh: nauka i praktika: materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoj 90-letiyu Vserossiyskogo onauchno-issledovatel'skogo instituta zerna i produktov ego pererabotki (VNIIZ). 19–20 fevralya, 2019* [Innovative processes in food technologies: science and practice: materials of the international scientific and practical conference, dedicated to the 90th anniversary of the all-Russian research Institute of grain and products of its processing (VNIIZ). February 19–20, 2019]. Moscow, VNIIZ, 2019, pp. 217–219 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.05.2020, после рецензирования 05.09.2020, принята к публикации 06.09.2020
Received 01.05.2020, revised 05.09.2020, accepted 06.09.2020



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 87–98
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 87–98

Научная статья

УДК 57.044

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-87-98>

Влияние антропогенного загрязнения среды г. Тюмени на показатели жизнедеятельности травянистых растений

А. С. Петухов[✉], Т. А. Кремлева, Г. А. Петухова, Н. А. Хритохин

Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6

Петухов Александр Сергеевич, студент Института химии, revo251@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2906-174X>

Кремлева Татьяна Анатольевна, доктор химических наук, директор Института химии, kreml-ta@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9229-4912>

Петухова Галина Александровна, доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и генетики Института биологии, gpetuhova1@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0580-2283>

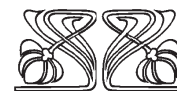
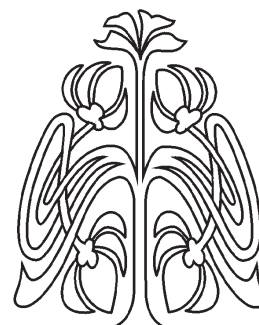
Хритохин Николай Александрович, кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии Института химии, kna@utmn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8157-8677>

Аннотация. Изучено содержание пигментов фотосинтеза и продуктов перекисного окисления липидов в травянистых растениях г. Тюмени из различных техногенных зон, а также содержание тяжелых металлов в почвах. Отобраны клевер красный (*Trifolium rubens* L.), ромашка аптечная (*Matricaria chamomilla* L.), мать-и-мачеха обыкновенная (*Tussilago farfara* L.) и мышиный горошек (*Vicia cracca* L.) в районах металлургического, моторостроительного, нефтеперерабатывающего, аккумуляторного заводов, автотрассы, а также в условно чистом районе. Содержание тяжелых металлов (Cu, Zn, Fe, Mb, Pb, Cd) в почвах городской среды оказалось повышенным по сравнению с фоновым участком, особенно в районе металлургического и аккумуляторного заводов. Изменение содержания пигментов фотосинтеза (относительно контроля) в растениях оказалось видоспецифично, однако при этом наблюдалась тенденция к угнетению фотосинтетического аппарата в условиях городской среды. Содержание продуктов перекисного окисления липидов было повышено в листьях ромашки и мышиного горошка, а в листьях мать-и-мачехи и клевера красного снижено по сравнению с фоновым районом. Содержание тяжелых металлов в почвах положительно коррелировало с уровнем продуктов перекисного окисления липидов в клетках листьев растений. Соотношение содержания продуктов перекисного окисления липидов и пигментов фотосинтеза рекомендуется использовать в качестве показателя устойчивости растений.

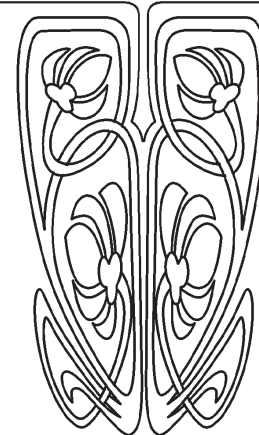
Ключевые слова: тяжелые металлы, пигменты фотосинтеза, перекисное окисление липидов, антиоксиданты, растения, городская среда

Для цитирования: Петухов А. С., Кремлева Т. А., Петухова Г. А., Хритохин Н. А. Влияние антропогенного загрязнения среды г. Тюмени на показатели жизнедеятельности травянистых растений // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 87–98. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-87-98>

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



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-87-98>

Impact of anthropogenic pollution in Tyumen on herbs vital activity parameters

Alexander S. Petukhov ✉, revo251@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2906-174X>

Tatyana A. Kremleva, krem1-ta@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9229-4912>

Galina A. Petukhova, gpetuhova1@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0580-2283>

Nikolay A. Khritokhin, kna@utmn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8157-8677>

University of Tyumen, 6 Volodarskogo St., Tyumen 625003, Russia

Abstract. The purpose of this study was the investigation of lipid peroxidation products and photosynthetic pigment content in cells of herbs of various species in conditions of anthropogenic pollution of Tyumen. The material for the research was collected near different plants of Tyumen: metallurgical, engine, oil refinery, battery manufacturing as well as highway pollution. The following species of plants were analysed: coltsfoot (*Tussilago farfara*), red clover (*Trifolium rubens*), chamomile (*Matricaria chamomilla*) and wild vetch (*Vicia cracca*). Heavy metal concentration in soils of urban areas turned out to be elevated compared to background sites. Especially high heavy metal content was registered near metallurgical and battery manufacturing plants. Changes in photosynthetic pigment concentration turned out to be species-specific. An increase in photosynthetic pigments was obtained in chamomile cells, while in other plants oppression of photosynthetic apparatus was revealed. Concentration of lipid peroxidation cells of chamomile, meadow grass and wild vetch was increased compared to background site, while in coltsfoot and red clover it decreased. Heavy metal content in soils positively correlated with lipid peroxidation in plants. Oxidation stress in chamomile cells created energetic starvation, which was reflected in a positive correlation between photosynthetic pigments and the concentration of conjugated dienes in cells.

Keywords: heavy metals, photosynthetic pigments, lipid peroxidation, antioxidants, plants, urban environment

For citation: Petukhov A. S., Kremleva T. A., Petukhova G. A., Khritokhin N. A. Impact of anthropogenic pollution in Tyumen on herbs vital activity parameters. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 87–98. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-87-98>

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

Введение

Тяжелые металлы (ТМ) занимают особое место в списке загрязнителей окружающей среды из-за высокой распространённости, токсичности и наличия кумулятивного эффекта [1]. Попадая в атмосферу, воду и почву, тяжелые металлы способны мигрировать в растения и аккумулироваться. Аккумуляция ТМ растениями создает экологическую опасность в дальнейшей передаче по пищевым цепочкам [2].

Накопление ТМ растениями приводит к ряду нарушений в жизнедеятельности, одним из которых является процесс перекисного окисления липидов (ПОЛ) [3]. ПОЛ протекает по радикальному цепному механизму, инициаторами реакции являются активные формы кислорода (АФК) [4]. ТМ оказывают ингибирующее действие на скорость электронного транспорта на мембранах хлоропластов и митохондрий, вызывают изменения в структуре антиоксидантных ферментов в результате связывания токсичных ионов с сульфгидрильными группами белков, а также заменяют в молекуле необходимые ионы металлов, что приводит к снижению их активности [4]. Кроме того, сообщалось [5], что тяжелые металлы способны активировать липоксигеназу. Все это способствует увеличению содержания АФК в клетке растений и развитию окислительного

стресса. Металлы переменной валентности могут катализировать процесс перекисного окисления липидов, участвуя в образовании свободных радикалов путем отдачи электрона. Также они могут принимать участие в цикле Габера–Вейса и генерировать АФК [5].

Развитие окислительных процессов в клетках приводит к неспособности синтезировать молекулы АТФ, энергетическому голоду и нарушению структуры мембран [6]. В связи с этим растениям необходимы антиоксиданты. К числу растительных антиоксидантов относятся каротиноиды. Каротиноиды способны защищать от окислительного повреждения пигменты и ненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав липидов, за счет связывания АФК, в первую очередь синглетной формы кислорода [7].

Кроме того, каротиноиды также участвуют в процессе фотосинтеза, собирая свет и передавая электроны на хлорофилл [7]. Фотосинтетический аппарат растений весьма чувствителен к повышенному содержанию тяжелых металлов в окружающей среде, что проявляется в изменении многих структурно-функциональных параметров фотосинтеза [8]. Процесс фотосинтеза обеспечивает клетки растений энергией, необходимой для синтеза антиоксидантов в условиях стресса. Однако с другой стороны, при



накоплении ТМ может наблюдаться нарушение структуры фотосинтетических пигментов, белков и ферментов. В связи с этим актуальной задачей является выявление взаимосвязи между содержанием продуктов ПОЛ и пигментов фотосинтеза в клетках растений в условиях загрязнения среды тяжелыми металлами.

Целью данного исследования стало изучение содержания продуктов перекисного окисления липидов и пигментов фотосинтеза в листьях травянистых растений в условиях антропогенного загрязнения г. Тюмени.

Материалы и методы

Материал для исследования отобран в конце июля 2018 г. в течение 3–4 дней в различных районах г. Тюмени на следующих участках:

- 1) контроль – луг на удалении 5 км от антропогенных источников;
- 2) автотрасса Тюмень – Омск – район п. Винзили, 30 км от г. Тюмени, интенсивность движения 700 машин в час (в середине дня), удаление от автотрассы не более 30 м;
- 3) моторостроители – г. Тюмень, участок на удалении 200 м от предприятия «Тюменские Моторостроители»;
- 4) НПЗ – г. Тюмень, участок на удалении 200 м от предприятия Антипинского нефтеперерабатывающего завода;
- 5) УГМК (Уральская горно-металлургическая компания) – г. Тюмень, участок на удалении 200 м к югу от предприятия «УГМК-Сталь» вблизи автотрассы;
- 6) УГМК 2 – г. Тюмень, участок на удалении 50 м от предприятия «УГМК-Сталь»;
- 7) УГМК 3 – г. Тюмень, участок на удалении 2000 м к востоку от предприятия «УГМК-Сталь» вблизи автотрассы;
- 8) УГМК 4 – г. Тюмень, участок на удалении 500 м к северу от предприятия «УГМК-Сталь»;
- 9) район аккумуляторного завода, г. Тюмень, участок на удалении 200 м от предприятия.

Площадь участков составляла не менее 100 м². На каждом участке были выделены 5 опытных площадок, с каждой из которых была срезана надземная часть 30 растений. На участках 1–3, 5–7 отобраны 4 вида растений: клевер красный (*Trifolium rubens* L.), горошек мышиный (*Vicia cracca* L.), ромашка аптечная (*Matricaria chamomilla* L.), мать-и-мачеха обыкновенная (*Tussilago farfara* L.). На участке 4 и 9 ромашка аптечная не обнаружена. Выбор растений обусловлен широким распространением данных видов в районах исследования. Усредненную пробу отбирали методом квартования. Исследование содержания

хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов в клетках листьев растений проведено спектральным анализом спиртовых экстрактов при длине волны 662, 644 и 440 нм соответственно [9]. Анализ диеновых конъюгатов и оснований Шиффа проводился в гептановых экстрактах, полученных из тканей листа растений на длине волны 233 и 365 нм соответственно [10].

Пробы почвы отбирали методом конверта на глубину 0–10 см. После этого воздушно-сухую массу почвы усредняли по методу квартования, перетирали и просеивали через сито. Анализ содержания металлов проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра «ContrAA 700» (AnalyticJena, Германия) с использованием ацетатно-аммонийного буфера с pH=4,8 (определение подвижных форм металлов) и экстрактов 1М HNO₃ (определение кислоторастворимых форм) в лаборатории экологических исследований Тюменского государственного университета по РД 52.18.289-90 и РД 52.18.191-89 соответственно. Все измерения проводились в трех повторностях. Полученные результаты подвергнуты стандартной статистической обработке с использованием программного обеспечения Statistica 10. Рассчитывали среднее значение, стандартную ошибку, сравнение выборок проводили по *t*-критерию с уровнем доверительной вероятности $P \leq 0,05$.

Результаты и их обсуждение

В изученных пробах почв г. Тюмени выявлено загрязнение Fe практически на всех исследованных участках, по сравнению с контролем (таблица). Содержание Pb в почве в районе аккумуляторного завода превышало ПДК более чем в 5 раз. Кроме того, выявлено превышение фоновых значений по содержанию Cu, Mn и Zn на всех изученных участках. Было обнаружено, что содержание Zn в почве на участке УГМК 4 превышало ПДК в 1,4 раза. Содержание Cd во всех исследованных пробах почвы находилось на уровне предела определения (<1 мг/кг). Доля подвижных форм тяжелых металлов в почве убывала в следующем ряду: Mn>Zn>Cu>Fe. Наиболее высокие концентрации всех исследованных тяжелых металлов в почве наблюдались в районе аккумуляторного и металлургического заводов.

Изменение содержания пигментов фотосинтеза в листьях растений оказалось видоспецифичным. На большинстве исследованных участков содержание пигментов фотосинтеза в листьях ромашки превышало контроль на 5–20%, наибольшее увеличение содержания пигментов наблюдалось в районе автотрассы (рис. 1). По



Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в почвах г. Тюмени в 2018 г.
(над чертой – подвижные формы, под чертой – кислоторастворимые формы)
The content of heavy metals (mg / kg) in the soils of Tyumen in 2018
(above the line – mobile forms, below the line-acid-soluble forms)

Участок / Plot	Cd, мг/кг Cd, mg kg ⁻¹	Cu, мг/кг Cu, mg kg ⁻¹	Fe, мг/кг Fe, mg kg ⁻¹	Mn, мг/кг Mn, mg kg ⁻¹	Pb, мг/кг Pb, mg kg ⁻¹	Zn, мг/кг Zn, mg kg ⁻¹
Контроль / Control	0,53±0,16 0,44±0,10	0,07±0,01 1,78±0,27	47,70±2,64 24500±138	37,80±6,03 176±11	16,50±3,23 10,40±5,18	2,30±0,06 12,80±5,01
Автотрасса / Highway	0,48±0,21 0,35±0,10	0,44±0,07 3,66±0,42	58,70±7,10 22000±1960	60,10±2,51 318±19	14,10±3,54 10,50±5,23	0,94±0,01 12,00±1,51
Моторостроительный завод / Engine-building plant	0,48±0,20 0,53±0,10	0,44±0,07 9,67±0,60	32,80±0,66 41600±4750	94,00±9,10 461±13	19,00±5,20 18,30±2,30	2,89±0,13 23,30±3,38
НПЗ / Oil refinery	0,54±0,20 0,46±0,10	0,32±0,05 7,05±0,32	25,00±13,70 44400±5770	25,20±1,01 265±29	27,20±1,36 28,50±3,26	0,73±0,05 14,20±0,31
Аккумуляторный завод / Battery-manufacturing plant	0,62±0,12 0,52±0,13	0,45±0,07 15,80±1,00	22,70±7,92 87900±2200	58,00±5,40 488±35	49,00±3,94 172±6	2,85±0,01 55,50±2,63
УГМК / UMMC	0,46±0,18 0,33±0,10	0,07±0,01 8,49±0,75	16,30±2,25 58500±6480	69,50±4,51 453±88	17,30±0,82 17,90±2,28	2,55±0,08 28,30±3,88
УГМК 2 / UMMC 2	0,55±0,22 0,46±0,10	0,02±0,01 10,20±0,71	30,20±4,16 64700±4770	124±9 440±82	20,40±5,90 18,20±3,44	5,94±0,03 52,80±2,50
УГМК 3 / UMMC 3	0,57±0,21 0,53±0,10	0,18±0,03 11,10±1,00	60,00±6,51 73500±5220	106±2 504±33	19,30±2,25 17,40±1,04	6,41±0,89 53,70±8,57
УГМК 4 / UMMC 4	0,84±0,30 0,70±0,12	0,28±0,05 28,10±1,96	60,90±8,23 78000±5310	93,20±8,29 579±67	19,70±1,40 21,20±0,94	11,90±0,19 142±29

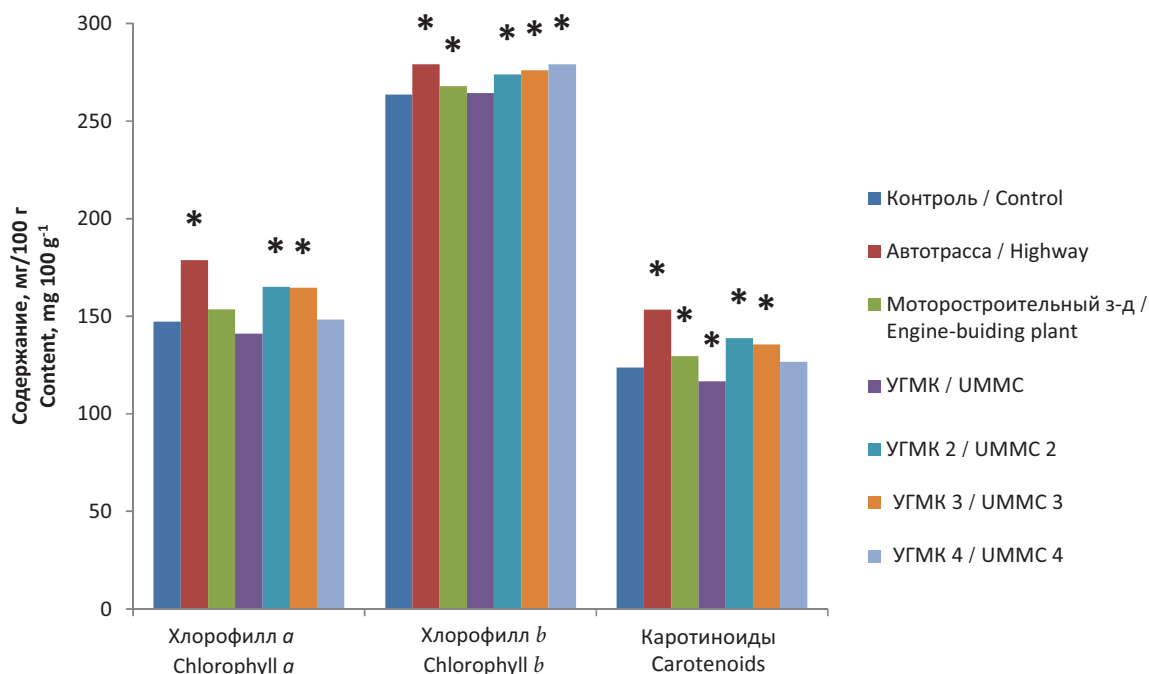


Рис. 1. Содержание пигментов фотосинтеза в листьях ромашки аптечной, произрастающей в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения: * – статистически значимые ($P \leq 0,05$) различия между контролем и вариантом опыта (цвет online)

Fig. 1. Photosynthetic pigments content in leaves of chamomile, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols: * – statistically significant differences between control and test group ($P \leq 0,05$) (color online)



всей видимости, в листьях ромашки в связи со стрессом, вызванным условиями городской среды, появилась необходимость синтезировать больше органических веществ для детоксикации поступающих загрязнителей, что нашло отражение в росте содержания пигментов. Содержание каротиноидов, выполняющих антиоксидантную функцию в клетках, возможно, увеличивается для предотвращения развития процессов ПОЛ. Известно, что в небольших дозах токсиканты способны стимулировать фотосинтез и жизнедеятельность растений [11, 12], что может объяснить полученные результаты. Увеличение содержания пигментов фотосинтеза в растениях при загрязнении среды кадмием было ранее выявлено для чины приморской [13].

Была обнаружена тенденция к снижению содержания пигментов фотосинтеза в листьях мышиного горошка. Концентрация хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов вблизи автотрассы, нефтеперерабатывающего, аккумуляторного и металлургического заводов (на участках УГМК, УГМК 2 и УГМК 3) снижалась на 7–20%. Однако в районе моторостроительного завода наблюдалось увеличение содержания пигментов на 7–14%, а на участке УГМК 4 концентрация пигментов не отличалась от контроля, за исключением повышения уровня хлорофилла *b* на 3% (рис. 2). Содержание пигментов фотосинтеза в листьях мышиного горошка, клевера красного и мать-и-мачехи было также снижено в условиях городской среды по сравнению с фоновым участком и в эксперименте 2017 г. [14].

