

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия



Серия: Химия. Биология. Экология

2021

Том 21

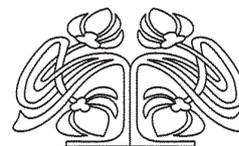
Выпуск 2



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 2

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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Василькова Н. О., Демидова Д. М., Кривенько А. П. One-pot синтез и строение изомерных арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов 128

Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Влияние природы активных компонентов и модификаторов на электроаналитические свойства планарных цефалексин-селективных сенсоров 134

Цветкова О. Ю., Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Жуков Н. Д. Влияние растворителя серы на свойства квантовых точек сульфида свинца 145

Махова Т. М., Доронин С. Ю. Глауконит как сорбент 4-нитрофенола 152

Данилина В. В., Чернов Д. И., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин 159

Смотров М. П., Годяева М. В., Хрыкина А. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и высаливание 2-(2-бутоксизетокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизетокси)этанол 169

Биология

Васюков В. М. Дополнения к «Флоре...» П. Ф. Маевского (2014) по Пензенской области 179

Светлакова А. В., Тучина Е. С. Фотокаталитическое действие светодиодного излучения (405 нм) и новых 3D-нанокмполитов Al_2O_3 на рост *Staphylococcus aureus* 185

Самсонова А. М. Влияние экологических условий на виталитетную структуру ценопопуляций доминантов древесного яруса в лесах южной части Приволжской возвышенности 190

Зубкова Н. В. Особенности плодоношения некоторых сортов *Clematis* L. коллекции Никитского ботанического сада 196

Седельникова Л. Л., Кукушкина Т. А. Фитохимический состав в вегетативных органах *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans (Hemerocallidaceae) 203

Пикалова Е. В., Куллевская Ю. Ф. Морфобиология и оценка интродукционных возможностей *Leonurus cardiaca* L. 211

Экология

Чадаева В. А., Кярова Г. А. Состояние ценопопуляций и изменчивость редкого вида *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase (Orchidaceae) в условиях антропогенной нагрузки на луговые экосистемы Центрального Кавказа 220

Цыбекмитова Г. Ц. Первичная продукция планктона озера Кенон (Забайкальский край, Россия) 228

Приложения

Personalia

Семячкина-Глушковская О. В., Игошева Н. Б., Якушева Т. А., Климова О. А., Мусина М. А., Леонтьев Д. С., Искра Т. Д., Саранцева Е. И., Лыкова Е. Ю. Наука – это высший пилотаж интуиции на стыке искусства и логики: посвящается памяти доктора биологических наук, профессора Татьяны Григорьевны Анищенко 235

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 24.06.21.

Подписано в свет 30.06.21.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 13,48 (14,5).

Тираж 500 экз. Заказ 68-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

Vasil'kova N. O., Demidova D. M., Kriven'ko A. P. One-pot synthesis and structure of isomeric aryl-substituted triazolohexahydroquinazolines 128

Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D. The influence of nature of active components and modifiers on electroanalytic properties of planar cefalexine-selective sensors 134

Tsvetkova O. Yu., Shtykov S. N., Smirnova T. D., Zhukov N. D. Effect of sulfur solvent on the properties of lead sulfide quantum dots 145

Makhova T. M., Doronin S. Yu. Glauconite as a sorbent of 4-nitrophenol 152

Danilina V. V., Chernov D. I., Cherkasov D. G., Il'in K. K. Extractive crystallization of salts in the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine 159

Smotrov M. P., Godyaeva M. V., Hrykina A. V., Cherkasov D. G. Phase equilibria and salting out of butyric acid in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol 169

Biology

Vasjukov V. M. Additions to the «Flora...» by P. F. Maevsky (2014) for the Penza region 179

Svetlakov A. V., Tuchina E. S. Photocatalytic effect of led radiation (405 nm) and new Al₂O₃ 3D-nanocomposites on the growth of *Staphylococcus aureus* 185

Samsonova A. M. Impact of environmental conditions on the vitality structure of the cenopopulations of the dominant tree tier in the forests of the southern part of the Volga Upland 190

Zubkova N. V. Special features of fruiting in some *Clematis* L. cultivars from the collection of the Nikita Botanical Gardens 196

Sedelnikova L. L., Kukushkina T. A. Phytochemical composition in the vegetative organs of *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans (Hemerocallidaceae) 203

Pikalova E. V., Kухлевская Yu. F. Morphobiology and assessment of the introduction possibilities of *Leonurus cardiaca* L. 211

Ecology

Chadaeva V. A., Kyarova G. A. Population status and variation of the rare species *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase (Orchidaceae) under anthropogenic load conditions in the meadow phytocenoses of the Central Caucasus 220

Tsybekmitova G. Ts. Phytoplankton primary production in the lake Kenon (Zabaykalsky Krai, Russia) 228

Appendices

Personalia

Semyachkina-Glushkovskaya O. V., Igosheva N. B., Yakusheva T. A., Klimova O. A., Musina M. A., Leontiev D. S., Iskra T. D., Sarantseva E. I., Lykova E. Yu. Science is the highest pilotage of intuition at the junction of art and logic: dedicated to the memory of Doctor of Biological Sciences, Professor Anischenko Tatiana Grigorievna 235



**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.
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY»**

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

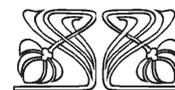
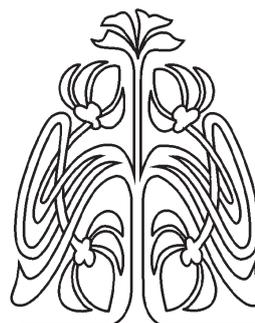
Deputy Editor-in-Chief – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

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

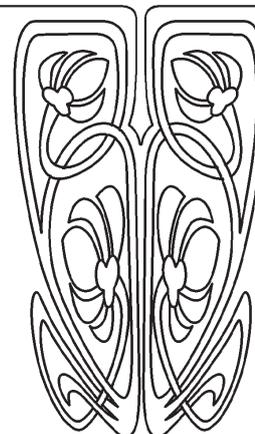
Members of the Editorial Board:

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 (Toliaty, Russia)
Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)
Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





ХИМИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 128–133
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 128–133

Научная статья
УДК 547.856.1
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-128-133>

One-pot синтез и строение изомерных арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов

Н. О. Василькова[✉], Д. М. Демидова, А. П. Кривенько

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

Василькова Наталья Олеговна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, vasilkovano@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9437-0704>

Демидова Дарья Михайловна, магистрант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, annenkova_darya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2100-584X>

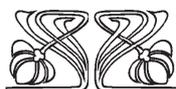
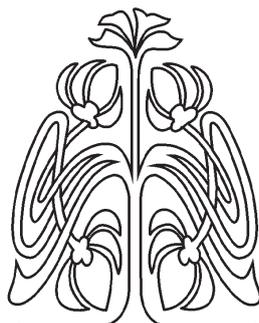
Кривенько Адель Павловна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, krivenko@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3277-4556>

Аннотация. Осуществлен синтез арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов посредством трехкомпонентной конденсации *p*-нитро(*p*-бром)бензальдегидов, циклогексанона, 1,2,4-триазол-3-амина. Предложена схема механизма реакции, позволяющая объяснить особенности поведения *p*-нитро(*p*-бром)бензальдегидов в реакциях конденсации в сравнении с их орто-замещенными аналогами. Установлено, что перемещение заместителя из орто- в пара-положение бензольного кольца при сохранении общего направления реакции оказывает определяющее влияние на число, соотношение образующихся изомеров и приводит к отсутствию гидроксिलированных форм триазологексагидрохиназолинов. Состав и строение продуктов подтверждены данными элементного анализа, ИК- и одномерной, двумерной ЯМР спектроскопией. One-pot синтез арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов является неселективным процессом, приводящим к смеси изомеров, строение и соотношение которых определяется природой и положением замещающих групп в альдегидной компоненте.

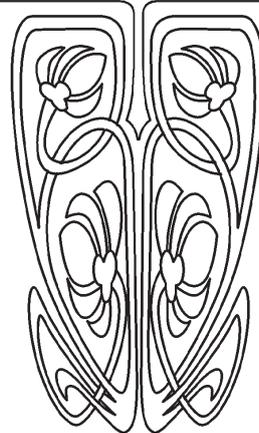
Ключевые слова: триазолохиназолины, ароматические альдегиды, 1,2,4-триазол-3-амин, трехкомпонентная конденсация, позиционные изомеры, спектры ЯМР

Для цитирования: Василькова Н. О., Демидова Д. М., Кривенько А. П. One-pot синтез и строение изомерных арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 128–133. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-128-133>

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



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-128-133>**One-pot synthesis and structure of isomeric aryl-substituted triazolohexahydroquinazolines****N. O. Vasil'kova** , **D. M. Demidova**, **A. P. Kriven'ko**

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

Natalia O. Vasil'kova, vasilkovano@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9437-0704>Darya M. Demidova, annenkova_darya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2100-584X>Adel' P. Kriven'ko, krivenko@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3277-4556>

Abstract. Aryl-substituted triazolohexahydroquinazolines have been synthesized by means of three-component condensation of p-nitro(p-bromo) benzaldehydes, cyclohexanone, 1,2,4-triazol-3-amine. A scheme of the reaction mechanism is proposed, which makes it possible to explain the features of the behavior of p-nitro(bromo) benzaldehydes in condensation reactions in comparison with their ortho-substituted analogs. It has been found that the movement of the substituent from the ortho- to -para-position of the benzene ring while maintaining the general direction of the reaction has a decisive effect on the number and ratio of the formed isomers and leads to the absence of hydroxylated forms of triazolohexahydroquinazolines. The composition and structure of the products have been confirmed by the data of elemental analysis, IR and one-dimensional, two-dimensional NMR spectroscopy. One-pot synthesis of aryl-substituted triazolohexahydroquinazolines is a non-selective process that leads to a mixture of isomers, the structure and ratio of which is determined by the nature and position of the substituent groups in the aldehyde component.

Keywords: triazoloquinazolines, aromatic aldehydes, 1,2,4-triazol-3-amine, three-component condensation, positional isomers, NMR spectra

For citation: Vasil'kova N. O., Demidova D. M., Kriven'ko A. P. One-pot synthesis and structure of isomeric aryl-substituted triazolohexahydroquinazolines. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 128–133 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-128-133>

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

Соединения ряда триазологидрохиназолина являются структурными аналогами пуриновых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот, обладают широким спектром биологической активности, а также находят применение в различных областях техники как технические композитные материалы, агрохимикаты, органические флуорофоры [1–5]. По этим причинам химия триазолохиназолинов является быстро развивающейся областью исследования и активного применения разнообразных синтетических подходов. Среди последних следует выделить мультикомпонентные реакции, соответствующие принципам PASE (Pot - Atom - Step- Economic).

Ранее нами был осуществлен синтез серии арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов посредством трехкомпонентной конденсации ароматический альдегид – циклогексанон – 1,2,4-триазол-3-амин в условиях кислотного катализа. Особое внимание было уделено выявлению влияния замещающих групп в бензольном кольце альдегидной компоненты на направление реакции.

Установлено, что наличие орто-заместителей (NO_2 , Cl, OH, CH_3) приводит к формированию о-*R*-фенилтриазологексагидрохиназолинов с различным сочленением колец, а также образованию их гидроксिलированных форм [6, 7].

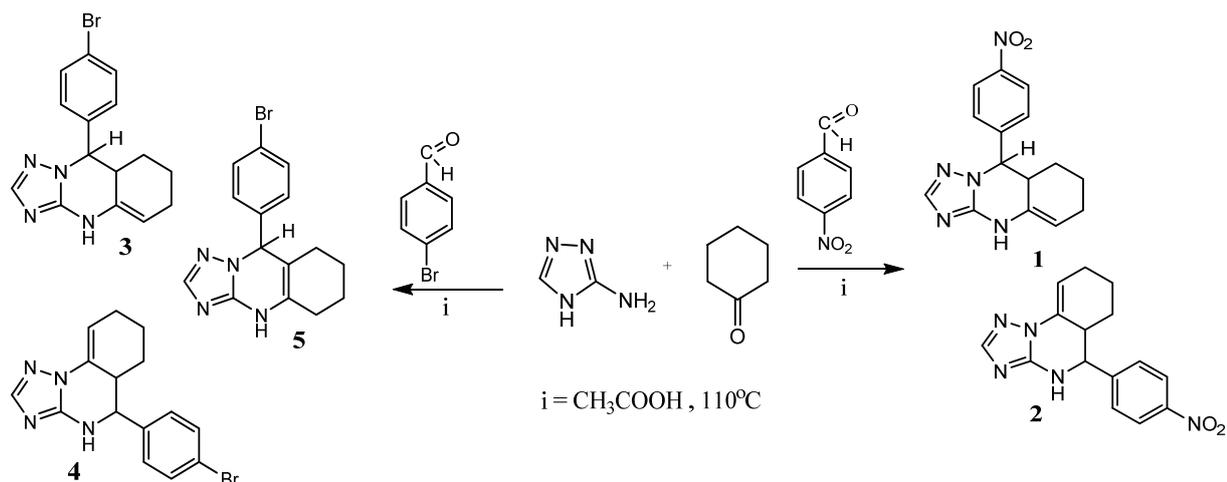
Результаты и их обсуждение

В продолжение этих исследований с целью выявления влияния заместителей в пара-положе-

нии бензольного кольца альдегидной компоненты нами осуществлена в тех же условиях (эквивалентное соотношение реагентов, CH_3COOH , 110°C) конденсация п-нитро(п-бром)бензальдегидов с циклогексаноном и 1,2,4-триазол-3-амином. При этом установлено, что перемещение заместителя из орто- в пара-положение бензольного кольца при сохранении общего направления реакции оказывает определяющее влияние на число, соотношение образующихся изомеров и приводит к отсутствию гидроксильных форм триазологексагидрохиназолинов.

Так, при использовании п-нитробензальдегида образуется смесь двух позиционных изомеров 9-(4-нитрофенил)-4,6,7,8,8а,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*]хиназолина (**1**) и 5-(4-нитрофенил)-4,5,5а,6,7,8-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]хиназолина (**2**) с подавляющим преобладанием линейного изомера **1** (соотношение 1:2 = 5:1).

В случае п-бромбензальдегида продуктами реакции является смесь трех изомеров 9-(4-бромфенил)-4,6,7,8,8а,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*]хиназолина (**3**), 5-(4-бромфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]хиназолина (**4**) и 9-(4-бромфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*]хиназолина (**5**) в соотношении 3:4:5 = 1.5 : 1.5 : 1. Мажорными являются также изомеры линейного строения **3**, **5**:



Строение изомеров, состав изомерных смесей триазологексагидрохиназолинов **1–5**, контроль за ходом реакции осуществлялись с использованием методик спектроскопии ЯМР ^1H , двумерных корреляций, ИК-спектроскопии, тонкослойной хроматографии, элементного анализа.

В ИК-спектрах триазологексагидрохиназолинов **1–5** присутствуют полосы колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи ($1558\text{--}1685\text{ см}^{-1}$), NH ($3223\text{--}3244\text{ см}^{-1}$), CH_2 групп ($2858\text{--}2937\text{ см}^{-1}$), ароматического кольца ($1701\text{--}1666\text{ см}^{-1}$), а для соединений **1,2** – NO_2 группы ($\nu_{\text{sp}}, 1344\text{ см}^{-1}; 1348\text{ см}^{-1}$), ($\nu_{\text{as}}, 1520\text{ см}^{-1}; 1529\text{ см}^{-1}$), для соединений **3–5** – C-Br связь (594 см^{-1}).

В ЯМР ^1H спектрах смесей позиционных изомеров п-нитро(бром)фенилзамещенных триазологидрохиназолинов для линейных изомеров

1, 3 с расположением двойной связи при $\text{C}_{4\text{a}}\text{--C}_5$ ключевыми являются сигналы протонов Н-9 (т, 4.48–5.06 м.д.), Н-5 (д, 4.47–5.20 м.д.) и Н-8а (м, 1.86–3.23 м.д.), а для угловых изомеров **2,4** – Н-5 (д, 4.30–5.20 м.д.), Н-9 (т, 4.06–5.92 м.д.) и Н-5а (м, 1.86–2.66 м.д.). Линейный изомер **5** регистрируется по сигналу протона Н-9 (с, 6.09 м.д.). Соотношение изомеров установлено по интегральной интенсивности сигналов протонов Н-5 (угловой изомер) и Н-9 (линейный изомер) в ЯМР ^1H спектрах.

В COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$ спектре соединений **1,2** присутствуют корреляции протонов: Н-9/Н-8а (4.48 м.д./1.86 м.д.), Н-5/Н-6 (5.16 м.д./1.94 м.д.) – для соединения **1**; Н-5/Н-5а (4.30 м.д./2.66 м.д.), Н-9/Н-8 (5.92 м.д./1.88 м.д.) – для соединения **2** (рис. 1).

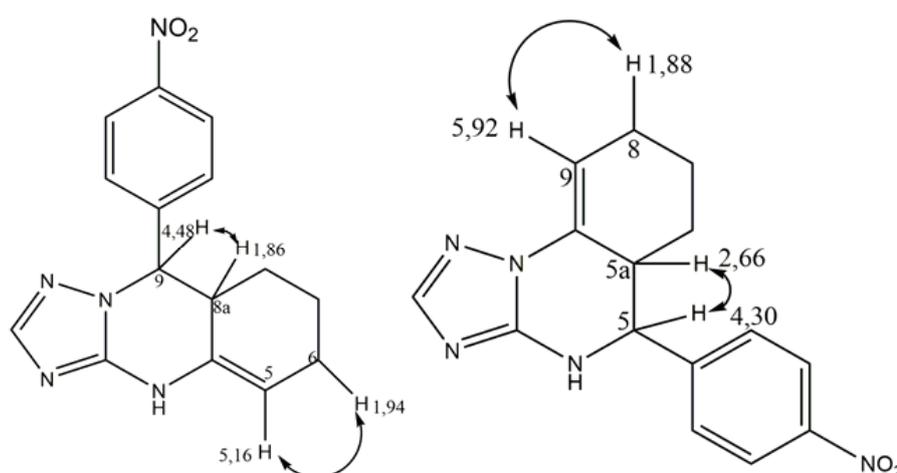


Рис. 1. Схема отнесений и основные корреляции $^1\text{H}/^1\text{H}$ в COSY-спектре триазологидрохиназолинов **1** и **2**

Fig. 1. Assignment diagram and main $^1\text{H}/^1\text{H}$ correlations in the COZY spectrum of triazolohydroquinazolines **1** and **2**



При помощи спектра двойного резонанса HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ однозначно отнесены сигналы для соединений **3,4,5**. Так, для изомера **3** – H-5/C-5 (4.47 м.д./57.55 м.д.), H-8a/C-8a (3.23 м.д./23.05 м.д.), H-9/C-9 (5.06 м.д./61.64 м.д.); для изоме-

ра **4** – H-5/C-5 (5.20 м.д./52.95 м.д.), H-5a/C-5a (2.26 м.д./33.29 м.д.), H-9/C-9 (4.06 м.д./60.59 м.д.); для изомера **5** – H-9/C-9 (6.09 м.д./108.71 м.д.), которые подтвердили предложенное нами строение триазологидрохиназолинов **3–5** (рис. 2).

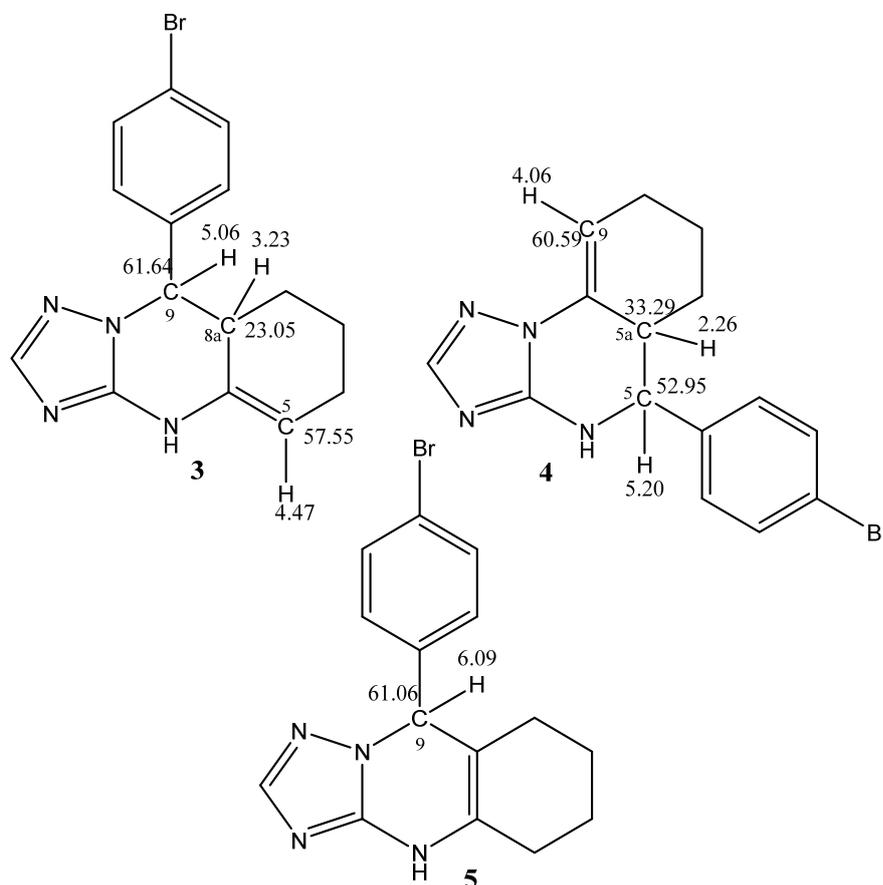


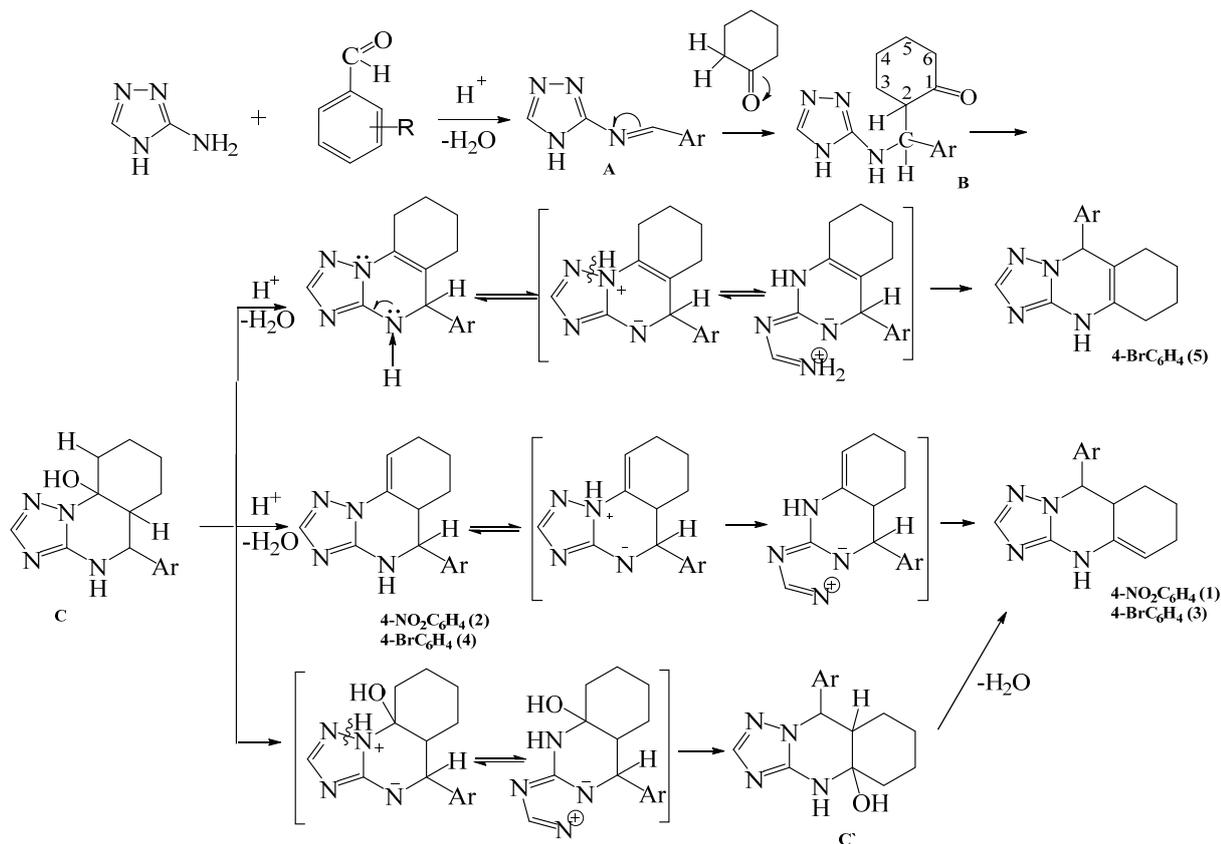
Рис. 2. Схема отнесений и основные корреляции $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ в HSQC-спектре триазологидрохиназолинов **3–5**

Fig. 2. Assignment diagram and main correlations of $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ in the HSQC spectrum of triazolohydroquinazolines **3–5**

С учетом полученных ранее данных [6] схему формирования триазологексагидрохиназолинов **1–5** можно представить через образование азометина А, аминокетона В, гидрокситриазолохиназолинов С, С', их дегидратацию с последующей изомеризацией или изомеризацию с последующей дегидратацией:

Представленная схема позволяет объяснить особенности поведения п-нитро(бром)бензальдегидов в реакциях конденсации с циклогексаноном и 1,2,4-триазол-3-амином в сравнении с их орто-замещенными аналогами [6, 7].

При перемещении заместителя в бензальдегиде из орто- в пара-положение исчезает стабилизация углового изомера за счет пространственной сближенности орто-заместителей и NH-группы, что делает линейные изомеры **1, 3** мажорными; облегчается дегидратация. Появление изомера **5** – 9-(4-бромфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4] триазоло[5,1-*b*]хиназолина можно объяснить меньшим акцепторным влиянием брома по сравнению с NO_2 -группой, что приводит к дегидратации интермедиатов С и С' по двум возможным направлениям (с участием ангулярного атома водорода и соседней метиленовой группы):



Таким образом, one-pot синтез арилзамещенных триазологексагидрохиназолинов является неселективным процессом, приводящим к смеси изомеров, строение и соотношение которых определяется природой и положением замещающих групп в альдегидной компоненте. Выделение индивидуальных соединений из смесей, их модификация и биоскрининг являются предметом дальнейших исследований. Подходы, уже предпринятые в этом направлении, описаны нами [8].