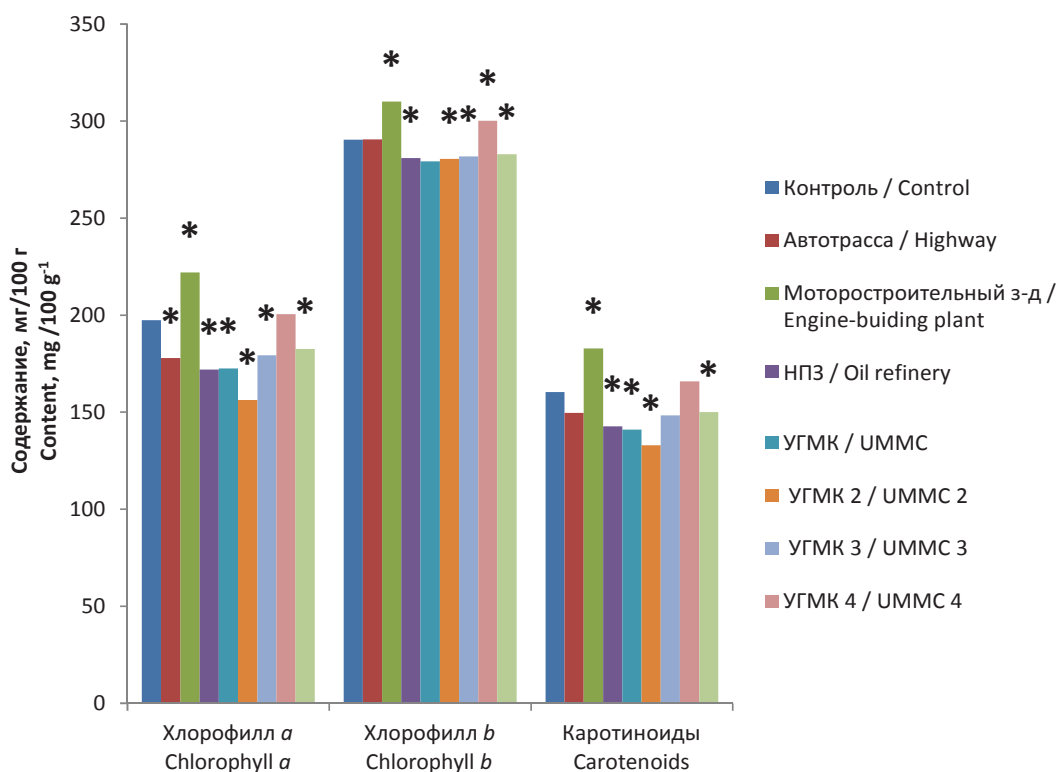


Рис. 2. Содержание пигментов фотосинтеза в листьях горошка мышиного, произрастающего в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)
 Fig. 2. Photosynthetic pigments content in leaves of wild vetch, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)

Аналогичная ответная реакция была обнаружена в листьях клевера красного и мать-и-мачехи: концентрация пигментов фотосинтеза была снижена на 5–20% (рис. 3, 4).

Из тенденции к снижению содержания пигментов фотосинтеза в листьях клевера красного и мать-и-мачехи наблюдались исключения. Концентрация пигментов была повышена вблизи автотрассы как в листьях клевера красного, так

и в листьях мать-и-мачехи на 7–14%. В листьях мать-и-мачехи из района аккумуляторного завода наблюдалось небольшое повышение содержания пигментов фотосинтеза относительно контроля. Содержание пигментов в листьях клевера красного на участке УГМК 2 оставалось на уровне контроля.

Главной причиной снижения содержания пигментов фотосинтеза в присутствии тяжелых

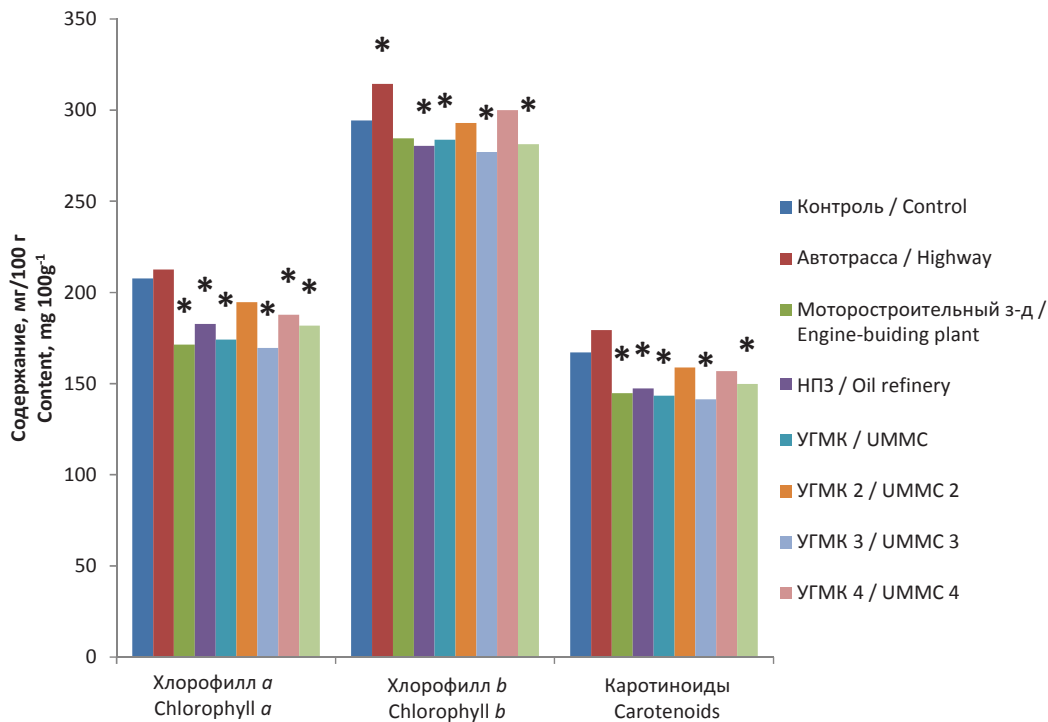


Рис. 3. Содержание пигментов фотосинтеза в листьях клевера красного, произрастающего в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)

Fig. 3. Photosynthetic pigments content in leaves of wild vetch, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)

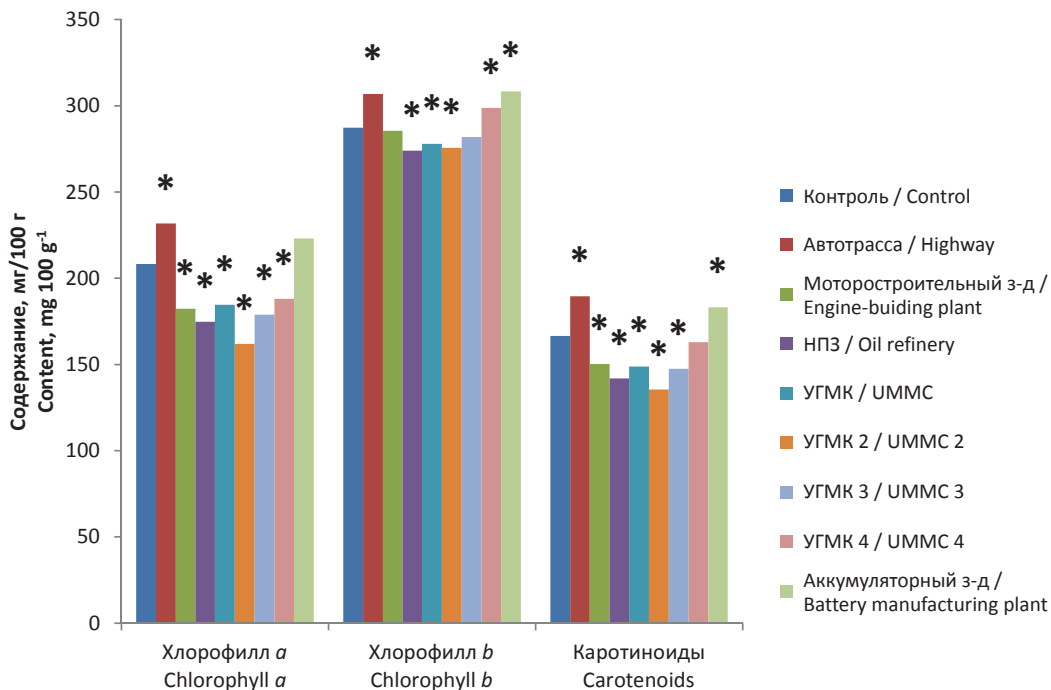


Рис. 4. Содержание пигментов фотосинтеза в листьях мать-и-мачехи обыкновенной, произрастающей в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)

Fig. 4. Photosynthetic pigments content in leaves of coltsfoot, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)



металлов является подавление их синтеза, связанное в первую очередь с непосредственным действием металлов на активность ферментов биосинтеза. Кроме того, нарушение синтеза хлорофилла в присутствии тяжелых металлов может быть вызвано вытеснением ими ионов Mg^{2+} из молекулы пигмента. Некоторые металлы, например Cu , в больших концентрациях замедляют связывание молекул хлорофиллов с белками в светособирающих комплексах фотосистем. Известно, что тяжелые металлы способны изменять функционирование мембран хлоропластов и ингибировать работу белков фотосистемы II [8]. Вызываемые тяжелыми металлами окислительные процессы в клетках увеличивают концентрации свободных радикалов, для связывания которых растениям приходится расходовать различные антиоксиданты, в том числе и каротиноиды. Снижение содержания пигментов фотосинтеза при действии ТМ ранее было выявлено в ряде работ [15–17].

Уменьшение отношения содержания хлорофиллов a/b считается показателем стресса растения [11]. В 2018 г. в листьях мышиного горошка, клевера красного и листьях мать-и-мачехи наблюдалось снижение отношения хлорофилла a/b до 19% вблизи моторостроительного, нефтеперерабатывающего, металлургического и аккумуляторного заводов. Показательно, что в листьях этих же растений наблюдалось снижение содержания пигментов фотосинтеза. Интересно, что аналогичный результат был получен и в 2017 г.: отношение хлорофилл a/b снижалось в листьях мать-и-мачехи до 30%, в клевере красном – до 18% и мышином горошке – до 12% [14]. Снижение отношения хлорофилла a/b на 5–30% было

также ранее зарегистрировано в листьях ярового ячменя при загрязнении почвы свинцом [18]. Наибольшее влияние на отношение хлорофилла a/b оказало загрязнение, вызванное близостью металлургического завода, в то время как близость к автотрассе не оказывала эффекта на изучаемое соотношение пигментов фотосинтеза. Отношение содержания хлорофилла a/b в большинстве случаев не отличалось от контроля в листьях ромашки, что также коррелирует с отсутствием снижения содержания пигментов.

Продукты перекисного окисления липидов являются индикатором биохимического повреждения клеток и стрессуемости организма. В проведенном эксперименте 2018 г. было выявлено, что наиболее сильному повреждению в условиях городской среды подвергаются клетки листьев ромашки: содержание оснований Шиффа было повышено в 2,2–3,8 раза по сравнению с контролем, а уровень диеновых конъюгатов превышает контрольные значения в 2 (вблизи автотрассы) – 7 раз (в районе моторостроительного завода) на всех исследованных участках (рис. 5). Полученные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности процессов перекисного окисления, протекающих в клетках листьев ромашки к антропогенному загрязнению. Ранее аналогичные результаты были получены и в эксперименте 2017 г. [14].

Характер изменения содержания продуктов ПОЛ в клетках листьев мышиного горошка оказался неоднозначным (рис. 6).

Наблюдалось как увеличение содержания диеновых конъюгатов и оснований Шиффа, так и снижение их количества, по сравнению с контролем. Например, концентрация оснований

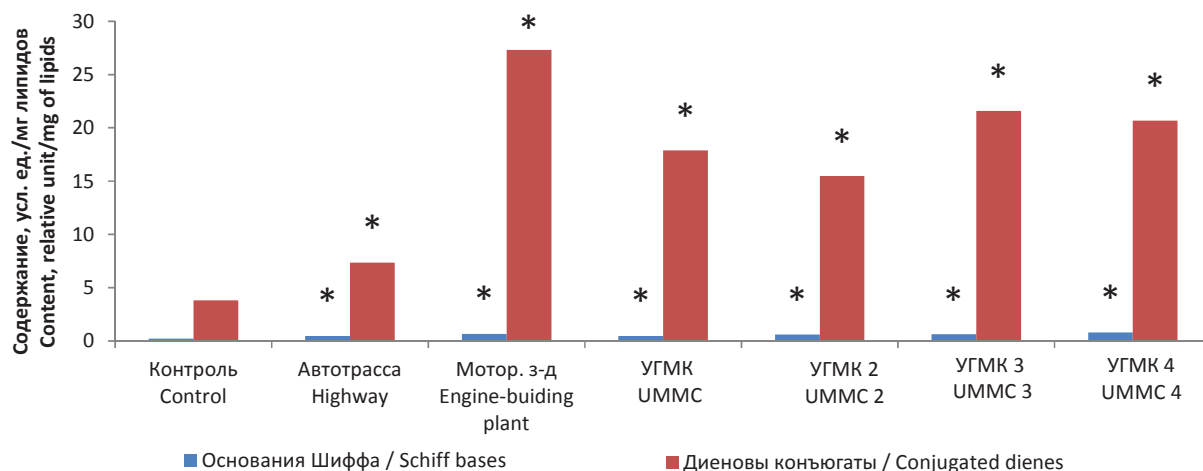


Рис. 5. Содержание продуктов перекисного окисления липидов в клетках листьев ромашки аптечной, произрастающей в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)
 Fig. 5. Lipid peroxidation products concentration in leaves of chamomile, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)

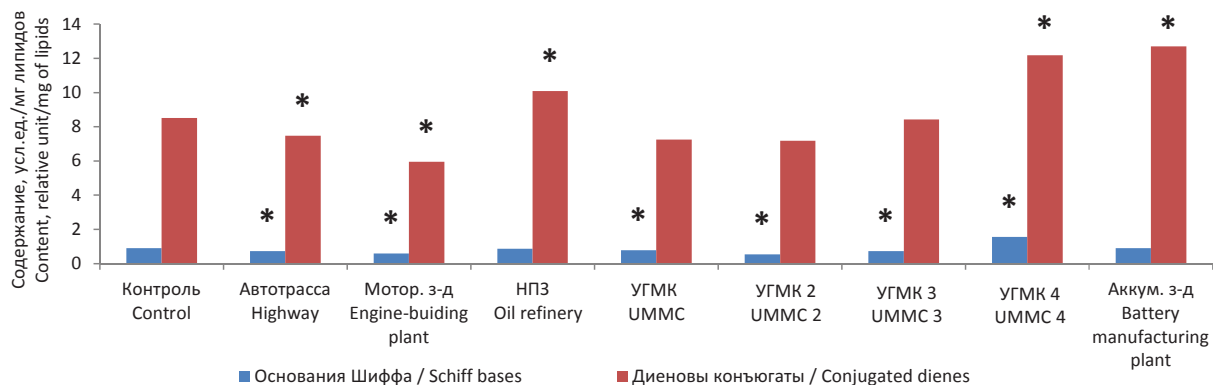


Рис. 6. Содержание продуктов перекисного окисления липидов в клетках листьев горошка мышиного, произрастающего в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)
Fig. 6. Lipid peroxidation products concentration in leaves of wild vetch, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)

Шиффа на участках УГМК, УГМК 2 и УГМК 3 была снижена на 15–40%, а на участке УГМК 4 оказалась выше, чем в контроле на 70%. Содержание продуктов ПОЛ вблизи моторостроительного завода и автотрассы было снижено на 10–35%, а в районе НПЗ и аккумуляторного завода повышено на 20–50%.

Увеличение содержания продуктов ПОЛ в клетках листьев ромашки, мышиного горошка может быть связано с аккумуляцией в них тяжелых металлов, которые способны генерировать АФК по реакциям Фентона и Габера–Вейсаи активировать фермент липоксигеназу [5]. Также ТМ могут связываться с сульфгидрильными, гидроксильными, карбоксильными группами белков и ингибировать функционирование антиоксидантных ферментов. Кроме того, известно, что нефтяное загрязнение, характерное для нефтеперерабатывающего завода, способно активировать процесс перекисного окисления путем ингибирования транспорта электронов в хлоропластах [19]. Развитие процессов пере-

кисного окисления липидов в клетках растений различных видов при действии тяжелых металлов было ранее выявлено и в других исследованиях [17, 20–23].

Влияние ТМ на развитие процессов ПОЛ частично подтверждается наблюдаемыми корреляционными зависимостями. Так, содержание оснований Шиффа в клетках листьев мышиного горошка положительно коррелировало с содержанием Cu и Zn в почвах ($r = 0,73, 0,76$ соответственно), диеновых конъюгатов – с содержанием Cu, Fe и Zn ($r = 0,65, 0,58, 0,59$). Аналогичные корреляции наблюдались и по содержанию оснований Шиффа в клетках листьев ромашки с уровнем Cu, Zn, Fe и Mn в почвах.

Другая картина наблюдалась при анализе содержания продуктов ПОЛ в клетках листьев клевера красного и мать-и-мачехи. Содержание оснований Шиффа и диеновых конъюгатов в большинстве изученных проб клевера красного было на 17–45% ниже, чем в контроле (рис. 7).

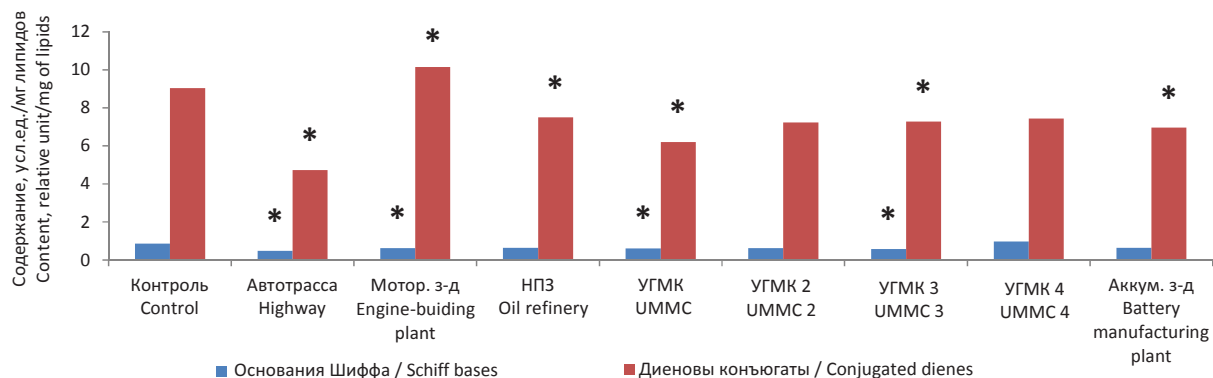


Рис. 7. Содержание продуктов перекисного окисления липидов в клетках листьев клевера красного, произрастающего в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)
Fig. 7. Lipid peroxidation products concentration in leaves of red clover, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)



В 2018 г. содержание продуктов ПОЛ в мать-и-мачехе в большинстве случаев также было снижено: до 55 и 40% по содержанию оснований Шиффа и диеновых конъюгатов соответственно (рис. 8). Однако на участке УГМК 4 содержание продуктов ПОЛ было повышено на 20–25%. Аналогичный результат был получен и для мышиного горошка. Вероятно, это обусловлено высоким содержанием Zn в почве на участке

УГМК 4. Вблизи моторостроительного завода уровень диеновых конъюгатов также оказался на 20% выше, чем в контроле, хотя содержание оснований Шиффа было снижено на 40%, что может быть обусловлено протекающим процессом адаптации растений. Ранее тенденция к снижению содержания продуктов ПОЛ в клетках листьев мать-и-мачехи и клевера красного была зарегистрирована в 2017 г. [14].

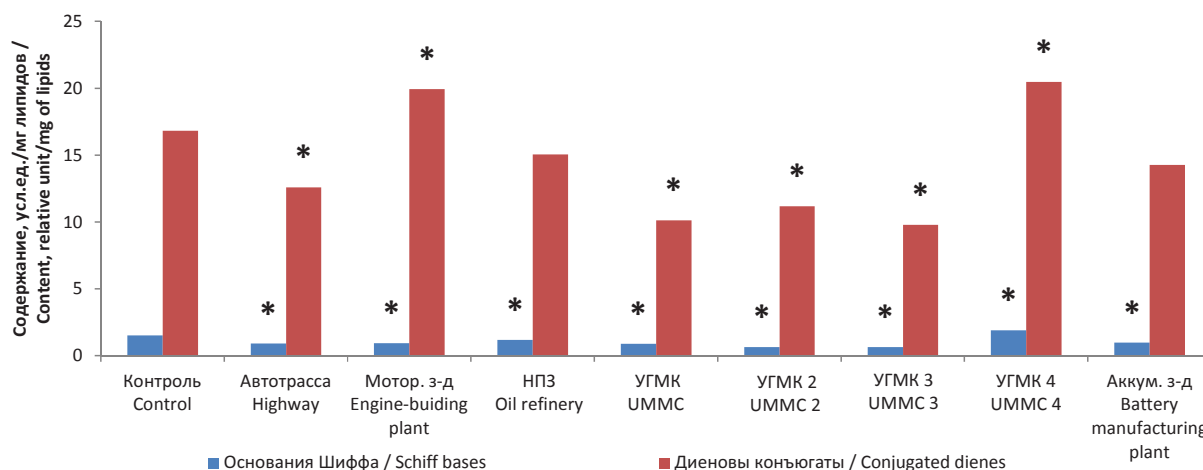


Рис. 8. Содержание продуктов перекисного окисления липидов в клетках листьев мать-и-мачехи обыкновенной, произрастающей в районах антропогенного загрязнения. Условные обозначения см. рис. 1 (цвет online)

Fig. 8. Lipid peroxidation products concentration in leaves of coltsfoot, grown in area of anthropogenic pollution. Symbols are the same as in Fig. 1 (color online)

Полученный результат можно объяснить несколькими причинами. Возможно, в условиях стресса антиоксидантные системы клевера красного и мать-и-мачехи успешно активизируются и ликвидируют избыток активных форм кислорода. Растения, произрастающие в районах антропогенного загрязнения, могли выработать механизмы блокирования поступления токсинов путем их хелатирования в клетках корня или компартментализации в цитоплазме. Кроме того, в изученных участках возможен отбор на генетическом уровне растений, наиболее приспособленных к данным условиям. Снижение содержания продуктов ПОЛ было обнаружено при загрязнении почвы Pb и Cd в определенных дозах [24, 25].