Список литературы

1. Puligoundla R. G., Karnakanti Sh., Bantu R., Kommu N., Kondra S. B., Nagarapu L. A simple, convenient one-pot synthesis of [1,2,4]triazolo/benzimidazolo quinazolinone derivatives by using molecular iodine // *Tetrahedron Letters*. 2013. Vol. 54. P. 2480–2483. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.099>
2. Sakhno Ya. I., Desenko S. M., Shishkina S. V., Shishkin O. V., Sysoyev D. O., Groth U., Kappe C. O., Chebanov V. A. Multicomponent cyclocondensation reactions of aminoazoles, arylpyruvic acids and aldehydes with controlled chemoselectivity // *Tetrahedron*. 2008. Vol. 64. P. 11041–11049. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.09.089>
3. Vibhute S., Jamale D., Undare S., Valekar N., Kolekar G., Anbhule P. An efficient, one-pot three components synthesis of [1,2,4] triazoloquinazolinone derivatives using anthranilic acid as green catalyst // *Research of Chem. Intermediates*. 2017. Vol. 43. P. 4561–4574. DOI:10.1007/s11164-017-2896-5
4. Singh N. G., Nagarajaprakash R., Rani J. W. S., Kathing C., Nongruma R., Nongkhlaw R. Nickel nanoparticles assisted regioselective synthesis of pyrazoloquinolinone and triazoloquinazolinone derivatives // *New Journal of Chemistry*. 2015. № 5. P. 3908–3915. <https://doi.org/10.1039/C4NJ02372B>
5. Lahmidi S., Elyoussfi A., Dafali A., Elmsellem H., Sebbar N. K., El Ouasif L., Jilalat A. E., El Mahi B., Essassi E. M., Abdel-Rahman I., Hammouti B. Corrosion inhibition of mild steel by two new 1,2,4-triazolo[1,5-a] pyrimidine derivatives in 1 M HCl : Experimental and computational study // *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2017. Vol. 8, № 1. P. 225–237.
6. Демидова Д. М., Василькова Н. О., Кривенько А. П. Синтез и пути образования гидроксифенилзамещенных триазологексагидрохиназолинов // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 128–132. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-128-132>
7. Vasil'kova N. O., Anis'kov A. A., Sorokin V. V., Kriven'ko A. P. Three-component condensation of 1,2,4-triazol-3-amine with cyclohexanone and ortho-substituted benzaldehydes // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018. Vol. 54, № 6. P. 933–937. DOI: 10.1134/S1070428018060179



8. Василькова Н. О., Демидова Д. С., Кривенько А. П. Реакции замещенных триазологидрохиназолинов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. XIV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов : Саратовский источник, 2020. С. 39–41.

References

- Puligoundla R. G., Karnakanti Sh., Bantu R., Kommu N., Kondra S. B., Nagarapu L. A simple, convenient one-pot synthesis of [1,2,4]triazolo/benzimidazolo quinazolinone derivatives by using molecular iodine. *Tetrahedron Letters*, 2013, vol. 54, pp. 2480–2483. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.099>
- Sakhno Ya. I., Desenko S. M., Shishkina S. V., Shishkin O. V., Sysoyev D. O., Groth U., Kappe C. O., Chebanov V. A. Multicomponent cyclocondensation reactions of aminoazoles, arylpyruvic acids and aldehydes with controlled chemoselectivity. *Tetrahedron*, 2008, vol. 64, pp. 11041–11049. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.09.089>
- Vibhute S., Jamale D., Undare S., Valekar N., Kolekar G., Anbhule P. An efficient, one-pot three components synthesis of [1,2,4] triazoloquinazolinone derivatives using anthranilic acid as green catalyst. *Research of Chem. Interm.*, 2017, vol. 43, pp. 4561–4574. DOI: 10.1007/s11164-017-2896-5
- Singh N. G., Nagarajaprakash R., Rani J. W. S., Kathing C., Nongruma R., Nongkhlaw R. Nickel nanoparticles assisted regioselective synthesis of pyrazoloquinolinone and triazoloquinazolinone derivatives. *New Journal of Chemistry*, 2015, no. 5, pp. 3908–3915. <https://doi.org/10.1039/C4NJ02372B>
- Lahmidi S., Elyoussfi A., Dafali A., Elmsellem H., Sebbar N. K., El Ouasif L., Jilalat A. E., El Mahi B., Essassi E. M., Abdel-Rahman I., Hammouti B. Corrosion inhibition of mild steel by two new 1,2,4-triazolo[1,5-a] pyrimidine derivatives in 1 M HCl: Experimental and computational study. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 225–237.
- Demidova D. M., Vasil'kova N. O., Kriven'ko A. P. Synthesis and Ways of Formation of Hydroxyphenyl Substituted Triazolo-hydroquinazolines. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 128–132. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-128-132>
- Vasil'kova N. O., Anis'kov A. A., Sorokin V. V., Kriven'ko A. P. Three-component condensation of 1,2,4-triazol-3-amine with cyclohexanone and ortho-substituted benzaldehydes. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol. 54, no. 6, pp. 933–937. DOI: 10.1134/S1070428018060179
- Vasil'kova N. O., Demidova D. S., Kriven'ko A. P. Reactions of substituted triazolo-hydroquinazolines. *Sovremennyye problemy teoreticheskoy i eksperimental'noy khimii: mezhvuz. sb. nauch. tr. XIV Vseros. konf. molodykh uchenykh s mezhdunarod. uchastiyem* [Modern problems of theoretical and experimental chemistry: Interuniversity collection of scientific works of the XIV AllRuss. conf. young scientists with international participation]. Saratov, Saratovskiy istochnik Publ., 2020, pp. 39–41.

Поступила в редакцию 15.01.21, после рецензирования 01.02.21, принята к публикации 08.02.21
Received 15.01.21, revised 01.02.21, accepted 08.02.21



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 134–144
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 134–144

Научная статья

УДК 543.554.6.615.33

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-134-144>

Влияние природы активных компонентов и модификаторов на электроаналитические свойства планарных цефалексин-селективных сенсоров



Е. Г. Кулапина¹✉, 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>

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

Аннотация. Цефалексин-цефалоспориновый антибиотик I поколения применяется при лечении различных инфекционных заболеваний. Для определения цефалексина в лекарственных препаратах и биологических средах предложены спектрофотометрия, кинетическая спектрофотометрия, спектрофлуориметрия. Планарные screen-printed сенсоры позволяют анализировать микрообъемы проб, что важно при изучении биологических объектов без предварительной пробоподготовки. В зависимости от активного материала и модификаторов можно создать планарные сенсоры для определения различных органических соединений. В настоящей работе исследовано влияние природы электродноактивных соединений и модификаторов на электроаналитические свойства планарных цефалексин-селективных сенсоров. В качестве активных компонентов использованы ассоциаты тетрадециламмония и диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебро(1)-цефалексин ($C_{\text{зас}} = 1\text{--}3\%$), модификаторы полианилин и наночастицы оксида меди, соотношение ЭАС:модификатор равно 1:1. Определены основные электроаналитические и операционные характеристики цефалексин-селективных сенсоров в водных растворах и на фоне ротовой жидкости. Показано преимущество тетрадециламмония в составе активных компонентов цефалексин-селективных сенсоров. Для сенсоров на цефалексин оптимальными являются интервал линейности $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, время отклика 20–25 с для немодифицированных, 10–15 с для модифицированных в $1 \cdot 10^{-2}$ М растворах цефалексина, срок службы 1 мес. Модификаторы приближают угловые коэффициенты электродных функций к теоретическим значениям для однозарядных ионов, уменьшают время отклика и дрейф потенциала, снижают предел обнаружения цефалексина. Сенсоры применены для определения цефалексина в модельных водных растворах и ротовой жидкости с внесёнными добавками антибиотика, в просроченных препаратах цефалексина.

Ключевые слова: цефалексин, планарные потенциометрические сенсоры, полианилин, наночастицы, водные среды, ротовая жидкость

Для цитирования: Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Влияние природы активных компонентов и модификаторов на электроаналитические свойства планарных цефалексин-селективных сенсоров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 134–144. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-134-144>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-134-144>

The influence of nature of active components and modifiers on electroanalytic properties of planar cefalexine-selective sensors

E. G. Kulapina¹✉, O. I. Kulapina², V. D. Ankina²

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

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

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

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

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



Abstract. The 1st generation cefalexine-cephalosporine antibiotic is used in the treatment of various infectious diseases. Spectrophotometry, kinetic spectrophotometry, spectrofluorimetry are proposed to determination of cefalexine in medicine and biological environment. Planar screenprinted sensors allow analyzing the micro-volumes of samples, which is important for the analysis of biological objects without preliminary samplepreparation. Depending on the active material and modifiers, you can create planar sensors for the determination of different organic compounds. In this work we have studied the influence of the nature of electroactive compounds and modifiers on the electroanalytic properties of planar cefalexine-selective sensors. Associates of tetradecylammonium and dimethyldistearylammonium with complex compounds silver (I) – cefalexine ($C_{\text{eas}} = 1-3\%$), polyaniline modifiers and cupric oxide nanoparticles have been used as active components, the ratio EAS: modifier is 1:1. The main electroanalytic and operational characteristics of cefalexine-selective sensors in aqueous solutions and on the background of oral fluid are determined. Advantage of tetradecylammonium in active components of cefalexine-selective sensors is shown. For cefalexine- sensors, the optimal is: linearity interval $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$, response time 20–25 seconds, for unmodified: 10–15 sec, for modified in $1 \cdot 10^{-2}$ M solutions of cefalexine, service life – 1 month. Modifiers approximate angular coefficients of electrode functions to theoretical values for single-charge ions, reduce response time and drift of potential, reduce the detection limit of cefalexine. Sensors are used for the determination of cephalaxine in model aqueous solutions and oral fluid with added antibiotic additives, in expired cephalaxine preparations.

Keywords: cefalexine, planar potentiometric sensors, polyaniline, nanoparticles, aqueous media, oral fluid

For citation: Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D. The influence of nature of active components and modifiers on electroanalytic properties of planar cefalexine-selective sensors. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 134–144. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-134-144>

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

Введение

Цефалоспориновые антибиотики проявляют высокую физиологическую активность в отношении определенных групп микроорганизмов. Широкое применение антибиотиков привело к тому, что они стали занимать одно из важных мест в медицине. Их применяют при лечении самых разнообразных инфекционно-воспалительных заболеваний [1]. Цефалексин-цефалоспориновый антибиотик I поколения обладает бактерицидным эффектом и широким спектром антибактериального действия, полностью всасывается желудочно-кишечным трактом. Определение состава лекарственных средств является достаточно сложной задачей. Для контроля содержания антибиотиков в фармацевтических, биологических и др. объектах используются различные методы [2].

С помощью технологии трафаретной печати можно изготовить планарные сенсоры, которые позволяют анализировать микрообъемы проб, что важно для анализа биологических объектов. На электрохимические характеристики сенсоров влияют способы изготовления и составы мембран. В зависимости от активного материала и модификаторов поверхности можно конструировать планарные сенсоры для определения неорганических и органических соединений в различных объектах [3, 4].

Угольно-пастовые электроды, модифицированные углеродными нанотрубками, наночастицами феррита и меди, применены для определения дикарбазида в фармпрепаратах [5], наночастицами рутения с диоксидом титана – для определения клозапина в фармпрепаратах и моче человека [5], наночастицами оксида никеля – инсулина [6], сульфасалазина [7] в фармпрепаратах, наноча-

стицами палладия – тербуталина, сальбутамола, рактопамина, кленбутерола [8] в корме для свиней, свином мясе, моче человека, наночастицами оксида меди (II) – глюкозы в сыворотке крови человека [9, 10], наночастицами меди–дофамина в сыворотке крови человека [11], наночастицами оксида цинка–ацетаминофена в сыворотке крови человека [12], золотой электрод (модификатор оксид титана) – для определения эритрозина в пищевых продуктах [13].

В качестве модификаторов используется оксид графена и наночастицы золота для определения дофамина в сыворотке крови [14], в моче человека [15], углеродное нановолокно и наночастицы золота для определения накроксена в фармпрепаратах, в моче человека [15]. Электроды на основе углеродных нанотрубок, пирографита, оксид графена, сажи использованы для определения метотрексата [16], клиндамицина [17], гидроклортиазида [18] в фармпрепаратах.

Предложен электрохимический метод определения бисфенола А на основе усиливающего эффекта нанокompозитов сульфида меди и многостенных углеродных нанотрубок. Модификаторы усиливают электрохимические сигналы приблизительно в 10 раз [19]. Химически модифицированная углеродная паста и мембранные датчики на основе включения бензотоний-тетрафенилбората применены для определения хлорида бензетония и анионных ПАВ [20].

Авторами [21] для определения тиохинолина предложены тиол-чувствительные комбинированные планарные сенсоры, модифицированные слоем диоксида марганца. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-10}$ М. Для количественного определения биспролол фумарата в фармацевтических образцах и биологических жидкостях



использованы угольно-пастовые электроды на основе β -циклодекстрина [22], на основе многостенных углеродных нанотрубок и нанокompозита бета-циклодекстрина – для потенциометрического определения различных противовоспалительных агентов [23].

Модифицированные углеродной пастой планарные сенсоры предложены в [24] для определения гидрохлорида лидокаина, доксициклина [25] в различных фармацевтических препаратах и биологических жидкостях (моча и сыворотка).

Для уменьшения дрейфа потенциала, снижения предела обнаружения поверхность сенсоров модифицируют токопроводящими полимерами полианилином или поли(3-октилтиофеном) [26, 27]. Наибольшей проводимостью обладают протонированные формы и соли полианилина [28]. Авторами [29, 30] разработаны немодифицированные и модифицированные планарные потенциометрические сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков (модификаторы – углеродные нанотрубки, наночастицы Ni, Zn, FeO, полианилин).

Проведенный анализ литературных данных по модификаторам поверхности планарных сенсоров показал, что в качестве модификаторов используются токопроводящие полимеры, углеродные нанотрубки и различные наночастицы (оксиды металлов, сульфиды меди и др.).

В большинстве случаев модифицирование сенсоров проводят непосредственным введением модификатора в материал электрода. У данного способа есть ряд преимуществ: не изменяется состав электродноактивного вещества, остается постоянным контакт модификатора с анализируемым раствором и проводником.

Целью настоящей работы является исследование влияния природы активных компонентов и модификаторов на электроаналитические свойства планарных цефалексин-селективных сенсоров.

Материалы и методы

В работе применяли «Цефалексин» [6R-[6 альфа, 7 бета(R*)]]-7-[(Аминофенилацетил)амино]-3-метил-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]окт-2-ен-карбоновая кислота ($C_{16}H_{17}N_3SO_4$) фармакопейной чистоты капсулы (Немомонт д. о. о., Черногория).

Раствор цефалексина 0.01M готовили путём растворения навески 0,0871г в небольшом количестве дистиллированной воды. Для отделения вспомогательных веществ отфильтровывали осадок, промывали его дистиллированной водой. Объём промывных вод вместе с объёмом исходной пробы – 25 мл. Рабочие растворы с

концентрациями $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-5}$ М готовили последовательным разбавлением исходных растворов.

В качестве электродноактивных соединений в работе использованы ионные ассоциаты тетрадециламмония и диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебро(I)-цефалексин [Ag(β -лактам)2]ТАА; $C_{\text{зас}} = 1-3\%$, соотношние ЭАС: модификатор = 1:1.

В табл. 1 приведены названия, формулы исследуемых в настоящей работе антибиотиков и солей тетраалкиламмония.

В качестве модификаторов использовали полианилин (ПАНИ) Эмеральдин, Турция и наночастицы оксида меди ($d = 50$ нм) Sigma-Aldrich.

Синтез электродноактивных веществ, приготовление реактивов, изготовление углеродсодержащих чернил и screen-printed сенсоров, аппаратура представлены в работе [30].

Измерения ЭДС проводили с использованием элементов с переносом типа:

$Ag, AgCl/KCl_{\text{нас}} // \text{исслед. раствор/углеродсодержащие чернила};$

$Ag, AgCl/KCl_{\text{нас}} // \text{исслед. раствор/модификатор/углеродсодержащие чернила}.$

Контакт между полуэлементами осуществляли через солевой мостик, заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

ЭДС цепи измеряли с помощью иономера «Эксперт-001-3(0,1)» 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 сенсоров (время отклика $t_{0,95}$) определяли при скачкообразном изменении концентраций антибиотика на порядок величины в $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ М растворах.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, совмещённом с IBM PC, использовали кюветы из кварцевого стекла. Для измерения pH применяли pH-метр рХ-150Мп, погрешность измерения $\pm 0,01$ pH. Для отделения белковых компонентов из ротовой жидкости использовали центрифугу ЦЛМИ-Р-10-0,1 Электрон.

Содержание антибиотика в модельных водных растворах, ротовой жидкости, лекарственных препаратах определяли прямой потенциометрией (способом градуированного графика или способом добавок); правильность контролировали методом «введено-найдено».



Таблица 1 / Table 1

Названия и формулы исследуемых антибиотиков, солей тетраалкиламмония
Names and formulae of studied antibiotics, tetraalkylammonium salts

| Вещество / Substance | Сокращение / Abbreviation | Формула / Formula | М, г/моль / M, g/mol |
|--|---------------------------|--|----------------------|
| Цефалексин (I поколение, амфотерный с карбоксильной и аминогруппами) / Cefalexine (1st generation, amphoteric with carboxyl and amino groups) | Ceflx | | 347 |
| Цефотаксим (III поколение, амфотерный с карбоксильной и аминотиазольной группами) / Cefotaxime (III generation, amphoteric with carboxyl and aminothiazole groups) | Ceftx | | 455 |
| Цефуроксим (II поколения, кислотный) / Cefuroxime (II generation, acid) | Cefur | | 424 |
| Диметилдистеарат аммония хлорид / Dimethyldistearate ammonium chloride | DMDSA | $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} \right] \text{Cl}^-$ | 557,5 |
| Тетрадециламмония бромид / Tetradecylammonium bromide | ТДА ⁺ | $\left[\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{21} \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$ | 657,5 |

Результаты и их обсуждение

Цефалексин – амфотерный антибиотик с карбоксильной и аминной группами, константа диссоциации карбоксильной группы – $2,44 \pm 0,01$, константа диссоциации аминогруппы – $7,26 \pm 0,05$. Цефалексин близок к аминокислотам и дипептидам, может существовать в виде аниона L- (в щелочной среде), цвиттер-иона HL^\pm (в нейтральной среде) или катиона H_2L^+ (в кислой среде), которые находятся в равновесии [31].

Изучено состояние цефалексина при различной кислотности среды (рН варьировали при добавлении к растворам антибиотика 0.1М HCl или 0.1М NaOH). Снимали спектры поглощения цефалексина.

Рассчитано содержание различных форм цефалексина при варьировании кислотности среды, построены диаграммы распределения этих форм (рис. 1).

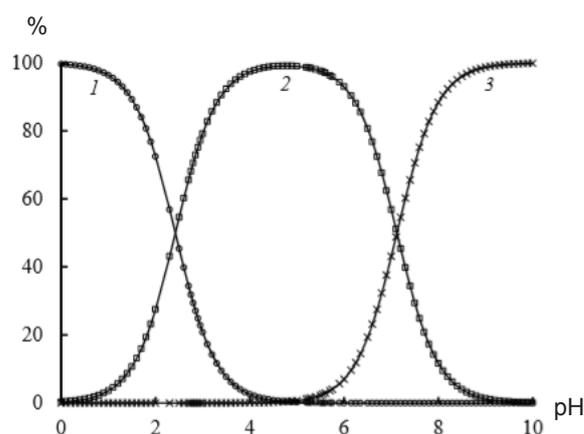


Рис. 1. Диаграмма распределения форм цефалексина в водном растворе в зависимости от рН: 1 – H_2CefL^+ , 2 – HCefL^\pm , 3 – CefL^-

Fig. 1. Diagram of distribution of cefalexine forms in aqueous solution depending on pH: 1 – H_2CefL^+ , 2 – HCefL^\pm , 3 – CefL^-



Цвиттер-ион HL^\pm существует в нейтральной среде, катион H_2L^+ – в кислой, анионная форма цефалексина, к которой чувствительны исследуемые сенсоры, – при $\text{pH} > 8$.

Электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных сенсоров в растворах цефалексина

Выбор противоиона в составе ЭАС, оптимальной концентрации ЭАС сенсоров, чувствительных к цефалексину.

Для построения электродных функций использовали свежеприготовленные растворы цефалексина ($C = 1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$ М), которые готовили из $1 \cdot 10^{-2}$ М растворов последовательным разбавлением в мерных колбах вместимостью 25 мл. Измерение ЭДС проводили через 1,5–2,5 мин от меньших концентраций к большим. Концентрации ЭАС, ПАНИ, CuO составляли

2–3%, соотношение ЭАС : модификатор = 1 : 1. На рис. 2 а, б в качестве примера приведены электродные функции планарных сенсоров на основе различных ЭАС в растворах цефалексина, в табл. 2 – их электроаналитические характеристики.

Время отклика. Время установления стационарного потенциала определяли при измерении времени, прошедшего с момента переноса сенсора из раствора антибиотика с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Время отклика составило 20–25 с для немодифицированных; 10–15 с для модифицированных в $1 \cdot 10^{-2}$ М растворах цефалексина.

Линейность электродных функций наблюдается в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М цефалексина. При увеличении содержания электродноактивных соединений в

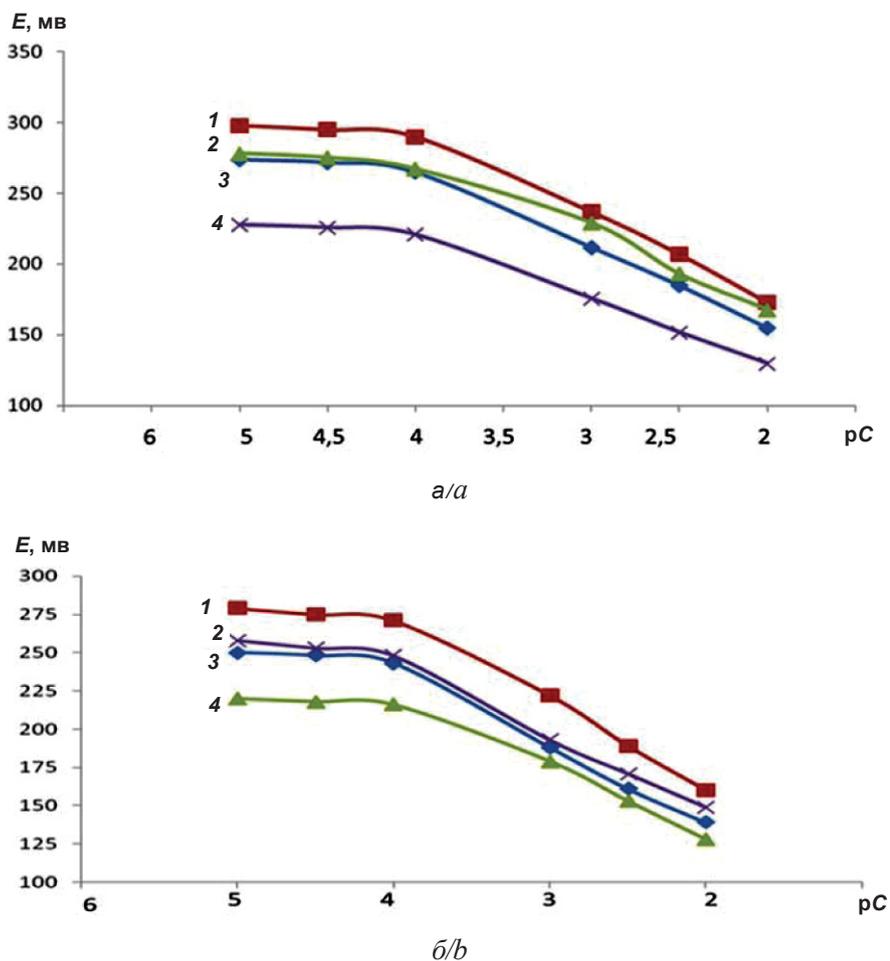


Рис. 2. Электродные функции цефалексин-селективных планарных сенсоров на основе $[\text{Ag}(\text{Ceflx})_2]^-$ TDA (а), $[\text{Ag}(\text{Ceflx})_2]^-$ DMDSA (б): немодифицированные (3, 4), модифицированные ПАНИ (1, 2), $C_{\text{эас}}$, %: 3 (1, 3), 2 (2, 4)

Fig. 2. Electrode functions of cefalexine-selective planar sensors based on $[\text{Ag}(\text{Ceflx})_2]^-$ TDA (a), $[\text{Ag}(\text{Ceflx})_2]^-$ DMDSA (b): unmodified (3, 4), modified PANI (1, 2), $C_{\text{эас}}$, %: 3 (1, 3), 2 (2, 4)



Таблица 2 / Table 2

Электроаналитические характеристики планарных сенсоров на основе различных электродноактивных компонентов и концентраций ЭАС в водных растворах цефалексина: $E = f(c)$, М $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$, ($n = 3, P = 0,95$)
Electroanalytic characteristics of planar sensors based on various electrode- active components and EAS concentrations in aqueous cefalexine solutions: $E = f(c)$, М $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$, ($n = 3, P = 0.95$)

| ЭАС / EAS) | [Ag(Ceflx) ₂] ⁻ TDA | | | [Ag(Ceflx) ₂] ⁻ DMDSA | | |
|------------------|--|----------------------|---------------------|--|----------------------|---------------------|
| | S ± ΔS, мВ/рС | C _{min} , М | ΔE, мВ/сут (mV/day) | S ± ΔS, мВ/рС | C _{min} , М | ΔE, мВ/сут (mV/day) |
| 2% | 46±5 | 1·10 ⁻⁴ | 8–10 | 44±5 | 9,8·10 ⁻⁵ | 8–10 |
| 2% + ПАНИ (PANI) | 50±4 | 0,8·10 ⁻⁵ | 6–7 | 50±5 | 1·10 ⁻⁴ | 6–8 |
| 3% | 55±4 | 1,3·10 ⁻⁵ | 6–8 | 53±4 | 1,1·10 ⁻⁵ | 8–10 |
| 3% +ПАНИ (PANI) | 58±3 | 1,4·10 ⁻⁵ | 5–7 | 56±4 | 2,1·10 ⁻⁵ | 6–8 |

углеродсодержащих чернилах и при введении модификаторов возрастает угловой коэффициент электродных функций, уменьшается время отклика, снижается дрейф потенциала.

Сенсоры на основе ассоциатов тетрадециламмония и комплексных соединений серебро(1)-цефалексин характеризуются лучшими электроаналитическими свойствами, имеют низкий предел обнаружения.

Показано, что оптимальным противоионом в электродноактивных соединениях является тетрадециламмоний при концентрации ЭАС – 3%, соотношение ЭАС – модификатор 1 : 1. Не выявлено влияния природы модификатора на электроаналитические характеристики сенсоров.