Несмотря на то что содержание продуктов ПОЛ в клетках листьев клевера красного и мать-и-мачехи было снижено, выявлены положительные корреляции между содержанием оснований Шиффа в клетках листьев клевера красного и уровнем Cu, Mn и Zn в почвах ($r = 0,59, 0,69, 0,62$ соответственно), а также между содержанием оснований Шиффа в клетках листьев мать-и-мачехи и содержанием Zn и Mn в почвах ($r = 0,48, 0,47$).

Для снижения содержания продуктов ПОЛ растениям необходима работа антиоксидантных систем, обеспечиваемая энергией от процесса фотосинтеза. В листьях ромашки содержание пигментов фотосинтеза было повышено, однако было повышено и содержание продуктов ПОЛ. Вероятно, это свидетельствует о все еще протекающей адаптации растений к условиям антропогенной среды. С другой стороны, содержание продуктов ПОЛ в клетках листьев мышиного горошка, клевера красного и мать-и-мачехи было снижено, что говорит об отсутствии необходимости поддерживать высокий энергетический статус, и, как следствие, содержание пигментов фотосинтеза в листьях оказалось снижено. Данную реакцию растений можно рассматривать как успешную адаптацию в условиях городской среды.

Содержание диеновых конъюгатов в клетках листьев ромашки положительно коррелировало с концентрацией хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов ($r = 0,56, 0,77, 0,55$). Это может служить частичным подтверждением вышеописанной гипотезы о высокой потребности листьев ромашки в энергии и увеличении содержания пигментов фотосинтеза в ответ на стресс и рост содержания продуктов ПОЛ.



Выводы

1. Содержание ТМ в почвах их техногенных зон г. Тюмени оказалось повышенным по сравнению с фоновой точкой. Максимальные концентрации ТМ были обнаружены в районе металлургического и аккумуляторного заводов, при этом были выявлены превышения ПДК по содержанию Zn и Pb.

2. Ответная реакция фотосинтетического аппарата растений на антропогенное загрязнение городской среды оказалась видоспецифичной: была зарегистрирована тенденция к снижению содержания пигментов в листьях мать-и-мачехи обыкновенной, клевера красного и мышиного горошка, в то время как содержание пигментов в листьях ромашки аптечной превышало контрольные значения.

3. Выявлено увеличение содержания продуктов ПОЛ в клетках листьев ромашки аптечной и мышиного горошка из районов с техногенной нагрузкой по сравнению с фоновым районом. Вероятно, антиоксидантные системы клевера красного и мать-и-мачехи обыкновенной успешно адаптировались к промышленному загрязнению, что нашло отражение в снижении содержания продуктов ПОЛ в клетках листьев. Для всех изученных видов растений были обнаружены положительные корреляции между содержанием ТМ в почвах и концентрацией продуктов ПОЛ.

4. Анализ соотношения содержания продуктов ПОЛ и пигментов фотосинтеза в листьях растений выявил устойчивость мышиного горошка, клевера красного и мать-и-мачехи обыкновенной к условиям городской среды и протекающие процессы адаптации в листьях ромашки аптечной.

Список литературы

1. Rai P. K., Lee S. S., Zhang M., Tsang Y. F., Kim K. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management // *Environment International*. 2019. № 125. P. 365–385.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. 4th ed. Boca Raton : CRC Press, 2011. 534 p.
3. Emamverdian A., Ding Y., Mokhberdorani F. Review article heavy metals and some mechanisms of plant defense response // *The Scientific World Journal*. 2015. № 4. P. 1–18.
4. Скугорева С. Г., Ашихмина Т. Я., Фокина А. И., Лялина Е. И. Химические основы токсического действия тяжелых металлов (обзор) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2016. № 1. С. 1–10.
5. Shahid M., Pourrut B., Dumat C., Nadeem M., Aslam M., Pinelli E. Heavy-metal-induced reactive oxygen species: phytotoxicity and physicochemical changes in plants // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2014. № 232. P. 1–44.
6. Anjum N. A., Sofo A., Scopa A. Lipids and proteins – major targets of oxidative modifications in abiotic stressed plants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. № 22. P. 4099–4121.
7. Arif N., Yadav V., Singh S., Kushwaha B. K., Singh S., Tripathi D. K. Assessment of antioxidant potential of plants in response to heavy metals // *Plants Responses to Xenobiotics*. Singapore : Springer, 2016. P. 97–125.
8. Aggarwal A., Sharma I., Tripathi B.N., Munjal A. J., Baunthiyal M., Sharma V. Metal toxicity and photosynthesis // *Photosynthesis : Overviews on Recent Progress & Future Perspective*. New Delhi : International Publishing House, 2011. P. 229–236.
9. Шульгин И. А., Ничипорович А. А. Расчет содержания пигментов с помощью номограмм // *Хлорофилл* / под ред. А. А. Шлыка. Минск : Наука и техника, 1974. С. 127–136.
10. Шведова А. А., Полянский Н. Б. Метод определения конечных продуктов перекисного окисления липидов в тканях – флуоресцирующих шиффовых оснований // *Исследование синтетических и природных антиоксидантов in vitro и in vivo* : сб. науч. ст. М. : Наука, 1992. С. 72–73.
11. Кушнарёва О. П., Перекрестова Е. Н. Влияние различных концентраций солей меди и свинца на содержание хлорофилла и содержание углерода в листьях растений // *Вестн. Оренбург. гос. ун-та*. 2015. № 10. С. 294–297.
12. Baek S., Han T., Ahn S., Kang H., Cho M.R., Lee S. Effects of heavy metals on plants growth and pigment content in *Arabidopsis thaliana* // *Plants Pathology Journal*. 2012. № 28, iss. 4. P. 446–452.
13. Масленников П. В. Реакция антиоксидантной системы чины приморской на действие ионов кадмия // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2013. № 11. С. 67–70.
14. Петухов А. С., Христов Н. А., Петухова Г. А. Оценка содержания пигментов фотосинтеза у растений разных видов в условиях антропогенного стресса // *Международный студенческий научный вестник*. 2017. № 6. URL: <https://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=17987>
15. Benzarti S., Mohri S., Ono S. Plant response to heavy metal toxicity: comparative study between hyperaccumulator *Thaspicaerulescens* (Ecotype Ganges) and nonaccumulator plants: lettuce, radish, and alfalfa // *Environmental Toxicology*. 2008. № 5. P. 607–616.
16. Казнина Н. М., Титов А. Ф., Лайдинен Г. Ф., Батова Ю. В. Влияние кадмия на некоторые физиологические показатели растения ячменя в зависимости от возраста // *Труды Карельского научного центра РАН*. 2010. № 2. С. 27–31.
17. Lei Y., Korpelainen H., Li C. Physiological and biochemical responses to high Mn concentrations in two contrasting *Populus cathayana* populations // *Chemosphere*. 2007. № 68. P. 686–694.



18. Еськова Е. Н. Влияние свинца на содержание хлорофилла в листьях ярового ячменя // Проблемы современной аграрной науки : материалы науч. конф. 15 окт. 2015 г., Красноярск. Красноярск : Краснояр. гос. аграр. ун-т, 2015. С. 21–22.
19. Осипова Е. С. Влияние нефтяного загрязнения на биохимические и морфофизиологические показатели растений : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тюмень, 2013. 24 с.
20. Dazy M., Masfaraud J., Ferard J. Induction of oxidative stress biomarkers associated with heavy metals stress in *Fontinalis antipyretica* Hedw. // *Chemosphere*. 2009. № 75. P. 297–302.
21. Pirsellova B., Kuna R., Libantova J., Moravcikova J., Matusikova I. Biochemical and physiological comparison of heavy metal-triggered defense responses in the monocot maize and dicot soybean roots // *Molecular Biology Reports*. 2011. № 38. P. 3437–3446.
22. Juknys R., Vitkauskaitė G., Racaite M., Vencloviene J. The impacts of heavy metals on oxidative stress and growth of spring barley // *Central European Journal of Biology*. 2012. № 7, iss. 2. P. 299–306.
23. Hassanein R. A., Hashem H. A., El-Deep M. H., Shouman A. Soil contamination with heavy metals and its effect on growth, yield and physiological responses of vegetable crop plants (turnip and lettuce) // *Journal of Stress Physiology and Biochemistry*. 2013. № 4. P. 145–162.
24. Aydin S., Buyuk D., Gunduzer E., Buyuk P., Kandemir I., Duman D. Effects of lead (Pb) and cadmium (Cd) elements on lipid peroxidation, catalase enzyme activity and catalase gene expression profile in tomato plants // *Journal of Agricultural Sciences*. 2016. № 22. P. 539–547.
25. Zhang F. Q., Wang Y. S., Lou Z. P., Dong J. D. Effect of heavy metal stress on antioxidant enzymes and lipid peroxidation in leaves and roots of two mangrove plant seedlings (*Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorhiza*) // *Chemosphere*. 2007. № 67. P. 44–50.
- phytotoxicity and physicochemical changes in plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, no. 232, pp. 1–44.
6. Anjum N. A., Sofu A., Scopa A. Lipids and proteins – major targets of oxidative modifications in abiotic stressed plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, no. 22, pp. 4099–4121.
7. Arif N., Yadav V., Singh S., Kushwaha B. K., Singh S., Tripathi D. K. Assessment of antioxidant potential of plants in response to heavy metals. *Plants Responses to Xenobiotics*. Singapore, Springer, 2016, pp. 97–125.
8. Aggarwal A., Sharma I., Tripathi B. N., Munjal A. J., Baunthiyal M., Sharma V. Metal toxicity and photosynthesis. *Photosynthesis: Overviews on Recent Progress & Future Perspective*. New Delhi, International Publishing House, 2011, pp. 229–236.
9. Shul'gin I. A., Nichiporovich A. A. Raschet sodержaniya pigmentov s pomoshch'yu nomogram [Calculation of pigments content using nomograms]. In: *Hlorofill, pod red. A. A. Slyka* [A. A. Slyk, ed. Chlorophyll]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1974, pp. 127–136 (in Russian).
10. Shvedova A. A., Polyanskii N. B. Metod opredeleniya konechnykh produktov perekisnogo okisleniya lipidov v tkanyah – fluoresciuyushchih shiffovykh osnovanij [Method of Schiff bases determination in tissues]. In: *Issledovanie sinteticheskikh i prirodnykh antioksidantov in vitro i in vivo* [Research of synthetic and natural antioxidants in vitro and in vivo]. Moscow, Nauka Publ., 1992, pp. 72–73 (in Russian).
11. Kushnareva O. P., Perekrestova E. N. Effect of different copper and lead salts concentrations on chlorophyll and carbon content in plants leaves. *Vestnik Orenburg State University*, 2015, no. 10, pp. 294–297 (in Russian).
12. Baek S., Han T., Ahn S., Kang H., Cho M. R., Lee S. Effects of heavy metals on plants growth and pigment content in *Arabidopsis thaliana*. *Plants Pathology Journal*, 2012, no. 28, iss. 4, pp. 446–452.
13. Maslennikov P. V. Response of sea pea to cadmium ions. *Aktual Problems of the Humanities and Natural Sciences*, 2013, no. 11, pp. 67–70 (in Russian).
14. Petukhov A. S., Khritokhin N. A., Petukhova G. A. Assessment of photosynthetic pigments content in plants of various species grown under anthropogenic stress. *Mezhdunarodnyi studencheskii vestnik*, 2017, no 6. Available at: <https://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=17987> (in Russian).
15. Benzarti S., Mohri S., Ono S. Plant response to heavy metal toxicity: comparative study between hyperaccumulator *Thaspicaerulescens* (Ecotype Ganges) and nonaccumulator plants: lettuce, radish, and alfalfa. *Environmental Toxicology*, 2008, no. 5, pp. 607–616.
16. Kaznina N. M., Titov A. F., Laidinen G. F., Batova Yu. V. Cadmium effect on some physiological parameters of barley plants depending on their age. *Transactions of Karelian Research Centre of Russian Academy of Sciences*, 2010, no. 2, pp. 27–31 (in Russian).

References

1. Rai P. K., Lee S. S., Zhang M., Tsang Y. F., Kim K. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management. *Environment International*, 2019, no. 125, pp. 365–385.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. Boca Raton, CRC Press, 2011. 534 p.
3. Emamverdian A., Ding Y., Mokhberdorani F. Review article heavy metals and some mechanisms of plant defense response. *The Scientific World Journal*, 2015, no. 4, pp. 1–18.
4. Skugoreva S. G., Ashikhmina T. Ya., Fokina A. I., Lyalina E. I. Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review). *Theoretical and applied ecology*, 2016, no. 1, pp. 1–10 (in Russian).
5. Shahid M., Pourrut B., Dumat C., Nadeem M., Aslam M., Pinelli E. Heavy-metal-induced reactive oxygen species:



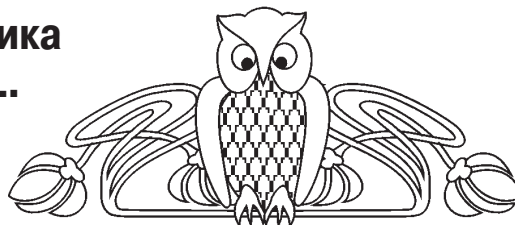
17. Lei Y., Korpelainen H., Li C. Physiological and biochemical responses to high Mn concentrations in two contrasting *Populus cathayana* populations. *Chemosphere*, 2007, no. 68, pp. 686–694.
18. Es'kova E. N. Effect of lead accumulation on chlorophyll concentration in barley leaves. *Problemy sovremennoi agrarnoi nauki: materialy nauch.-prakt. konf. 15 okt., 2015, Krasnoyarsk* [Problems of Modern Agricultural Science: Materials of the scientific conference, 15 October, 2015, Krasnoyarsk], Krasnoyarsk, Krasnoyar. gos. agrar. un-t, 2015, pp. 21–22 (in Russian).
19. Osipova E. S. *Vliyanie neftyanigo zagryazneniya na biokh-micheskie i morfologicheskie pokazateli rastenii* [Effect of oil pollution on biochemical and morphophysiological parameters of plants]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Tyumen, 2013. 24 p. (in Russian).
20. Dazy M., Masfaraud J., Ferard J. Induction of oxidative stress biomarkers associated with heavy metals stress in *Fontinalis antipyretica* Hedw. *Chemosphere*, 2009, no. 75, pp. 297–302.
21. Pirselova B., Kuna R., Libantova J., Moravcikova J., Matusikova I. Biochemical and physiological comparison of heavy metal-triggered defense responses in the monocot maize and dicot soybean roots. *Molecular Biology Reports*, 2011, no. 38, pp. 3437–3446.
22. Juknys R., Vitkauskaitė G., Racaite M., Vencloviene J. The impacts of heavy metals on oxidative stress and growth of spring barley. *Central European Journal of Biology*, 2012, no. 7, iss. 2, pp. 299–306.
23. Hassanein R. A., Hashem H. A., El-Deep M. H., Shouman A. Soil contamination with heavy metals and its effect on growth, yield and physiological responses of vegetable crop plants (turnip and lettuce). *Journal of Stress Physiology and Biochemistry*, 2013, no. 4, pp. 145–162.
24. Aydin S., Buyuk D., Gunduzer E., Buyuk P., Kandedmir I., Duman D. Effects of lead (Pb) and cadmium (Cd) elements on lipid peroxidation, catalase enzyme activity and catalase gene expression profile in tomato plants. *Journal of Agricultural Sciences*, 2016, no. 22, pp. 539–547.
25. Zhang F. Q., Wang Y. S., Lou Z. P., Dong J. D. Effect of heavy metal stress on antioxidant enzymes and lipid peroxidation in leaves and roots of two mangrove plant seedlings (*Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorrhiza*). *Chemosphere*, 2007, no. 67, pp. 44–50.

Поступила в редакцию 29.04.2020, после рецензирования 25.06.2020, принята к публикации 22.08.2020
Received 29.04.2020, revised 25.06.2020, accepted 22.08.2020



Научная статья
УДК 581.55:581.93
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-99-113>

Эколого-ценотическая характеристика сообществ с *Globularia bisnagarica* L. в Среднем и Нижнем Поволжье



И. В. Шилова, А. С. Пархоменко, А. А. Денисов,
А. О. Кондратьева, А. С. Кашин 

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Шилова Ирина Васильевна, кандидат биологических наук, ведущий биолог отдела биологии и экологии растений Ботанического сада, schiva1952@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9828-4229>

Пархоменко Алена Сергеевна, кандидат биологических наук, заведующая отделом биологии и экологии растений Ботанического сада, parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Денисов Антон Александрович, биолог отдела биологии и экологии растений Ботанического сада, boss.nhg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2887-758X>

Кондратьева Анна Олеговна, биолог лаборатории микрклонального размножения растений Ботанического сада, popova.ao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5000-8914>

Александр Степанович Кашин, доктор биологических наук, профессор кафедры генетики, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Аннотация. Представлены результаты изучения сообществ с *Globularia bisnagarica* L. (*G. punctata* Lapeyr., *G. willkommii* Nylan), занесенной в Красные книги России, Республик Башкортостан, Татарстан, Ставропольского края, Оренбургской, Самарской, Саратовской и Ульяновской областей, а также Республики Казахстан. Сделаны геоботанические описания 13 сообществ на территории Среднего и Нижнего Поволжья (Ульяновской, Саратовской и Самарской областей), дана их эколого-ценотическая характеристика. Показано, что сообщества с *G. bisnagarica* в Среднем и Нижнем Поволжье приурочены к повышенным элементам рельефа, где происходит размыв почвенного слоя и выход на поверхность коренных пород. Под большинством сообществ нет полноценно развитых почв, а лишь протопочвы – литосоли карбонатные. В изученных сообществах с *G. bisnagarica* произрастает в целом 141 вид сосудистых растений. Общее проективное покрытие в отдельных сообществах меняется от 25 до 90%, а число видов – от 29 до 43. Выявлено 10 типов сообществ с участием *G. bisnagarica*. Общность данной серии невелика (*IBD* составил лишь 19.5%). По биоморфологическому составу подавляющее большинство видов исследованных сообществ является гемикриптофитами, что типично для умеренно холодных флор Голарктики. Соотношение трофоморф говорит о том, что во флоре сообществ преобладает группа мезотрофов (62%). В три раза меньше олиготрофов.

Ключевые слова: *Globularia bisnagarica*, растительные сообщества, Среднее и Нижнее Поволжье

Для цитирования: Шилова И. В., Пархоменко А. С., Денисов А. А., Кондратьева А. О., Кашин А. С. Эколого-ценотическая характеристика сообществ с *Globularia bisnagarica* L. в Среднем и Нижнем Поволжье // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 99–113. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-99-113>

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

Article
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-99-113>

Ecological features of plant communities containing *Globularia bisnagarica* L. in the Middle and Lower Volga Region

Irina V. Shilova, schiva1952@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9828-4229>

Alena S. Parkhomenko, parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Anton A. Denisov, boss.nhg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2887-758X>

Anna O. Kondratieva, popova.ao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5000-8914>

Alexandr S. Kashin , kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia



Abstract. The present article investigates the plant communities of the Middle and Lower Volga region that contain *Globularia bisnagarica* L. (*G. punctata* Lapeyr., *G. willkommii* Nylan) – the species listed in the Red Book of the Russian Federation, the Republic of Bashkortostan, the Republic of Tatarstan, the Stavropol Krai, the Orenburg, Samara, Saratov and Ulyanovsk Province, and Kazakhstan. The paper provides the geo-botanical description as well as the ecological and coenotic properties of 13 plant communities located in the Middle and Lower Volga region (the Ulyanovsk, Saratov and Samara Provinces). It is shown that the studied communities are confined to the elevated elements of relief where soil erosion usually takes place and bedrock gets exposed. Most communities grow on proto-soils – namely, carbonated. In general, the communities under study include 141 vascular species. In individual communities, the total projective cover fluctuates from 25 to 90%; the number of species varies from 29 to 43. Furthermore, the study subdivides the communities containing *G. bisnagarica* into 10 types. The level of set similarity is rather low (*IBD* is mere 19.5%). Finally, based on the bio-morphological content, most species in the studied communities are classified as hemicryptophytes, which is typical for the moderately cold zones of the Holarctic realm. Among trophomorphs, mesotrophs are predominant (62%); while oligotrophs are a third as many.
Keywords: *Globularia bisnagarica*, plant communities, Middle and Lower Volga region

For citation: Shilova I. V., Parkhomenko A. S., Denisov A. A., Kondratieva A. O., Kashin A. S. Ecological features of plant communities containing *Globularia bisnagarica* L. in the Middle and Lower Volga Region. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 99–113. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-99-113>

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

Шаровница точечная – *Globularia bisnagarica* L. (= *G. punctata* Lapeyr., *G. willkommii* Nylan) из семейства Plantaginaceae является редким представителем древнесредиземноморской флоры с разорванным ареалом. Основная часть ареала – Атлантическая, Средняя и Южная Европа, а также Средиземноморье. В России встречается в Заволжье, Правобережье Среднего и Нижнего Поволжья, на Ставропольской возвышенности. В Казахстане произрастает в районе г. Уральска [1]. Волго-Уральский фрагмент ареала удалён от основной части в Центральной и Южной Европе более чем на 1500 км. *G. bisnagarica* является третичным реликтом [2], вошедшим в волго-уральскую флору в плиоцене [3].