Сенсоры проявляют чувствительность цефуроксиму, цефотаксиму ($K_{сел} \sim 1$).

Дрейф потенциала сенсоров обусловлен изменением в структуре поверхности электрода и растворением ионообменника в исследуемом растворе. Дрейф потенциала составляет 8–10 мВ/сут для немодифицированных и 6–8 мВ/сут для модифицированных сенсоров.

Для определения срока службы сенсоров снимали электродные функции в свежеприготовленных растворах цефалексина во времени и по изменению угла наклона судили о чувствительности данного электрода к антибиотику. Срок службы сенсоров составил 1 мес.

Введенные модификаторы облегчают процесс перехода от ионной проводимости к электронной, увеличивает число активных центров за счет увеличения удельной поверхности, также они могут выступать в роли электрокатализаторов, что обуславливает физико-химическое концентрирование исследуемого вещества на поверхности электрода.

Таким образом, модифицирование поверхности планарных цефалексин-селективных сенсоров полимерами, наночастицами оксидов позволяет стабилизировать потенциал электродов, облегчить процесс перехода от ионной проводимости мембран к электронной в проводнике, снизить предел обнаружения антибиотика, уменьшить время отклика и дрейф потенциала.

Исследование поведения сенсоров в жидкости ротовой полости

Отбор проб крови является достаточно травмоопасным, поэтому в последнее время для изучения фармакокинетики лекарственных веществ используется смешанная слюна [32]. Слюна – это биологическая жидкость, которая легкодоступна для определения самых разнообразных соединений. Преимуществами использования слюны являются неинвазивность, простота, частота, легкость манипуляций; отбор большего объема проб.

Пробу собственной жидкости ротовой полости (ЖРП) собирали через два часа после еды. Перед сбором смешанной слюны ротовую полость ополаскивали водой. В чистые полиэтиленовые пробирки собирали ротовую жидкость, центрифугировали ее в течение 15 мин при 3500 об/мин для отделения белков и остатков пищи. Для исключения белкового отравления сенсоры предварительно кондиционировали в чистой ЖРП (без антибиотика) в течение 20–30 мин. В подготовленные пробы ротовой жидкости вносились растворы цефалексина различных концентраций и регистрировались аналитические сигналы (рис. 3).

Введение полианилина и оксида меди в углеродсодержащие чернила сенсоров приводит к стабилизации потенциала, к увеличению угловых коэффициентов электродных функций, оптимальная концентрация ЭАС и модификаторов – 3% (табл. 3).

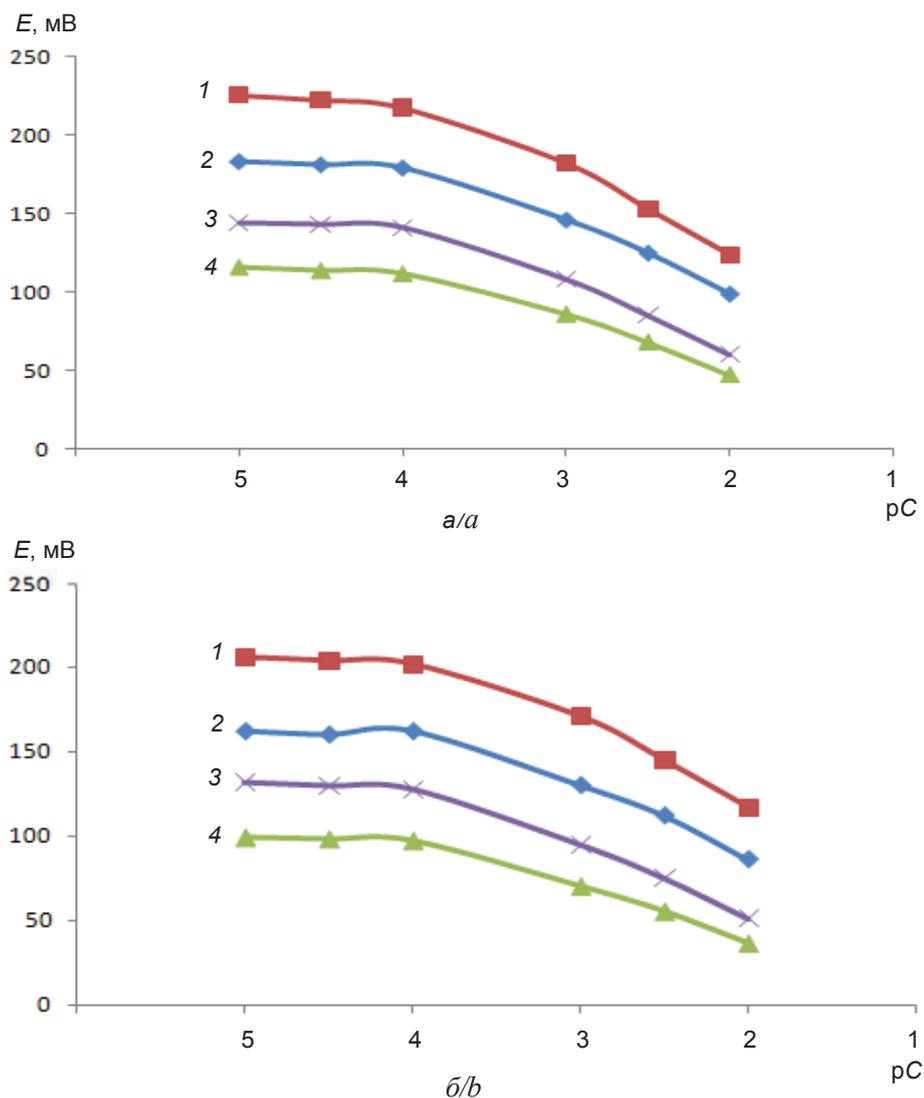


Рис. 3. Электродные функции планарных сенсоров на основе $[Ag(Ceflx)_2]^- \cdot TDA$ (а), $[Ag(Ceflx)_2]^- \cdot DMDSA$ (б) на фоне ЖРП: немодифицированные (2, 4), модифицированные ПАНИ (1, 3); $C_{эас\%}$: 3 (1, 2), 2 (3, 4)

Fig. 3. Electrode functions of planar sensors based on $[Ag(Ceflx)_2]^- \cdot TDA$ (a), $[Ag(Ceflx)_2]^- \cdot DMDSA$ (b) against the background of oral fluid: unmodified (2,4), modified PANI (1,3); $C_{эас\%}$: 3 (1, 2), 2 (3, 4)

Таблица 3 / Table 3

Электроаналитические характеристики планарных сенсоров на основе различных электродноактивных соединений и концентраций ЭАС на фоне ЖРП: $E = f(c)$, $M 1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$; ($n = 3, P = 0,95$)

Electroanalytic characteristics of planar sensors based on various electrode active compounds and EAS concentrations against the background of LRP: $E = f(c)$, $M 1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$; ($n = 3, P = 0.95$)

| ЭАС (EAS) | $[Ag(Ceflx)_2]^- \cdot TDA$ | | $[Ag(Ceflx)_2]^- \cdot DMDSA$ | |
|-------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| | $S \pm \Delta S, mB/pC$ | C_{min}, M | $S \pm \Delta S, mB/pC$ | C_{min}, M |
| 2,0 | 32 ± 6 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 30 ± 6 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,0 + ПАНИ (PANI) | 40 ± 5 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 38 ± 6 | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| 3,0 | 39 ± 5 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 37 ± 5 | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 3,0 + ПАНИ (PANI) | 46 ± 4 | $4 \cdot 10^{-5}$ | 42 ± 4 | $5 \cdot 10^{-5}$ |



Таким образом, для определения цефалексина в водных и биологических средах следует рекомендовать модифицированные сенсоры на основе $[Ag(Ceflx)_2]^- TDA$, оптимальная концентрация 3%, соотношение ЭАС: ПАНИ (CuO) = 1:1.

Аналитическое применение

Модифицированные планарные сенсоры были применены для определения цефалексина в модельных водных растворах и ротовой жидкости (табл. 4).

Таблица 4 / Table 4

Результаты потенциометрического определения цефалексина в водных растворах и ЖРП ($n = 3, P = 0,95$)
Results of potentiometric determination of cefalexine in aqueous solutions and oral fluid ($n = 3, P = 0.95$)

| Введено, мг/10 мл / Introduced, mg/10 ml | Водная среда / Aqueous media | | | Биологическая среда / Biological media | | |
|---|---------------------------------------|-------|---------|--|-------|---------|
| | Найдено, мг/ 10 мл Found, mg/10 ml | S_r | $D, \%$ | Найдено, мг/10мл Found, mg/ 10 ml | S_r | $D, \%$ |
| 14,0 | $13,3 \pm 2$ | 0,06 | 5,7 | $12,8 \pm 3$ | 0,09 | 8,5 |
| 8,3 | $7,8 \pm 0,8$ | 0,04 | 6,0 | $7,6 \pm 0,9$ | 0,05 | 8,4 |
| 5,5 | $5,3 \pm 0,4$ | 0,03 | 3,6 | $4,9 \pm 0,5$ | 0,04 | 10,9 |
| 1,4 | $1,3 \pm 0,1$ | 0,03 | 7,1 | $1,5 \pm 0,2$ | 0,05 | 7,1 |

Проведено определение цефалексина по методу добавок в просроченных капсулах цефалексина (2013 год). В качестве добавки использовали свежеприготовленные растворы цефалексина 2020 года выпуска (рис. 4). Показано, что содержание основного вещества в анализируемых капсулах снижается до $(65 \pm 2) \%$.

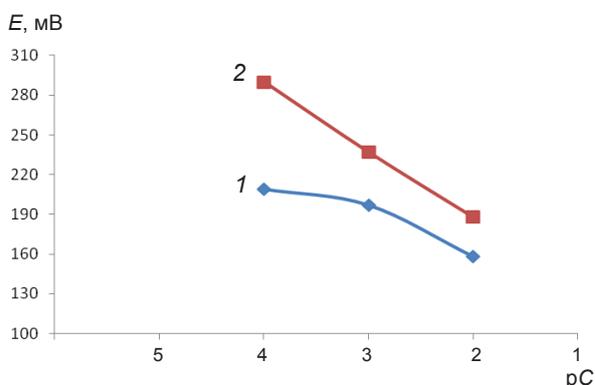


Рис. 4. Электродные функции цефалексин-селективных планарных сенсоров – в просроченных капсулах (1), с добавкой 2,5 мл 0,001 М раствора непросроченного (2)
Fig. 4. Electrode functions of cefalexine-selective planar sensors – in expired capsules (1), with addition of 2.5 ml of 0,001 M solution of unexpired (2)

Таким образом, в настоящей работе исследованы немодифицированные и модифицированные планарные сенсоры на основе ассоциатов тетраалкиламмония с комплексными соединениями серебро (1) -цефалексин, $C_{\text{эас}} = 1-3\%$. В качестве модификаторов использованы полианилин и наночастицы оксида меди (50 нм). Показано, что оптимальным

активным компонентом является соединение $[Ag(Ceflx)_2]^- TDA$, $C_{\text{эас}} = 3\%$. Модификаторы приближают угловые коэффициенты электродных функций к теоретическим значениям для однозарядных ионов, уменьшают время отклика и дрейф потенциала, снижают предел обнаружения цефалексина. Сенсоры применены для определения цефалексина в модельных водных растворах и ротовой жидкости с внесёнными добавками антибиотика, в просроченных препаратах цефалексина.

Список литературы

1. Яковлев В. П., Яковлев С. В. Рациональная анти-микробная фармакотерапия. М. : Литтерра, 2007. 784 с.
2. Кулапина О. И., Кулапина Е. Г. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах. Саратов : Саратовский источник, 2015. 91 с.
3. Li M., Li Y.-T., Li D.-W., Long Y.-T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays // *Analyt. Chim. Acta.* 2012. Vol. 734. P. 31–34.
4. Alonso-Lomillo M. A., Domínguez-Renedo O., Arcos-Martínez M. J. Screen-printed biosensors in microbiology // *Talanta.* 2010. Vol. 82, № 5. P. 1629–1636.
5. Shetti N. P., Nayak D. S., Malode S. J., Kulkarni R. M. An electrochemical sensor for clozapine at ruthenium doped TiO₂ nanoparticles modified electrode // *Sens. Actuators, B.* 2017. Vol. 247. P. 858–867.
6. Yu Ya., Guo M., Yuan M., Liu W., Hu J. Nickel nanoparticle-modified electrode for ultra-sensitive electrochemical detection of insulin // *Biosens. Bioelectron.* 2016. Vol. 77. P. 215–219.



7. *Amani-Beni Z., Nezamzadeh-Ejhih A.* NiO nanoparticles modified carbon paste electrode as a novel sulfasalazine sensor // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1031. P. 47–59.
8. *Lomae A., Nantaphol S., Kondo T., Chailapakul O., Sianproh W., Panchompoo J.* Simultaneous determination of β -agonists by UHPLC coupled with electrochemical detection based on palladium nanoparticles modified BDD electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2019. Vol. 840. P. 439–448.
9. *Wang T., Su W., Fu Y., Hu J.* Controllably annealed CuO-nanoparticle modified ITO electrodes: Characterisation and electrochemical studies // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 390. P. 795–803.
10. *Martinez-Perinan E., Revenga-Parra M., Gennari M., Pariente F., Mas-Balleste R., Zamora F., Lorenzo E.* Insulin sensor based on nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes modified electrodes // *Sens. Actuators, B.* 2016. Vol. 222. P. 331–338.
11. *Oztekin Ya., Tok M., Bilici E., Mikoliunaite L., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A.* Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamine // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 76. P. 201–207.
12. *Kenarkob M., Pourghobadi Z.* Electrochemical sensor for acetaminophen based on a glassy carbon electrode modified with ZnO/Au nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nano-tubes // *J. Microchem.* 2019. Vol. 146. P. 1019–1025.
13. *Shetti N. P., Nayak D. S., Kuchinad G. T.* Electrochemical oxidation of erythrosine at TiO₂ nanoparticles modified gold electrode – An environmental application // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, № 3. P. 2083–2089.
14. *Chang Y. H., Woi P. M., Alias Ya.* The selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using electro-polymerised- β -cyclodextrin incorporated f-MWCNTs/polyaniline modified glassy carbon electrode // *J. Microchem.* 2019. Vol. 148. P. 322–330.
15. *Afzali M., Jahromi Z., Nekooie R.* Sensitive voltammetric method for the determination of naproxen at the surface of carbon nanofiber/gold/polyaniline nanocomposite modified carbon ionic liquid electrode // *J. Microchem.* 2019. Vol. 145. P. 373–379.
16. *Asadian E., Shahrokhian S., Zad A. I., Ghorbani-Bidkorbeh F.* Glassy carbon electrode modified with 3D graphene-carbon nanotube network for sensitive electrochemical determination of methotrexate // *Sens. Actuators, B.* 2017. Vol. 239. P. 617–627.
17. *Хади М., Хонарманд Э.* Применение электрода из анодированного пирографита с торцевой поверхностью для анализа клиндамицина в фармацевтических препаратах и образцах человеческой мочи // *Электрохимия.* 2017. Т. 53, № 4. С. 431–444.
18. *Beitollahi H., Hamzavi M., Torkzadeh-Mahani M.* Electrochemical determination of hydrochlorothiazide and folic acid in real samples using a modified graphene oxide sheet paste electrode // *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 52. P. 297–305.
19. *Лу Ш. К., Сон Л., Дин Т. Т., Лин Ю. Л., Шу К. Ш.* Электрохимический сенсор на основе CuS- многостенных углеродных нанотрубок для высокочувствительного определения бисфенола А // *Электрохимия.* 2017. Т. 53, № 4. С. 415–423.
20. *Issa Y. M., Mohamed S. H., Baset M. A.-E.* Chemically modified carbon paste and membrane sensors for the determination of benzethonium chloride and some anionic surfactants (SLES, SDS, and LABSA) : Characterization using SEM and AFM // *Talanta.* 2016. Vol. 155. P. 158–167.
21. *Еременко А. В., Прокопкина Т. А., Касаткина В. Э., Осипова Т. А., Курочкин И. Н.* Планарные тиол-чувствительные сенсорные элементы для определения активности бутирилхолинэстеразы и анализа ее ингибиторов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2014. Т. 55, № 3. С. 174–179.
22. *Frag E. Y., Mohamed M. E., El-Sanafery S. S., El-Boraey H. A.* Carbon Potentiometric Sensors Modified with Beta-cyclodextrin as a Carrier for the Determination of Bisoprolol Fumarate International // *J. Electrochemical Science.* 2019. Vol. 14, № 7. P. 6603–6616.
23. *Khaled E., Kamel M. S., Hassan H. N., Abd El-Alim S. H., Aboul-Enein H. Y.* Novel screen printed potentiometric sensors for the determination of oxycams // *RSC Advances.* 2015. Vol. 5, № 17. P. 12755–12762.
24. *Ali T. A., Mohamed G. G., Yahya G. A.* Development of Novel Potentiometric Sensors for Determination of Lidocaine Hydrochloride in Pharmaceutical Preparations, Serum and Urine Samples // *J. Pharmaceutical Research.* 2017. Vol. 16, № 2. P. 498–512.
25. *Ali T. A., Hassan A. M. E., Mohamed G. G.* Manufacture of Lead-Specific Screen-Printed Sensor Based on Lead Schiff Base Complex as Carrier and Multi-Walled Carbon Nanotubes for Detection of Pb(II) in Contaminated Water Tests // *J. Electrochemical Science.* 2016. Vol. 11, № 6. P. 10732–10747.
26. *Маркузина Н. Н.* Литийселективные твердоконтактные электрохимические сенсоры на основе электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена) // *Успехи современного естествознания.* 2016. № 2. С. 39–43.
27. *Милакин К. А., Меньшикова И. П., Сергеев В. Г.* Композиционный материал полианилин-полимерная матрица как основа для создания высокочувствительного газосенсора на аммиак // *Структура и динамика молекулярных систем.* 2008. № 3. С. 326–329.
28. *Evtugyn G., Porfireva A., Hianik T.* Electropolymerized materials for biosensors // *Advanced Bioelectronics Materials / eds. A. Tiwari, H. K. Patra, A. P. F. Turner.* Beverly, MA : Wiley – Scrivener Publishing, 2015. P. 89–184.
29. *Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д.* Планарные потенциометрические сенсоры на основе углеродных материалов для определения цефотаксима и цефуроксима // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75, № 2. С. 237–244.



30. Кулапина Е. Г., Чанина В. В., Модифицированные потенциометрические сенсоры различных типов для определения цефтриаксона // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С 259–267. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>
31. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь : Твер. гос. ун-т, 2009. 104 с.
32. Жирков А. А., Ягов В. В., Антоненко А. А., Коротков А. С., Зуев Б. К. Определение минерального состава слюны человека при помощи микроплазменной атомно-эмиссионной спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75, № 1. С. 43–47.
10. Martinez-Perinan E., Revenga-Parra M., Gennari M., Pariente F., Mas-Balleste R., Zamora F., Lorenzo E. Insulin sensor based on nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes modified electrodes. *Sens. Actuators, B*, 2016, vol. 222, pp. 331–338.
11. Oztekin Ya., Tok M., Bilici E., Mikoliunaite L., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamine. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 76, pp. 201–207.
12. Kenarkob M., Pourghobadi Z. Electrochemical sensor for acetaminophen based on a glassy carbon electrode modified with ZnO/Au nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nano-tubes. *J. Microchem.*, 2019, vol. 146, pp. 1019–1025.
13. Shetti N. P., Nayak D. S., Kuchinad G. T. Electrochemical oxidation of erythrosine at TiO₂ nanoparticles modified gold electrode – An environmental application. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 2083–2089.
14. Chang Y. H., Woi P. M., Alias Ya. The selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using electro-polymerised-β-cyclodextrin incorporated f-MWCNTs/polyaniline modified glassy carbon electrode. *J. Microchem.*, 2019, vol. 148, pp. 322–330.
15. Afzali M., Jahromi Z., Nekooie R. Sensitive voltammetric method for the determination of naproxen at the surface of carbon nanofiber/gold/polyaniline nanocomposite modified carbon ionic liquid electrode. *J. Microchem.*, 2019, vol. 145, pp. 373–379.
16. Asadian E., Shahrokhian S., Zad A. I., Ghorbani-Bidkorbeh F. Glassy carbon electrode modified with 3D graphene-carbon nanotube network for sensitive electrochemical determination of methotrexate. *Sens. Actuators, B*, 2017, vol. 239, pp. 617–627.
17. Hadi M., Honarmand E. Application of anodized edge-plane pyrolytic graphite electrode for analysis of clindamycin in pharmaceutical formulations and human urine samples. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 380–390 (in Russian).
18. Beitollahi H., Hamzavi M., Torkzadeh-Mahani M. Electrochemical determination of hydrochlorothiazide and folic acid in real samples using a modified graphene oxide sheet paste electrode. *Mater. Sci. Eng.*, 2015, vol. 52, pp. 297–305.
19. Lu X. C., Song L., Ding T. T., Lin Y. L., Xu C. X. CuS-MWCNT based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 366–373 (in Russian).
20. Issa Y. M., Mohamed S. H., Baset M. A. -E. Chemically modified carbon paste and membrane sensors for the determination of benzethonium chloride and some anionic surfactants (SLES, SDS, and LABSA): Characterization using SEM and AFM. *Talanta*, 2016, vol. 155, pp. 158–167.
21. Eremenko A. V., Prokopkina T. A., Kasatkina V. E., Osipova T. A., Kurochkin I. N. Planar thiol-sensitive



- sensory elements for determination of the activity of butyrylcholinesterase and analysis its inhibitors. *Moscow University Chemical Sciences Bulletin*, 2014, vol. 55, no. 3, pp. 174–179 (in Russian).
22. Frag E. Y., Mohamed M. E., El-Sanafery S. S., El-Boraey H. A. Carbon Potentiometric Sensors Modified with Beta-cyclodextrin as a Carrier for the Determination of Bisoprolol Fumarate International. *J. Electrochemical Science*, 2019, vol. 14, no. 7, pp. 6603–6616.
23. Khaled E., Kamel M. S., Hassan H. N., Abd El-Alim S. H., Aboul-Enein H. Y. Novel screen printed potentiometric sensors for the determination of oxicams. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 17, pp. 12755–12762.
24. Ali T. A., Mohamed G. G., Yahya G. A Development of Novel Potentiometric Sensors for Determination of Lidocaine Hydrochloride in Pharmaceutical Preparations, Serum and Urine Samples. *J. Pharmaceutical Research*, 2017, vol. 16, no. 2, pp. 498–512.
25. Ali T. A., Hassan A. M. E., Mohamed G. G. Manufacture of Lead-Specific Screen-Printed Sensor Based on Lead Schiff Base Complex as Carrier and Multi-Walled Carbon Nanotubes for Detection of Pb(II) in Contaminated Water Tests. *J. Electrochemical Science*, 2016, vol. 11, no. 6, pp. 10732–10747.
26. Marcusina N. N. Lithium-selective solid-contact electrochemical sensors based on an electron-conducting polymer poly (3-octylthiophene). *Successes of Modern Natural Science*, 2016, no. 2, pp. 39–43 (in Russian).
27. Milakin K. A., Menshikova I. P., Sergeev V. G. Composite material polyaniline-polymer matrix as the basis for creation highly sensitive gas-sensor for ammonia. *Structure and Dynamics of Molecular System*, 2008, no. 3, pp. 326–329 (in Russian).
28. Evtugyn G., Porfireva A., Hianik T. Electropolymerized materials for biosensors. In: A. Tiwari, H. K. Patra, A. P. F. Turner, eds. *Advanced Bioelectronics Materials*. Beverly, MA, Wiley – Scrivener Publishing, 2015, pp. 89–184.
29. Kulapina O. I., Kulapina E. G., Ankina V. D. Screen-Printed potentiometric sensors based on carbon materials for determining cefotaxime and cefuroxime. *J. Anal. Chem.*, 2020, vol. 75, no. 2, pp. 231–237 (in Russian).
30. Kulapina E. G., Chanina V. V. Modified potentiometric sensors of various types for determination of ceftriaxone. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 259–267 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-259-267>
31. Alekseev V. G. *Bioneorganicheskaya khimiya penitsillinov i tsefalosporinov* [Bioneorganic chemistry of penicillins and cephalosporins]. Tver, Tver. gosudarstvennyi universitet Publ., 2009. 104 p. (in Russian).
32. Zhirkov A. A., Yagov V. V., Antonenko A. A., Korotkov A. S., Zuev B. K. Determination of the Mineral Composition of Human Saliva by Microplasma Atomic Emission Spectroscopy. *J. Anal. Chem.*, 2020, vol. 75, no. 1, pp. 63–66 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.01.21, после рецензирования 25.01.21, принята к публикации 25.01.21
Received 12.01.21, revised 25.01.21, accepted 25.01.21



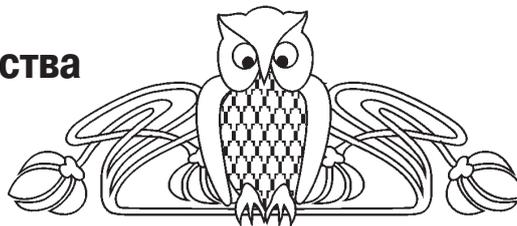
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 145–151
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 145–151

Научная статья

УДК 535.37

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

Влияние растворителя серы на свойства квантовых точек сульфида свинца



О. Ю. Цветкова¹, С. Н. Штыков², Т. Д. Смирнова^{2✉}, Н. Д. Жуков¹

¹ООО «НПП Волга», г. Саратов

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

Цветкова Ольга Юрьевна, ведущий инженер-технолог, olgatsvetkova1972.yande@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3184-5423>

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Смирнова Татьяна Дмитриевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, smirnovatd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

Жуков Дмитрий Николаевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ndzhukov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8018-5679>

Аннотация. Синтезированы и исследованы коллоидные квантовые точки сульфида свинца при использовании в качестве растворителя серы октадецена и уайт-спирита, варьировании концентрации прекурсоров и температуры процесса. Предложен метод синтеза указанных квантовых точек с использованием в качестве растворителя безводного уайт-спирита при температуре 200° С, который позволил получить наночастицы полигональной формы со средним диаметром от 2 до 3.2 нм с минимальным разбросом по размерам ($\pm 10\%$).

Ключевые слова: сульфид свинца, квантовые точки, коллоидный синтез, октадецен, уайт-спирит, ТЭМ, фотолюминесценция

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-07-00307-а).

Для цитирования: Цветкова О. Ю., Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Жуков Н. Д. Влияние растворителя серы на свойства квантовых точек сульфида свинца // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 145–151. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

Effect of sulfur solvent on the properties of lead sulfide quantum dots

O. Yu. Tsvetkova¹, S. N. Shtykov², T. D. Smirnova^{2✉}, N. D. Zhukov¹

¹ООО «NPP Volga», 101 50 years of October Ave., Saratov 410033, Russia

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

Olga Yu. Tsvetkova, olgatsvetkova1972.yande@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3184-5423>

Sergey N. Shtykov, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Tatiana D. Smirnova, smirnovatd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

Nikolay D. Zhukov, ndzhukov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8018-5679>

Abstract. Colloidal quantum dots (QDs) of lead sulfide have been synthesized and investigated using octadecene and white spirit as a solvent for sulfur, varying the concentration of precursors and the temperature of the process. A method has been proposed for the synthesis of these QDs using anhydrous white spirit as a solvent at a temperature of 200° C, which made it possible to obtain polygonal nanoparticles with an average diameter of 2 to 3.2 nm with a minimum spread in size ($\pm 10\%$). Solvent white spirit, which has a low limiting solubility for sulfur and creates specific conditions for the reaction of the formation of lead sulfide at a high temperature (200° C), provides good synthesis kinetics in solution, a relatively low crystallization rate and creates conditions for the passage of all stages of the process from the formation of embryos before the maturation of the crystals. In this process, crystals of sufficiently stable sizes and shapes are steadily formed. It follows that the crystals are not spherical, but possibly somewhat rod-shaped, since their sizes differ in two directions. It is also seen that the sizes of QDs obtained using different concentrations of a sulfur solution in white spirit and varying the temperature differ insignificantly, since the confidence intervals are



quite large and overlap. In one direction, the crystal size varies from 2 to 3.5 nm, and in the other from 3.5 to 5 nm. It has been found that at low temperatures the rate of reaction and crystal formation slows down. In this case, the anisotropic growth of crystals is pronounced, and the histogram curves are clearly divided into two regions. As a result, the transformation of the cubic structure of the crystal into a hexapod is noted. An increase in the concentration of lead in the reaction medium leads to a slight acceleration of the synthesis of nanoparticles.

Keywords: lead sulfide, quantum dots, colloidal synthesis, octadecene, white spirit, TEM, photoluminescence

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-07-00307-a).

For citation: Tsvetkova O. Yu., Shtykov S. N., Smirnova T. D., Zhukov N. D. Effect of sulfur solvent on the properties of lead sulfide quantum dots. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 145–151. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

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

Введение

Квантовые точки (КТ) халькогенидов свинца (PbS, PbSe и PbTe) имеют уникальные электронные и оптические свойства в ближнем инфракрасном диапазоне и демонстрируют большой потенциал применения в солнечных элементах, электролюминесцентных приборах, фотодетекторах, термоэлектронике, телекоммуникации, лазерах и биовизуализации клеток [1–3]. Их особенность по сравнению с халькогенидами кадмия и других металлов состоит в очень узких запрещенных зонах в интервале 0.28–0.41 eV и возможности их дополнительного регулирования изменением размеров КТ. Среди указанных халькогенидов наиболее широко используют сульфид свинца, квантовые точки которого гораздо труднее окисляются и в условиях защиты поверхности могут обеспечивать работу электронных устройств до 1000 часов [4].

Одним из ключевых критериев практического применения КТ является их контролируемый синтез с получением наночастиц нужного размера, формы и оптоэлектронных свойств. Известно, что синтез можно проводить в водной, неводной средах и их смесях [1–3]. Независимо от исходного химического состояния соединений свинца его, как правило, переводят в соль олеиновой кислоты, которая выполняет еще и роль поверхностно-активного вещества (ПАВ), ограничивающего рост кристаллов и защищающего поверхность PbS от окисления и загрязнений. В то же время природа соединений, используемых в качестве прекурсора анионов серы, значительно отличается. Наиболее часто используют различные токсичные органические соединения, содержащие серу (тиоацетамид, бис(триметилсилил)сульфид, тиомочевину, ацетилтиомочевину, цистеин, дигидролипоевую кислоту, металлоорганические соединения серы и др.), а также неорганические соединения, например, тиосульфат натрия, сульфид натрия или достаточно ядовитый сероводород, которые при гидролизе или диссоциации образуют сульфид-ионы, а также саму серу, растворенную в коор-

динирующих или некоординирующих органических растворителях [1–3]. По нашему мнению, наиболее привлекательными являются отдельные методики, в которых прекурсором является сама сера, достоинством которой является отсутствие токсичности и дешевизна, что имеет важное значение для лабораторного и промышленного синтеза сульфида свинца.

В связи с этим цель работы состояла в сравнении условий синтеза и их влияния на распределение по размерам, средний диаметр квантовых точек сульфида свинца, полученных при растворении серы в среде часто используемого сольватирующего растворителя октадецена и в среде несольватирующего растворителя уайт-спирита, сведения о котором отсутствуют в литературе. Методики синтеза в среде октадецена хорошо известны [1–3, 5–6], а уайт-спирит упоминается только как возможный растворитель для сероводорода [7]. Для определения указанных характеристик использовали методы просвечивающей микроскопии (ПЭМ) и фотолюминесценции.

Материалы и методы

Реактивы для синтеза КТ: оксид свинца (II) (о.с.ч) ТУ 6-09-5382-88); уайт-спирит (ГОСТ 3134-78); кислота олеиновая (ч.) ТУ 6-09-5290-86); сера элементарная (о.с.ч.) ТУ 6-09-2546-77; толуол (ч.д.а), ГОСТ 5789-71; спирт этиловый 95%, ТУ 6-09-1710-77.

Аппаратура: лабораторные весы ВК-300; магнитная мешалка с подогревом ПЭ 6110 в комплекте с магнитным роутером; колбагреватель ESB-41100 в комплекте с лабораторным регулятором напряжения ES-2100; ротаметр для регулирования скорости подачи газа, трехгорлая колба КГУ-3-1-100-29/32-14/23-14/23, центрифуга СМ-50М. Элементный состав наночастиц на подложке определяли рентгеновским микроанализом на сканирующем электронном микроскопе Mira II LMU, оснащенный системой энергодисперсионных спектрометров INCA Energy 350, с погрешностью не более одного про-



цента. Контроль размеров и формы КТ проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на просвечивающем микроскопе Libra-120 (CarlZeiss, Германия) по принятой для квантовых точек методологии [8], что позволяло судить об их размерах и форме.

Контролируемым физическим свойством КТ был спектр фотолюминесценции, измеряемый с использованием монохроматора типа ЗМР и регистрацией излучения – ИК-фотоприёмным устройством фирмы «АИВИ».

Коллоидный синтез КТ PbS проводили, согласно известным методикам [5–7], в среде безводных растворителей – уайт-спирита или октадецена. В качестве прекурсоров использовали олеат свинца и раствор порошка элементарной серы в заданном растворителе. Олеат свинца получали следующим образом: отдельно готовили раствор 0,33 М олеиновой кислоты в уайт-спирите (октадеcene). Затем в отдельный стаканчик

помещали навеску оксида свинца и приливали раствор олеиновой кислоты. Концентрация оксида свинца в смеси составляла 0,1 М. Реакцию вели при температуре 160° С при постоянном перемешивании до получения прозрачной на просвет смеси.

Температуру синтеза квантовых точек варьировали в интервале от 100 до 200° С, время синтеза – от 10 до 1200 с. В трехгорлую колбу помещали 15 мл раствора прекурсора свинца, затем шприцом, путем прокалывания септы, вводили 1 мл раствора прекурсора серы, концентрация которого указана в табл. 1. Смесь выдерживали до появления коричневатой окраски, характерной для сульфида свинца. Для остановки реакции колбу помещали на ледяную баню. Наночастицы осаждали этанолом, им же трехкратно промывали осадок сульфида свинца, который потом хранили в толуоле в стеклянных виалах при комнатной температуре.

Таблица 1 / Table 1

Данные по параметрам синтеза КТ PbS при использовании в качестве прекурсора элементарной серы
Data on the parameters of the synthesis of QDs PbS when using elemental sulfur as a precursor

| № | T, °C | N ₁ , М | N ₂ , М | t, мин / min | Размеры, нм / Dimensions, nm | |
|----------------------------|-------|--------------------|--------------------|--------------|------------------------------|----------------|
| | | | | | d ₁ | d ₂ |
| Уайт-спирит / White spirit | | | | | | |
| 1 | 200 | 0.15 | 0.01 | 3 | 2,5±0.5 | – |
| 2 | 200 | 0.01 | 0.01 | 5 | 3.0±1.0 | – |
| 3 | 200 | 0.1 | 0.05 | 10 | 3.0±0.3 | – |
| 4 | 200 | 0,15 | 0,15 | 5 | 2.0±0.5 | 3.0±0.5 |
| 5 | 200 | 0,15 | 0,15 | 20 | 3.2±0.3 | - |
| 6 | 150 | 0.1 | 0.05 | 40 | 3,5±0.5 | 5.0±0.5 |
| 7 | 150 | 0,1 | 0,1 | 40 | 3.5±0.5 | 4.5±0.5 |
| 8 | 150 | 0,1 | 0,1 | 45 | 2.5±0.5 | 3.5±0.5 |
| 9 | 150 | 0,1 | 0,1 | 55 | 2.4±0.3 | 3.0±0.3 |
| 10 | 100 | 0,1 | 0,1 | 10 | 3.5±1.0 | – |
| Октадецен / Octadecene | | | | | | |
| 11 | 120 | 0,2 | 1 | 3 | 2.5±1 | 3.5±1 |
| 12 | 200 | 0.01 | 0.01 | 0.5 | 4–10 | – |
| 13 | 200 | 0.15 | 0.15 | 0.2 | 5–11 | – |

Результаты и их обсуждение

Результаты определения среднего диаметра (d) полученных КТ PbS приведены в табл. 1, в которой указаны концентрации прекурсоров и температура синтеза. Процентный состав свинца и серы в КТ по данным рентгеновского микроанализа соответствовал теоретической стехиометрии Pb : S = 1 : 1 (табл. 2). Примеси других элементов составляли уровень следо-

вых количеств, что подтвердило химическую чистоту синтезированных КТ PbS.

Контроль формы и измерения размеров синтезированных КТ PbS проводили на основе многократной случайной выборки в каждой партии; всего измерено более 100 квантовых точек. На рис. 1 представлены типичные фрагментарные картины ТЕМ-снимков, которые соответствуют полученным КТ в двух растворителях.



Таблица 2 / Table 2

Результаты элементного анализа квантовых точек сульфида свинца
Results of elemental analysis of lead sulfide quantum dots

| Результат / Result | Содержание свинца, % / Lead content, % | Содержание серы, % / Sulfur content, % |
|----------------------------------|---|---|
| Экспериментальный / Experimental | 86.3 | 13.7 |
| Теоретический / Theoretical | 86.6 | 13.4 |

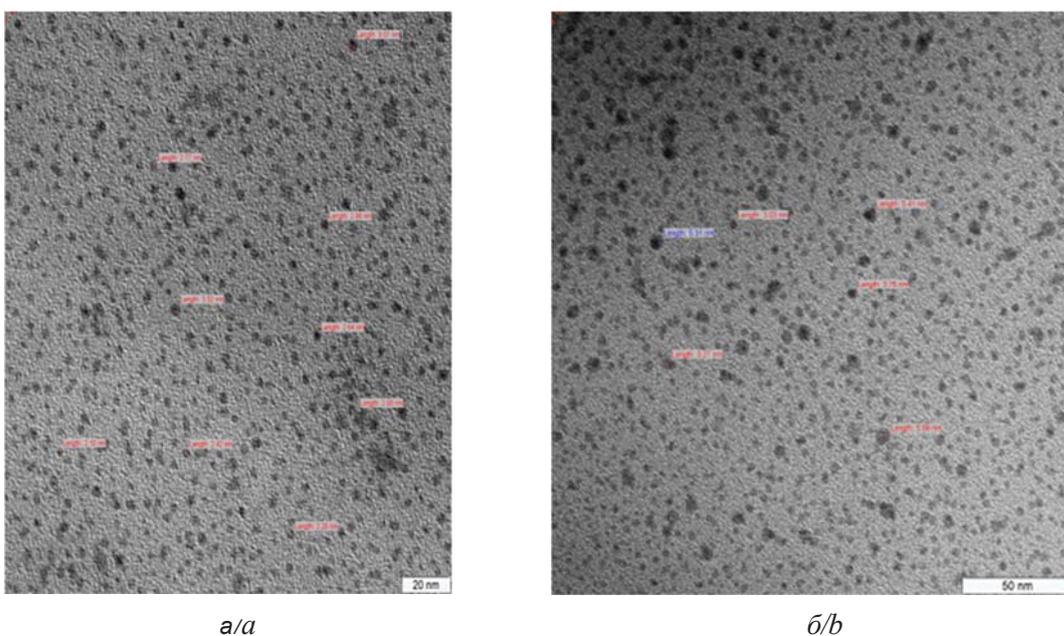


Рис. 1. Микрофотографии КТ, полученные методом трансмиссионной электронной микроскопии. КТ PbS синтезированы в: *a* – среде уайт-спирита, 200° С; *б* – оксадецена 120° С при стехиометрическом соотношении компонентов

Fig. 1. QDs photomicrographs obtained by transmission electron microscopy. PbS QDs were synthesized in: *a* – white spirit medium, 200° C; *b* – oxadecene 120° C with a stoichiometric ratio of components

Синтезированные КТ в уайт-спирите можно разделить на две группы. Первая группа КТ PbS (см. табл. 1 – образцы № 3 и 5) характеризуется воспроизводимой 4–6-гранной формой с небольшим разбросом размера (рис. 2, кривая 1). Температура синтеза составляла 200° С, время – 10 и 20 мин. Вторая группа КТ PbS (см. табл. 1, позиции 1, 2, 4, 6–10) характеризуется воспроизводимой 4–6-гранной формой с большим, чем для первой, разбросом среднего диаметра наночастиц, (см. рис. 2, кривая 2). Указанные образцы получены в том же растворителе при 200° С, однако время процесса – менее 10 мин.

Из этих результатов можно сделать ряд выводов и предположений.

1. Растворитель уайт-спирит, обладающий низкой предельной растворимостью для серы и создающий специфические условия прохождения реакции образования сульфида свинца, при

высокой температуре (200° С) обеспечивает хорошую кинетику синтеза в растворе, сравнительно малую скорость кристаллизации и создает условия для прохождения всех стадий процесса от образования зародышей до созревания кристаллов. В этом процессе устойчиво формируются кристаллы достаточно стабильных размеров (см. табл. 1) и формы (см. рис. 1). Из указанной таблицы и рис. 2 следует, что кристаллы имеют не сферическую, а возможно, в некоторой степени палочкообразную форму, так как их размеры в двух направлениях различаются. В связи с этим спектр флуоресценции (рис. 3) коллоидного раствора имеет два максимума, свойственные двум размерам квантовых ограничений. Видно также, что размеры КТ, полученных при использовании разных концентраций раствора серы в уайт-спирите и варьировании температуры, различаются незначительно, так как доверительные

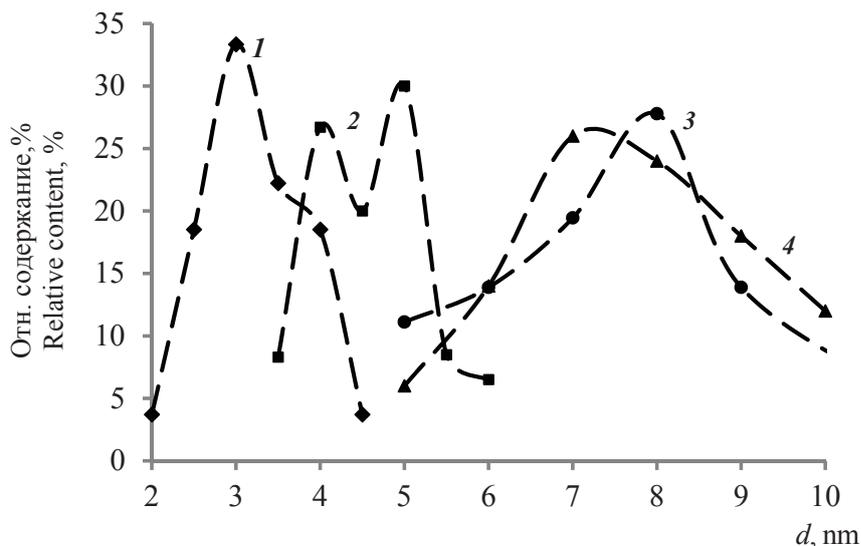


Рис. 2. Гистограммы распределения наночастиц сульфида свинца по размерам в условиях синтеза: 1 – растворитель уайт-спирит, 200° С, время – 10–20 мин; 2 – растворитель уайт-спирит, –200° С, время – 3–5 мин; 3 – растворитель октадецен, 120° С, время – 3 мин; 4 – растворитель октадецен, 200° С, время – 5 мин
 Fig. 2. Histograms of the size distribution of lead sulfide nanoparticles under synthesis conditions: 1 – white spirit solvent, 200° C, time – 10–20 min; 2 – solvent white spirit, –200° C, time – 3–5 minutes; 3 – the solvent is octadecene, 120° C, time – 3 minutes; 4 – solvent octadecene, 200° C, time – 5 min

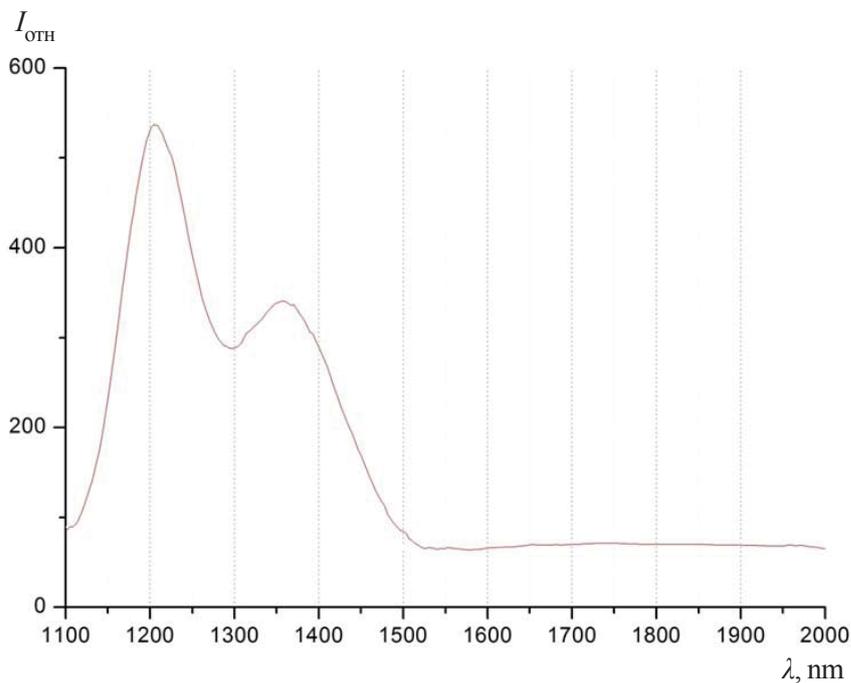


Рис. 3. Спектр флуоресценции КТ PbS, синтезированных в уайт-спирите, 200° С, время синтеза – 10–20 мин
 Fig. 3. Fluorescence spectrum of PbS QDs synthesized in white spirit, 200° C, synthesis time – 10–20 min

интервалы достаточно велики и перекрываются. В одном направлении размер кристаллов изменяется от 2 до 3.5 нм, а в другом от 3.5 до 5 нм.

2. Установлено, что при низких температурах (100–150° С) скорость реакции и образования кристаллов замедляется. Процесс происходит



практически квазиравновесно, размеры изменяются слабо. При этом неизотропный рост кристаллов ярко выражен, а кривые гистограмм чётко разделены на две области (см. табл. 1, рис. 2, кривая 2). Увеличение температуры реагентов до 200° С уменьшает время синтеза примерно в 3–4 раза (см. табл. 1) и такая тенденция в целом соответствует формуле Аррениуса:

$$\exp(\check{E}/k \cdot T),$$

где \check{E} – энергия активации процесса, k – постоянная Больцмана. Вычисления для случая трёх-, четырёхкратного роста скорости, с расчётом на одинаковые значения размера КТ, дали для параметра $\check{E} \sim 0.1 \div 0.3$ эВ. Такое низкое значение может быть результатом того, что в реакцию вступают активные модификации реагентов радикального или ионного характера, которые превращаются в продукты реакции со скоростью, не зависящей от температуры, т.е. практически без энергии активации. Роль температуры в этом случае сводится к сдвигу равновесия между нормальными и активными молекулами, т.е. к увеличению концентрации активных молекул.

3. Использование в качестве источника серы октадецена, в котором растворимость серы велика, приводило к резкому росту скорости процесса. В отличие от применения в качестве растворителя уайт-спирита, наночастицы сульфида свинца в среде октадецена имеют больший средний диаметр, значительный разброс по размерам (см. табл. 1 и рис. 2 кривая 3) и заметное разнообразие по форме (см. рис. 2, кривая 4).

Согласно [6] резкий рост скорости процесса образования КТ PbS объясняется взаимодействием серы с октадеценом, которое приводит серу в состояние, подобное в H_2S , а также сорбцией продукта их взаимодействия на гранях растущих кристаллов. В результате отмечается трансформация кубической структуры кристалла в гексапод. Увеличение концентрации свинца в реакционной среде при прочих одинаковых условиях приводит к незначительному ускорению процесса синтеза, т.е. лимитирующей стадией является состояние в растворе серы.

Выводы

Сравнение синтеза квантовых точек сульфида свинца в координирующем растворителе октадеcene и предлагаемом нами некоординирующем уайт-спирите показало, что последний позволяет получать КТ стехиометрического состава и хорошего качества. В результате можно предположить, что использование нетоксичной природной серы и дешевого нетоксичного уайт-спирита может быть положено в основу простого

и технологичного способа получения квантовых точек узкозонного полупроводника PbS. Дальнейшее исследование влияния различных условий синтеза, например природы модификатора поверхности, времени синтеза, скорости перемешивания и других параметров, а также физических характеристик полупроводника, позволит получить более детальные данные по предлагаемому нами методу синтеза.

Список литературы

1. Шуклов И. А., Разумов В. Ф. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств // Успехи химии. 2020. Т. 89, вып. 3. С. 379–391. <https://doi.org/10.1070/RCR4917>
2. Shrestha A., Batmunkh M., Tricoli A., Qiao S. Z., Dai Sh. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 58, № 16. P. 5202–5212. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201804053>
3. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2016. Т.85, вып. 7. С. 731–758. <https://doi.org/10.1070/RCR4594>
4. Luther J. M., Gao J. B., Lloyd M. T., Semonin O. E., Beard M. C., Nozik A. Stability Assessment on a 3% Bilayer PbS/ZnO Quantum Dot Heterojunction Solar Cell // *J. Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 33. P. 3704–3707. DOI: 10.1002/adma.201001148
5. Shrestha A., Spooner N. A., Qiao S. Z., Dai Sh. Mechanistic insight into the nucleation and growth of oleic acid capped lead sulphide quantum dots // *Phys. Chem.* 2016. Vol. 18. P. 14055–14062. <https://doi.org/10.1039/C6CP02119K>
6. McPhail M. R., Weiss E. A. Role of Organosulfur Compounds in the Growth and Final Surface Chemistry of PbS Quantum Dots // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 3377–3384. dx.doi.org/10.1021/cm4040819
7. Матюшкин Л. Б., Александрова О. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Мусихин С. Ф. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах // *Биотехносфера.* 2013. Т. 2, вып. 28. С. 27–32.
8. Zhang H., Guyot-Sionnest P. Shape-Controlled HgTe Colloidal Quantum Dots and Reduced Spin–Orbit Splitting in the Tetrahedral Shape // *J. Physical Chemistry Letters.* 2020. Vol. 11, № 16. P. 6860–6866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01550>

References

1. Shuklov I. A., Razumov V. F. Colloidal quantum dots of lead chalcogenides for photovoltaic devices. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, no. 3, pp. 379–391. <https://doi.org/10.1070/RCR4917>



- Shrestha A., Batmunkh M., Tricoli A., Qiao S. Z., Dai Sh. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 58, no. 16, pp. 5202–5212. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201804053>
- Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Nanostructured lead sulfide: synthesis, structure, properties. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 7, pp. 731–758 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4594>
- Luther J. M., Gao J. B., Lloyd M. T., Semonin O. E., Beard M. C., Nozik A. Stability Assessment on a 3% Bilayer PbS/ZnO Quantum Dot Heterojunction Solar Cell. *J. Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, no. 33, pp. 3704–3707. DOI: 10.1002/adma.201001148
- Shrestha A., Spooner N. A., Qiao S. Z., Dai Sh. Mechanistic insight into the nucleation and growth of oleic acid capped lead sulphide quantum dots. *Phys. Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 14055–14062. <https://doi.org/10.1039/C6CP02119K>
- McPhail M. R., Weiss E. A. Role of Organosulfur Compounds in the Growth and Final Surface Chemistry of PbS Quantum Dots. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 3377–3384. <dx.doi.org/10.1021/cm4040819>
- Matyushkin L. B., Alexandrova O. A., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Musikhin S. F. Features of the synthesis of luminescent semiconductor nanoparticles in polar and non-polar media. *Biotekhnosfera*, 2013, vol. 2, no. 28, pp. 27–32 (in Russian).
- Zhang H., Guyot-Sionnest P. Shape-Controlled HgTe Colloidal Quantum Dots and Reduced Spin–Orbit Splitting in the Tetrahedral Shape. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, no. 16, pp. 6860–6866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01550>

Поступила в редакцию 02.12.20, после рецензирования 15.12.20, принята к публикации 22.12.20

Received 02.12.20, revised 15.12.20, accepted 22.12.20



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 152–158
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 152–158

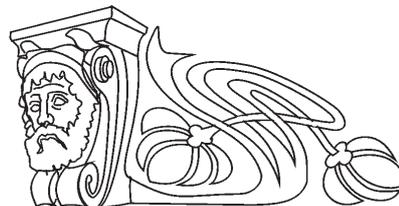
Научная статья

УДК 544.723:547.3

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-152-158>

Глауконит как сорбент 4-нитрофенола

Т. М. Махова[✉], С. Ю. Доронин



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

Махова Татьяна Михайловна, аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, tatianaahrimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1896-6175>

Доронин Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, doroninsu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1115-1360>

Аннотация. Исследована сорбционная способность глауконита Саратовской области (Белозерское месторождение) по отношению к 4-нитрофенолу (4-НФ). Оценено влияние глауконита на pH и состояние 4-нитрофенола в растворе. Показано, что глауконит увеличивает pH водных сред до 8 и смещает равновесие в сторону образования аци-формы 4-НФ. Установлены условия сорбции 4-НФ глауконитом: время сорбции 20 мин, масса сорбента (0,50–1,0) г. Получена изотерма сорбции 4-НФ глауконитом с учетом кинетики установления равновесия. Дана её интерпретация с применением уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Рассчитаны основные количественные характеристики сорбции 4-НФ глауконитом: степень извлечения ($R = 64\%$), коэффициент распределения ($D = 88$), константы Ленгмюра и Фрейндлиха. Проведенные эксперименты позволили сделать вывод о потенциальной возможности применения глауконита Белозерского месторождения Саратовской области для извлечения 4-НФ из различных вод.