Эти обстоятельства послужили основой для включения рассматриваемого вида (под названием *Globularia punctata* Lapeyr.) в федеральные и региональные Красные книги: Российской Федерации [4], Республик Башкортостан [5], Татарстан [6], Ставропольского края [7], областей Оренбургской [8], Самарской [9], Саратовской [10] и Ульяновской [11], а также Республики Казахстан [12].

В Среднем Поволжье местообитания *G. bisnagarica* приурочены к возвышенным древним формам рельефа: в Правобережье это Приволжская возвышенность с Жигулями, в Левобережье – отроги Общего Сырта. Произрастает на кальцийсодержащих субстратах – от меловых и известняковых обнажений до дерново-карбонатных степных почв. Это облигатный кальцефил, эрозофит и ценофоб, исчезающий по мере возрастания задернения и формирования злаково-разнотравных сообществ на меловых обнажениях и склонах [13].

Эколого-ценотические условия произрастания *G. bisnagarica* в Среднем Поволжье изучались в Правобережье в центральной и южной частях

Приволжской возвышенности: на территории Самарской области – в Жигулях [14, 15], Самарской и Ульяновской [13], Саратовской – в пределах Хвалынского района [16–19]; в Левобережье: на территории Самарской области – в бассейне р. Сок у Сергиевска [20]. Имеются сведения общего плана относительно условий произрастания *G. bisnagarica* на территории Оренбургской области [21–23]. Однако исследований обобщающего характера эколого-ценотических условий произрастания вида не проводилось.

Цель настоящего исследования – дать эколого-ценотическую характеристику сообществ с *G. bisnagarica* в Среднем и Нижнем Поволжье (в пределах Самарской, Ульяновской и Саратовской областей).

В задачи исследования входило – расширить географически область изучения сообществ с *G. bisnagarica*, установить их состав, определить набор эколого-ценотических групп и экологические условия произрастания вида.

Материалы и методы

Анализ проведён по геоботаническим описаниям 13 сообществ с шаровницей точечной, исследованных в конце мая – начале июня 2019 г. Девять сообществ описаны в Правобережье: четыре на территории Ульяновской обл. – Cha (Радищевский р-н, окр. с. Чауши), Ggm (Радищевский р-н, окр. х. Гремячий), Lhv (Майнский р-н, окр. с. Ляховка), Skv (Павловский р-н, окр. с. Шиковка) и пять на территории Саратовской области – Зау (Хвалынский р-н, окр. г. Хвалынска, у холма Заяц), Elh (Хвалынский р-н, окр. г. Хвалынска, гряда Елохи), Pch (Хвалынский р-н, окр. с. Ерёмкино, г. Пиче-Пандра), Тер (Вольский р-н, окр. с. Тёпловка), Trm (Вольский р-н, окр. с. Труёвая Маза). Четыре сообщества описаны в Левобережье, на терри-



тории Самарской области: Kms (Камышлинский р-н, окр. с. Камышла), Nkv (Шенталинский р-н, окр. с. Новый Кувак), Srg (Сергиевский р-н, окр. с. Старое Якушкино), Bkm (Красноярский р-н, окр. с. Большая Каменка) (рис. 1).

Описание растительных сообществ проводилось в пределах их естественных контуров, при этом площадь не превышала 100 м². Выявлялся флористический состав сообществ, определялось обилие видов по шкале Друде с учётом расстояния между особями вида по А. А. Уранову [24], оценивалось общее проективное покрытие (ОПП) и проективное покрытие (ПП) видов в сообществах.

Оценка местообитаний проведена по растительному покрову [25] с использованием программы EcoScal [26, 27]. Кроме того, сделаны уточнения при анализе спектра экоморф. Для распределения видов по экоморфам руководствовались опубликованными данными [28], а также личными наблюдениями.

Разнообразие сообществ охарактеризовано с помощью индекса полидоминантности $D^{-1} = 1/D$, показателя, обратного индексу доминирования Симпсона D . Индекс полидоминантности [29] наилучшим образом отражает меру разнообразия сообществ, когда число видов превышает 10. Для выяснения видового сходства сообществ при

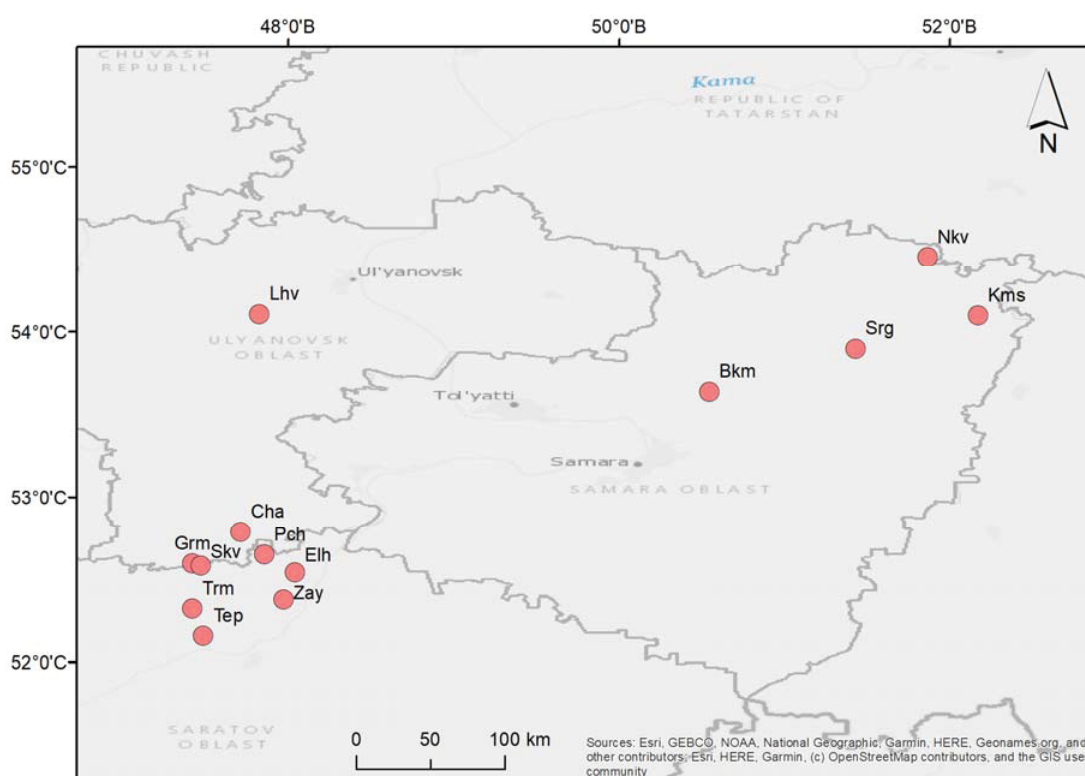


Рис. 1. Местоположение изученных сообществ с *Globularia bisnagarica*: Cha – Ульяновская обл., Радищевский р-н, окр. с. Чауши; Grm – Ульяновская обл., Радищевский р-н, окр. х. Гремячий; Lhv – Ульяновская обл., Майнский р-н, окр. с. Ляховка; Skv – Ульяновская обл., Павловский р-н, окр. с. Шиковка; Zay – Саратовская обл., Хвалынский р-н, окр. г. Хвалынска, у холма Заяц; Elh – Саратовская обл., Хвалынский р-н, окр. г. Хвалынска, гряда Елохи; Pch – Саратовская обл., Хвалынский р-н, окр. с. Ерёмкино, г. Пиче-Пандра; Tep – Саратовская обл., Вольский р-н, окр. с. Тёпловка; Trm – Саратовская обл., Вольский р-н, окр. с. Труёвая Маза; Kms – Самарская обл., Камышлинский р-н, окр. с. Камышла; Nkv – Самарская обл., Шенталинский р-н, окр. с. Новый Кувак; Srg – Самарская обл., Сергиевский р-н, окр. с. Старое Якушкино; Bkm – Самарская обл., Красноярский р-н, окр. с. Большая Каменка

Fig. 1. Location of the studied communities with *Globularia bisnagarica*: Cha – Ulyanovsk region, Radishchevsky district, Chaushi; Grm – Ulyanovsk region, Radishchevsky district, Gremyachy; Lhv – Ulyanovsk region, Mainsky district, Lyakhovka; Skv – Ulyanovsk region, Pavlovsky district, Shikovka; Zay – Saratov region, Khvalynsky district, Khvalynsk, near the Zayats hill; Elh – Saratov region, Khvalynsky district, Khvalynsk, Elokhi hill; Pch – Saratov region, Khvalynsky district, Eremkino, Piche-Pandra hill; Tep – Saratov region, Volsky district, Teplovka; Trm – Saratov region, Volsky district, Truyovaya Maza; Kms – Samara region, Kamyshlinsky district, Kamyshla; Nkv – Samara region, Shentalinsky district, Novyy Kuvak; Srg – Samara region, Sergievsky district, Staroye Yakushkino; Bkm – Samara region, Krasnoyarsk district, Bolshaya Kamenka



попарном сравнении использовали коэффициент Жаккара K_j , вычисленный с помощью программного модуля GRAPHS [30] и графически отображенный в виде плеяды Терентьева [31]. На плеяде отображены только пары более или менее сходных сообществ, для которых K_j превышал 30%. Всю серию описанных сообществ оценивали с помощью индекса биологической дисперсии Коха IBD [32].

Номенклатура растений приведена по Всемирному контрольному списку сосудистых растений (<https://wcvp.science.kew.org/>).

Результаты и их обсуждение

Геоботаническая характеристика сообществ с *Globularia bisnagarica*, распространённых в Среднем и Нижнем Поволжье, представлена в табл. 1.

О видовом разнообразии описанных сообществ можно судить по индексу полидоминантности ($1/D$) (табл. 2). Наиболее выровненными по видовому составу являются два сообщества: Grm и Ter. Наименее выровненным оказалось одно сообщество – Trm (см. табл. 2). Полидоминантность сообщества Grm, насчитывающего в целом 42 вида, обеспечивается не только обильно произрастающими *Globularia bisnagarica* (сор₂, ПП – 25%), *Bromus riparius* (сор₃, ПП – 30%), *Salvia nutans* (сор₂, ПП – 25%), *Stipa pennata* (сор₁, ПП – 25%), *Bupleurum falcatum* (сор₁, ПП – 10%), но и рассеянно растущими (sp, ПП – до 10%) *Adonis vernalis*, *Festuca valesiaca*, *Pentanema hirtum*, *Potentilla humifusa*, *Seseli libanotis*, *Viola ambigua*. В сообществе Ter, насчитывающем 33 вида, кроме обильно произрастающих *Globularia bisnagarica* (сор₃, ПП – 25%), *Eringium planum* (сор₂, ПП – 20%), *Pimpinella tragium* (сор₁, ПП – 10%), *Stipa pennata* (сор₁, ПП – 10%) рассеянно (sp, ПП – до 10%) встречаются ещё шесть видов: *Cephalaria uralensis*, *Elymus repens*, *Falcaria vulgaris*, *Festuca valesiaca*, *Galium octonarium*, *Viola ambigua*, а также подрост *Pinus sylvestris*. Наименьшая выровненность сообщества Trm, содержащего 30 видов, объясняется тем, что в нём произрастает единственный безоговорочный доминант *Globularia bisnagarica* (сор₃, ПП – 50%); только три вида растут рассеянно – *Potentilla humifusa*, *Stipa pennata* и *Viola rupestris*, причём ПП последнего вида значительно ниже 10%. Остальные виды в этом сообществе встречаются единично.

По видовому составу сообщества довольно заметно отличаются друг от друга, о чём свидетельствуют невысокие (от 11 до 38%) значения коэффициента Жаккара (K_j) (рис. 2). При этом

большее сходство с другими сообществами проявило сообщество из Правобережья Skv – с пятью правобережными: Cha, Grm, Zay, Pch, Trm и одним из Левобережья – Kms. С тремя сообществами, произрастающими в Правобережье, проявило значительное сходство сообщество Cha: с Zay, Lhv и Skv. Также с тремя правобережными сообществами более сходно сообщество Grm: с Elh, Trm и Skv. С двумя сообществами более сходно сообщество Trm: с Grm и Skv. С одним сообществом Skv более сходно сообщество Kms, как уже говорилось, находящееся на другом берегу Волги. Левобережные сообщества, за исключением Kms, мало сходны не только с правобережными, но и между собой. Наименее сходны между собой сообщества Nkv с Trm, Vkm с Zay и Pch.

Оценка всей серии описанных сообществ с помощью индекса биологической дисперсии IBD подтверждает, что общность данной серии невелика, поскольку IBD составил лишь 19.5%. Это объясняется тем, что фитоценозы, в которых обитает шаровница, приурочены к нарушенным поверхностям и сильно зависят не только от абиотических факторов, но и от состава окружающих сообществ, служащих источником флористического пополнения. Сравнение с литературными данными [13, 15, 17, 20] показывает, что из описанных другими исследователями в Среднем и Нижнем Поволжье 32 типов сообществ с *G. bisnagarica*, лишь три совпадают с описанными нами, а именно, описанные С. И. Гребенюк и М. В. Торбиной [17] в окрестностях г. Хвалынска шаровничево-перистоковыльное, шаровничево-перистоковыльно-шаровничево-образованные наиболее часто доминирующими видами. При этом лишь шаровничево-перистоковыльное сообщество, описанное нами в двух местобитаниях (Skv и Cha), сохраняет более-менее постоянный облик (см. рис. 2).

Анализ флористического состава сообществ с *G. bisnagarica*, произрастающих в Среднем и Нижнем Поволжье, показал, что по биоморфологическому составу подавляющее большинство видов является гемикриптофитами, что типично для умеренно холодных флор Голарктики (рис. 3, а).

Это поликарпические травы, в большинстве – стержнекорневые (*Psephellus marschallianus*, *Cichorium intybus*, *Galium octonarium*, *Globularia bisnagarica*, *Gypsophila altissima*, *Medicago falcata*, *Plantago media*, *Polygala comosa*, *Salvia nutans*, *Stachys recta*, *Taraxacum officinale*, *Thalictrum minus* и др.), короткокорневищные (*Bromus riparius*, *Pilosella echiodides*, *Potentilla incana*, *Potentilla humifusa*, *Viola ambigua* и др.),



Таблица 1 / Table 1

Геоботаническая характеристика сообществ с *Globularia bisnagarica*, распространённых в Среднем и Нижнем Поволжье
 Geobotanical characteristics of communities containing *Globularia bisnagarica*, widespread in the Middle and Lower Volga regions

Показатель / Indicator	Правобережье / Right bank							Левобережье / Left bank						
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Растительное сообщество / Plant community	Lhv	Cha	Grm	Skv	Pch	Elh	Zay	Trm	Ter	Nkv	Kms	Srg	Bkm	
Местообитание / Habitat	Выступ водораздела / Watershed ledge	Склон водораздела / Watershed slope	Склон водораздела / Watershed slope	Равнина / Plain	Ложбина стока на склоне холма / Gully on the hillside	Склон холма / Hillside	Склон холма / Hillside	Склон балки / Slope of ravine	Склон водораздела / Watershed slope	Склон водораздела / Watershed slope	Склон балки / Slope of ravine	Уступ на склоне холма / Hillside shelf	Выступ водораздела / Watershed ledge	
Экспозиция / Exposure	Ю	ЮВ	3-СЗ	3	3	3	3	СЗ	ЮЗ	Ю	3	Ю	Ю	
Угол склона, ° / Slope angle, °	40	5	15	5	10	10	10-45	10-45	20-30	40	10-20	5-10	5-10	
Общее проективное покрытие, % / Total projective cover, %	25	80	80	90	50	90	40	60	60	75	75	75	60	
Число видов, шт. / Number of species, pcs.	39	42	42	41	35	43	40	30	33	29	43	39	30	
Деревья / Trees														
<i>Malus sp</i>											+			
<i>Pinus sylvestris</i>	+	+							5					
<i>Sorbus aucuparia</i>	+													
Кустарники и кустарнички / Shrubs and undershrubs														
<i>Caragana frutex</i>												30		
<i>Chamaecytisus ruthenicus</i>				+			+				10			
<i>Ephedra distachya</i>												10	+	
Полукустарники и полукустарнички / Subshrubs and dwarf semishrubs														
<i>Alyssum lenense</i>					+									
<i>Euphorbia glareosa</i>	+			+	+	+			+					
<i>Genista tinctoria</i>							+				+			
<i>Linum ucranicum</i>	+				+									
<i>Odontarrhena tortuosa</i>						+							+	
<i>Onosma simplicissima</i>	+		+			+							10	



Продолжение таблицы 1 / Continuation of the table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Scabiosa isetensis</i>	+	+	+	+		+	+	+				+	
<i>Thymus × cimicinus</i>		+	+	+				+	+				+
Травы / Herbs													
<i>Achillea nobilis</i>		+	+	+			+		+				
<i>Achillea setacea</i>	+	+	+	+	+	+					+	+	
<i>Adonis vernalis</i>		+	10	10	+						+		
<i>Agrimonia eupatoria</i>		+		+					+				
<i>Agropyron cristatum</i>													
<i>Ajuga chamaepitys subsp. chia</i>							+						
<i>Allium strictum</i>	+								+			+	
<i>Alyssum desertorum</i>													+
<i>Artemisia absinthium</i>							+						
<i>Artemisia austriaca</i>		+								+	+		
<i>Artemisia campestris</i>	+		+				+			+	+		
<i>Asperula tinctoria</i>	+	+	+	+	+	+		+					10
<i>Aster alpinus</i>													
<i>Aster amellus</i>							10						
<i>Astragalus austriacus</i>	+							+		+			+
<i>Astragalus bichtormensis</i>			+		+	+			+				
<i>Astragalus danicus</i>			+								+		
<i>Astragalus macropus</i>												+	
<i>Astragalus onobrychis</i>			+								+	+	
<i>Astragalus testiculatus</i>			+		+	+	+	+			+	+	
<i>Astragalus vulpinus</i>												+	
<i>Bromus inermis</i>			+			+					50		
<i>Bromus riparius</i>	10	10	30	10	+	30	+	+				10	
<i>Bupleurum falcatum</i>	+		10										
<i>Campanula sibirica</i>											+	+	+
<i>Carex supina</i>						+		+				+	10
<i>Carlina biebersteinii</i>								+					
<i>Centaurea scabiosa</i>			+										
<i>Centaurea scabiosa subsp. adpressa</i>	+	+			+								
<i>Centaurea scabiosa subsp. apiculata</i>												+	
<i>Cephalaria uralensis</i>					+							+	
<i>Cichorium intybus</i>	+	+		+		+	+	+	+		+	+	
<i>Clinopodium acinos</i>				+			+			+	+		



Продолжение таблицы 1 / Continuation of the table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Convolvulus arvensis</i>		+					+		+			+	10
<i>Cota tinctoria</i>	+												
<i>Echinops ritro</i>	1									10	+		
<i>Echium rubrum</i>	+	+		+	+	+			+	+			+
<i>Elymus repens</i>	+	10		+					10	1	+		
<i>Eremogone biebersteinii</i>											+	+	+
<i>Erigeron acris</i>		+											
<i>Eryngium planum</i>									20				
<i>Erysimum diffusum</i>		+		+						+		+	
<i>Euphorbia seguieriana</i>			+										+
<i>Euphorbia semivillosa</i>													
<i>Euphorbia subcordata</i>	+	+					+	+					
<i>Falcaria vulgaris</i>									10	+			
<i>Festuca valesiaca</i>		10	10	10					10	10	+	30	+
<i>Filipendula vulgaris</i>			+				+	+					
<i>Fragaria viridis</i>		+					+			+	+		
<i>Gaietella villosa</i>												+	
<i>Galium boreale</i>	+												
<i>Galium octonarium</i>			+					+	10	+		10	+
<i>Galium verum</i>	10				+		+			+			
<i>Gentiana cruciata</i>						+							
<i>Globularia bisnagarica</i>	25	50	25	75	30	30	30	50	25	60	1	50	50
<i>Gypsophila altissima</i>	+	+	+	+	+	10	+	+		+	+	+	+
<i>Hedysarum grandiflorum</i>					+								
<i>Hedysarum razoumowianum</i>										+			
<i>Hieracium robustum</i>	+	+	+	+				+					
<i>Hieracium umbellatum</i>							+						
<i>Hypericum elegans</i>			+		+			+					
<i>Imperata cylindrica</i>				+									
<i>Jacobaea vulgaris</i> subsp. <i>vulgaris</i>		+				10					+		+
<i>Jurinea arachnoidea</i>	+					+	+						+
<i>Jurinea cyanoides</i>				+	+								
<i>Knautia arvensis</i>			+			+							
<i>Koeleria macrantha</i>	+				1								
<i>Koeleria pyramidata</i>			+	+						+		+	10
<i>Medicago falcata</i>	+	+	+	+	+			+	1		30	+	