Ключевые слова: неорганические сорбенты, глауконит, сорбция, 4-нитрофенол

Для цитирования: Махова Т. М., Доронин С. Ю. Глауконит как сорбент 4-нитрофенола // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 152–158. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-152-158>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-152-158>

Glauconite as a sorbent of 4-nitrophenol

T. M. Makhova[✉], S. Yu. Doronin

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

Tatiana M. Makhova, tatianaahrimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1896-6175>

Sergei Yu. Doronin, doroninsu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1115-1360>

Abstract. The sorption properties of glauconite from Beloozersk deposits (Saratov region) for 4-nitrophenol (4-NF) have been investigated. The effect of glauconite on pH and 4-nitrophenol structure in solution is estimated. It is shown that glauconite increases pH of aqueous environment to 8 and shifts the equilibrium towards the formation of aci-form 4-NF. The conditions of sorption 4-NF by glauconite are established: the sorption time 20 min, the mass of the sorbent (0.50–1.0) g. The isotherm of sorption by 4-NF glauconite has been obtained; its interpretation is given using the Langmuir and Freundlich equations. The main quantitative sorption characteristics of glauconite such as recovery ($R = 64\%$), distribution coefficient ($D = 88$) and the Langmuir and Freundlich constants for 4-nitrophenol are calculated. These experiments indicate the potential use of the glauconite from Beloozersk deposits (Saratov region) for 4-NP from various waters.

Keywords: inorganic sorbents, glauconite, sorption, 4-nitrophenol

For citation: Makhova T. M., Doronin S. Yu. Glauconite as a sorbent of 4-nitrophenol. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 152–158. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-152-158>

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

Введение

Нитрофенолы (НФ) широко применяются в нефтехимической, фармацевтической отраслях промышленности, при производстве красителей, пестицидов, кожи и др. Они токсичны (ПДК в пи-

тьевой воде – 0,02 мг/л) и канцерогенны, обладают биоаккумулятивностью и устойчивостью в окружающей среде (ОС). Европейское агентство по охране ОС относит 4-нитрофенол (4-НФ) к приоритетным загрязнителям объектов ОС, в частности вод [1].



Актуальной аналитической задачей является определение НФ в различных водах на уровне долей ПДК. Для решения указанной задачи могут быть применены различные по природе сорбенты с целью предварительного сорбционного концентрирования нитрофенолов, например, глинистые минералы (бентонит, монтмориллонит, глауконит), углеродные сорбенты, полимерные матрицы и др. [2]. Повышенный интерес к ним объясняется их адсорбционными и структурными характеристиками (удельная площадь поверхности, большой объем микропор, широкий спектр поверхностных функциональных групп).

В табл. 1 приведены данные по сорбции 4-НФ некоторыми природными сорбентами на основе глинистых минералов за последние 5 лет.

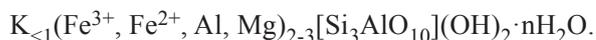
К числу глинистых минералов-сорбентов относят цеолиты, которые имеют широкую распространённость и низкую себестоимость. Поскольку сорбционная способность цеолита по отношению к 4-НФ ограничена из-за структурных особенностей минерала, авторами [3] была предложена методика его модификации с помощью катионных ПАВ, в частности β -циклодестрином. Результаты исследования показали, что сорбционная емкость модифицированного цеолита выше, чем у исходного в 8 раз.

В последние годы ученые проявляют интерес к синтезу нанокристаллических цеолитов для очистки вод от органических токсикантов. Так, в работе [4] была оценена целесообразность использования Fe-наноцеолита для удаления 4-НФ из сточных вод. Максимальная сорбционная емкость по отношению к 4-НФ составила 223 мг/г. Таким образом, наноцеолит, обладая высокой сорбционной способностью, может быть использован как эффективный и экономичный сорбент для очистки сточных вод от нитрофенолов.

В работе [6] изучена возможность применения бентонита в качестве недорогого сорбента для извлечения 4-НФ из загрязнённых вод. Установлено, что изотермы его сорбции хорошо описываются классическим уравнением Ленгмюра, максимальная сорбционная емкость составила 284 мг/г. При этом повышение температуры и увеличение pH больше, чем pK_a (для 4-НФ $pK_a = 7,15$) отрицательно влияли на адсорбционную способность бентонита по отношению к 4-нитрофенолу. Это связано с формированием электростатического отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью бентонита и частично отрицательным зарядом 4-НФ.

Одним из широко распространённых минералов, применяемых в качестве природного

сорбента по отношению к ряду органических соединений, является также глауконит – водный алюмосиликат железа, кремнезема и оксида калия переменного состава общей формулы:



В настоящей работе в качестве сорбента применяли глауконит Белозерского месторождения Саратовской области, основными преимуществами которого являются нанопористость, экологическая безопасность, а также невысокая себестоимость. Сорбционная способность этого сорбента по отношению к 4-НФ ранее не изучалась. Однако известны работы по эффективному его применению для сорбции как ионов металлов [12], так и ряда органических соединений, например, лекарственного ряда [13]. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование сорбционных свойств глауконита Белозерского месторождения Саратовской области по отношению к 4-нитрофенолу.

Экспериментальная часть

Для исследования сорбционных свойств глауконита применяли фракцию глауконитового песка Белозерского месторождения Саратовской области (200–500 мкм) с содержанием глауконита до 85% [12].

Для изучения кинетики сорбции 4-НФ в статическом режиме навеску глауконита (0,50–1,0) г помещали в конические колбы, вместимостью 100 мл, добавляли по (25–50) мл раствора 4-НФ с концентрациями от 20 до 100 мг/л; перемешивали на шейкере до установления сорбционного равновесия. После глауконит отфильтровывали и определяли концентрацию 4-НФ спектрофотометрически: отбирали 5 мл остаточного раствора, добавляли 1 мл раствора аммиака (5 мас. %) и через 5 мин измеряли оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре UV 1800 (Shimadzu, Япония) при λ_{max} 400 нм [14].

Расчет степени извлечения (R , %), коэффициента распределения (D), значения предельной сорбции (OE_p , мг/г) осуществляли по уравнениям:

$$R = 100 \cdot (c_0 - c)/c_0,$$

$$D = R \cdot V / [(100 - R) \cdot m],$$

$$OE_p = [(c_0 - c) \cdot V] / m,$$

где c_0 и c – концентрации 4-НФ в исходном растворе до и после сорбции соответственно, мг/л; V – объем водного раствора, л; m – масса сорбента, г.



Таблица 1 / Table 1

Данные о сорбции 4-НФ природными сорбентами
Data on the sorption of 4-NP by natural sorbents

| № / No. | Сорбент / Sorbent | Условия сорбции / Sorption conditions | Некоторые метрологические характеристики / Some metrological characteristics | Лит-ра / References |
|---------|--|--|---|---------------------|
| 1 | Цеолит, модифицированный β -циклодестрином / Zeolite modified by β -cyclodextrin | $m = 0,5$ g; C (4-NP) = 100 mg/l; 6% NaOH; $t = 25$ min; pH = 3,5–4 | CE – 800 мкг/г; без модификации (50 мкг/г) / SC – 800 mkg/g; without modification (50 mkg/g) | [3] |
| 2 | Fe-наноцеолит $S_{удел} = 987$ м ² /г / Fe-nanozeolite $S_{BET} = 987$ м ² /г | $m = 0,5$ g; $C = 10$ –500 mg/l; $t = 180$ min; pH = 5 | CE – 223 мг/г; $R = 92,5\%$ / SC – 223 mg/g; $R = 92,5\%$ | [4] |
| 3 | Наноцеолит $S_{удел} = 698$ м ² /г / Nanozeolite $S_{BET} = 698$ м ² /г | $m = 0,6$ g; $C = 10$ –500 mg/l; $t = 150$ min; pH = 6 | CE – 156,7 мг/г; $R = 70\%$ / SC – 156,7 mg/g; $R = 70\%$ | [5] |
| 4 | Бентонит / Bentonite | $C = 50$ mg/l; $t = 180$ min; pH = 6 | CE – 284 мг/г; $R = 98\%$ / SC – 284 mg/g; $R = 98\%$ | [6] |
| 5 | Каолинит $S_{удел} = 20,6$ м ² /г / Kaolinitic clay $S_{BET} = 20,6$ м ² /г | $m = 0,2$ g; $C = 50$ mg/l; $t = 120$ min; pH = 8 | CE – 3,74 мг/г; $R = 58,7\%$ / SC – 3,74 mg/g; $R = 58,7\%$ | [7] |
| 6 | ММТ, модифицированный N-оксид 4-метил-морфолином и N-оксид диметил-додециламином $S_{удел} = 245$ м ² /г / MMT, modified by N- 4-methyl-morpholine oxide and dimethyl-dodecylamine N-oxide $S_{BET} = 245$ м ² /г | $m = 0,3$ g; $C = 5$ –25 mg/l; $t = 24$ h; pH = 7 | Увеличение CE до 30 раз / Increase SC up to 30 times | [8] |
| 7 | Композит на основе ММТ, АУ и цемента $S_{удел} = 140$ м ² /г / Composite based on MMT, AC and cement $S_{BET} = 140$ м ² /г | $C = 0,72$ mmol/l; $t = 120$ min; pH = 3 | CE – 0,28 ммоль/г / SC – 0,28 mmol/g | [9] |
| 8 | Геокомпозит на основе Al-ММТ и АУ / Geocomposite based on Al-MMT and AC | $m = 0,1$ g; $C = 20$ mg/l; $t = 24$ h; pH = 3 | $R = 72\%$ | [10] |
| 9 | ММТ, модифицированный ЦТАБ $S_{удел} = 15$ м ² /г / MMT modified by СТАВ $S_{BET} = 15$ м ² /г | $m = 0,1$ g; $C = 50$ mg/l; $t = 15$ min; pH = 5–6,5 | CE – 3,74 мг/г; $R = 79,1\%$ / SC – 3,74 mg/g; $R = 79,1\%$ | [11] |

Примечание. C_0 – исходная концентрация аналита; R – степень извлечения; $S_{удел}$ – удельная площадь поверхности; АУ – активированный уголь; ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид; ММТ – монтмориллонит; CE – сорбционная емкость.

Note. C – initial 4-NP concentration; R – recovery rate; S_{BET} – specific surface area; AC – activated carbon; СТАВ – cetyltrimethylammonium bromide; ММТ – montmorillonite; SC – sorption capacity.



Результаты и их обсуждение

Предварительно изучено влияние глауконита на рН растворов 4-НФ. Так, 4-нитрофенол может находиться в растворе как в форме А, так и в аци-форме Б. При образовании аци-формы атом водорода из фенольного гидроксила переходит к атому кислорода в нитрогруппе (рис. 1).

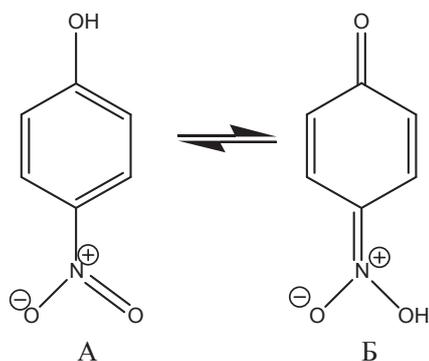


Рис. 1. Взаимные превращения двух таутомерных форм 4-нитрофенола

Fig. 1. Chemical structure of 4-nitrophenol in acidic and alkaline aqueous environment

Полученные спектры (рис. 2) демонстрируют, что в нейтральной среде (при разбавлении 4-НФ водой) равновесие реакции смещено в сторону формы А (см. рис. 2), и они характеризуются одним максимумом поглощения при $\lambda_{\max} = 317$ нм. В спектрах поглощения 4-НФ в водной вытяжке глауконита (навеска глауконита 0,50 г, растворенная в 25 мл дистиллированной воды) появляется максимум поглощения при

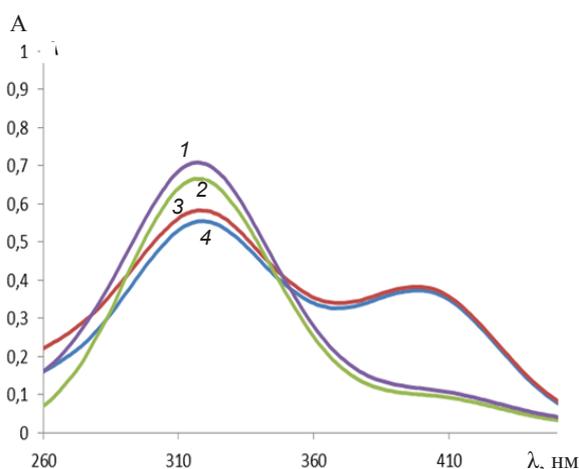


Рис. 2. Спектры поглощения 4-НФ в: 1, 2 – воде, 3, 4 – водной вытяжке глауконита

Fig. 2. Absorption spectra of 4-NP in: 1, 2 – water, 3, 4 – aqueous extract of glauconite

400 нм, характерный для аци-формы Б. Поскольку глауконит содержит силанольные группы и проявляет свойства слабого основания, это и приводит к формированию слабощелочной среды, смещая при этом равновесие (см. рис. 1) в сторону образования аци-формы Б.

Для некоторых аналогов (природных алюмосиликатов) рекомендуют противоречивые данные по оптимальным значениям рН в диапазоне от 3 до 8 [3, 6–8]. Согласно [3, 9, 10, 14] для некоторых твердофазных сорбентов оптимальным рН для сорбции 4-НФ является рН~3, что обусловлено сорбцией нитрофенола преимущественно в молекулярной форме, поэтому для таких систем необходимо подкисление исходного раствора.

Учитывая вышесказанное, в настоящей работе сорбцию 4-НФ глауконитом проводили при рН = 3, для этого в водную суспензию глауконита добавляли раствор 0,01 М раствор HCl до рН = 3 и контролировали в течение 10–30 мин, чтобы значение рН оставалось неизменным.

На рис. 3 приведена кинетическая кривая сорбции 4-НФ глауконитом из 100 мл раствора с исходной концентрацией нитрофенола 100 мг/л, из которой видно, что равновесное значение сорбции достигается в течение 20 мин.

Для расчёта физико-химических параметров сорбции получена изотерма сорбции 4-НФ глауконитом в диапазоне концентраций 20–100 мг/л (рис. 4) в следующих условиях: время сорбции 20 мин, масса сорбента 0,50 г, рН ~ 3,0.

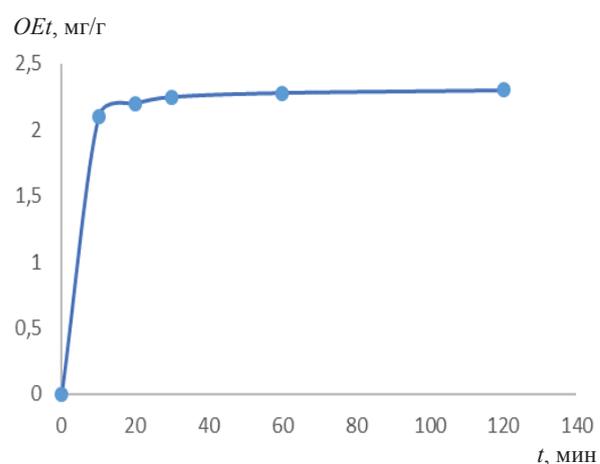


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции 4-НФ (100 мг/л) на глауконите (0,50 г)

Fig. 3. Kinetic curves of 4-NP sorption (100 mg/l) on glauconite (0,50 g)

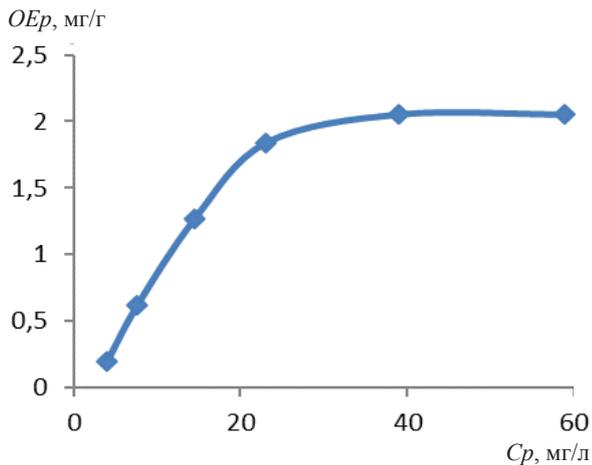


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости глауконита от концентрации 4-НФ
 Fig. 4. Dependence of the sorption capacity of glauconite on the concentration of 4-NP

Изотерму сорбции 4-НФ характеризовали уравнениями Лэнгмюра (1) и Фрейндлиха (2):

$$Q = Q_{\infty} \cdot \frac{K_L \cdot C_{\text{равн}}}{K_L \cdot C_{\text{равн}} + 1}, \quad (1)$$

$$Q = K_{\phi} \cdot C_{\text{равн}}^{1/n}, \quad (2)$$

где Q и Q_{∞} – удельная и предельная сорбция соответственно, моль/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбата, моль/л; K , n – эмпирические константы уравнений.

Для выбора модели сорбции, наиболее полно описывающей изучаемый процесс, проводили линеаризацию зависимостей (3), (4):

$$\frac{C_{\text{равн}}}{Q} = \frac{1}{Q_{\infty} \cdot C_{\text{равн}}} + \frac{1}{Q_{\infty}} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}, \quad (3)$$

$$\lg Q = \lg K_{\phi} + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{\text{равн}}. \quad (4)$$

Наибольшие коэффициенты корреляции (r^2 0,990–0,999) установлены для изотермы сорбции в координатах уравнения Ленгмюра, они применимы для описания начального участка изотермы сорбции 4-НА глауконитом. Линейный участок изотермы позволяет графически установить постоянные параметры изотермы Лэнгмюра (Q_{∞} и K_L). Экстраполяция изотермы (рис. 5) на ось ординат отсекает отрезок, равный $1/Q_{\infty} \cdot K_L$, а тангенс угла наклона прямой равен $1/Q_{\infty}$.

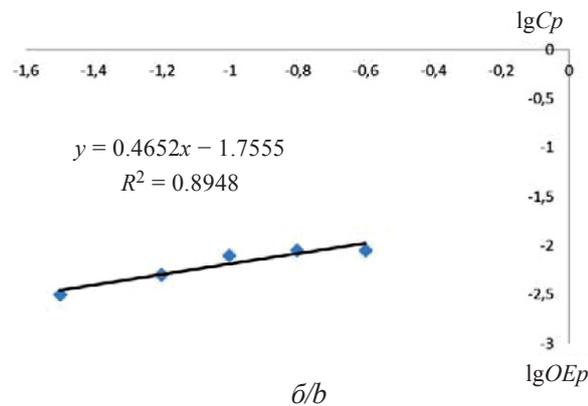
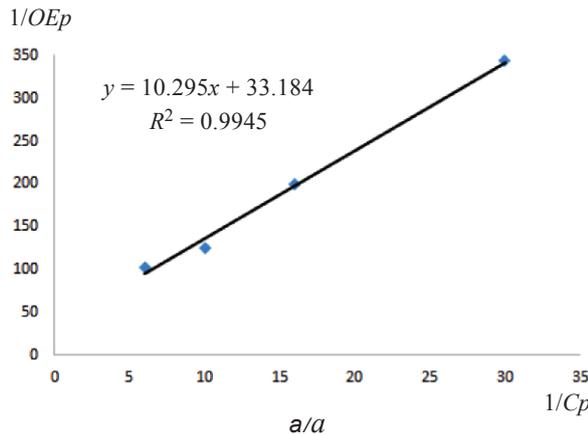


Рис. 5. Изотермы сорбции 4-НФ глауконитом в линейных координатах (а) Лэнгмюра и (б) Фрейндлиха
 Fig. 5. The isotherm of sorption by 4-NP glauconite in linear coordinates (a) Langmuir and (b) Freundlich

Рассчитанные значения предельной сорбции (Q_{∞}), константы сорбционного равновесия (K_L), эмпирические константы (K_{ϕ} и n), а также количественные характеристики сорбции 4-НФ глауконитом приведены в в табл. 2, 3 соответственно.

Таблица 2 / Table 2

**Рассчитанные константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра
 Calculated constants of the Freundlich and Langmuir equation**

| Тип изотермы / Isotherm type | Сорбционные характеристики / Sorption characteristics | | |
|------------------------------|---|-------|-------|
| | Q_{∞} | K_L | r^2 |
| Лэнгмюра / Langmuir | 0,02 | 5,38 | 0,99 |
| | K_{ϕ} | $1/n$ | r^2 |
| Фрейндлиха / Freundlich | 43,6 | 0,56 | 0,89 |



Таблица 3 / Table 3

Некоторые характеристики сорбции
4-НФ глауконитом

Some characteristics of sorption by 4-NP glauconite

| C_0 , мг/л (mg/l) | D | OE_p , мг/г (SC, mg/g) | R , % |
|---------------------|------|--------------------------|---------|
| 20 | 81,6 | 0,62 | 62,0 |
| 40 | 87,9 | 1,27 | 63,7 |
| 60 | 79,9 | 1,84 | 61,5 |
| 80 | 52,6 | 2,05 | 51,3 |
| 100 | 34,9 | 2,05 | 41,1 |

Как видно из табл. 3, при увеличении исходной концентрации 4-НФ (C_0) степень извлечения его уменьшается, однако максимальное значение степени извлечения достигает при концентрации 4-НФ 20 мг/л и составляет в среднем ~63%, коэффициент распределения составил – 81,6, что сопоставимо с литературными данными по степени извлечения 4-нитрофенола (от 58 до 98%) природными сорбентами, такими как бентонит, каолинит, монтмориллонит [6, 7, 11].

Таким образом, можно сделать вывод о потенциальной возможности применения глауконита Белозерского месторождения для извлечения 4-НФ и его производных из различных природных вод, что требует, однако, дальнейшей оптимизации условий сорбции, связанных с применением буферных систем различной природы в более широком диапазоне pH и др.

Выводы

1. Установлено, что 4-нитрофенол можно извлекать в указанных условиях (время контакта сорбента и модельных растворов сорбата составило (15–20) мин, pH ~3) в зависимости от исходной его концентрации со степенью извлечения от 41 до 64%, максимальное значение коэффициента распределения – 89.

2. Спектрофотометрически установлены величины сорбционных емкостей глауконита по отношению к 4-нитрофенолу в интервале концентраций 20–100 мг/л. Величина предельной сорбции 4-нитрофенола составила 2,2 мг/г.

3. Построены изотермы сорбции 4-нитрофенола глауконитом в статических условиях. Дана их интерпретация и показано, что они описываются классическим уравнением Ленгмюра.

Список литературы

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol. URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp50.pdf> (дата обращения: 23.06.2020).
2. Baudu M., Basly J., Kankou M. Copper and nitrophenol pollutants removal by Na montmorillonite/ alginate microcapsules // J. of Hazardous Materials. 2009. Vol. 171. P. 405–409. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.015
3. Li X., Hao X., Zhao B. Preparation of modified zeolites by β -cyclodextrin and its sorption performance of p-nitrophenol // International Conference on Physics, Computing and Mathematical Modeling. 2018. P. 484–488. DOI: 10.12783/dtscse/pcmm2018/23708
4. Huong P., Lee B., Kim J., Lee C. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite // Materials and Design. 2016. Vol. 101. P. 210–217. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.020
5. Huong P., Lee B., Kim J. Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols // Process Safety and Environment Protection. 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.08.018
6. Zbair M., Anfar Z., Ahsaine H. Reusable bentonite clay: modelling and optimization of hazardous lead and p-nitrophenol adsorption using a response surface methodology approach // The Royal Society of Chemistry. 2019. Vol. 9. P. 5756–5769. DOI: 10.1016/j.psep.2016.08.018
7. Azeez S., Adekola F. Kinetics and thermodynamics of sorption of 4-nitrophenol on activated kaolinitic clay and jatropha curcas activated carbon from aqueous solution // Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2016. Vol. 17, iss. 1. P. 93–105. DOI: 10.21743/pjaec/2016.06.014
8. Ozola R., Krauklis A., Burlakovs J., Klavins M., Vincevica-Gaile Z., Hogland W. Surfactant-modified clay sorbents for the removal of p-nitrophenol // Clays and Clay Minerals. 2019. Vol. 67, iss. 2. P.132–142. DOI: 10.1007/s42860-019-00015-2
9. Houari M., Hamdi B., Bouras O., Bollinger J., Baudu M. Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement // Chemical Engineering J. 2014. Vol. 255. P. 506–512. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.065
10. Hamidouche S., Bouras O., Zermane F., Cheknane B., Houari M., Debord J., Harel M., Bolinger J., Baudu M. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon // Chemical Engineering J. 2015. Vol. 279. P. 964–972. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.012
11. Santos A., Viante M., Pochapski D., Downs A., Almeida C. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant // J. of Hazardous Materials. 2018. Vol. 351. P. 136–144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.041



12. Солдатенко Е. М., Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Махова Т. М. Сорбционные свойства антибактериального композита глауконита и наночастиц меди // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 3. С. 443–450. DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/399
13. Наумова Г. Н., Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Вениг С. Б., Сержантов В. Г., Захаревич А. М. О кинетике и механизме сорбции тетрациклина глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 1. С. 141–147.
14. Суханов П. Т., Кушнир А. А., Бондарева Л. П., Чурилина Е. В., Богдаев А. А., Шаталов Г. В. Кинетика сорбции 4-нитрофенола полимерными сорбентами на основе N-винилпирролидона // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, № 2. С. 234–242.
1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp50.pdf> (accessed 23 June 2020).
2. Baudu M., Basly J., Kankou M. Copper and nitrophenol pollutants removal by Na montmorillonite/ alginate microcapsules. *J. of Hazardous Materials*, 2009, vol. 171, pp. 405–409. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.015
3. Li X., Hao X., Zhao B. Preparation of modified zeolites by β -cyclodextrin and its sorption performance of p-nitrophenol. *International Conference on Physics, Computing and Mathematical Modeling*, 2018, pp. 484–488. DOI: 10.12783/dtce/pcmm2018/23708
4. Huong P., Lee B., Kim J., Lee C. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. *Materials and Design*, 2016, vol. 101, pp. 210–217. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.020
5. Huong P., Lee B., Kim J. Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols. *Process Safety and Environment Protection*, 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.08.018
6. Zbair M., Anfar Z., Ahsaine H. Reusable bentonite clay: modelling and optimization of hazardous lead and p-nitrophenol adsorption using a response surface methodology approach. *The Royal Society of Chemistry*, 2019, vol. 9, pp. 5756–5769. DOI: 10.1039/C9RA00079H
7. Azeez S., Adekola F. Kinetics and thermodynamics of sorption of 4-nitrophenol on activated kaolinitic clay and jatropa curcas activated carbon from aqueous solution. *Pak. J. Anal. Environ. Chem*, 2016, vol. 17, iss. 1, pp. 93–105. DOI: 10.21743/pjaec/2016.06.014
8. Ozola R., Krauklis A., Burlakovs J., Klavins M., Vincevica-Gailel Z., Hogland W. Surfactant-modified clay sorbents for the removal of p-nitrophenol. *Clays and Clay Minerals*, 2019, vol. 67, iss. 2, pp.132–142. DOI: 10.1007/s42860-019-00015-2
9. Houari M., Hamdi B., Bouras O., Bollinger J., Baudu M. Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement. *Chemical Engineering J.*, 2014, vol. 255, pp. 506–512. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.065
10. Hamidouche S., Bouras O., Zermane F., Cheknane B., Houari M., Debord J., Harel M., Bolinger J., Baudu M. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon. *Chemical Engineering J.*, 2015, vol. 279, pp. 964–972. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.012
11. Santos A., Viante M., Pochapski D., Downs A., Almeida C. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. *J. of Hazardous Materials*, 2018, vol. 351, pp. 136–144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.041
12. Soldatenko E. M., Doronin S. Yu., Chernova R. K., Makhova T. M. Sorption properties of the antibacterial composite glauconite and copper nanoparticles. *Sorption and Chromatography Processes*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 443–450 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/399
13. Naumova G. N., Selifonova E. I., Chernova R. K., Venig S. B., Serzhantov V. G., Zakharevich A. M. About the kinetics and mechanisms of sorption of tetracycline glauconite. *Sorption and Chromatography Processes*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 141–147 (in Russian).
14. Sukhanov P. T., Kushnir A. A., Bondareva L. P., Churilina E. V., Bogdaev A. A., Shatalov G. V. Kinetics of sorption of 4-nitrophenol polymeric sorbents based on N-vinylpyrrolidone. *Sorption and Chromatography Processes*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 234–242 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.01.21, после рецензирования 26.01.21, принята к публикации 08.02.21
Received 14.01.21, revised 26.01.21, accepted 08.02.21



Научная статья

УДК 544.344.016+536.445:544.344.013-16-14+66.061

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

Экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин



В. В. Данилина , Д. И. Чернов, Д. Г. Черкасов, К. К. Ильин

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

Данилина Вероника Владимировна, ассистент кафедры общей и неорганической химии Института химии,
danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Чернов Дмитрий Игоревич, студент 3-го курса Института химии, di00chernoff@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6551-2451>

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

Ильин Константин Кузьмич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, ilinkk@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>

Аннотация. Проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования трехкомпонентных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин для оценки эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации нитратов щелочных металлов из водно-солевых растворов, содержащих 43.0, 44.0, 45.0, 46.0 и 47.0 мас.% нитрата натрия в интервале 10.0–25.0° С, 20.0, 21.0 и 22.0 мас. % нитрата калия и 18.0, 19.0, 20.0 и 21.0 мас.% нитрата цезия в интервале 20.0–25.0° С. Найдены зависимости выхода данных солей от количества введенного триэтиламина и температуры. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия (79.4%) наблюдается для водного раствора с 47 мас.% соли при введении 90 мас. % триэтиламина и 25.0° С. Максимальный выход в системах нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин был равен 68.9% (22 мас.% раствор нитрата калия) и 66.2% (21 мас.% раствор нитрата цезия) при 20.0° С и содержании 90 мас.% амина.