Продолжение табл. 1 / Continuation of the table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Nonea pulla</i>	+	+				+							+
<i>Origanum vulgare</i>	+	10			+		+		+		+		
<i>Oxytropis pilosa</i>													
<i>Oxytropis spicata</i>										+			
<i>Paeonia tenuifolia</i>					+								
<i>Pentanema hirtum</i>			+								+		
<i>Phlomis herba-venti</i> subsp. <i>pungens</i>									+				
<i>Pilosella echtioides</i>		+	+	+		+	+			+		+	
<i>Pilosella officinarum</i>				+									
<i>Pimpinella saxifraga</i>	+	+	+	10			+	+					
<i>Pimpinella tragiium</i>									10				30
<i>Plantago media</i>			10	+					+		10	+	
<i>Poa compressa</i>					+		10						
<i>Podospermum purpureum</i>							+						
<i>Polygala comosa</i>		+		+		30	+		+		+		
<i>Polygala sibirica</i>	10	+	+			+						+	
<i>Potentilla incana</i>						+				+	+	30	30
<i>Potentilla humifusa</i>			10	10			+	10					
<i>Potentilla recta</i>									+				
<i>Potentilla vulgarica</i>			+			+							
<i>Psephellus marschallianus</i>	+			+	+	+	+			+		+	30
<i>Ranunculus polyanthemus</i>		+		+		+					+		
<i>Reseda lutea</i>	+	+					+						
<i>Sabia dumetorum</i>										+		+	
<i>Sabia nemorosa</i> subsp. <i>pseudosylvestris</i>				+			+	+				-	
<i>Sabia nutans</i>			25	10	+	10	+				+		
<i>Sabia verticillata</i>	+					+				25	50		
<i>Scorzonera austriaca</i>												+	+
<i>Scorzonera hispanica</i>											+		
<i>Securigera varia</i>		+		+	+	+	+		+		+		
<i>Seseli campestre</i>			+	+				+					
<i>Seseli libanotis</i>		10	10										
<i>Silene noctiflora</i>									+				
<i>Silene chersonensis</i>													+
<i>Stachys recta</i>			+	+	+	+	+	+			+		
<i>Stipa capillata</i>						+	+						



Окончание таблицы 1 / End of the table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Stipa lessingiana</i>												1	
<i>Stipa pennata</i>	+	50	25	75	10	30	10	10	10	30	+	50	30
<i>Tanacetum kittaryanum</i>					+	+							
<i>Taraxacum officinale</i>		+				+		+	+		+		10
<i>Thalictrum minus</i>	+		+				1			10		+	
<i>Thesium ramosum</i>			+				+		+			+	
<i>Thymus pulegioides</i> subsp. <i>pannonicus</i>												+	
<i>Tragopogon dubius</i>											+		
<i>Trifolium alpestre</i>		+	+										
<i>Trifolium pratense</i>											+		
<i>Trinia multicaulis</i>				+	+								+
<i>Verbascum chaixii</i>					+					10			
<i>Verbascum lychnitis</i>	+	+				+	+		+				
<i>Verbascum phoeniceum</i>						+							
<i>Veronica austriaca</i> subsp. <i>jacquinii</i>		+			+	+	+	+					
<i>Veronica incana</i>						+							
<i>Veronica spicata</i>											+	+	
<i>Vicia cracca</i>		+						+					
<i>Vincetoxicum hirsutinaria</i>			+		+			+					
<i>Viola accrescens</i>				+									
<i>Viola ambigua</i>			10	+	+	30	+	+	10	30	10	30	+
<i>Viola rupestris</i>			+	+				1					

Примечание. Цифры в столбцах обозначают проективное покрытие видов. Знаком «+» отмечены виды с проективным покрытием менее 1%. Условные обозначения см. рис. 1.

Note. The numbers in the columns indicate the projective cover of the species. The “+” sign marks species with a projective cover of less than 1%. Symbols are the same as in Fig. 1.



Таблица 2 / Table 2

Разнообразие сообществ с *Globularia bisnagarica*
Diversity of communities containing *Globularia bisnagarica*

Растительное сообщество / Plant community	Число видов, шт. / Number of species, pcs.	1/D
Lhv	39	8.9767
Cha	42	6.1162
Grm	42	12.8222
Skv	41	5.2994
Pch	35	5.9382
Elh	43	9.5602
Zay	40	7.4571
Trm	30	<i>3.4506</i>
Tep	33	12.3426
Nkv	29	6.1614
Kms	43	6.2228
Srg	39	8.7796
Bkm	30	9.2251

Примечание. Полужирным шрифтом выделены наибольшие значения 1/D, курсивом – наименьшее значения 1/D. Условные обозначения см. рис. 1.

Note. The highest 1/D values are in bold, the lowest 1/D values are in italics. Symbols are the same as in Fig. 1.

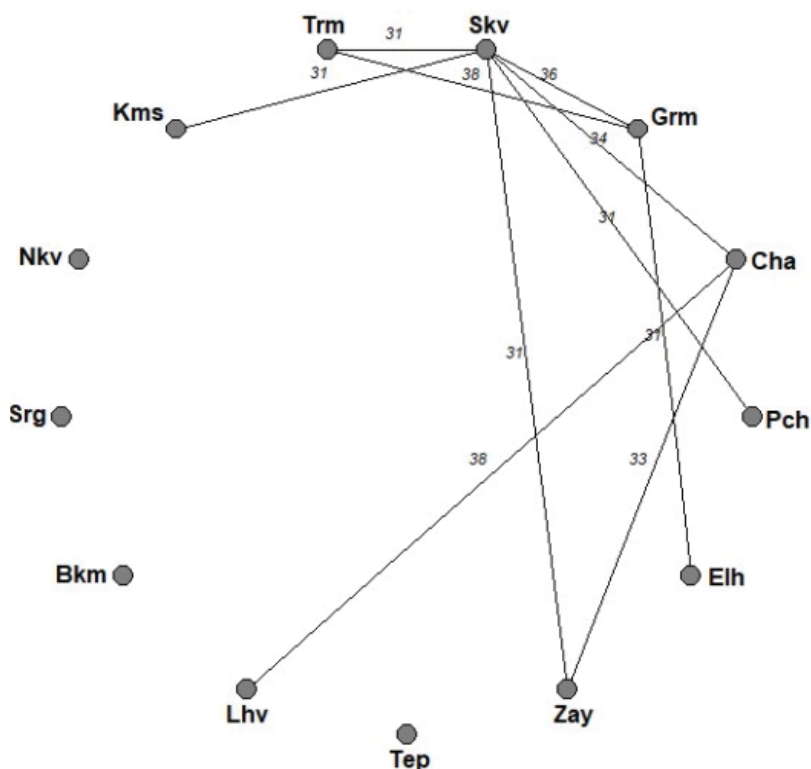


Рис. 2. Сходство растительных сообществ с участием *Globularia bisnagarica* в соответствии с коэффициентом Жаккара. Условные обозначения см. рис. 1

Fig. 2. The similarity of plant communities with the participation of *Globularia bisnagarica* in accordance with the Jaccard coefficient. Symbols are the same as in Fig. 1



длиннокорневищные (*Galium verum*, *Origanum vulgare* и др.), плотнoderновинные злаки (*Festuca valesiaca*, *Koeleria pyramidata*, *Stipa pennata* и др.). В 10 раз меньше в сообществах хамефитов, представленных полукустарничками (*Euphorbia glareosa*, *Linum ucranicum*, *Onosma simplicissima*, *Scabiosa isetensis*, *Thymus* × *cimicinus* и др.) и одним полукустарником (*Genista tinctoria*). Ещё меньше криптофитов, среди которых присутствуют лук (*Allium strictum*), длиннокорневищные (*Asperula tinctoria*, *Bromus inermis*, *Imperata cylindrica*, *Carex supina*, *Elymus repens*) и корнеотпрысковые (*Convolvulus arvensis*) травы. Шестью видами представлены фанерофиты, а именно такие деревья, как *Malus sp.*, *Pinus sylvestris*, *Sorbus aucuparia*, кустарники – *Caragana frutex*, *Chamaecytisus ruthenicus*, кустарничек – *Ephedra distachya*. Из терофитов отмечены лишь два однолетника: *Clinopodium acinos* и *Alyssum desertorum*.

Соотношение трофоморф говорит о том, что во флоре сообществ преобладает (62%) группа мезотрофов (см. рис. 3, в). Здесь в три раза меньше олиготрофов (*Achillea setacea*, *Artemisia campestris*, *Carex supina*, *Euphorbia glareosa*, *Galium octonarium*, *Gypsophila altissima*, *Jurinea arachnoidea*, *Onosma simplicissima*, *Potentilla incana*, *Scabiosa isetensis*, *Stipa pennata*, *Thymus* × *cimicinus* и др.). Наименьшая по численности группа мегатрофов (*Bromus riparius*, *Convolvulus arvensis*, *Festuca valesiaca*, *Koeleria pyramidata*, *Medicago falcata*, *Origanum vulgare*, *Thalictrum minus*, *Veronica austriaca* subsp. *jacquinii* и др.) подтверждает, что почвы, на которых распространены сообщества шаровницы, являются не богатыми, а лишь довольно богатыми.

Режим почвенного увлажнения в экотопах, где произрастают сообщества с шаровницей точечной, меняется от сухого до влажного. Преобладание лугово-степного, реже степного режима увлажнения объясняет господство видов-ксерофитов и произрастание меньшей на треть группы мезоксерофитов, и ещё меньшей – ксеромезофитов. Лишь 8% приходится на более влаголюбивые виды (см. рис. 3, г).

Местообитания шаровницы, находящиеся на более или менее крутых (5–45°) склонах, чаще всего обращённых к югу и западу, имеют хорошую инсоляцию. Совершенно закономерно, что подавляющее большинство произрастающих здесь видов относится к светолюбивым растениям (см. рис. 3, д). Лишь около 6% видов являются сциогелиофитами (*Agrimonia eupatoria*, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Fragaria viridis*, *Origanum vulgare* и др.) и менее 1% гелиосциофитами (*Galium boreale*).

Произрастание сообществ с шаровницей в умеренном поясе и на соответствующих формах рельефа объясняет неоспоримое превосходство группы растений-мезотермов (см. рис. 3, е). Лишь для 10% видов для комфортного произрастания требуется большее количество тепла. К таким растениям-мегатермам относятся: *Centaurea scabiosa* subsp. *adpressa*, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Festuca valesiaca*, *Filipendula vulgaris*, *Koeleria pyramidata*, *Verbascum lychnitis* и др. Малая доля видов является олиготермами (*Elymus repens*, *Galium verum*, *Koeleria macrantha* subsp. *macrantha*, *Viola rupestris* и др.).

Заключение

Сообщества с *G. bisnagarica* в Среднем и Нижнем Поволжье приурочены к повышенным элементам рельефа: склонам водоразделов, выступам на склонах, ложбинам стока, а именно тем участкам поверхности, где происходит размыв почвенного слоя и выход на поверхность коренных пород. В связи с этим под большинством сообществ нет полноценно развитых почв, а лишь протопочвы – литосоли карбонатные. За редким исключением встречаются дерново-карбонатные почвы. Крутизна склонов от 5 до 45°, чаще – около 10°. Экспозиция склонов преимущественно южная и западная. При оценке местообитаний по растительному покрову [25] выяснено, что почвы, несмотря на начальные стадии их формирования, довольно богатые, очень слабо аллювиальные. Увлажнение преимущественно лугово-степное, реже среднестепное, умеренно переменное. В сообществах отмечена слабая пастбищная дигрессия, в отдельных случаях – умеренная (Ter и Srg), в единичных – влияние выпаса не сказывается (Bkm).

В изученных сообществах с *G. bisnagarica* произрастает в целом 141 вид сосудистых растений. ОПП в отдельных сообществах меняется от 25 до 90%, а число видов – от 29 до 43. Максимальное ОПП наблюдается на самых пологих склонах (5–15°), в то время как число видов с крутизной и экспозицией не связано. В большинстве сообществ шаровница очень обильна (сор₃), при этом её ПП колеблется от 25 до 75%. Низкие показатели ПП отмечены в сообществах на выходах карбонатных пород на крутых склонах, где взрослые особи были некрупными, а большое число ювенильных особей, внося свой вклад в обилие, не вносило существенной доли в ПП. Следует отметить, что при сильном задернении (ОПП = 90%), при равном обилии (сор₃) шаровницы, в одном сообществе (Elh) её проективное покрытие было 30%, в другом (Skv) – 75%. Только в одном из описанных со-

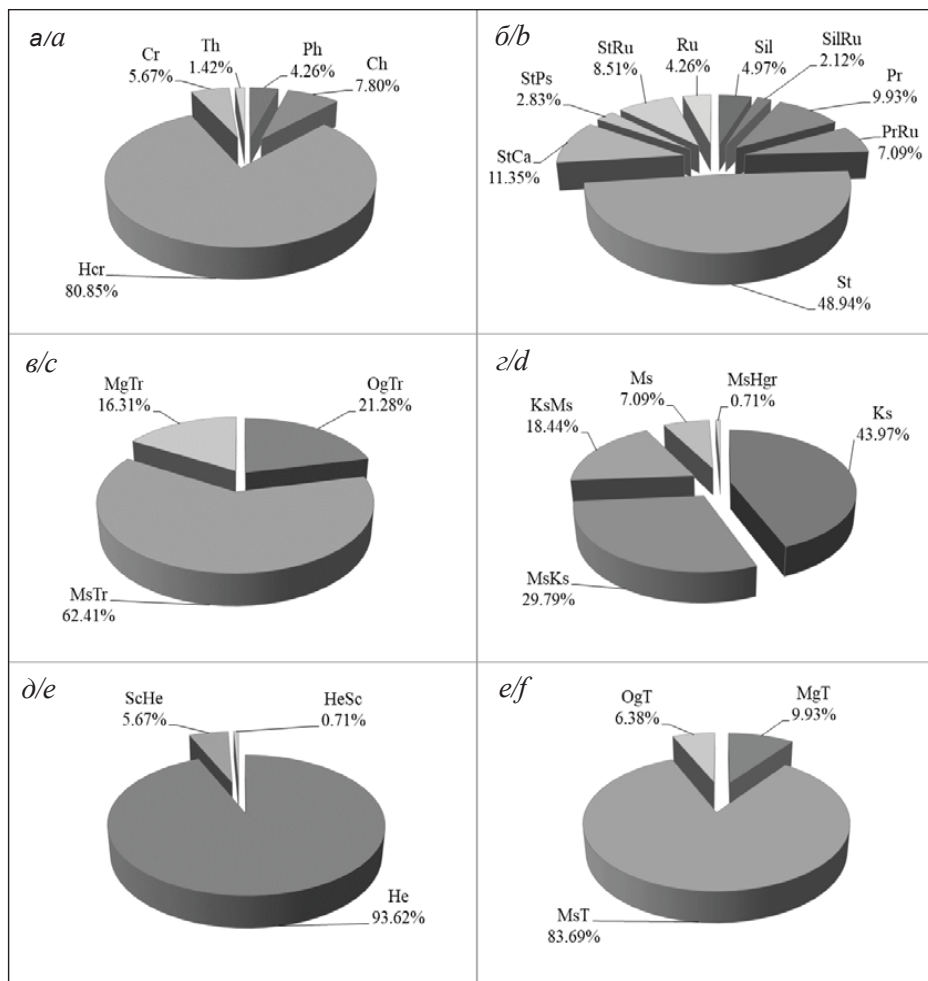


Рис. 3. Спектр экоморф в сообществах с *Globularia bisnagarica*. Условные обозначения: а – биоморфы: Ph – фанерофиты, Ch – хамефиты, Hcr – гемикриптофиты, Cr – криптофиты, Th – терофиты; б – ценоморфы: Sil – сильванты, SilRu – сильванты-рудеранты, Pr – пратанты, PrRu – пратанты-рудеранты, St – степанты, StCa – степанты-кальцефиты, StPs – степанты-псаммофиты, StRu – степанты-рудеранты, Ru – рудеранты; в – трофоморфы: OgTr – олиготрофы, MsTr – мезотрофы, MgTr – мегатрофы; г – гигроморфы: Ks – ксерофиты, MsKs – мезоксерофиты, KsMs – ксеромезофиты, Ms – мезофиты, MsHgr – мезогигрофиты; д – гелиоморфы: He – гелиофиты, ScHe – сциогелиофиты, HeSc – гелиосциофиты; е – термоморфы: MgT – мегатермы, MsT – мезотермы, OgT – олиготермы

Fig. 3. The spectrum of ecomorphs in communities with *Globularia bisnagarica*. Legend: a – biomorphs: Ph – phanerophytes, Ch – hamephites, Hcr – hemicytrophites, Cr – cryptophytes, Th – therophytes; b – cenomorphs: Sil – sylvants, SilRu – ruderant sylvants, Pr – pratants, PrRu – ruderant pratants, St – stepants, StCa – calcephite stepants, StPs – psammophyte stepants, StRu – ruderant stepants, Ru – ruderant ones; c – tropomorphs: OgTr – oligotrophs, MsTr – mesotrophs, MgTr – megatrophs; d – hygromorphs: Ks – xerophytes, MsKs – mesoxerophytes, KsMs – xeromesophytes, Ms – mesophytes, MsHgr – mesohygrophytes; e – heliomorphs: He – heliophytes, ScHe – scioheliophytes, HeSc – helioscyophytes; f – thermomorphs: MgT – megatherms, MsT – mesotherms, OgT – oligotherms

обществ (Kms) шаровница встречалась единично и не занимала более 1%. Постоянно, помимо *G. bisnagarica*, в 10–13 сообществах, встречается три вида растений: *Gypsophila altissima* (sol-sp), *Stipa pennata* (sol-cop₃), *Viola ambigua* (sol-cop₁). С меньшим постоянством, в шести–девяти сообще-

ствах, отмечен ещё 21 вид: *Achillea setacea* (sol), *Adonis vernalis* (sol-sp), *Artemisia campestris* (sol), *Astragalus buchtormensis* (sol), *Astragalus testiculatus* (sol), *Bromus riparius* (sol-cop₃), *Psephellus marschallianus* (sol-cop₁), *Cichorium intybus* (sol), *Securigera varia* (sol), *Echium rubrum* (sol), *Festuca*



valesiaca (sol-cop₁), *Galium octonarium* (sol-sp), *Asperula tinctoria* (sol), *Pilosella echioides* (sol), *Medicago falcata* (sol-cop₁), *Pimpinella saxifraga* (sol), *Polygala comosa* (sol-cop₃), *Salvia nutans* (sol-cop₂), *Scabiosa isetensis* (sol), *Stachys recta* (sol), *Taraxacum officinale* (sol-sp). Большинство видов встречается менее чем в половине изученных сообществ, либо вообще в одном-двух.

Нами выявлено 10 типов сообществ с участием *Globularia bisnagarica*:

– шаровническое (*Globularia bisnagarica*), в местоположениях Trm и Lhv;

– перистоковыльно-шаровническое (*Globularia bisnagarica* + *Stipa pennata*), в местоположениях Pch и Zay;

– шаровницево-перистоковыльное (*Stipa pennata* + *Globularia bisnagarica*), в местоположениях Skv и Cha;

– разнотравно-перистоковыльно-шаровническое (*Globularia bisnagarica* + *Stipa pennata* + *heteroherbosa*), в местоположении Ter;

– разнотравно-береговокострово-перистоковыльное (*Stipa pennata* + *Bromus riparius* + *heteroherbosa*), в местоположении Elh;

– разнотравно-перистоковыльно-береговокостровое (*Bromus riparius* + *Stipa pennata* + *heteroherbosa*), в местоположении Grm;

– разнотравно-бедренецево-перистоковыльно-шаровническое (*Globularia bisnagarica* + *Stipa pennata* + *Pimpinella tragioides* + *heteroherbosa*), в местоположении Bkm;

– разнотравно-типчачково-перистоковыльно-карагановое (*Caragana frutex* + *Stipa pennata* + *Festuca valesiaca* + *heteroherbosa*), в местоположении Srg;

– фиалково-перистоковыльно-шаровническое (*Globularia bisnagarica* + *Stipa pennata* + *Viola ambigua*), в местоположении Nkv;

– люцерново-мутовчатшалфейно-безостокостровое с ракитником ([*Chamaecytisus ruthenicus*] *Bromus inermis* + *Salvia verticillata* + *Medicago falcata*), в местоположении Kms.

Общность данной серии невелика (IBD составил лишь 19.5%). Это объясняется тем, что фитоценозы, в которых обитает шаровница, приурочены к нарушенным поверхностям и сильно зависят не только от абиотических факторов, но и от состава окружающих сообществ, служащих источником флористического пополнения. Лишь шаровницево-перистоковыльное сообщество сохраняет более-менее постоянный облик.

Список литературы

1. Бобров Е. Г. *Globularia punctata* Lapeur // Флора европейской части СССР. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1981. Т. 5. С. 342.
2. Конева Н. В., Сидякина Л. В. О географии и охране *Globularia punctata* Lapeur (Globulariaceae) в Самарской области // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2018. Т. 28, № 3. С. 186–193.
3. Саксонов С. В., Сенатор С. А., Конева Н. В. Классификация реликтовых растений центральной части Приволжской возвышенности // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13, № 5. С. 64–67.
4. Красная книга Российской Федерации : растения и грибы. М. : Товарищество научных изданий КМК, 2008. 855 с.
5. Красная книга Республики Башкортостан. Т. 1 : Растения и грибы. Уфа : МедиаПринт, 2011. 384 с.
6. Красная книга Республики Татарстан (животные, растения, грибы). Казань : Идел-Пресс, 2006. 832 с.
7. Красная книга Ставропольского края. Т. 1 : Растения. Ставрополь : Андреев Игорь Владимирович, 2013. 399 с.
8. Красная книга Оренбургской области : Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды животных, растений и грибов. Воронеж : ООО «МИР», 2019. 488 с.
9. Красная книга Самарской области. Т. 1. Редкие виды растений и грибов. Самара : Самар. гос. обл. академия, 2017. 284 с.
10. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Папирус, 2019. 496 с.
11. Красная книга Ульяновской области. М. : Буки Веди, 2015. 550 с.
12. Перечень редких и находящихся под угрозой исчезновения видов растений. Постановление Правительства Республики Казахстан от 31.10.2006 № 1034. URL: <http://adilet.zan.kz/rus/docs/> (дата обращения: 27.04.2020).
13. Кузнецова М. Н. Биолого-ценотические особенности *Globularia punctata* Lapeur. в Центральной части Приволжской возвышенности : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тольятти, 2003. 18 с.
14. Саксонов С. В., Сидякина Л. В. Самаролукская популяция реликтового вида *Globularia punctata* Lapeur. (Globulariaceae) // Инновационные подходы к обеспечению устойчивого развития социо-эколого-экономических систем : материалы III междунар. конф. 15–17 июня 2016 г., Самара. Самара : Самар. гос. экон. ун-т, 2016. С. 92–94.
15. Чан Т. Ф., Киселёва Д. С. *Globularia punctata* Lapeur. на Самарской Луке // Экология и география растений и растительных сообществ Среднего Поволжья / под ред. С. А. Сенатора, С. В. Саксонова, Г. С. Розенберга. Тольятти : Кассандра, 2014. С. 410–415.
16. Гребенюк С. И. К изучению кальцефильной растительности национального парка «Хвалынский» // Бюл. Бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2007. Вып. 6. С. 19–22.
17. Гребенюк С. И., Торбина М. В. К изучению фитоценозов с шаровницей точечной (*Globularia punctata* Lapeur.) в



национальном парке «Хвалынский» // Труды национального парка «Хвалынский». 2010. Вып. 2. С. 31–37.

18. Малышева Г. С., Малаховский П. Д. Ландшафтное разнообразие степей Приволжской возвышенности в границах Саратовской области // Бюл. Бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2006. Вып. 5. С. 142–147.
19. Малышева Г. С., Малаховский П. Д. Растительность меловых обнажений национального парка «Хвалынский» // Поволж. экол. журн. 2011. № 2. С. 223–230.
20. Митрошенкова А. Е. Растительные сообщества с *Globularia punctata* Lapeyr в Самарской области // Самар. науч. вестн. 2015. Т. 11, № 2. С. 115–120.
21. Васюков В. М., Иванова А. В., Лысенко Т. М. О находках редких видов во флоре Оренбургского и Самарского Заволжья // Вопросы степеведения. 2014. № 12. С. 23–27.
22. Калмыкова О. Г., Вельмовский П. В., Барбазюк Е. В., Кин Н. О., Ширяев А. Г., Ширяева О. С., Шовкун Д. Ф., Бакиев А. Г., Горелов Р. А., Дусаева Г. Х. Комплексная оценка значения проектируемого регионального памятника природы «Сергушинская лесостепь» (Оренбургская область) для сохранения биологического и ландшафтного разнообразия // Изв. Самар. науч. центра РАН, 2019. Т. 21, № 2. С. 108–112.
23. Калмыкова О. Г., Кин Н. О., Вельмовский П. В., Дусаева Г. Х. Растительный покров проектируемого памятника природы «Сергушинская лесостепь» // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2019. Т. 28, № 1. С. 153–157.
24. Уранов А. А. О методе Друдэ // Бюл. МОИП. Отд. биол. 1935. Т. 44, № 1–2. С. 18–28.
25. Раменский Л. Г., Цаценкин И. А., Чижииков О. Н., Антипин Н. А. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М. : Сельхозгис, 1956. 472 с.
26. Грохлина Т. И., Ханина Л. Г. Автоматизация обработки геоботанических описаний по экологическим шкалам // Принципы и способы сохранения биоразнообразия : материалы Всерос. науч. конф. Йошкар-Ола : Изд-во Мар. гос. ун-та, 2006. С. 87–89.
27. Зубкова Е. В., Ханина Л. Г., Грохлина Т. И., Дорогова Ю. А. Компьютерная обработка геоботанических описаний по экологическим шкалам с помощью программы EcoScaleWin. Йошкар-Ола : Мар. гос. ун-т, 2008. 96 с.
28. Матвеев Н. М. Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны). Самара : Самар. ун-т, 2006. 311 с.
29. Шитиков В. К., Розенберг Г. С. Оценка биоразнообразия : попытка формального обобщения // Структурный анализ экологических систем. Количественные методы экологии и гидробиологии : сб. науч. тр. Тольятти : СамНЦ РАН, 2005. С. 91–129.
30. Новаковский А. Б. Взаимодействие Excel и статистического пакета R для обработки данных в экологии // Вестн. ИБ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 3. С. 26–33.
31. Новаковский А. Б. Обзор современных программных средств, используемых для анализа геоботанических данных // Растительность России. 2006. № 9. С. 86–96.
32. Воронов А. Г. Геоботаника. М. : Высш. шк., 1973. 384 с.

References

1. Bobrov E. G. *Globularia punctata* Lapeyr. *Flora yevropeyskoy chasti SSSR* [Flora of the European part of the USSR]. Leningrad, Nauka. Leningradskoe otdelenie Publ., 1981, vol. 5, pp. 342 (in Russian).
2. Koneva N. V., Sidiyakina L. V. Geography and protection of *Globularia punctata* Lapeyr (Globulariaceae) in the Samara region. *Samarskaya Luka: problemy regional'noy i global'noy ekologii*, 2018, vol. 28, no. 3, pp. 186–193 (in Russian).
3. Saksonov S. V., Senator S. A., Koneva N. V. Classification of relict plants in the central part of the Privolzhskoy Upland. *Izvestiya of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences*, 2011, vol. 13, no. 5, pp. 64–67 (in Russian).
4. *Krasnaya kniga Rossiyskoy Federatsii: rasteniya i griby* [Red Data Book of the Russian Federation: Plants and Mushrooms]. Moscow, Tovarischestvo nauchnykh izdaniy KMK Publ., 2008. 855 p. (in Russian).
5. *Krasnaya kniga Respubliki Bashkortostan. T. 1: Rasteniya i griby* [Red Book of the Republic of Bashkortostan. Vol. 1: Plants and mushrooms]. Ufa, MediaPrint Publ., 2011. 384 p. (in Russian).
6. *Krasnaya kniga Respubliki Tatarstan (zhivotnyye, rasteniya, griby)* [Red Book of the Republic of Tatarstan (animals, plants, mushrooms)]. Kazan, Idel-Press Publ., 2006. 832 p. (in Russian).
7. *Krasnaya kniga Stavropol'skogo kraya. T. 1: Rasteniya* [Red Book of the Stavropol Territory. Vol. 1: Plants]. Stavropol, Andreev Igor Vladimirovich Publ., 2013. 399 p. (in Russian).
8. *Krasnaya kniga Orenburgskoy oblasti: Redkiye i nakhodyashchiesya pod ugrozoy ischeznoveniya vidy zhivotnykh, rasteniy i gribov* [Red Data Book of the Orenburg Region: Rare and Endangered Species of Animals, Plants and Fungi]. Voronezh, LLC "MIR" Publ., 2019. 488 p. (in Russian).
9. *Krasnaya kniga Samarskoy oblasti. T. 1. Redkiye vidy rasteniy i gribov* [Red Data Book of the Samara Region. Vol. 1. Rare species of plants and fungi]. Samara, Samar. gos. obl. akademiya, 2017. 284 p. (in Russian).
10. *Krasnaya kniga Saratovskoy oblasti: Griby. Lishayniki. Rasteniya. Zhivotnyye* [Red Data Book of the Saratov Region: Mushrooms. Lichens. Plants. Animals]. Saratov, Papirus Publ., 2019. 496 p. (in Russian).
11. *Krasnaya kniga Ul'yanovskoy oblasti* [Red Data Book of the Ulyanovsk Region]. Moscow, Buki Vedi Publ., 2015. 550 p. (in Russian).
12. *Perechen' redkikh i nakhodyashchikhsya pod ugrozoy ischeznoveniya vidov rasteniy. Postanovleniye Pravitel'stva Respubliki Kazakhstan ot 31.10.2006, no. 1034* [List of rare and endangered plant species. Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan dated 31.10.2006 no. 1034]. Available at: <http://adilet.zan.kz/rus/docs> (accessed 27 April 2020) (in Russian).
13. Kuznetsova M. N. *Biologo-tsenoticheskiye osobennosti Globularia punctata Lapeyr v Tsentral'noy chasti Priv-*



- olzhskoy vozvysheynosti* [Biological and cenotic features of *Globularia punctata* Lapeyr in the central part of the Volga Upland]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Tol'yatti, 2003. 18 p. (in Russian).
14. Saksonov S. V., Sidiyakina L. V. Samarolukskaya populyatsiya reliktoivogo vida *Globularia punctata* Lapeyr (Globulariaceae) [Samaroluk population of relict species *Globularia punctata* Lapeyr (Globulariaceae)]. *Innovatsionnyye podkhody k obespecheniyu ustoychivogo razvitiya sotsio-ekologo-ekonomicheskikh sistem: materialy III mezhdunarodnoi koferentsii 15–17 iyunya, 2016* [Innovative approaches to ensuring sustainable development of socio-ecological and economic systems: proceedings of the III International Conference on June 15–17, 2016]. Samara, Samar. gos. econom. un-t, 2016, pp. 92–94 (in Russian).
 15. Chap T. F., Kiseleva D. S. *Globularia punctata* Lapeyr na Samarskoy Luke [*Globularia punctata* Lapeyr on Samarskaya Luka]. In: *Ekologiya i geografiya rasteniy i rastitel'nykh soobshchestv Srednego Povolzh'ya, pod red. S. A. Senatora, S. V. Saksonova, G. S. Rozenberga* [S. A. Senator, S. V. Saksonov, G. S. Rozenberg, eds. Ecology and geography of plants and plant communities of the Middle Volga region]. Tol'yatti, Kassandra Publ., 2014, pp. 410–415 (in Russian).
 16. Grebenyuk S. I. To the study of calciphilous vegetation of the Khvalynsky National Park. *Bulletin of Botanic Garden of Saratov State University*, 2007, iss. 6, pp. 19–22 (in Russian).
 17. Grebenyuk S. I., Torbina M. V. To the study of phytocenoses with the *Globularia punctata* Lapeyr. in the Khvalynsky National Park. *Trudy natsional'nogo parka «Khvalynskiy»*, 2010, iss. 2, pp. 31–37 (in Russian).
 18. Malysheva G. S., Malakhovsky P. D. Landscape diversity of the steppes of the Volga Uplands within the boundaries of the Saratov region. *Bulletin of Botanic Garden of Saratov State University*. 2006, iss. 5, pp. 142–147 (in Russian).
 19. Malysheva G. S., Malakhovsky P. D. Vegetation of the chalk outcrops of the Khvalynsky National Park. *Povolzhsky Journal of Ecology*, 2011, no. 2, pp. 223–230 (in Russian).
 20. Mitroshenkova A. E. Plant communities with *Globularia punctata* Lapeyr in the Samara region. *Samara Journal of Science*, 2015, vol. 11, no. 2, pp. 115–120 (in Russian).
 21. Vasyukov V. M., Ivanova A. V., Lysenko T. M. Finds of rare species in the flora of the Orenburg and Samara Trans-Volga regions. *Problems of Steppe Science*, 2014, no. 12, pp. 23–27 (in Russian).
 22. Kalmykova O. G., Velmovskiy P. V., Barbazyuk E. V., Kin N. O., Shiryayev A. G., Shiryayeva O. S., Shovkun D. F., Bakiev A. G., Gorelov R. A., Dusaeva G. Kh. Comprehensive assessment of the significance of the projected regional natural monument “Sergushinskaya forest-steppe” (Orenburg region) for the conservation of biological and landscape diversity. *Izv. of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 108–112 (in Russian).
 23. Kalmykova O. G., Kin N. O., Velmovskiy P. V., Dusaeva G. Kh. Vegetation cover of the projected nature monument «Sergushinskaya forest-steppe». *Samarskaya Luka: problemy regional'noy i global'noy ekologiy*, 2019, vol. 28, no. 1, pp. 153–157 (in Russian).
 24. Uranov A. A. O metode Drude [About the Drude method]. *Bulletin MOIP. Biological department*, 1935, vol. 44, no. 1–2, pp. 18–28 (in Russian).
 25. Ramenskiy L. G., Tsatsenkin I. A., Chizhikov O. N., Antipin N. A. *Ekologicheskaya otsenka kormovykh ugodiy po rastitel'nomu pokrovu* [Environmental assessment of forage lands by vegetation cover]. Moscow, Sel'khozgis Publ., 1956. 472 p. (in Russian).
 26. Grokhlina T. I., Khanina L. G. Avtomatizatsiya obrabotki geobotanicheskikh opisaniy po ekologicheskim shkalam [Automation of processing of geobotanical descriptions on ecological scales]. In: *Printsipy i sposoby sokhraneniya bioraznoobraziya: materialy Vseros. nauch. konf.* [Principles and methods of biodiversity conservation: materials of the All-Russian scientific conference]. Yoshkar-Ola, Izd-vo Mar. gos. un-ta, 2006, pp. 87–89 (in Russian).
 27. Zubkova E. V., Khanina L. G., Grokhlina T. I., Dorogova Yu. A. *Komp'yuternaya obrabotka geobotanicheskikh opisaniy po ekologicheskim shkalam s pomoshch'yu programmy EcoScaleWin* [Computer processing of geobotanical descriptions by ecological scales using the EcoScaleWin program]. Yoshkar-Ola, Mar. gos. un-t, 2008. 96 p. (in Russian).
 28. Matveev N. M. *Bioekologicheskii analiz flory i rastitel'nosti (na primere lesostepnoy i stepnoy zony)* [Bioecological analysis of flora and vegetation (on the example of the forest-steppe and steppe zones)]. Samara, Samar. un-t, 2006. 311 p. (in Russian).
 29. Shitikov V. K., Rosenberg G. S. Otsenka bioraznoobraziya: popytka formal'nogo obobshcheniya [Biodiversity assessment: an attempt at a formal generalization]. In: *Strukturnyy analiz ekologicheskikh sistem. Kolichestvennyye metody ekologiy i gidrobiologiy* [Structural analysis of ecological systems. Quantitative methods of ecology and hydrobiology: collection of scientific works]. Tol'yatti, SamNTs RAN, 2005, pp. 91–129 (in Russian).
 30. Novakovskiy A. B. Interaction of Excel and the R statistical package for data processing in ecology. *Vestnik Instituta biologiy Komi NG UrO RAN*, 2016, no. 3, pp. 26–33 (in Russian). DOI: [https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2016.3\(197\).4](https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2016.3(197).4)
 31. Novakovskiy A. B. A review of the modern programs for the geobotanical analysis. *Vegetation of Russia*, 2006, no. 9, pp. 86–96 (in Russian).
 32. Voronov A. G. *Geobotanika* [Geobotany]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1973. 384 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.09.2020, после рецензирования 30.09.2020, принята к публикации 02.10.2020
 Received 26.09.2020, revised 30.09.2020, accepted 02.10.2020



PERSONALIA

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 114–124
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 114–124

Персоналии
УДК 59.007
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-114-124>

Ранний старт и короткая жизнь одного энтомолога (к 110-летию Андрея Андреевича Рихтера)

Я. А. Рихтер¹, Т. Я. Рихтер², В. В. Аникин¹✉

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Филадельфия, США

Рихтер Яков Андреевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры общей геологии и полезных ископаемых, errato19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2511-8550>

Рихтер Татьяна Яковлевна, кандидат биологических наук, независимый исследователь, Филадельфия, США, tyr2627@gmail.com

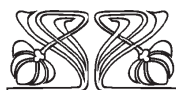
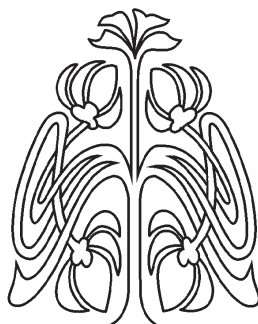
Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор кафедры морфологии и экологии животных, anikinvasiliiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>

Аннотация. В Зоологическом музее Саратовского университета в конце 2019 г. обнаружена коллекция насекомых, собранная А. А. Рихтером в годы учебы (1926–1930) в окрестностях г. Саратова и в районах Нижневолжского края, а также на Северном Кавказе и в Закавказье. Его коллекция осталась необработанной, но имеет достаточную степень сохранности. Её изучение дало первые результаты, важные для уточнения некоторых обстоятельств его биографии, а в дальнейшем, возможно, позволит выявить особенности состава и экологии энтомофауны на территориях, еще не затронутых переменами 90 лет назад. Коллектор – Андрей Андреевич Рихтер (1911–1950), известный энтомолог, доктор биологических наук (1945), профессор, заведующий лабораторией колеоптерологии Зоологического института РАН. В 1938–1939 гг. он был арестован и оказался под следствием по клеветническому обвинению. Тяжелая болезнь и преждевременная смерть застали его в начале научной деятельности. Его основные научные труды были посвящены разработке проблемы жилкования надкрыльев жуков в филогенетическом отношении, а также детальной систематике семейства златок (Buprestidae). Статья написана на основе документов и переписки, хранящихся в ряде российских архивов, а также материалов семейного архива.

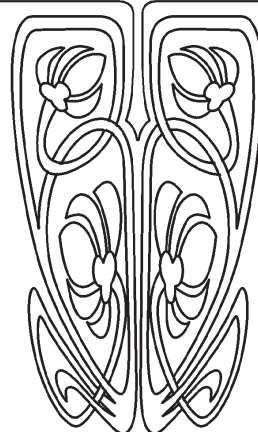
Ключевые слова: Зоологический музей, Саратовский университет, А. А. Рихтер, коллекция насекомых, жилкование надкрылий жуков, златки (Buprestidae), систематика, экология

Для цитирования: Рихтер Я. А., Рихтер Т. Я., Аникин В. В. Ранний старт и короткая жизнь одного энтомолога (к 110-летию Андрея Андреевича Рихтера) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 114–124. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-114-124>

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



ПРИЛОЖЕНИЯ





Personalia

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-114-124>

Early start and short life of an entomologist (110th Anniversary of Andrey Andreevich Richter)

Yakov A. Richter¹, errato19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2511-8550>

Tatiana Ya. Richter², tyr2627@gmail.com

Vasilii V. Anikin¹✉, anikinvasiliiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Philadelphia, PA, USA

Abstract. At the end of 2019 an old collection of insects was found in the Zoological Museum of Saratov State University. It was collected in the vicinity of Saratov, in the Lower Volga region, as well as in the North Caucasus and Transcaucasia, by young Andrey A. Richter while he was studying at school and Saratov University (1926–1930). The collection (185 specimens) was not processed, with most insects left unidentified. Nevertheless, it has been well preserved. Its examination has already produced first results important for better understanding of A. A. Richter biography. Further species identification may reveal the entomofauna composition not yet affected by environmental changes at the time, hence facilitating ecological research in the area. Collector – Andrey Andreevich Richter (1911–1950), prominent entomologist, Doctor of Biological Sciences (1945), professor, head of the coleopterology laboratory at the Institute of Zoology, Russian Academy of Sciences. In 1938–1939 he was arrested and imprisoned on false allegations. His life and scientific career were cut short by terminal illness at the age of 39. His main studies were focused on elytral venation and its role in phylogenetics, and on the detailed jewel beetles taxonomy (Buprestidae). The article is based on the documents and correspondence from Russian state archives, as well as from Richter family archive.

Keywords: Zoological Museum, Saratov State University, A. A. Richter, collection of insects, elytral venation in beetles, jewel beetles (Buprestidae), taxonomy, ecology

For citation: Richter Ya. A., Richter T. Ya., Anikin V. V. Early start and short life of an entomologist (110th Anniversary of Andrey Andreevich Richter). *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 114–124. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-114-124>

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

В 2021 г. исполняется 110 лет со дня рождения известного энтомолога, выпускника Саратовского университета, доктора биологических наук, профессора, ведущего сотрудника Зоологического института (ЗИН) АН СССР Андрея Андреевича Рихтера (1911–1950). Его жизнь и деятельность не изучены, и поэтому мы решили представить известный нам материал для его биографии. Настоящая статья написана на основе найденных нами документов и переписки, хранящихся в ряде российских архивов, а также материалов семейного архива. Недавнее открытие в фондах Зоологического музея Саратовского государственного университета коллекции насекомых, собранной А. А. Рихтером во второй половине 20-х гг. прошлого столетия, позволило нам уточнить некоторые обстоятельства его жизни и начала научной деятельности [1].