Ключевые слова: растворимость, получение солей, высаливание, фазовые равновесия, равновесие жидкость – жидкость, монокристаллическое равновесие, нитраты щелочных металлов

Для цитирования: Данилина В. В., Чернов Д. И., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 159–168. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

Extractive crystallization of salts in the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine

V. V. Danilina , D. I. Chernov, D. G. Cherkasov, K. K. Il'in

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

Veronika V. Danilina, danilinaa-3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>

Dmitry I. Chernov, di00chernoff@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6551-2451>

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

Konstantin K. Il'in, ilinkk@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>

Abstract. A comparative analysis of the results of our polythermal study of the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine has been carried out to estimate the efficiency of the use of triethylamine in the extractive crystallization of alkali metal nitrates from water–salt solutions containing 43.0, 44.0, 45.0, 46.0, and 47.0 wt. % sodium nitrate in the range of 10.0–25.0°С, 20.0, 21.0, and 22.0 wt.% potassium nitrate and 18.0, 19.0, 20.0 and 21.0 wt. % cesium nitrate in the range of 20.0–25.0°С. The dependences of the yield of these salts on the amount of triethylamine added and temperature have been found. It has been established that the maximum yield of sodium nitrate (79.4%) is observed for the aqueous solution with 47 wt.% salt upon the introduction of



90 wt.% triethylamine at 25.0° C. The maximum yield in the systems potassium (cesium) nitrate – water – triethylamine was 68.9% (22 wt. % potassium nitrate solution) and 66.2% (21 wt. % cesium nitrate solution) at 20.0° C and 90 wt. % amine content.

Keywords: solubility, salt production, salting out, phase equilibria, liquid-liquid equilibrium, monotectic equilibrium, alkali metal nitrates

For citation: Danilina V. V., Chernov D. I., Cherkasov D. G., Il'in K. K. Extractive crystallization of salts in the ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – triethylamine. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 159–168. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168>

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

Среди нитратов щелочных металлов наибольшее практическое значение и самую широкую область применения имеет нитрат натрия. Он представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, имеющие плотность 2.26 г/см³, с температурой плавления 306.6° C [1]. Эта соль является распространенным удобрением для кислых почв, входит в состав взрывчатых веществ разного типа, используется в пиротехнике и для производства ракетного топлива. Кроме того, нитрат натрия находит широкое применение в пищевой и стекольной промышленности, а также как компонент закалочных ванн в металлообрабатывающем производстве.

Нитрат калия представляет собой бесцветные кристаллы с плотностью 2.11 г/см³ и температурой плавления 334° C [1]. Эту соль используют в производстве дымных порохов, в пиротехнике, в пищевой и стекольной промышленности, а также как удобрение. Нитрат калия, по сравнению с нитратом натрия, обладает более ценными агрохимическими свойствами и имеет меньшую гигроскопичность [2]. Нитрат цезия используется в качестве рабочего тела в магнито-гидродинамических генераторах, а также входит в состав некоторых люминофоров [1].

К современным промышленным способам получения нитрата натрия относятся: абсорбция оксидов азота раствором Na₂CO₃, обменное разложение других нитратов, а также катионный обмен. Нитраты ряда щелочных металлов в промышленности получают взаимодействием их хлоридов с азотной кислотой [2, 3]. Нитрат натрия среди всех нитратов щелочных металлов обладает самым маленьким температурным коэффициентом растворимости и высокой растворимостью в воде даже при относительно низких температурах. Поэтому данную соль затруднительно получить традиционным методом упаривания её водных растворов.

Одним из перспективных способов получения солей, в частности нитратов щелочных металлов, является метод экстрактивной кристаллизации из водных растворов под действием органических жидкостей, называемых

антирастворителями. Этот способ является экологически более чистым и экономически выгодным по сравнению с другими методами получения высокорастворимых солей. Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель, который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, в то время как при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли и большая ее часть выпадает в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслаивание раствора на две жидкие фазы [4].

Большинство исследований, касающихся экстрактивной кристаллизации солей, относится к получению кристаллического хлорида натрия из его водных растворов [4–7]. Предложено этим методом получать и другие соли, в частности формиат и сульфат лития [8], сульфаты калия [9], цезия [10] и магния [11]. Обнаружено две работы [12, 13], в которых изучено получение нитратов методом кристаллизации при добавлении в водные растворы алифатических спиртов. В [12] авторы исследовали растворимость и плотность насыщенных растворов нитратов калия и аммония в смесях воды и изопропилового спирта в интервале 25–75° C. Поскольку нитраты калия и аммония практически нерастворимы в спиртах, авторы предложили проводить эффективную кристаллизацию этих солей путем добавления изопропилового спирта с контролируемой скоростью в насыщенный водный раствор соли. Установлено, что выход соли возрастает при увеличении количества добавленного спирта и достигает 68%.

В [13] предложили получать нитрат цезия из водных растворов при введении метилового, этилового, пропилового, изопропилового и трет-бутилового спиртов. Отмечено, что любой из указанных спиртов значительно снижает растворимость нитрата цезия в воде. Авторы отмечают преимущества этой технологии по



сравнению с упариванием, поскольку получают кристаллы с большей степенью чистоты при температурах, близких к стандартной, и с лучшим выходом. В работах [14–16] политермически изучены фазовые равновесия и критические явления в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин и построены изотермические фазовые диаграммы. Двойная система вода – триэтиламин характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). В [14] уточнены координаты нижней критической точки ($t = 18.3^\circ \text{C}$, содержание триэтиламина в критическом растворе 32.10 мас.%). Показано, что эффект высаливания триэтиламина из водных растворов нитратами усиливается с повышением температуры. Растворимость солей значительно снижается в присутствии амина, однако авторы не определяли выход кристаллов нитратов щелочных металлов.

Во многих исследованиях [4, 5, 7, 8], посвященных экстрактивной кристаллизации солей, отмечается преимущество алифатических аминов перед другими антирастворителями, в частности алифатическими спиртами [17]. Причина состоит в низкой растворимости аминов в водных растворах солей, что позволяет относительно просто регенерировать амин и повторно использовать его в технологическом процессе.

Цель нашего исследования – оценка эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации нитратов щелочных металлов на основе сравнительного анализа полученных ранее [14–16] результатов политермического исследования фазовых диаграмм трехкомпонентных систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин.

Материалы и методы

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA» и идентифицировали по температуре кипения и показателю преломления ($t_{\text{кип}} = 100.0^\circ \text{C}$, $n_D^{20} = 1.3330$). Препарат триэтиламина квалификации «ч» (Вектон, Россия) очищали по методике [18]. Сначала его осушали щелочью (KOH) в течение трех дней, затем фильтрат перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $89.0\text{--}90.0^\circ \text{C}$. Растворитель идентифицировали по температу-

ре кипения ($T_{\text{кип}} = 89.4^\circ \text{C}$) и показателю преломления ($n_D^{20} = 1.4007$). Физико-химические константы в пределах погрешности совпали с литературными данными [1].

Нитрат натрия «ч.д.а.», нитрат калия «х.ч.» и нитрат цезия «х.ч.» (Реахим, Россия, содержание основного вещества для всех солей составляло 99.8 мас.%) сначала растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, затем сушили на воздухе при 120°C и досушивали в вакууме при 100°C над оксидом фосфора (V) до постоянной массы. Отсутствие влаги в высушенной соли контролировали термогравиметрическим анализом.

Для каждой тройной системы методом экстрактивной кристаллизации были получены кристаллические осадки указанных нитратов щелочных металлов из ненасыщенных водных растворов. Для эксперимента были выбраны следующие концентрации водно-солевого раствора и температуры: для нитрата натрия (45 мас. %, 25.0°C), для нитрата калия (22 мас. %, 20.0°C) и для нитрата цезия (21 мас. %, 20.0°C). Для приготовления раствора нужной концентрации взвешивали рассчитанные массы соли и воды на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ-60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. В полученные водно-солевые растворы добавляли расчетное количество триэтиламина. Равновесие достигалось перемешиванием смесей трех компонентов в течение 2 ч в закрытых бюксах объемом 50 мл при постоянной температуре. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1^\circ \text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными десятичными ртутными термометрами. Выпавший осадок отфильтровывали, а затем высушивали при 120°C до постоянной массы. По отношению масс выпавшего осадка и исходной соли, взятой для приготовления раствора, определяли выход кристаллов соли в исследуемых системах. Исследования по морфологии полученных кристаллов проводили с помощью цифрового видеомикроскопа высокого разрешения HIROX KH-7700 [19] при максимальном увеличении в 140 раз.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные по коэффициенту распределения триэтиламина между жидкими фазами монотектики, полученные в работах [14–16], а также найдены нами графически.



Таблица 1 / Table 1

Зависимость коэффициента распределения K_p триэтиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин
Dependence of the distribution coefficient K_d of triethylamine between equilibrium liquid phases of monotectic on temperature in ternary systems sodium nitrate (potassium, cesium) – water – triethylamine

| $t, ^\circ\text{C}$ | K_p | | |
|---------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | NaNO_3 | KNO_3 | CsNO_3 |
| 17.0 | 182.7 | 91.4 | 7.4 |
| 18.3 | 183.4 | 92.6 | 12.3 |
| 20.0 | 185.0 | 94.8 | 18.9 |
| 25.0 | 233.8 | 96.5 | 30.5 |

Во всех системах коэффициент распределения K_p триэтиламина возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта его высаливания из водных растворов нитратом щелочного металла. Очевидно, это связано с разрушением гидратов триэтиламина [20, 21] и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния.

Авторы работ [14–16] установили, что при температурах выше 17.0°C во всех системах органическая фаза монотектики значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его концентрация незначительна. Высокое содержание триэтиламина в органической фазе (90–96 мас.%) способствует проведению процесса экстрактивной кристаллизации с последующей регенерацией амина.

Для оценки эффективности применения триэтиламина в экстрактивной кристаллизации солей в изученных системах проведен расчет массы твердой фазы нитрата натрия, калия и цезия, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами, с использованием правила центра тяжести треугольника [21] в рабочем документе программы «Mathcad 15.0». Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием триэтиламина нами были выбраны водно-солевые растворы, содержащие 43.0, 44.0, 45.0, 46.0 и 47.0 мас.% нитрата натрия в интервале 10.0 – 25.0°C , 20.0, 21.0, 22.0 мас. % нитрата калия и 18.0, 19.0, 20.0, 21.0 мас.% нитрата цезия в интервале 20.0 – 25.0°C . Во всех системах была выявлена общая закономерность: выход соли возрастал с понижением температуры и увеличением количества введенного амина. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия (79.4%) наблюдался для водного раство-

ра, содержащего 47 мас.% соли, при введении 90 мас.% амина и 25.0°C . Максимальный выход в системах нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин был равен 68.9% (22 мас.% раствор нитрата калия) и 66.2% (с 21 мас.% раствор нитрата цезия) при 20.0°C и 90 мас.% введенного амина.

Поскольку обнаруженная закономерность распространяется на все водно-солевые растворы, для её визуализации на основе данных табл. 2–4 с использованием программы «Wolfram Mathematica 12.2» были построены зависимости выхода кристаллов указанных солей от содержания введенного амина и температуры для ненасыщенных растворов с 45 мас.% нитрата натрия (рис. 1, а) и с 22 мас.% нитрата калия (см. рис. 1, б), с 21 мас.% нитрата цезия (см. рис. 1, в). Построенные 3D диаграммы подтверждают сделанные выводы относительно условий, при которых наблюдается максимальный выход кристаллов каждой соли.

Для получения микрофотографий кристаллов, выделенных из водно-солевых растворов под действием антирастворителя, использовали цифровой видеомикроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700. Твердый нитрат натрия (рис. 2) являлся смесью кубических индивидуальных кристаллов и их агрегатов. Нитрат калия (рис. 3) представлял собой совокупность кристаллов игольчатой и кубической формы. Нитрат цезия выпадал в виде игольчатых кристаллов (рис. 4). Средний размер кристаллов нитрата натрия составлял 100–400 мкм, нитрата калия – 400–700 мкм, нитрата цезия – 700–1000 мкм. В каждой системе наблюдалось уменьшение среднего размера кристаллов соли при увеличении концентрации введенного триэтиламина.



Таблица 2 / Table 2

Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах
Dependence of solid sodium nitrate yield on the content of triethylamine introduced in water-salt solutions at different temperatures

| $t, ^\circ\text{C}$ | Выход кристаллов NaNO_3 (%) в зависимости от концентрации триэтиламина (мас.%) / The yield of NaNO_3 crystals (%) depending on the concentration of triethylamine (wt.%) | | | | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| 43 мас.% водный раствор NaNO_3 / 43 wt.% aqueous solution NaNO_3 | | | | | | | | | |
| 10.0 | – | 0.5 | 1.5 | 4.1 | 7.7 | 13.2 | 22.3 | 40.5 | – |
| 15.0 | – | – | – | – | 0.8 | 4.6 | 13.7 | 31.9 | – |
| 18.3 | – | – | – | – | – | 3.1 | 5.8 | 23.8 | – |
| 20.0 | – | – | – | – | – | – | 3.1 | 21.8 | – |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | – | 9.0 | 67.8 |
| 44 мас.% водный раствор NaNO_3 / 44 wt.% aqueous solution NaNO_3 | | | | | | | | | |
| 10.0 | 2.1 | 3.6 | 5.5 | 8.0 | 11.6 | 16.9 | 25.8 | 43.6 | – |
| 15.0 | – | – | – | 0.2 | 3.4 | 8.7 | 17.6 | 35.4 | – |
| 18.3 | – | – | – | – | – | 1.3 | 10.0 | 27.5 | – |
| 20.0 | – | – | – | – | – | 1.8 | 7.3 | 25.7 | – |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | 5.7 | 13.4 | 70.9 |
| 45 мас.% водный раствор NaNO_3 / 45 wt.% aqueous solution NaNO_3 | | | | | | | | | |
| 10.0 | 6.0 | 7.4 | 9.3 | 11.8 | 15.3 | 20.5 | 29.2 | 46.6 | – |
| 15.0 | – | 0.4 | 1.4 | 3.9 | 7.4 | 12.6 | 21.3 | 38.7 | – |
| 18.3 | – | – | – | – | 0.3 | 5.5 | 14.0 | 31.1 | – |
| 20.0 | – | – | – | – | – | 2.6 | 11.5 | 29.4 | – |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | 1.0 | 17.7 | 73.8 |
| 46 мас.% водный раствор NaNO_3 / 46 wt.% aqueous solution NaNO_3 | | | | | | | | | |
| 10.0 | 9.7 | 11.1 | 13.0 | 15.4 | 18.8 | 23.9 | 32.4 | 49.4 | – |
| 15.0 | 2.2 | 3.6 | 5.4 | 7.8 | 11.2 | 16.3 | 24.8 | 41.8 | – |
| 18.3 | – | – | – | 1.1 | 4.4 | 9.5 | 17.8 | 34.6 | – |
| 20.0 | – | – | – | – | 1.4 | 6.7 | 15.4 | 32.9 | – |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | 3.4 | 21.7 | 76.7 |
| 47 мас.% водный раствор NaNO_3 / 47 wt.% aqueous solution NaNO_3 | | | | | | | | | |
| 10.0 | 13.3 | 14.7 | 16.5 | 18.9 | 22.2 | 27.2 | 35.5 | 52.2 | – |
| 15.0 | 6.0 | 7.4 | 9.2 | 11.6 | 14.9 | 19.9 | 28.2 | 44.8 | – |
| 18.3 | 0.3 | 1.0 | 2.8 | 5.1 | 8.4 | 13.3 | 21.5 | 37.9 | – |
| 20.0 | – | – | 0.3 | 2.1 | 5.5 | 10.7 | 19.2 | 36.3 | – |
| 25.0 | – | – | – | – | – | 1.3 | 7.6 | 25.6 | 79.4 |



Таблица 3 / Table 3

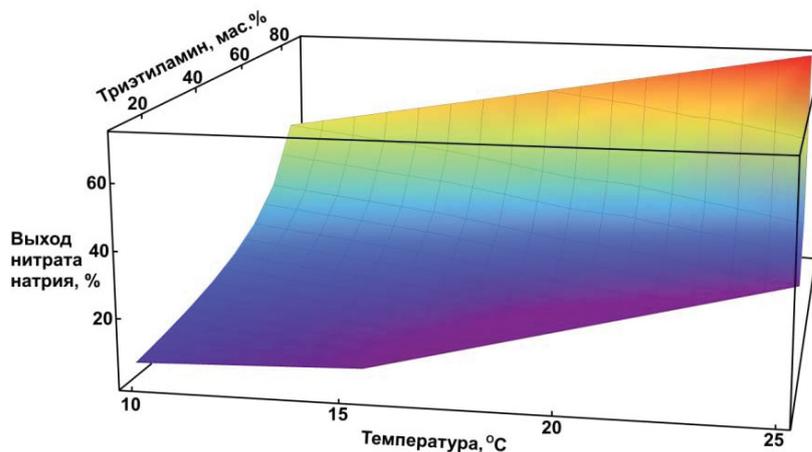
Зависимость выхода кристаллов нитрата калия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах
Dependence of solid potassium nitrate yield on the content of triethylamine introduced in water-salt solutions at different temperatures

| $t, ^\circ\text{C}$ | Выход кристаллов KNO_3 (%) в зависимости от концентрации триэтиламина (мас.%) / The yield of KNO_3 crystals (%) depending on the concentration of triethylamine (wt.%) | | | | | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| 20 мас.% водный раствор KNO_3 / 20 wt.% aqueous solution KNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | – | – | – | – | – | 2.8 | 9.5 | 22.9 | 63.1 |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | 12.8 |
| 21 мас.% водный раствор KNO_3 / 21 wt.% aqueous solution KNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | – | – | 0.5 | 2.4 | 4.9 | 8.8 | 15.1 | 27.9 | 66.2 |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | 18.6 |
| 22 мас.% водный раствор KNO_3 / 22 wt.% aqueous solution KNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | 4.0 | 5.0 | 6.3 | 8.1 | 10.5 | 14.1 | 20.2 | 32.4 | 68.9 |
| 25.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | 23.8 |

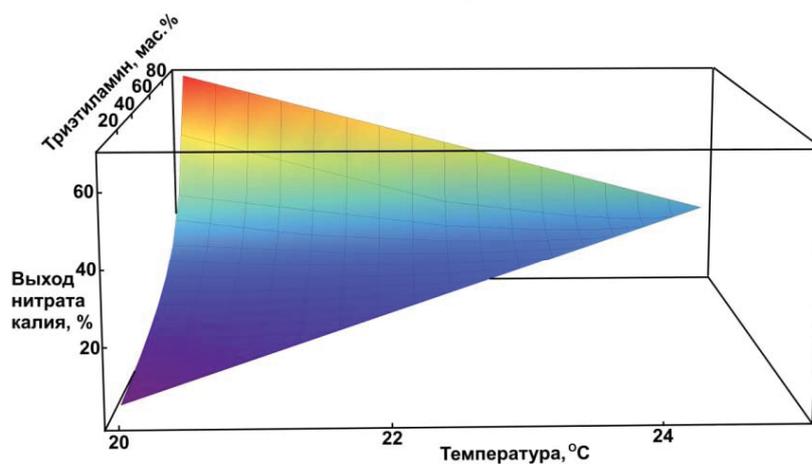
Таблица 4 / Table 4

Зависимость выхода кристаллов нитрата цезия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах
Dependence of solid cesium nitrate yield on the content of triethylamine introduced in water-salt solutions at different temperatures

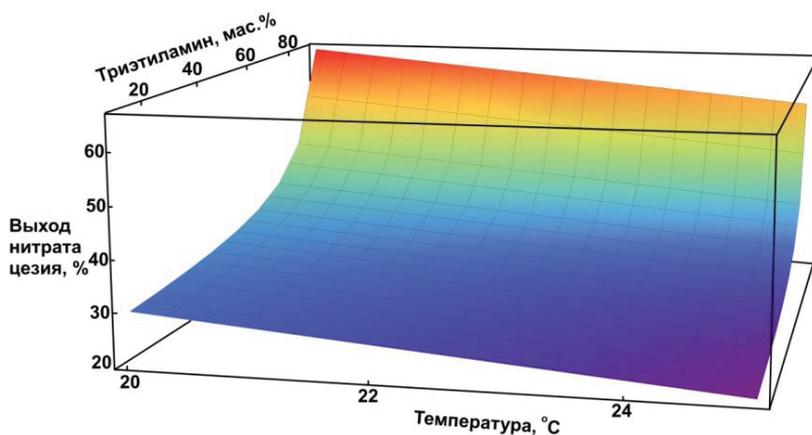
| $t, ^\circ\text{C}$ | Выход кристаллов CsNO_3 (%) в зависимости от концентрации триэтиламина (мас.%) / The yield of CsNO_3 crystals (%) depending on the concentration of triethylamine (wt. %) | | | | | | | | |
|---|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| 18 мас.% водный раствор CsNO_3 / 18 wt.% aqueous solution CsNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | 15.1 | 15.8 | 16.6 | 17.7 | 19.3 | 21.7 | 25.7 | 33.6 | 57.5 |
| 25.0 | 3.4 | 4.1 | 5.0 | 6.1 | 7.7 | 10.0 | 14.0 | 21.9 | 45.7 |
| 19 мас.% водный раствор CsNO_3 / 19 wt.% aqueous solution CsNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | 20.6 | 21.2 | 22.0 | 23.1 | 24.6 | 26.8 | 30.6 | 38.1 | 60.7 |
| 25.0 | 9.7 | 10.3 | 11.1 | 12.1 | 13.6 | 15.9 | 19.7 | 27.2 | 49.7 |
| 20 мас.% водный раствор CsNO_3 / 20 wt.% aqueous solution CsNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | 25.5 | 26.1 | 26.8 | 27.8 | 29.3 | 31.4 | 35.0 | 42.2 | 63.6 |
| 25.0 | 15.2 | 15.8 | 16.6 | 17.6 | 19.1 | 21.2 | 24.7 | 31.9 | 53.2 |
| 21 мас.% водный раствор CsNO_3 / 21 wt.% aqueous solution CsNO_3 | | | | | | | | | |
| 20.0 | 29.9 | 30.5 | 31.2 | 32.2 | 33.5 | 35.6 | 39.0 | 45.8 | 66.2 |
| 25.0 | 20.3 | 20.9 | 21.6 | 22.5 | 23.9 | 25.9 | 29.3 | 36.1 | 56.5 |



a/a



б/б



в/с

Рис. 1. Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия (а), нитрата калия (б) и нитрата цезия (в) для ненасыщенных водных растворов от содержания введенного амина и температуры (цвет online)

Fig. 1. Dependence of the yield crystal of sodium nitrate (a), potassium nitrate (b) and cesium nitrate (c) for unsaturated aqueous solutions on the content of the introduced amine and temperature (color online)