Андрей Андреевич прожил короткую, но очень яркую и насыщенную событиями жизнь. Как будто зная о своем коротком веке, он спешил совершить в ней обычные человеческие дела и заняться единственным важным делом – наукой, обнаружив необыкновенную любознательность и способности к познанию природы.

Он родился в С.-Петербурге 26 марта 1911 г. в семье крупного ученого, ботаника и физиолога растений, будущего академика Андрея Алексан-

дровича Рихтера. Его раннее детство прошло в имении отца в селе Куровском Перемышльского уезда Калужской губернии. Здесь маленький Андрей собирал своих первых насекомых, проводя много времени в саду и окрестностях отцовского имения. Андрей был единственным и поздним ребенком во втором браке Андрея Александровича и был окружен на каждом шагу любовью, заботой и вниманием. Его мать Вера Андреевна Рихтер, в девичестве Власенко, была врачом – она закончила С.Петербургский женский медицинский институт, получив диплом лекаря с отличием.

Школьные годы Андрея Андреевича относятся ко времени, когда семья его жила сначала в Перми, где его отец участвовал в организации университета [2], а затем в Саратове, где он работал в университете и на сельскохозяйственной опытной станции (фото). Андрей Андреевич был одним из первых учеников, в чем мы видим немалую заслугу его родителей, серьезно занимавшихся образованием и воспитанием сына и давших ему прекрасную домашнюю подготовку. Отец так оценивал подрастающего сына в письме из Перми своему другу академику В. Л. Комарову (от 9.09.1923 г.): «Андрей растет разбойником, сочетая в себе совершенного еще младенца, способного увлечься копкой воображаемой пещеры в песке и вполне сознательного и настойчивого



собирателя жуков, разбирающегося в определителях, взасос читающего энтомологию Холодковского, не оставляющего без раскапывания ни одной навозной кучи и прямо удивляющего меня своими знаниями в биологии животных» [3]. Спустя год, уже в Саратове, он отмечает, что «жизнь на станции (тогда на окраине города. – авт.) ему очень на пользу. Несмотря на то что ему придется ежедневно отправляться в город в школу, он и слышать не хочет о городском житье. Записался в пионеры и предводительствует станционной мелюзгой, разводит кур, со страстью собирает жуков и воюет с матерью, проявляя начала самостоятельности» [4].

Сын становился все более взрослым и ему необходимо было уделять больше внимания. «Мне приходится с ним заниматься, добавляя крайнюю недостаточность школы, и он меня постоянно удивляет своими способностями и легким ориентированием в довольно сложных областях математики. Ленъ, вместе с тем, феноменальная, если его что-либо не интересует. Вообще, любопытный тип. Жаль, если не удастся довести его до университета», – писал Андрей Александрович в другом письме В. Л. Комарову [5]. И такая опасность существовала: в стране после революции действовали новые социальные принципы при поступлении в вузы, отдававшие предпочтение детям рабочих и крестьян.

В Саратове Андрей учился в трудовой школе 2-й ступени на Московской улице. Он закончил её на пару лет раньше своих сверстников, в 1927 г. В том же году он поступил на первый курс педагогического факультета Саратовского университета. В те годы в университете преподавали профессора К. А. Леонтьев (физика), Я. Я. Додонов, В. В. Челинцев, В. П. Голуб и Н. А. Шлезингер (химия), Д. Е. Янишевский (ботаника), его отец А. А. Рихтер (физиология растений), В. П. Пospelов (зоология беспозвоночных, в основном энтомология), В. П. Бушинский (почвоведение), Б. А. Можаровский (геология) – известные крупные ученые и прекрасные лекторы. В университете были солидная научная библиотека и неплохие лаборатории, так что учиться было интересно. Возможно, на формирование будущего ученого мог повлиять профессор В. П. Пospelов, заведывавший в те годы объединенной кафедрой зоологии и представлявший на ней энтомологическое направление. Он был одним из инициаторов организации местных учреждений по защите сельскохозяйственных растений, создания в стране в 1931 г. службы карантина растений и организатором работ по внедрению биологического метода борьбы с вредными насекомыми.



Профессор А. А. Рихтер с сыном Андреем у дома на территории Саратовской опытной сельскохозяйственной станции, 1925 г.

Professor Andrey A. Richter with his son Andrey by their cottage. Saratov Agricultural Experimental Station, 1925

Стремительно, за три года, Андрей Рихтер прошел курс университета, окончив естественное отделение педагогического факультета в 1930 г. Летом 1929 г. он отбыл на лагерных сборах 3-месячную «высшую допризывную подготовку». В годы учебы в университете юный Андрей всё свободное время отдавал любимой энтомологии, занимаясь сборами насекомых в окрестностях города, а также во время дальних поездок и экскурсий. Недавно мы получили этому неожиданное подтверждение.

В конце 2019 г. профессор В. В. Аникин обнаружил в Зоологическом музее Саратовского университета коллекцию насекомых с этикетками, на которых указывался коллектор – некто Рихтер, а также даты и место сбора. Чаще всего это территория сельскохозяйственной опытной станции и окрестности Саратова, но есть также указания о сборах на Северном Кавказе и в Закавказье, на Черноморском побережье. После консультации с профессором Я. А. Рихтером стало очевидно, что речь идет об Андрее Андреевиче Рихтере, сыне профессора Саратовского университета Андрея Александровича Рихтера.

Сохранившаяся коллекция относительно небольшая (185 экз.), но она создана на основе многолетних сборов в 1925–30-е годы. С большой вероятностью можно считать, что изначально коллекция была гораздо более значительна количественно. При отъезде из Саратова в 1931 г. Андрей Андреевич мог взять с собой часть коллекции, более важную для него на тот момент, и оставить другую ее часть на биологическом факультете в Саратове. Вероятно, он надеялся на сохранение



своей коллекции в стенах университета, но мог ли он предполагать, что через 90 лет она будет найдена и вновь станет предметом научного интереса? Назначение коллекции, если таковое было, нам пока неясно, и, возможно, специальное исследование состава представленных в ней насекомых позволит это выяснить. Коллекция осталась необработанной, лишь для единичных экземпляров приводятся видовые или родовые определения. Ясно, что она имеет не только историческую ценность, но, возможно, отражает особенности экологии и состава энтомофауны тех лет на территориях, окружавших городскую застройку и не затронутых переменами 30-х и более поздних годов. Предварительный просмотр коллекции, произведенный профессором В. В. Аникиным, дал следующие результаты.

Сборы насекомых проводились экскурсионным методом в двух регионах – в Нижнем Поволжье (в основном в районе г. Саратова) и на Северном Кавказе и в Закавказье, всего в 22 местах. Как

можно было ожидать, в целом значительная часть коллекции (45%) приходится на район опытной сельскохозяйственной станции и ее окрестности. Сборы 1928 г. в основном представлены насекомыми из окрестностей г. Нальчика в Кабардино-Балкарии (около 60% всего представленного за этот год материала). В целом выявлено огромное преобладание представителей Hemiptera (73%), на втором месте Hymenoptera (20,5%). Характерно почти исключительное представительство этих отрядов в сборах Закавказья и Черноморского побережья (р-ны Сочи и Нового Афона). Совершенно отсутствуют бабочки (Lepidoptera) и почти полностью жуки (Coleoptera), обычные для сборов любителей.

Этикетки заполнялись, скорее всего, после маршрутов. В них не содержится сведений о самих экземплярах насекомых (за редким исключением), что указывает на первичный характер документации. Большинство из них заполнены Андреем Андреевичем Рихтером (фото 2).



Этикетка обычного образца, написанная рукой Андрея Рихтера (слева) и этикетка, заполненная Людмилой Тяпкиной
Regular label, handwritten by Andrei Richter (left). Handwritten label by Lyudmila Tyapkina

Некоторые этикетки заполнены другими лицами, почерк которых заметно отличается от такового Андрея Андреевича. Среди них нами было обнаружено несколько этикеток, на которых записи сделаны характерным почерком, хорошо знакомым первому автору статьи – рукою его матери Людмилы Владимировны Тяпкиной.

Маршруты экскурсий охватывают известные окрестности Саратова: опытная с.-х. станция, вязовые посадки рядом с ней, Кумысная поляна в лесу на Лысой горе и с. Разбойщина. Даты на этикетках свидетельствуют о их знакомстве и постоянном общении в эти годы.

В первую очередь Андрея Рихтера интересовали насекомые – вредители лесных насаждений и плодовых деревьев, а также паразиты других насекомых. Уже тогда он преимущественно занимался жуками, и в первую очередь златками как вредителями древесных растений. Их нет в коллекции, скорее всего, потому, что перед отъездом

из Саратова он забрал их с собой. Оставленный в Саратове материал, вероятно, был получен как сопутствующий специальным сборам и характеризует энтомологический «фон» того времени в местах сбора.

Найденная коллекция относится ко времени становления молодого начинающего ученого, пока еще скромного коллектора насекомых. Но она же свидетельствует о его широком подходе к изучению мира насекомых, глубоком интересе к проблемам их распространения и экологии. В эти годы Андрей Рихтер занялся энтомологией всерьез и на всю жизнь, он нашел свою дорогу в науку. Ему было свойственно спешить, и в жизни он тоже спешил. Он рано женился и в 20 лет имел сына, и рано, в 24 года, защитил диссертацию. Он всё делал быстро, он торопился...

После окончания университета Андрей был направлен по распределению учителем естествознания и химии в Самойловский район



Андрей Андреевич Рихтер
(начало 1930-х гг.)
Andrey A. Richter (early 1930s)



Людмила Владимировна Тяпкина
(1929 г.)
Lyudmila V. Tyapkina (1929)

Саратовской области, что совсем не совпадало с его намерениями и планами, и он туда не поехал. Поэтому диплом об окончании университетского курса он не получил, и долгое время краткая машинописная справка о прохождении курса наук в Саратовском университете (№ 103 от 27.09.1930) была его единственным документом о высшем образовании. В ней указывалось, что «свидетельство об окончании будет выслано по месту работы» (куда он был направлен. – *авт.*). Чтобы остаться в Саратове, он поступил в Нижне-Волжское краевое отделение Акционерного Общества по борьбе с вредителями (впоследствии – ОБВ, отдел по борьбе с вредителями Наркомзема). Как писал он впоследствии в своей краткой биографии, «работал по окуливанию (зачеркнуто. – *авт.*) дезинфекции хлебных элеваторов хлорпикрином, проработал там 3 с лишним месяца. С прекращением сезонной оперативной работы оттуда самовольно ушел, не оставшись на работу канцелярскую». Таким довольно рискованным образом ему удалось уклониться от предложенного «выбора». Не без помощи своего отца, к тому времени члена-корреспондента АН СССР, он был в октябре 1930 г. зачислен аспирантом при только что открытом Саратовском институте аспирантуры Сельско-хозяйственной академии им. Ленина, в которой состоял менее года. Затем его «бросили» на коллективизацию и посевную кампанию в Вязовский район Нижне-Волжского края (ныне – Саратовской области). Его отец стал хлопотать перед В. Л. Комаровым, своим давним товарищем, тогда уже вице-президентом Академии Наук: «Если не затруднит Вас, сообщите результаты Ваших анкет по поводу возможности

для Андрея перевестись в аспиранты Академии Наук. Сейчас он мобилизован на работу по коллективизации и сидит в глухом углу месяца на два, но мечта его – выбраться из Саратова, где ему делать нечего, все такая же горячая» [6]. Вернувшись из района в апреле, Андрей застал Институт аспирантуры расформированным.

В результате предпринятых хлопот в мае 1931 г. Андрей был переведен аспирантом Всероссийского института защиты растений (ВИЗР) той же академии, переехал в Ленинград и сразу же был направлен в свою первую полевую экспедицию в Северо-Кавказский край, на Кубань в станицу Славянскую, где располагался известный плодовый совхоз «Сад-Гигант». В аспирантуре ВИЗРа Андрей Рихтер занимался под руководством проф. В. Н. Старка изучением насекомых-вредителей плодовых и лесных растений. Ему было поручено изучение эффективности мероприятий против садовых вредителей на территории огромного сада совхоза «Сад-Гигант». В 1932 г. он изучал лесных вредителей в Красногвардейском и Лужском районах Ленинградской области. По итогам этой работы в декабре 1932 г. он успешно защитил аспирантскую диссертацию на тему: «Жуки-златки – вредители лесоматериалов Ленинградской области» и получил специальность лесного энтомолога, практически очень важную.

Однако он остался совершенно не удовлетворен полученными результатами прикладного характера и решил заниматься более глубоко общими вопросами экологии и систематики жуков семейства златок, а для этого снова идти в аспирантуру. Здесь его ожидали препятствия, которые



необходимо было преодолеть. Постановлением Президиума ВАСХНИЛ от 26 сентября 1932 г. о распределении оканчивающих аспирантуру А. А. Рихтер был направлен на постоянную работу в Лесомелиоративный институт (Москва) в качестве научного работника, куда должен был прибыть не позднее 20 февраля 1933 г. Видимо, узнав об этом решении, Андрей Андреевич 13 января 1933 г. написал заявление в Комитет по кадрам Академии Наук с просьбой о зачислении в состав аспирантов АН. В Комитете было решено зачислить А. А. Рихтера в аспирантуру АН с 1 февраля и направить его на коллоквиум в ЗИН с тем, чтобы рассмотреть вопрос о приеме в аспирантуру при этом институте. После коллоквиума 3 марта он был зачислен в аспирантуру и начал работать под руководством известного энтомолога проф. Н. Я. Кузнецова. Ввиду позднего зачисления и дефицита времени Андреем Андреевичем был разработан весьма напряженный учебно-производственный план аспиранта, рассчитанный на 6 месяцев (март – август 1933 г.).

Тема работы, предложенная Н. Я. Кузнецовым, была сформулирована так: «Физиолого-химические основы холодостойкости и сухостойкости насекомых на примере личинки *Monochamus*, вредителя сосны и ели». 4 апреля 1933 г. Андрей Рихтер подготовил доклад «Проблема вида и классификации у Дарвина». В отзыве проф. Н. Я. Кузнецова от 4 июня 1933 г. отмечались хорошая научная подготовленность аспиранта и способности к научным исследованиям. В плане работы аспиранта с 1 октября 1933 по 1 октября 1934 г. тема диссертационного исследования была сформулирована несколько иначе: «Проблема массового размножения лесных насекомых, влияние факторов микроклимата (температуры и влажности) на <...> развитие *Monochamus* в стволах деревьев» [7]. Андрей Рихтер при составлении плана исследований предусмотрел работу в экспедициях в лесных районах Сибири и Дальнего Востока, климатически наиболее подходящих. Его не удовлетворяла кабинетная работа в стенах лабораторий и, напротив, привлекали экспедиционные полевые исследования, для которых, как он считал, вполне подходил по здоровью.

В 1934 г. у него уже были три опубликованные работы, в том числе первая его публикация «К вопросу об экологии *Chrysobothris chrysostigma* L.» Краткий благожелательный отзыв о ней дал научный сотрудник ЗИНа А. Н. Рейхардт.

Однако в дальнейшем работа над темой притормозилась, возможно, потому, что молодой ученый увлекся исследованием новых объектов

и явлений. Срок аспирантуры подходил к концу, а работа была далека от завершения. Поэтому в конце мая 1934 г., после прохождения аспирантуры в ЗИНе под руководством проф. Н. Я. Кузнецова, аспирант А. А. Рихтер был направлен директором ЗИНа к старшему зоологу института проф. А. В. Мартынову – «исключительно для руководства его диссертационной работой». Срок представления диссертации был установлен на 1 июня 1935 г. Новый руководитель начал с того, что предложил новую тему. В своем отзыве о работе аспиранта А. А. Рихтера, направленном в конце 1934 г. в Комитет по подготовке кадров АН СССР, Андрей Васильевич писал: «По согласованию со мной А. А. Рихтер остановился на теме “Морфология надкрыльев жуков”». Далее он рассказывал о ходе работы Андрея Андреевича над темой и особенностях его творческой личности: «Так как А. А. Рихтер уже ранее занимался жуками, настоящая тема не должна была быть для него совершенно чуждой и я настоятельно рекомендовал ее, считая ее многообещающей и расширяющей научные “горизонты”. А. А. Рихтер сначала принял за работу и сделал кое-какие рисунки, но вскоре затем отпуск и другие причины отвлекли его, и он вновь приступил к работе по теме лишь поздней осенью. Длительный перерыв вызывал во мне определенное беспокойство за судьбу работы, на что я неоднократно обращал внимание как его, так и директора ЗИН. Когда однако А. А. Рихтер вновь засел за работу, я вскоре с удовольствием убедился в том, что интерес темы и ее перспективы постепенно увлекли его и с тех пор он стал заниматься своей работой усердно и с увлечением. Вначале мне пришлось много поработать с ним, направляя его, указывая литературу и проч. В конце концов он быстро освоился с разными сторонами темы, проявил инициативу и стал самостоятельно ставить и разрешать некоторые вопросы. Справиться с разными сторонами темы (а тема эта новая, сложная и далеко не может быть исчерпана одной работой) помогли ему научный интерес, природные способности и живость ума, затем его предварительная осведомленность и ориентировка в энтомологии, особенно в группе жуков, общее развитие и, наконец, знание иностранных языков» [8].

Мы видим из этой характеристики, насколько натура Андрея Андреевича, совсем еще молодого человека, – увлекающаяся и непостоянная – была подвержена колебаниям и сменам настроения, возможно, под действием внешних обстоятельств. Чем был вызван «длительный перерыв» в его деятельности до поздней осени 1934 г.? Возможно, это были семейные причины,



в первую очередь тяжелая болезнь и смерть его матери Веры Андреевны 3 ноября того же года.

В этом же отзыве А. В. Мартынов подчеркивал важность соображений приоритетного характера для исследования А. А. Рихтера: «Работу по изучению морфологии надкрыльев жуков я считаю очень важной и сулящей богатые общие результаты, между тем за границей в этой области почти ничего не сделано. Начало ей сделано мною, но Рихтер продвинул ее теперь дальше и разработал на всех главных группах жуков. Это позволило ему сделать некоторые, весьма существенные, выводы эволюционного характера и критически отнестись и к современной систематике жуков». При этом он выражал опасение, что автор диссертационной работы к плановому сроку 1 июня 1935 г. представить ее к защите не успеет. Но он еще не знал, на что способен его подопечный: Андрей Андреевич закончил аспирантуру и представил к защите диссертацию в установленный срок. 10 апреля он был зачислен в штат ЗИН АН СССР научным сотрудником энтомологического отдела, с окладом в 348 рублей и выдачей хлебной карточки.

В это же время Андрею Андреевичу было поручено выполнение обязанностей ученого секретаря Института. Из личного листка по учету кадров мы узнаем его адрес – Ленинград 164, Васильевский о-в, Тучкова наб., 2а, кв. 33. Это квартира его отца, к тому времени переехавшего из Москвы, чтобы занять пост директора Лаборатории биохимии и физиологии растений АН в этом же здании. Из отзыва профсоюзного комитета об «общественной работе» мы видим, что А. А. Рихтер – член редколлегии стенной газеты и руководил работой «легкой кавалерии» (теперь это уже забытая специфика того времени – одна из форм привлечения молодежи к общественной деятельности). Ему также посоветовали вступить в комсомол, и он сделал это в 1934 г.

Защита диссертации «О жилковании надкрылий жуков в связи с их филогенией» была назначена в ЗИНе на 19 июня 1935 г., но затем перенесена и состоялась 27-го числа. Общий объем ее составил 123 страницы машинописи. Краткие, на четырех страничках, тезисы диссертации были опубликованы перед защитой, сама диссертация в опубликованном виде света не увидела, о чем можно только сожалеть. В кратком изложении она была представлена в виде статьи [9].

По своему значению исследование, проведенное Андреем Андреевичем, далеко выходило за рамки требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. Это была новаторская работа, результаты которой, полученные новым,

найденным автором методом, дали материал для анализа филогении этой группы насекомых и «переустройства» их систематики. Отзывы оппонентов профессоров А. В. Мартынова и А. П. Семенова-Тян-Шанского были весьма благоприятными. Первый оппонент подчеркнул, что диссертация А. А. Рихтера является «несомненно ценной научной работой, разъясняющей нам морфологию жилкования очень многих групп жуков и приводящую эти данные в довольно стройную систему. За короткий срок сделано много, даже больше того, что можно было ожидать...». Второй оппонент в своем отзыве отметил преимущество исследований А. А. Рихтера и А. В. Мартынова по данной проблеме: «Идя по стопам А. В. Мартынова и следуя в множестве случаев его руководящим указаниям, автор вышел на широкий путь самостоятельного изучения надкрылий жуков как передней пары их крыльев и сделал для констатирования и интерпретации их жилкования уже очень много». Оппонент выделил основные заслуги автора: «... автор совершенно правильно понял объем своей работы, поставив изучение жилкования надкрылий в связь с дальнейшим изучением жилкования нижних крыльев жесткокрылых насекомых. Далее бесспорной заслугой А. А. Рихтера является применение нового метода исследования жилкования надкрылий путем наблюдения их оборотной стороны, на которую до сих пор почти никто не обращал никакого внимания, а также путем просвечивания надкрылий». Прекрасное начало, обещавшее еще большие достижения на открывшемся пути.

Уже в октябре 1935 г. Президиум АН СССР (еще не было ВАКа) утвердил присуждение степени кандидата наук молодому ученому. Он получил эту степень одним из первых в стране, так как сама процедура и ученые степени были восстановлены только что, в конце 1934 г. В том же году Андрей Рихтер становится старшим научным сотрудником ЗИН АН СССР. В начале декабря 1936 г. он выступил с докладом по теме диссертации на совещании по зоологическим проблемам, организованном группой биологии Отделения математических и естественных наук АН СССР.

В середине 30-х гг. настало время испытаний крепости семейных уз. В отношениях Андрея и Людмилы стали возникать трения, и в 1935 г. семья распалась. Их старший сын Яков (1931) остался с отцом, а Людмила, забрав младшего сына Александра (1934), вернулась в родной Саратов. Андрей Андреевич создал новую семью с Маргаритой Ервандовной Тер-Минасян, аспиранткой ЗИНа, приехавшей из Закавказья. В



1936 г. Яков был возвращен матери, а в новой семье 28 августа того же года родилась дочь Вера, впоследствии также известный энтомолог.

Беда настигла Андрея Андреевича в 1938 г. В начале июля органы НКВД арестовали его и несколько других сотрудников ЗИНа, имевших «подозрительные» иностранные фамилии – Г. П. Адлерберга, Г. У. Линдберга, А. Н. Рейхардта, А. А. Штакельберга, Б. К. Штегмана, П. Ю. Шмидта и других. Мы не знаем подробностей ареста Андрея Андреевича, но как это произошло с его коллегой А. А. Штакельбергом, мы видим из письма его жены Натальи Сергеевны президенту АН СССР В. Л. Комарову: «А. А. был арестован на даче 11/VII <...> по ордеру от 5.VII №7/770. Когда в Музее (старое название ЗИНа. – *авт.*) было уже арестовано 9 человек, все с нерусскими фамилиями, я стала беспокоиться. А. А. рассердился: “Или ты веришь Советской власти, или не веришь. Меня арестовывать нецелесообразно и не за что” – с этой уверенностью он и жил до момента ареста» [10]. Через три дня его уволили из института. Его жене партгором института тов. Данильченко было заявлено, «что они надеются, что А. А. и Рихтера выпустят без предъявления обвинения» [10]. В течение долгих месяцев следователи НКВД пытались состряпать очередное групповое дело о шпионаже, применяя свой арсенал воздействия и издевательств. Так, А. А. Штакельберга, ученого секретаря малярийной комиссии Академии наук с 1924 г., обвинили в том, что он японский шпион и завёз в Приморье малярию (!). Как вспоминал один из сотрудников ЗИНа, «Большинство из арестованных сумело выстоять. Хотя некоторые и подписали признание в вымышленных преступлениях, однако никто из них не взводил обвинений на своих коллег, и задуманное следователями “дело” “не склеивалось”». Возможно поэтому, когда весной 1939 г. Н. И. Ежова сняли с последней наркомовской должности и кое-кого стали выпускать из тюрем, 9 апреля 1939 г. вышел на свободу вместе со своими коллегами и Андрей Андреевич Рихтер. Внешний вид его изменился: у него не хватало зубов и он уже не улыбался. Лишь Г. П. Адлерберг не вернулся – «он имел неосторожность родиться графом, а его прадед и дед были министрами императорского двора» [11].

Сразу же после выхода из следственной тюрьмы Андрей Андреевич Рихтер 10 апреля 1939 г. подал заявление о восстановлении на работе «в связи с освобождением из-под стражи за прекращением следствия по моему делу» [12]. В тот же день, как видно из резолюции директора ЗИНа акад. С. А. Зернова, он был восстановлен на работе в той же должности.

К октябрю 1939 г. М. Е. Тер-Минасян подготовила перевод мужа на работу в Биологический институт Армянского филиала АН СССР (АрмФАН) и, приехав в Ленинград, уговорила его уехать подальше от пережитого ужаса. Отъезд был настолько внезапным, что Андрей Андреевич не успел привести свои дела в порядок и попрощаться со многими коллегами. В своем письме Семенову-Тян-Шанскому 19 октября 1939 г., уже из Москвы (из дома отца на Спиридоновке), он извинялся за свой скоропалительный отъезд: «До последнего часа в Ленинграде надеялся зайти к Вам попрощаться, но это мне не удалось. Первая причина – неумение мое распределить время, вторая – мне пришлось безконечно долго бороться с адм[инистрацией] ЗИНа, чтобы отстоять элементарные права, которые, мне казалось, ни у кого не могут вызвать сомнений, и на это времени у меня не было предусмотрено вовсе. <...> Очень прошу извинить меня, что не зашел перед отъездом. Ваш А. Рихтер» [13].

Согласно распоряжения по ЗИН АН СССР 16.10.1939 г. старший научный сотрудник А. А. Рихтер был переведен на работу в Зоологический сектор Биологического института АрмФАН. Позднее этот сектор был развернут в Зоологический институт АрмФАН, где он был назначен заведующим сектором зоологии беспозвоночных.

Внезапно начавшаяся война всё изменила. Еще в мае А. А. Рихтера призвали на военные сборы в Красную Армию, причем, как оказалось, он не имел «брони». 3 июля 1941 г. он был призван по мобилизации рядовым-минометчиком и просидел несколько месяцев в окопах на границе с Турцией, считавшейся возможным союзником Германии. Здесь он тяжело заболел малярией и после госпиталя в Тбилиси (куда попал не сразу) получил от медиков «белый билет»; в сентябре 1941 г. был демобилизован. Впоследствии малярия привела к спленомегалии и другим осложнениям, которые не поддавались лечению. Находясь в госпитале, он узнал, что полк, в котором он служил, был срочно брошен навстречу прорвавшимся под Ростовом немецким войскам и, не дойдя до фронта, был разгромлен авиацией в эшелонах. К этому времени относится эпизод, когда Андрей Андреевич, больной и еще очень слабый, пытался выехать из Тбилиси в Ереван, но не мог достать билет на поезд. Выручил случайно его встретивший Б. М. Вревский, служивший на Черноморском флоте. Он быстро достал в воинской кассе билет и посадил в поезд Андрея, который, благодаря его, сказал: «Вот теперь я спасен, буду жить!»



Несколько оправившись от болезни, Андрей Андреевич продолжил работу в Академии наук, в своем институте, где ему с 12 сентября 1941 г. в той же должности предоставили возможность свободно распоряжаться своим временем. С 20 февраля 1942 г. он был назначен зав. сектором зоологии Биологического института, но менее чем через год попросил освободить его от этих обязанностей и на основании специального постановления Президиума АрмФАН был оставлен с 7 декабря 1942 г. в должности старшего научного сотрудника. Первым выполненным им заданием был срочный выпуск брошюры под названием «Ядовитые змеи Армении», вышедшей в естественно-научной популярной серии издательства АрмФАН в 1943 г.

За несколько военных лет А. А. Рихтер очень много успел сделать, заметно продвинув познание энтомофауны Закавказья и особенно Армении. 12 мая 1945 г. на Объединенном Совете институтов Отделения биологических наук АрмФАН в Ереване Андрей Андреевич защитил докторскую диссертацию «Златки СССР». 27 октября 1945 г. он был утвержден ВАК в степени доктора биологических наук. Вторым радостным событием для него было рождение дочери Натальи 26 июля 1945 г. В 1947 г. 14 февраля ему было присвоено ученое звание профессора. В эти же годы Андрей Андреевич, несмотря на ухудшающееся здоровье, много ездил между Ереваном, Москвой и Ленинградом, дважды бывал в Саратове, навещая сыновей. Он вел активные переговоры о возвращении в Ленинград, куда его усиленно звали из ЗИНа. Все эти хлопоты отнимали немало времени. Андрей Андреевич стремился после окончания войны вернуться в свой институт, где были сосредоточены богатейшие уникальные коллекции, нуждавшиеся в пересмотре и дальнейшем изучении. Он написал директору ЗИНа заявление с просьбой восстановить его на работе и обеспечить жилплощадь в связи с приездом его семьи. По заявлению А. А. Рихтера было принято быстрое решение о приеме его на работу в ЗИН АН СССР с 1.07.1945, но затем начались сложности с решением конкретных вопросов, в том числе о жилье.

Несмотря на прогрессирующую болезнь, в эти годы Андрей Андреевич еще пытался работать в полевых условиях, сочетая экскурсии с летним отдыхом, занимаясь сборами насекомых и наблюдениями за ними. Он стал одним из авторитетнейших специалистов в области систематики, открывшим много новых видов насекомых в Закавказье. После длительных переговоров 11 октября 1948 г. вопрос о его приеме на работу

в ЗИН был решен. Квартиру предоставил институт, вернее, его директор акад. Е. Н. Павловский, выделивший из своей квартиры на третьем этаже ЗИНа одну большую комнату с отдельным входом. 19 октября в Отделение биологических наук АН СССР из института было направлено ходатайство о назначении А. А. Рихтера заведующим лабораторией колеоптерологии ЗИНа. Возможно, на окончательное решение о переезде повлияло и то, что после злополучной августовской сессии ВАСХНИЛ 1948 г. Зоологический институт в Армении, как и большинство биологических учреждений в стране, был по сути разгромлен уже в конце того же года. «От него мало что осталось», – писал Андрей Андреевич своим сыновьям. Один из авторов, Я. А. Рихтер вспоминает, что по возвращении в Москву в конце августа 1948 г. отец, взяв его с собой, встретился на квартире М. Х. Чайлахяна, ученика акад. А. А. Рихтера и своего давнего друга, с несколькими знакомыми биологами и обсуждал положение дел.

12 февраля 1949 г. Андрей Андреевич приехал в Ленинград и явился на службу в Институт. Там его ждала гора дел и масса хлопот по организации лаборатории. Но он не успевал, было слишком поздно, неотвратимо наступала болезнь. У него осталось совсем немного времени. Он понимал это.

В ЗИНе Андрей Андреевич занялся труднейшим делом восстановления лаборатории жесткокрылых, в которой он начинал свою работу еще в 1930-х гг. и был одним из активных ее сотрудников. Кроме того, он взял на себя еще одно важнейшее дело, очевидно, уже невыполнимое для него – составление полного определителя жуков европейской части СССР [14]. В начале 1949 г. в серии «Фауна СССР» вышла его монография о златках, где были приведены результаты многолетних исследований начиная с периода 1934–1938 гг. Кроме коллекции ЗИНа, отличавшейся, как считал Андрей Андреевич, «почти исчерпывающей полнотой», были использованы коллекции Зоологических институтов Армянской и Азербайджанской академий, а также Государственного музея Грузии, Дальневосточной горно-таежной станции АН СССР, некоторые коллекции Зоологического музея Московского и Одесского университетов. Важную роль сыграли и собственные сборы, давшие новый материал, во время экспедиций в Ленинградской области (1934–1937 гг.), в Уссурийском крае (1937 г.) и в Армении (1935–1944 гг.). Его дочь Вера Андреевна, ставшая энтомологом, писала на сайте ЗИНа в сентябре 2004 г.: «Начав накопление знаний в области энтомологии еще в юношеские годы,



А. А. был тонким систематиком-диагностом, при этом он придавал огромное значение изучению образа жизни и трофических связей видов жесткокрылых в природе. Не прекращая полевых исследований на протяжении всей жизни, он хорошо знал среднюю полосу европейской части России, Закавказье и Дальний Восток» [15].

В последний год жизни болезнь вступила в заключительную стадию. Попытки лечения рентгеном не дали заметного улучшения. В августе 1949 г. ему пришлось лечь в клинику Военно-медицинской академии в Ленинграде, где его интенсивно лечили, применяя переливание эритроцитной массы. Огромных размеров достигла увеличенная селезенка, в крови – огромное количество лейкоцитов. Андрей Андреевич отчетливо сознавал свое положение, чувствовал обреченность. В одном из писем сыновьям он сетовал: «Работы очень много, но жизнь коротка – всего не успеешь. Даже десятой доли того, что хотелось бы сделать, приходится торопиться». Он возвратился на работу в Институт 18 ноября. Руководство стремилось его поддержать – 21 декабря он был премирован за подготовку к изданию «Инструкции по зоологическим вопросам ползающего лесоразведения». Некоторое улучшение состояния позволило Андрею Андреевичу съездить в командировку в Москву, в Институт эволюционной морфологии животных АН СССР с 25 января по 2 февраля 1950 г. Это была его последняя поездка. 5 мая А. А. Рихтер был переведен на должность заведующего отделением, старшего научного сотрудника.

Весной 1950 г. положение стало очень серьезным. В письме от 18 мая Андрей Андреевич писал сыновьям: «...врачи просто запрещают мне вовсе работать. Это единственное – что они могут предложить, после того, как выясняется, что их лечение действует ненадолго и лечить они меня не умеют». Операции ему не делали потому, что, по заключению врачей, он бы ее не перенес. Болезнь завладевает им, почти не оставляя времени для работы даже дома. И тем не менее, он продолжал бороться с болезнью за каждый день и час своей жизни. 3 июня 1950 г. он пишет рапорт о выходе на работу «после болезни» и просит об укорочении рабочего дня по состоянию здоровья.

22 июня 1950 г., в возрасте 39 лет, Андрей Андреевич Рихтер скончался дома. Он был похоронен на Богословском кладбище в Ленинграде.

В списке научных трудов А. А. Рихтера насчитывается 32 работы, среди них много рукописных, так и неопубликованных. По дороге, намеченной им и его учителем А. В. Мартыновым, прошло уже много поколений исследователей и накоплен огромный материал, продолжаются дискуссии

и ставятся новые проблемы. Сам он не имел времени для продолжения исследований в этом направлении и был занят кропотливой работой по изучению своих любимых жуков-златок и всего многообразия Coleoptera. Он стал авторитетным специалистом в области систематики, оставив после себя ценнейшие монографические сводки по златкам всей страны. Вся его жизнь была посвящена любимой науке, которой он служил до последнего вздоха. Она была прервана в самую пору расцвета и можно лишь догадываться, каких научных вершин он мог бы достичь.

Персоналии, упомянутые в тексте:

Вревский Борис Михайлович – сын М. С. Вревского (1871–1929), известного химика, профессора СПбУ, и Ржевской Н. П., первой жены А. А. Рихтера, отца Андрея Рихтера.

Кузнецов Николай Яковлевич (1873–1948) – энтомолог, профессор С.-Петербургского ун-та (1931), вице-президент Всесоюзного энтомологического общества (1933), профессор Ленинградского сельскохозяйственного института (1934).

Мартынов Андрей Васильевич (1879–1938) – энтомолог, профессор, научный сотрудник ЗИН и Палеонтологического института АН СССР, основатель палеоэнтомологии.

Поспелов Владимир Петрович (1872–1949) – известный энтомолог, приват-доцент Киевского университета Святого Владимира (1904), профессор Воронежского сельскохозяйственного института (1913), Саратовского университета (1927–1930), Ленинградского сельскохозяйственного института (1930–1940). Зав. лабораторией Всесоюзного НИИ защиты растений (ВИЗР) (1929–1940).

Рейхардт Аксель Николаевич (1891–1942) – энтомолог, с 1933 г. – старший научный сотрудник, зав. отделением ЗИН АН СССР, специалист по систематике отряда жуков.

Семенов-Тянь-Шанский Андрей Петрович (1866–1942) – крупнейший энтомолог и биогеограф, профессор, президент Русского энтомологического общества (1914), ведущий научный сотрудник ЗИН АН СССР.

Старк Владимир Николаевич (1898–1962) – известный энтомолог, в 1930-х гг. профессор Ленинградского института по борьбе с вредителями и болезнями сельского и лесного хозяйства, возглавлял лабораторию по изучению лесных вредителей (ВИЗР).

Чайлахян Михаил Христофорович (1902–1991) – крупнейший ботаник и физиолог растений, создатель гормональной теории развития растений (1937). Академик АН СССР (1968), академик АН Армянской ССР (1971). Лауреат Премии имени К. А. Тимирязева АН СССР (1985).



Список литературы

1. Рихтер Я. А., Аникин В. В. История коллекции насекомых А. А. Рихтера в Зоологическом музее Саратовского государственного университета // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Аникина. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2020. Вып. 17. С. 152–159.
2. Рихтер Я. А., Рихтер Т. Я. Теперь работа, прежде всего работа особенно нужна для России... (А. А. Рихтер в 1917–1923 годы в Пермском университете) // Ист.-биол. исследования. СПбФ ИИЕТ РАН. 2020. Т. 12, № 1. С. 9–34.
3. Архив Российской академии наук (далее – АРАН), архив акад. В. Л. Комарова, ф. 277, оп. 4, д. 1246, л. 57–58.
4. АРАН, архив акад. В. Л. Комарова, ф. 277, оп. 4, д. 1246, л. 64.
5. АРАН, архив акад. В. Л. Комарова, ф. 277, оп. 4, д. 1246, л. 66–66 об.
6. АРАН, архив акад. В. Л. Комарова, ф. 277, оп. 4, д. 1246, л. 71–71 об.
7. Санкт-Петербургский филиал Архива Российской академии наук (далее – АРАН СПбФ), ф. 55, оп. 4, д. 283, л. 30–31.
8. АРАН СПбФ, ф. 55, оп. 4, д. 283, л. 40 и 40 об.
9. Рихтер А. А. О жилковании надкрылий жуков в связи с их филогенией // Энтомологическое обозрение. 1935. Т. 26, № 1–4. С. 25–58.
10. АРАН, архив акад. В. Л. Комарова, ф. 277, оп. 3, д. 38.
11. Из воспоминаний О. Л. Крыжановского. URL: <https://www.zin.ru/animalia/coleoptera/rus/reichard.htm> (дата обращения: 11.08.2020).
12. АРАН СПбФ, ф. 55, оп. 4, д. 283, л. 41.
13. АРАН СПбФ, ф. 722, оп. 2, д. 892, л. 1–1 об.
14. Штакельберг А. А. Памяти Андрея Андреевича Рихтера // Энтомологическое обозрение. 1952. Т. 32. С. 341–344.
15. Зоологический институт Российской академии наук. URL: <https://www.zin.ru/Animalia/Coleoptera/rus/richter.htm> (дата обращения: 11.08.2020).

References

1. Richter Ya. A., Anikin V. V. History of the A. A. Richter insect collection in the Zoological Museum of Saratov State University. V. V. Anikin, ed. *Entomological and parasitological investigations in the Volga region: coll. proc.*, 2020, iss. 17, pp. 152–159 (in Russian).
2. Richter Ya. A., Richter T. Ya. Now work, first of all, work is especially needed for Russia...” (A. A. Richter at Perm University in 1917–1923). *Studies in the History of Biology, SPbF ILET RAN*, 2020, vol. 12, no. 1, pp. 9–34 (in Russian).
3. Archive of RAS, archive of academician V. L. Komarov, fund 277, register 4, file 1246, pp. 57–58 (in Russian).
4. Archive of RAS, archive of academician V. L. Komarov, fund 277, register 4, file 1246, pp. 64 (in Russian).
5. Archive of RAS, archive of academician V. L. Komarov, fund 277, register 4, file 1246, pp. 66–66 reverse (in Russian).
6. Archive of RAS, archive of academician V. L. Komarov, fund 277, register 4, file 1246, pp. 71–71 reverse (in Russian).
7. Archive of RAS, S.-Peterburg branch, fund 55, register 4, file 283, pp. 30–31 (in Russian).
8. Archive of RAS, S.-Peterburg branch, fund 55, register 4, file 283, pp. 40–40 reverse (in Russian).
9. Richter A. A. Beetles’ elytral venation in relation to their phylogeny. *Entomological Review*, 1935, vol. 26, no. 1–4, pp. 25–58 (in Russian).
10. Archive of RAS, archive of academician V. L. Komarov, fund 277, register 3, file 38 (in Russian).
11. *From the memoirs of O. L. Kryzhanovskiy*. Available at: <https://www.zin.ru/animalia/coleoptera/rus/reichard.htm> (accessed 11 August 2020) (in Russian).
12. Archive of RAS, S.-Peterburg branch, fund 55, register 4, file 283, p. 41 (in Russian).
13. Archive of RAS, S.-Peterburg branch, fund 722, register 2, file 892, p. 1–1 reverse (in Russian).
14. Stackelberg A. A. In memory of Andrey Andreevich Richter. *Entomological Review*, 1952, vol. 32, pp. 341–344 (in Russian).
15. Zoological Institute of Russian Academy of Sciences. Available at: <https://www.zin.ru/Animalia/Coleoptera/rus/richter.htm> (accessed 11 August 2020).

Поступила в редакцию 25.09.2020, после рецензирования 29.09.2020, принята к публикации 01.10.2020
Received 25.09.2020, revised 29.09.2020, accepted 01.10.2020