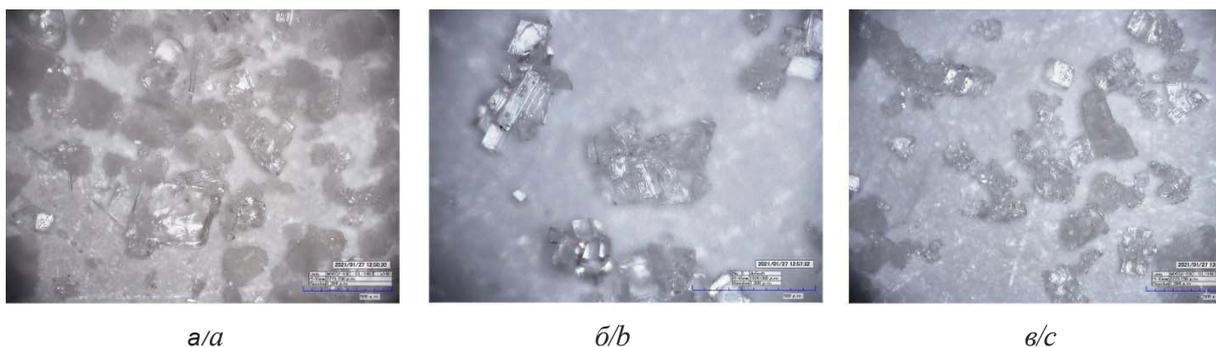


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов нитрата натрия, осажденных из водных растворов триэтиламинном; содержание триэтиламина: 80 (а), 85 (б) и 90 (в) мас.% при 25.0° C (увеличение $\times 140$)
Fig. 2. Micrographs of solid sodium nitrate precipitated from aqueous solution by triethylamine; the concentration of triethylamine is 80 (a), 85 (b) and 90 (c) wt. % at a temperature of 25.0° C (increase $\times 140$)

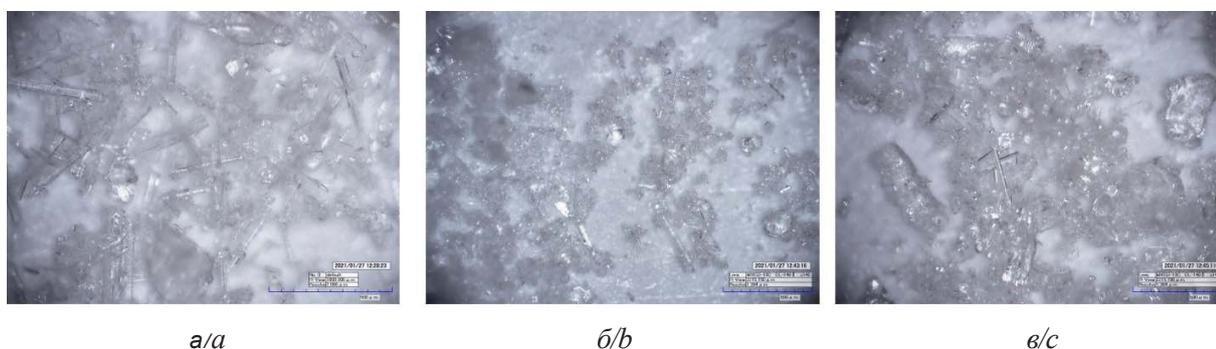


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов нитрата калия, осажденных из водных растворов триэтиламинном; содержание триэтиламина: 80 (а), 85 (б) и 90 (в) мас.% при 20.0° C (увеличение $\times 140$)
Fig. 3. Micrographs of solid potassium nitrate precipitated from aqueous solution by triethylamine; the concentration of triethylamine is 80 (a), 85 (b) and 90 (c) wt. % at a temperature of 20.0° C (increase $\times 140$)



Рис. 4. Микрофотографии кристаллов нитрата калия, осажденных из водных растворов триэтиламинном; содержание триэтиламина: 80 (а), 85 (б) и 90 (в) мас.% при 20.0° C (увеличение $\times 140$)
Fig. 4. Micrographs of solid cesium nitrate precipitated from aqueous solution by triethylamine; the concentration of triethylamine is 80 (a), 85 (b) and 90 (c) wt. % at a temperature of 20.0° C (increase $\times 140$)

Таким образом, триэтиламин проявил себя как хороший антирастворитель для всех изученных нитратов щелочных металлов в рассмотренном температурном интервале. Особенно эффективно он показал себя в отношении нитрата натрия,

который труднее всего получать традиционным упариванием его водных растворов. Установлена возможность варьировать средний размер и форму кристаллов в зависимости от количества антирастворителя, введенного в водно-солевые растворы.



Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энциклопедия, 1988–1998.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. II. 4-е изд. испр. Л. : Химия, 1974. 768 с.
3. Плющев В. Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М. : Химия, 1970. 410 с.
4. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution // *Ind. Eng. Chem.* 1999. Vol. 30, № 3. P. 490–501. <https://doi.org/10.1021/ie00051a009>
5. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. van, Graauw J. de. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride // *Ind. Eng. Chem. Des.* 2000. Vol. 39, № 5. P. 1330–1337. <https://doi.org/10.1021/ie990221h>
6. Zijlema T. G., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H₂O – NaCl Mixture // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. Vol. 44, № 6. P. 1338–1340. <https://doi.org/10.1021/je9900880>
7. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents // *Separation and Purification by Crystallization.* 1997. Ch. 19. P. 230–241. doi: 10.1021/bk-1997-0667.ch019
8. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid-Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. Vol. 45, № 2. P. 260–264. <https://doi.org/10.1021/je990235u>
9. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol // *J. Chem. Eng. Data.* 1989. Vol. 34. P. 124–126. <https://doi.org/10.1021/je00055a033>
10. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid-Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49, № 4. P. 1070–1073. <https://doi.org/10.1021/je049914h>
11. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic Alcohols + Magnesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. Vol. 42, № 6. P. 1241–1243. <https://doi.org/10.1021/je970060t>
12. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1945. Vol. 37, № 12. P. 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/ie50432a031>
13. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of Cesium Nitrate in Aqueous Alcohol Solutions at (25, 35, and 45)° C // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. Vol. 50. № 4. P. 1361–1364. <https://doi.org/10.1021/je050072b>
14. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84, № 3. С. 396–402. <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
15. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84, № 5. С. 768–772. DOI: 10.1134/S1070427211050107
16. Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и эффекты высаливания в системе цезий нитрат – триэтиламин – вода при 5–25°С // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87, № 4. С. 621–625. <https://doi.org/10.7868/S0044453713040110>
17. Pat. U. S. 4.879.042, 1989. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions / D. N. Hanson, S. Lynn.
18. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла. М. : Мир, 1966. 751 с.
19. Ляпин А. HIROX. То, что нужно исследователю // *Производство электроники : технологии, оборудование, материалы.* 2010. № 3. С. 43–49.
20. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1975. 191 с.
21. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л. : Химия, 1983. 264 с.
22. Годнев И. Н., Краснов К. С., Воробьев Н. К. Физическая химия. М. : Высш. шк., 1982. 687 с.

References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* Pod red. I. L. Knunyants [I. L. Knunyants, ed. Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1988–1998 (in Russian).
2. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, okislov i kislot)* [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). Part II, ed. 4th, rev.]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 768 p (in Russian).
3. Plyushchev V. E. *Himiya i tekhnologiya soedinenij litiya, rubidiya i cезiya* [Chemistry and technology of lithium, rubidium and cesium compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 410 p. (in Russian).
4. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem.*, 1999, vol. 30, no. 3, pp. 490–501. <https://doi.org/10.1021/ie00051a009>
5. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. van, Graauw J. de. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride. *Ind. Eng. Chem. Des.*, 2000, vol. 39, no. 5, pp. 1330–1337. <https://doi.org/10.1021/ie990221h>
6. Zijlema T. G., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H₂O – NaCl Mixture. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, no. 6, pp. 1338–1340. <https://doi.org/10.1021/je9900880>
7. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents. *Separation and Purification by Crystallization*, 1997, ch. 19, pp. 230–241. DOI: 10.1021/bk-1997-0667.ch019



8. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid–Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, vol. 45, no. 2, pp. 260–264. <https://doi.org/10.1021/je990235u>
9. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 1989, vol. 34, pp. 124–126. <https://doi.org/10.1021/je00055a033>
10. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid–Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, no. 4, pp. 1070–1073. <https://doi.org/10.1021/je049914h>
11. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic Alcohols + Magnesium Sulfate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, vol. 42, no. 6, pp. 1241–1243. <https://doi.org/10.1021/je970060t>
12. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, vol. 37, no. 12, pp. 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/ie50432a031>
13. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of Cesium Nitrate in Aqueous Alcohol Solutions at (25, 35, and 45) °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, no. 4, pp. 1361–1364. <https://doi.org/10.1021/je050072b>
14. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Polythermal study of the salting-out of triethylamine from aqueous solutions with sodium nitrate. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 388–394. <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
15. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Salting out of triethylamine from aqueous solutions by potassium nitrate. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2011, vol. 84, no. 5, pp. 798–802 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427211050107
16. Il'in K. K., Cherkasov D. G. Phase equilibria and salting-out effects in a cesium nitrate-triethylamine-water system at 5–25° C. *Rus. J. of Phys. Chem. A*, 2013, vol. 84, no. 4, pp. 598–602 (in Russian).
17. Patent U. S. 4.879.042, 1989. *Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions*, D. N. Hanson, S. Lynn.
18. *Laboratornaya tekhnika organicheskoy himii*. Pod red. B. Keila [B. Keila, ed. Laboratory Technology of Organic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1966. 751 p. (in Russian).
19. Lyapin A. HIROX. HIROX. What the researcher needs. *Electronics Manufacturing: Technologies, Equipment, Materials*, 2010, no. 3, pp. 43–49 (in Russian).
20. Nikolaev A. V., Yakovlev I. I. *Klatratoobrazovanie i fiziko-khimicheskii analiz ekstraktsionnykh system* [Clathrate Formation and Physicochemical Analysis of Extractive Systems]. Novosibirsk, Nauka, Sibirskoe otделение Publ., 1975. 191 p. (in Russian).
21. Belousov V. P., Panov M. Yu. *Termodinamika vodnykh rastvorov neelektrolitov* [Thermodynamics of Aqueous Solutions of Non-electrolytes]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 264 p. (in Russian).
22. Godnev I. N., Krasnov K. S., Vorob'ev N. K. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1982. 687 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 19.01.21, после рецензирования 03.02.21, принята к публикации 08.02.21
Received 19.01.21, revised 03.02.21, accepted 08.02.21



Научная статья

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

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

Фазовые равновесия и высаливание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол



М. П. Смотров[✉], М. В. Годяева, А. В. Хрыкина, Д. Г. Черкасов

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

Смотров Максим Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, maxim-smotrov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>

Годяева Мария Васильевна, магистрант 2-го курса Института химии, mari.godyaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>

Хрыкина Анна Валериевна, магистрант 1-го курса Института химии, khrykina2015@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

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

Аннотация. Визуально-политермическим методом в двойной системе вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол в интервале $-25\div 0^\circ\text{C}$ определена кривая плавления льда и исследованы фазовые равновесия в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол в интервале $10.0\div 90.0^\circ\text{C}$. Линия плавления льда в двойной системе вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол представляет собой пологую, плавную линию. Такая форма кривой плавления указывает на скрытое расслоение в жидких смесях. Установлено, что нитрат калия высаливает 2-(2-бутоксиэтокси)этанол из водно-органических смесей и при 31.7°C в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол начинается расслоение. Определены составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы тройной системы при 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0, 90.0 $^\circ\text{C}$. Рассчитаны коэффициенты распределения 2-(2-бутоксиэтокси)этанола между жидкими фазами монотектического состояния. Показано, что эффект высаливания 2-(2-бутоксиэтокси)этанола из водных растворов нитратом калия увеличивается с повышением температуры. Содержание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола в органической фазе монотектики при 90.0°C составляет 90 мас.% при значении коэффициента распределения 897.

Ключевые слова: 2-(2-бутоксиэтокси)этанол, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, разделение, растворимость, высаливание, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, равновесие жидкость–жидкость, равновесие жидкость–жидкость–твердое

Для цитирования: Смотров М. П., Годяева М. В., Хрыкина А. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и высаливание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 169–178. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

Phase equilibria and salting out of butyric acid in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

М. П. Smotrov[✉], М. V. Godyaeva, A. V. Hrykina, D. G. Cherkasov

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

Maksim P. Smotrov, maxim-smotrov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>

Mariya V. Godyaeva, mari.godyaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>

Anna V. Hrykina, khrykina2015@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

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

Abstract. Visual polythermal method in the binary system of water-2-(2-butoxyethoxy) ethanol in the range of $-25\div 0^\circ\text{C}$ the ice melting line is determined and the phase equilibria in the ternary system potassium nitrate–water–2-(2-butoxyethoxy) ethanol are studied in the range of $10.0\div 90.0^\circ\text{C}$. The ice melting line in the water–2-(2-butoxyethoxy) ethanol binary system is a flat, smooth line. This form of the melting line shows a hidden separation in liquid mixtures. It has been found that potassium nitrate salts out 2-(2-butoxyethoxy)ethanol from water-organic



mixtures, and at 31.7° C in the ternary system of potassium nitrate–water–2-(2-butoxyethoxy)ethanol, separation begins. The compositions of the solutions corresponding to the critical solubility points at several temperatures have been determined. The isothermal phase diagrams of the ternary system at 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0, 90.0° C have been plotted. The distribution coefficients of 2-(2-butoxyethoxy) ethanol between the liquid phases of monotectic state have been calculated. It is shown that the effect of salting-out 2-(2-butoxyethoxy) ethanol from aqueous solutions with potassium nitrate increases with increasing temperature. The concentration of 2-(2-butoxyethoxy) ethanol in the organic phase of monotectics at 90.0° C is 90 wt.% with a distribution coefficient of 897.

Keywords: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol, diethylene glycol monobutyl ether, separation, solubility, salting out effect, phase equilibria, phase diagram, equilibrium liquid–liquid, equilibrium liquid–solid

For citation: Smotrov M. P., Godyaeva M. V., Hrykina A. V., Cherkasov D. G. Phase equilibria and salting out of butyric acid in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 169–178. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-169-178>

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

Моноэфиры диэтиленгликоля обладают амфифильными свойствами и могут растворять как воду, так и малополярные или даже неполярные вещества. Благодаря их смешиваемости с водой и органическими растворителями, а также удобным для практики свойствам: низкими давлением пара, токсичностью, вязкостью и высокой химической стабильностью, эфиры гликолей широко используются в качестве промышленных растворителей в различных областях, включая производства красок, чернил, тормозных жидкостей, чистящих средств, покрытий, гербицидов и пестицидов [1, 2]. Эти эфиры могут быть использованы в качестве промывочных жидкостей для абсорбции газов при очистке отработанного воздуха или газовых потоков промышленных установок [3], для увеличения нефтеотдачи при добыче нефти и процессов жидкостной экстракции [4, 5]. Одним из широко используемых эфиров гликоля является монобутиловый эфир диэтиленгликоля или 2-(2-бутоксипрокси)этанол.

Для промышленности необходимо знать физико-химические свойства как чистого растворителя при различных температурах и давлениях [6, 7], так и его водных растворов [8–11]. Помимо прикладного значения, исследование свойств водных растворов неэлектролитов имеет и фундаментальное значение. Исследование зависимостей плотности, изобарической сжимаемости, вязкости, скорости звука от состава бинарных смесей помогает понять природу и степень межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя [12–15].

В работе [8] измерены плотность и показатель преломления для водных растворов 2-(2-метоксиэтокси)этанола, 2-(2-этоксиэтокси)этанола, 2-(2-бутоксиэтокси)этанола при 25° C. Зависимости показателя преломления от состава смешанного растворителя представляют собой практически прямые плавные линии для всех трех систем. Однако на графиках зависи-

мости плотности от состава двойных смесей наблюдаются максимум плотности для всех трех систем. С увеличением алкильного радикала эфира максимум уменьшается и смещается в область разбавленных растворов эфира. Так, в системах с 2-(2-метоксиэтокси)этанолом и 2-(2-этоксиэтокси)этанолом максимум ярко выражен и находится в диапазоне 61.14–68.98 мас.% (14.88–19.81 мол.%) эфира, а для моноэтилового эфира на 60.63 мас.% (14.61 мол.%), в системе с 2-(2-бутоксиэтокси)этанолом максимум слабо выражен и смещен в область разбавленных растворов. Точно установить положение максимума не представляется возможным, так как недостаточно данных в области экстремума.

В работе [9] авторы измерили плотность, вязкость и показатель преломления смесей компонентов двойных систем вода–2-бутоксипроксиэтанол и вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанола, а также плотность в системе вода–2-(2-гексоксиэтокси)этанол при различных температурах. Приведенные величины вязкости смесей воды и 2-(2-бутоксиэтокси)этанола возрастают с увеличением мольной доли эфира и достигают максимума при 30 мол.%, после чего монотонно уменьшаются. С повышением температуры максимум вязкости смещается ближе к 40 мол.%. Из приведенных диаграмм состав–плотность видно, что плотность системы вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол также проходит через максимум. Область, где наблюдается максимум, исследована очень подробно, при увеличении температуры максимум плотности смещается в сторону более разбавленных растворов: так, при 10° C максимум приходится на 3.015 мол.%, при 20° C – на 2.380 мол.%, при 30° C – на 1.492 мол.%, а при 40° C – на 0.993 мол.% 2-(2-бутоксиэтокси)этанола. Следует отметить, что зависимости плотности водных растворов бутилового эфира этиленгликоля и гексилового эфира диэтиленгликоля от мольной доли не имеют максимумов и монотонно уменьшаются с увеличением содержания эфира.



А. Пал и Ю. П. Сингх [15] в своей работе измерили скорость звука и изоэнтропическую сжимаемость диэтиленгликолей, в том числе и 2-(2-бутоксизтокси)этанола, в разных соотношениях с водой при 25° С. Из представленных данных видно, что избыточная изоэнтропическая сжимаемость является отрицательной для всех смесей во всем диапазоне составов. На графике наблюдается минимум, приходящийся на 80.03 мас.% (30.81 мол.%) 2-(2-бутоксизтокси)этанол, т. е. смесь менее сжимаема, чем индивидуальные компоненты. Авторы предполагают, что между молекулами возникают сильные водородные связи. На графике зависимости скорости звука от концентрации 2-(2-бутоксизтокси)этанола наблюдается резкий максимум, который приходится на 14.91 мас.% (1.91 мол.%). Если проанализировать состав максимума плотности при 20 и 30°С [9], то можно предположить, что максимум скорости звука при 25° С будет совпадать по составу с максимумом плотности при этой температуре. Возникновение максимума величины скорости звука авторы объясняют тем, что в водной среде имеется высокая степень гидрофобной кластеризации молекул 2-(2-бутоксизтокси)этанола.

Проведенный обзор литературы показал, что 2-(2-бутоксизтокси)этанол неограниченно растворяется в воде. При этом зависимость скорости звука, плотности от состава смесей 2-(2-бутоксизтокси)этанола и воды имеет выраженный максимум в области разбавленных растворов. Такое изменение величин можно объяснить образованием соединений клатратного типа между молекулами компонентов данной двойной системы. Молекулы 2-(2-бутоксизтокси)этанола занимают пространство внутри каркаса структуры воды, что и приводит к более плотной упаковке компонентов раствора. С увеличением содержания эфира увеличивается степень гидрофобной кластеризации, что, видимо, приводит к образованию мицеллоподобных структур. Таким образом, система вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол является микрогетерогенной. Введение электролита в такую систему должно приводить к расслоению и по температуре начала расслоения в образовавшейся тройной системе можно качественно оценить степень взаимодействия между компонентами. В литературе нет данных о влиянии солей на смеси воды и 2-(2-бутоксизтокси)этанола. Цель нашего исследования – оценить эффективность использования нитрата калия для выделения 2-(2-бутоксизтокси)этанола из водных растворов с помощью изучения фазовых

равновесия и критических явлений в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол, построения и анализа фазовых диаграмм указанной системы при различных температурах.

Материалы и методы

Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат 2-(2-бутоксизтокси)этанола предварительно очищали: осушали над прокаленным сульфатом магния в течение недели при периодическом встряхивании, далее отделяли от осадка декантацией, перегоняли на установке с «елочным» дефлегматором высотой 0.2 м и отбирали фракцию, кипящую в интервале 230–231° С. Показатель преломления при 20° С составил 1.4319, плотность 0.9542 г/мл. Физико-химические свойства очищенного 2-(2-бутоксизтокси)этанола в пределах погрешности согласуются с литературными данными [16].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы вода–2-(2-бутоксизтокси)этанола и тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанола изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости в тройной системе, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [17]. Температуру выше 10° С поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью 0.1° С. Температуру ниже 10°С поддерживали с помощью низкотемпературного термостата КРИО-ВИС-Т-05 с погрешностью 0.1°С. Температуру измеряли калиброванными десятичными ртутными термометрами с погрешностью 0.1° С. Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 4 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу индивидуальной соли. Методика обработки результатов политермического исследования и



построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [18]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была $\pm 0.5-1.0\%$.

Результаты и их обсуждение

Исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол визуально-политермическим методом. Политермическое исследование девяти смесей компонентов этой двойной системы показало, что в интервале 0–110° С наблюдалась неограниченная взаимная растворимость компонентов, т.е. смеси гомогенны. Ниже 0°С в смесях данной двойной системы происходило образование кристаллов льда. На диаграмме существует поле первичной кристаллизации льда $l + S_1$ (l – жидкая фаза, S_1 – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда). Поле $l + S_1$ имеет большие размеры и отделено от поля гомогенно-жидкого состояния l пологой линией (рис. 1). Такая форма линии кристаллизации указывает на скрытое расслоение в жидких смесях.

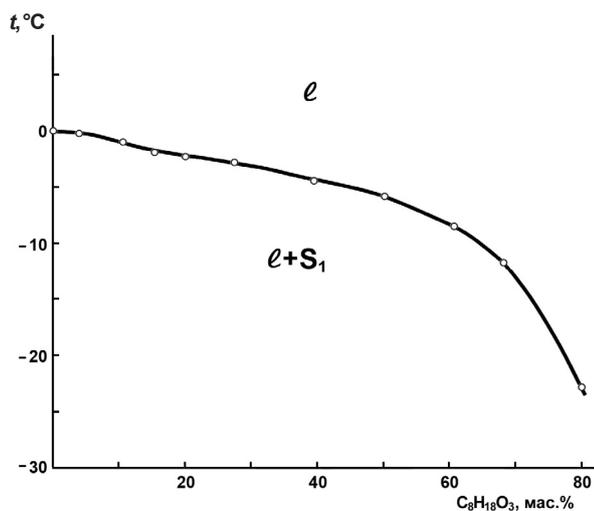


Рис. 1. Линия кристаллизации льда в двойной системе вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол
Fig. 1. Line of ice crystallization in the binary system water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

В области больших концентраций 2-(2-бутоксизтокси)этанола определить температуры фазовых переходов не удалось, так как не получилось закристаллизовать смеси. Видимо, это связано с большим переохлаждением смесей, богатых 2-(2-бутоксизтокси)этанолом. Данные о температурах фазовых переходов представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Температуры фазового перехода в зависимости от содержания 2-(2-бутоксизтокси)этанола в смесях компонентов системы вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол
Temperature of phase transitions depending on the concentration of 2-(2-butoxyethoxy)ethanol in mixtures of components of the binary system water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

| $C_8H_{18}O_3$, мас.% / wt.% | Температура фазового перехода / Phase transition temperature $l + S_1 \rightleftharpoons l$, °C |
|-------------------------------|--|
| 3.97 | 0.2 |
| 10.50 | -1.0 |
| 15.35 | -2.0 |
| 20.00 | -2.3 |
| 27.50 | -2.8 |
| 39.44 | -4.5 |
| 50.07 | -5.8 |
| 60.70 | -8.5 |
| 68.15 | -11.7 |
| 80.00 | -22.8 |

Фазовые равновесия и критические явления были изучены в смесях компонентов тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол по десяти сечениям треугольника состава в интервале 10.0–90.0° С.

Смеси компонентов по сечениям I–VIII характеризовались переменным содержанием нитрата калия и постоянным соотношением масс 2-(2-бутоксизтокси)этанола и воды: 3:97 (I), 8:92 (II), 18:82 (III), 30:70 (IV), 48:52 (V), 60:40 (VI), 80:20 (VII), 90:10 (VIII). Политермы сечений I–VIII аналогичны друг другу, они состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов $l+S$, монотектического равновесия l_1+l_2+S , двух жидких фаз l_1+l_2 и гомогенных растворов l . Политерма для сечения III представлена на рис. 2 (остальные рисунки не приводятся).

Смеси компонентов по сечениям IX и X характеризовались переменным содержанием 2-(2-бутоксизтокси)этанола и постоянным соотношением масс нитрата калия и воды: 45:55 (IX), 68:32 (X). Политерма сечения IX состоит из нескольких кривых (см. рис. 2). Они отделяют друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов l_1+S и l_2+S , монотектического равновесия l_1+l_2+S , двух жидких фаз l_1+l_2 и гомогенных растворов l . Кривая, разделяющая поля насыщенных растворов от поля моно-



тектики, состоит из двух ветвей, соединенных в критической точке KS. Критическая точка KS отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата калия при 31.7° С. Из политермы (см. рис. 2) видно, что нитрат калия расслаивает смеси воды и 2-(2-бутоксиэтокси)этанола. С повышением температуры высаливающее действие нитрата калия увеличивается, что, видимо,

связано с увеличением растворимости соли и повышением температуры. Смеси компонентов по сечению X были исследованы в интервале температур 40.0–90.0° С при небольших концентрациях 2-(2-бутоксиэтокси)этанола с целью уточнения положения стороны монотектического треугольника. Политерма этого сечения состоит из одной ветви, отделяющая поле насыщенного раствора l+S от поля монотектики l₁+l₂+S.

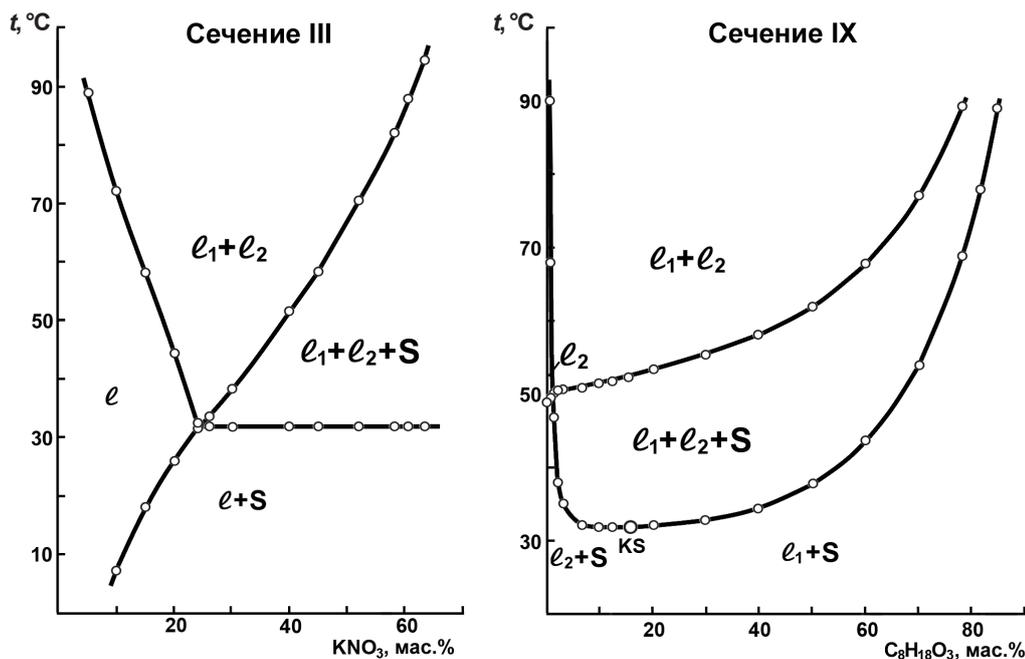


Рис. 2. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол по сечениям III и IX треугольника состава

Fig. 2. Polytherms of the phase states of the system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol on sections III and IX of the composition triangle

Найдены зависимости температур переходов от составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения (рис. 3). С этой целью исследовали смеси компонентов дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс 2-(2-бутоксиэтокси)этанола и воды: 25.13:74.87, 27.70:72.30, 28.42:71.58, 28.92:71.08, 29.49:70.51, 30.05:69.95, 30.80:69.20, 31.44:68.56. Критические кривые начинаются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия (31.7° С) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS (S – KNO₃). С повышением температуры содержание KNO₃ в критическом растворе монотонно уменьшается, а содержание 2-(2-бутоксиэтокси)этанола увеличивается.

Политермы фазовых состояний системы (см. рис. 2) и критические кривые (см. рис. 3), а также данные по растворимости нитрата калия в воде [19, 20] использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Результаты определения растворимости компонентов представлены в табл. 2. На основе полученных данных были построены изотермические фазовые диаграммы. На рис. 4 и 5 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0 и 90.0° С.

В интервале 10.0–31.7° С фазовая диаграмма системы (см. рис. 4) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния l и насыщенных растворов l+S. При 31.7° С на поле насыщен-

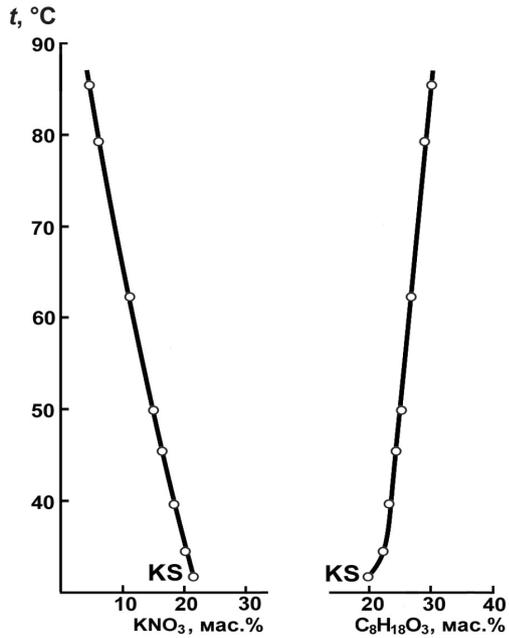


Рис. 3. Зависимости содержания KNO_3 и $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ (мас.%) в критических растворах от температуры t ($^\circ\text{C}$) в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол

Fig. 3. Dependences of the concentration of KNO_3 and $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ (wt.%) in critical solutions on temperature t ($^\circ\text{C}$) in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

ных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В тройной системе появляется расслоение.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 35.0°C (см. рис. 5) располагается треугольник монотектического равновесия l_1+l_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S и небольшим полем расслоения l_1+l_2 с критической точкой К. Размеры поля расслоения с повышением температуры увеличиваются; при этом оно приближается к стороне $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ концентрационного треугольника. С повышением температуры размеры поля насыщенных растворов уменьшаются, а поля расслоения увеличиваются. Это хорошо видно на изотермах при 50.0 и 90.0°C .

Полученные изотермы позволили графически определить состав равновесных фаз монотектического состояния и рассчитать коэффициенты распределения K_p 2-(2-бутоксизтокси)этанола, температурах (табл. 3). Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания 2-(2-бутоксизтокси)этанола

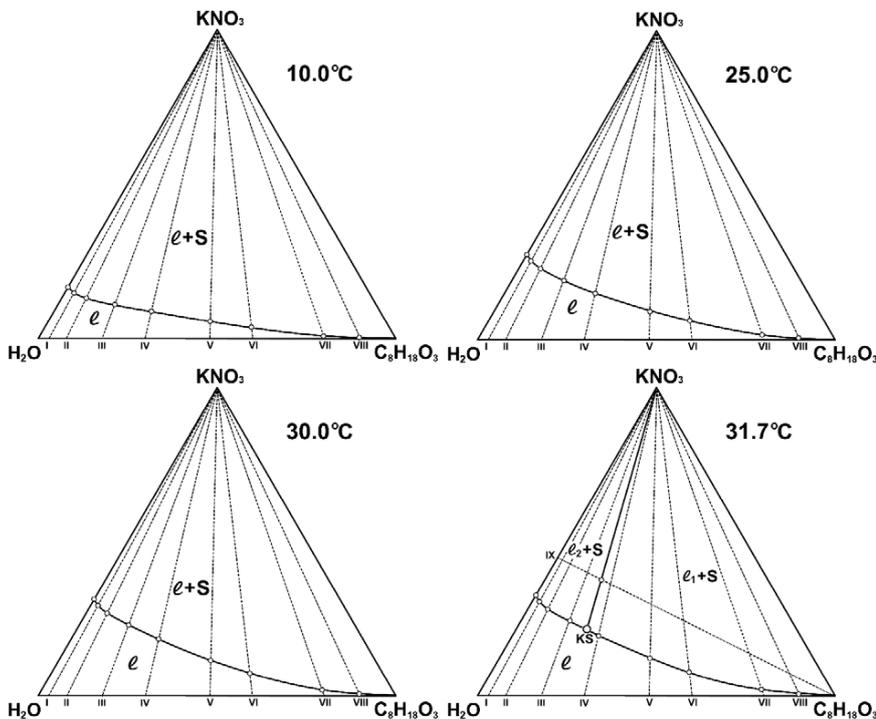


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол при 10.0 , 25.0 , 30.0 и 31.7°C

Fig. 4. Isotherms of the phase states (wt %) of the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol at 10.0 , 25.0 , 30.0 и 31.7°C



Таблица 2 / Table 2

**Растворимость компонентов тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол
(состав насыщенного раствора, мас.%)**
Solubility of the components in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

| $t, ^\circ\text{C}$ | Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt. % | | | | | |
|---------------------|---|----------------------|-------------------------------------|----------------|----------------------|-------------------------------------|
| | KNO_3 | H_2O | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ | KNO_3 | H_2O | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ |
| 10.0 | 16.70 | 83.30 | 0.00 | 5.60 | 49.09 | 45.31 |
| | 14.80 | 82.64 | 2.56 | 3.70 | 38.52 | 57.78 |
| | 13.20 | 79.86 | 6.94 | 0.90 | 19.82 | 79.28 |
| | 11.00 | 72.98 | 16.02 | 0.50 | 9.95 | 89.55 |
| | 8.90 | 63.77 | 27.33 | | | |
| 25.0 | 27.60 | 72.40 | 0.00 | 9.40 | 47.11 | 43.49 |
| | 25.50 | 72.27 | 2.23 | 6.20 | 37.52 | 56.28 |
| | 23.00 | 70.84 | 6.16 | 1.60 | 19.68 | 78.72 |
| | 19.30 | 66.17 | 14.53 | 0.60 | 9.94 | 89.46 |
| | 15.10 | 59.43 | 25.47 | | | |
| 30.0 | 31.40 | 68.60 | 0.00 | 11.50 | 46.02 | 42.48 |
| | 29.30 | 68.58 | 2.12 | 7.40 | 37.04 | 55.56 |
| | 26.80 | 67.34 | 5.86 | 1.90 | 19.62 | 78.48 |
| | 23.10 | 63.06 | 13.84 | 0.70 | 9.93 | 89.37 |
| | 18.40 | 57.12 | 24.48 | | | |
| 31.7 | 32.70 | 67.30 | 0.00 | 19.50 | 56.35 | 24.15 |
| | 30.50 | 67.41 | 2.09 | 12.20 | 45.66 | 42.14 |
| | 28.00 | 66.24 | 5.76 | 7.80 | 36.88 | 55.32 |
| | 24.40 | 61.99 | 13.61 | 2.10 | 19.58 | 78.32 |
| | 21.40 ^a | 58.85 ^a | 19.75 ^a | 0.70 | 9.93 | 89.37 |
| 35.0 | 35.00 | 65.00 | 0.00 | 18.60 | 56.98 | 24.42 |
| | 33.00 | 64.99 | 2.01 | 12.60 | 45.45 | 41.95 |
| | 28.40 | 65.87 | 5.73 | 8.60 | 36.56 | 54.84 |
| | 23.10 | 63.06 | 13.84 | 2.30 | 19.54 | 78.16 |
| | 19.90 ^b | 57.90 ^b | 22.20 ^b | 0.80 | 9.92 | 89.28 |
| 50.0 | 45.20 | 54.80 | 0.00 | 14.20 | 60.06 | 25.74 |
| | 35.70 | 62.37 | 1.93 | 9.90 | 46.85 | 43.25 |
| | 22.90 | 70.93 | 6.17 | 7.30 | 37.08 | 55.62 |
| | 17.80 | 67.40 | 14.80 | 3.60 | 19.28 | 77.12 |
| | 14.80 ^b | 60.10 ^b | 25.10 ^b | 1.00 | 9.90 | 89.10 |
| 90.0 | 67.20 | 32.80 | 0.00 | 2.60 | 50.65 | 46.75 |
| | 11.60 | 81.30 | 7.07 | 2.30 | 39.08 | 58.62 |
| | 4.60 | 78.23 | 17.17 | 2.20 | 19.56 | 78.24 |
| | 3.10 | 67.83 | 29.07 | 1.80 | 9.82 | 88.38 |
| | 3.35 ^b | 66.00 ^b | 30.65 ^b | | | |

Примечание. ^a – состав критической точки критической ноды монотектики; ^b – критическая точка растворимости.
Note. ^a – composition of the critical point of the critical node of the monotectic; ^b – critical solubility point.

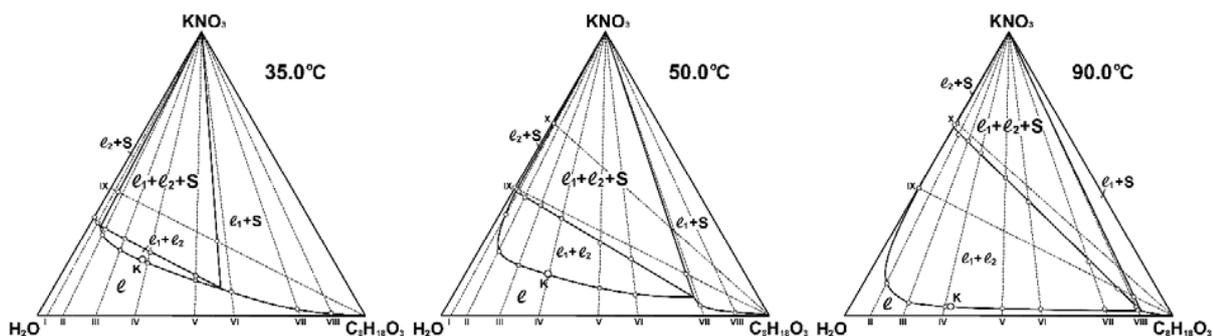


Рис. 5. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол при 35.0, 50.0 и 90.0°C

Fig. 5. Isotherms of the phase states (wt %) of the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol at 35.0, 50.0 и 90.0°C

Таблица 3 / Table 3

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым KNO_3 (мас.%) и коэффициенты распределения K_p 2-(2-бутоксизтокси)этанола в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизтокси)этанол
Compositions of the liquid phases of the monotectic state, equilibrating with solid KNO_3 (wt. %), and the distribution coefficients K_d of 2-(2-butoxyethoxy)ethanol in the ternary system potassium nitrate + water + 2-(2-butoxyethoxy)ethanol

| $t, ^\circ C$ | Водная фаза / Water phase | | | Органическая фаза / Organic phase | | | K_p / K_d |
|---------------|---------------------------|--------|----------------|-----------------------------------|--------|----------------|-------------|
| | KNO_3 | H_2O | $C_8H_{18}O_3$ | KNO_3 | H_2O | $C_8H_{18}O_3$ | |
| 31.7 | 21.4 | 58.8 | 19.8 | 21.4 | 58.8 | 19.8 | 1.0 |
| 35.0 | 31.3 | 65.3 | 3.4 | 9.9 | 39.3 | 50.8 | 14.9 |
| 50.0 | 43.7 | 55.3 | 1.0 | 6.4 | 19.3 | 74.3 | 74.3 |
| 75.0 | 60.4 | 39.4 | 0.2 | 1.6 | 11.0 | 87.4 | 437.0 |
| 90.0 | 66.4 | 33.5 | 0.1 | 1.6 | 8.7 | 89.7 | 897.0 |

из водных растворов нитратом калия с повышением температуры. Можно предположить, что это связано с разрушением структур воды и 2-(2-бутоксизтокси)этанола клатратного типа, а также мицеллоподобных агрегатов, образуемых молекулами спиртоэфира. Органическая фаза при температурах выше 75° С значительно обогащена 2-(2-бутоксизтокси)этанолом, что позволяет концентрировать его из разбавленных водных растворов без применения перегонки.

2-(2-Бутоксизтокси)этанол и 2-бутоксизэтанол по своим физико-химическим свойствам достаточно близки. Обе молекулы имеют гидрофобный бутильный радикал и гидрофильную спиртовую группу. Однако, несмотря на свою большую молекулярную массу, 2-(2-бутоксизтокси)этанол смешивается с водой неограниченно в отличие 2-бутоксизэтанола, который ограниченно растворяется выше 47.7°С. Схожее поведение проявляется и при добавлении к их водным растворам нитрата калия. Смеси воды и 2-бутоксизэтанола под действием этой соли расслаиваются

уже при 18.3° С [19], а воды и 2-(2-бутоксизтокси)этанола – только при 31.7° С. При сравнении коэффициентов распределения органического растворителя в этих тройных системах видно, что в интервале температур 31.7–50.0° С коэффициент распределения в системе с 2-бутоксизэтанолом имеет большее значение. Например, при 31.7 K_p 2-(2-бутоксизтокси)этанола составляет 1, а для 2-бутоксизэтанол 29.4, а при 50° С они уже почти равны – 74.3 и 75.0. При дальнейшем повышении температуры коэффициент распределения в тройной системе с 2-(2-бутоксизтокси)этанолом резко возрастает и становится больше, чем в системе с 2-бутоксизэтанолом. При 90° С K_p 2-(2-бутоксизтокси)этанола составляет 897.0, для 2-бутоксизэтанола 222.5. Видимо, 2-(2-бутоксизтокси)этанол смешивается неограниченно с водой вследствие образования более устойчивых мицелл по сравнению с 2-бутоксизэтанолом [20]. Поэтому введение электролита и повышение температуры сильнее уменьшает растворимость 2-(2-бутоксизтокси)этанола.



Список литературы

- Marcus Y. Preferential solvation in mixed solvents X. Completely miscible aqueous co-solvents binary mixtures at 298.15 K // *Monatsh. Chem.* 2001. Vol. 132, № 11. P. 1387–1411.
- Stephenson R. M. Mutual solubilities: water-glycol ethers and water-glycol esters // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. Vol. 38, № 1. P. 134–138. <https://doi.org/10.1021/je00009a033>
- Park S.-B., Shim C.-S., Lee H., Lee K.-H. Solubilities of carbon dioxide in the aqueous potassium carbonate and potassium carbonate-poly(ethylene glycol) solutions // *Fluid Phase Equilib.* 1997. Vol. 134. P. 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00052-6)
- Fleming III P. D., Vinatieri J. E. The Role of Critical Phenomena in Oil Recovery Systems Employing Surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. Vol. 81, № 2. P. 319–331. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90414-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90414-8)
- Surfactant Based Separation Processes / N. D. Gullickson, J. F. Scamehorn, J. H. Harwell, eds. Surfactant Science Series 33. N.Y. : Marcel Dekker, 1989. Chapter 6.
- Lugo L., Lopez E. R., Comunas M. J. P., Garcia J., Fernandez J. ppT Measurements and EoS Predictions of Glycol Ethers from (283.15 to 353.15) K at Pressures up to 25 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49. P. 1400–1405. <https://doi.org/10.1021/je049893r>
- Kang K., Wang X., Yang F., Prausnitz J. M. Densities of Diethylene Glycol, Monobutyl Ether, Diethylene Glycol Dibutyl Ether, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether from (283.15 to 363.15) K at Pressures up to 60 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2016. Vol. 61. P. 2851–2858. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00192>
- Tsu-Chiao. Densities and Refractive Indices of Diethylene Glycol Ether-Water Solutions. Diethylene Glycol Monomethyl, Monoethyl, and Monobutyl Ethers // *J. Chem. Eng. Data.* 1961. Vol. 6, № 2. P. 192–193. <https://doi.org/10.1021/je60010a006>
- Chiou D.-R., Chen S.-Y., Chen L.-J. Density, Viscosity, and Refractive Index for Water + 2-Butoxyethanol and + 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol at Various Temperatures // *Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, № 2. P. 1012–1016. <https://doi.org/10.1021/je900478c>
- Dhondge S. S., Pandhurnekar C. P., Parwate D. V. Density, Speed of Sound, and Refractive Index of Aqueous Binary Mixtures of Some Glycol Ethers at T = 298.15 K // *Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, № 9. P. 3962–3968. <https://doi.org/10.1021/je901072c>
- Cibulka I., Morávek P. Partial molar volumes of organic solutes in water. XXX. Two poly(ethylene glycol) monoalkyl ethers, C₄E₂ and C₁E₃, at temperatures T = 298 K to 573 K and pressures up to 30 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. Vol. 139, № 105874 (9 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.07.016>
- Kaulgud M. V., Patil K. J. Volumetric and isentropic compressibility behavior of aqueous amine solutions. I // *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, № 7. P. 714–717. <https://doi.org/10.1021/j100600a014>
- Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. Vol. 40, № 4. P. 856–861. <https://doi.org/10.1021/je00020a026>
- Matteoli E., Lepori L. Solute–solute interactions in water. II. An analysis through the Kirkwood–Buff integrals for 14 organic solutes // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, № 6. P. 2856–2863. <https://doi.org/10.1063/1.447034>
- Pal A., Singh Y. P. Speeds of sound and isentropic compressibilities of {xH(CH₂)_vO(CH₂)₂O(CH₂)₂OH+(1-x)H₂O}, (v = 1, 2 and 4) at the temperature 298.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1996. № 28. P. 143–151.
- Дьмент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропелена. М. : Химия, 1976. 376 с.
- Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
- Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152. <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
- Черкасов Д. Г., Смотров М. П., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–2-бутоксипроксиэтанол // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84, № 6. С. 1030–1035.
- Quirion F., Magid L. J., Driffords M. Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water // *Langmuir.* 1990. Vol. 6. P. 244–249.

References

- Marcus Y. Preferential solvation in mixed solvents X. Completely miscible aqueous co-solvents binary mixtures at 298.15 K. *Monatsh. Chem.*, 2001, vol. 132, no. 11, pp. 1387–1411.
- Stephenson R. M. Mutual solubilities: water-glycol ethers and water-glycol esters. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, vol. 38, no. 1, pp. 134–138. <https://doi.org/10.1021/je00009a033>
- Park S.-B., Shim C.-S., Lee H., Lee K.-H. Solubilities of carbon dioxide in the aqueous potassium carbonate and potassium carbonate-poly(ethylene glycol) solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 1997, vol. 134, pp. 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00052-6)
- Fleming III P. D., Vinatieri J. E. The Role of Critical Phenomena in Oil Recovery Systems Employing Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, vol. 81, no. 2, pp. 319–331. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90414-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90414-8)
- Gullickson N. D., Scamehorn J. F., Harwell J. H., eds. *Surfactant Based Separation Processes*. Surfactant Science Series 33. New York, Marcel Dekker, 1989, chapter 6.
- Lugo L., Lopez E. R., Comunas M. J. P., Garcia J., Fernandez J. ppT Measurements and EoS Predictions



- of Glycol Ethers from (283.15 to 353.15) K at Pressures up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, pp. 1400–1405. <https://doi.org/10.1021/je049893r>
7. Kang K., Wang X., Yang F., Prausnitz J. M. Densities of Diethylene Glycol, Monobutyl Ether, Diethylene Glycol Dibutyl Ether, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether from (283.15 to 363.15) K at Pressures up to 60 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61, pp. 2851–2858. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00192>
 8. Tsu-Chiao. Densities and Refractive Indices of Diethylene Glycol Ether-Water Solutions. Diethylene Glycol Monomethyl, Monoethyl, and Monobutyl Ethers. *J. Chem. Eng. Data*, 1961, vol. 6, no. 2, pp. 192–193. <https://doi.org/10.1021/je60010a006>
 9. Chiou D.-R., Chen S.-Y., Chen L.-J. Density, Viscosity, and Refractive Index for Water + 2-Butoxyethanol and + 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol at Various Temperatures. *Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, no. 2, pp. 1012–1016. <https://doi.org/10.1021/je900478c>
 10. Dhondge S. S., Pandhurnekar C. P., Parwate D. V. Density, Speed of Sound, and Refractive Index of Aqueous Binary Mixtures of Some Glycol Ethers at T = 298.15 K. *Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 3962–3968. <https://doi.org/10.1021/je901072c>
 11. Cibulka I., Morávek P. Partial molar volumes of organic solutes in water. XXX. Two poly(ethylene glycol) monoalkyl ethers, C₄E₂ and C₁E₃, at temperatures T = 298 K to 573 K and pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, vol. 139, no. 105874 (9 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.07.016>
 12. Kaulgud M. V., Patil K. J. Volumetric and isentropic compressibility behavior of aqueous amine solutions. I. *J. Phys. Chem.*, 1974, vol. 78, no. 7, pp. 714–717. <https://doi.org/10.1021/j100600a014>
 13. Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, vol. 40, no. 4, pp. 856–861. <https://doi.org/10.1021/je00020a026>
 14. Matteoli E., Lepori L. Solute–solute interactions in water. II. An analysis through the Kirkwood–Buff integrals for 14 organic solutes. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 80, no. 6, pp. 2856–2863. <https://doi.org/10.1063/1.447034>
 15. Pal A., Singh Y. P. Speeds of sound and isentropic compressibilities of {xH(CH₂)_vO(CH₂)₂OH+(1-x)H₂O}, (v=1,2 and 4) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, 1996, no. 28, pp. 143–151.
 16. Dymont O. N., Kazanskiy K. S., Miroshnikov A. N. *Glikoli i drugie proizvodnye okisey etilena i propilena* [Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 376 p. (in Russian).
 17. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 724 p. (in Russian).
 18. Cherkasov D. G., Kurskii V. F., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram for the ternary system cesium nitrate–water–acetonitrile. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 1, pp. 139–145 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
 19. Cherkasov D. G., Smotrov M. P., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram of the potassium nitrate–water–n-butoxyethanol ternary system. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 84, pp. 922–927 (in Russian).
 20. Quirion F., Magid L. J., Driffords M. Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water. *Langmuir*, 1990, vol. 6, pp. 244–249.

Поступила в редакцию 26.01.21, после рецензирования 08.02.21, принята к публикации 10.02.21

Received 26.01.21, revised 08.02.21, accepted 10.02.21

БИОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 179–184
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 179–184

Научная статья
УДК 581.9 (470.40)
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-179-184>

Дополнения к «Флоре...» П. Ф. Маевского (2014) по Пензенской области

В. М. Васюков

Самарский федеральный исследовательский центр РАН, Институт экологии Волжского бассейна РАН, Россия, 445003, г. Тольятти, ул. Комзина, д. 10

Васюков Владимир Михайлович, кандидат биологических наук, заведующий лабораторией проблем фиторазнообразия и фитоценологии, vvasjukov@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2688-1673>

Аннотация. Во «Флоре средней полосы европейской части России» П. Ф. Маевского, выдержавшей в 2014 г. 11-е издание, для Пензенской области не приведены 94 вида сосудистых растений, находки которых были известны до 2013 г. включительно. Еще 22 вида были указаны на этой территории в самое последнее время. Не менее 29 видов, известных в регионе, вообще не вошли в издание: *Stellaria subulata* Boeber ex D. F. K. Schtdl., *Polygala vaillantii* Bess., *Lotus zhegulensis* Klokov, *Astragalus olgianus* Krytzka, *Alchemilla hians* Juz., *Alchemilla homoeophylla* Juz., *Alchemilla lessingiana* Juz., *Alchemilla macrescens* Juz., *Alchemilla mininzonii* Czakalov, *Alchemilla pustynensis* Czakalov, *Alchemilla schmakovii* Czakalov, *Alchemilla tichomirovii* Czakalov, *Alchemilla tzvelevii* Czakalov, *Alchemilla vorotnikovii* Czakalov, *Jurinea charcoviensis* Klokov, *Carduus stenocephalus* Tamamsch., *Pilosella suecica* (Fries) F. W. Schultz et Sch. Bip., *Artemisia nitrosa* Weber ex Stechm., *Thymus goginae* Vasjukov, *Glandularia tenuisecta* (Briq.) Small, *Typha × soligorskiensis* D. Dubovik, *Juncus turkestanicus* V. Krecz. et Gontsch., *Koeleria dubjanskii* Tzvelev, *Koeleria macrantha* (Ledeb.) Spreng., *Koeleria spryginii* Tzvelev, *Koeleria valdevestita* Tzvelev, *Agrostis breviramea* (Roshev. ex Tzvelev) Kurczenko, *Festuca spryginii* Tzvelev, *Echinochloa tzvelevii* Mosyakin ex Mavrodiev et H. Scholz. В статье приведен список дополнений с соответствующими ссылками на гербарные материалы и источники литературы.

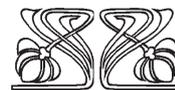
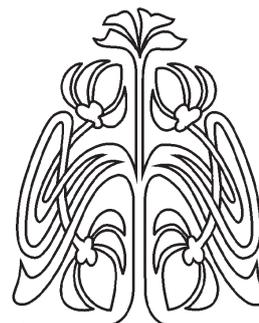
Ключевые слова: флора, сосудистые растения, новые находки, Средняя Россия, Пензенская область

Благодарности: Автор благодарит за ценные консультации доктора биологических наук, профессора С. В. Саксонова (Тольятти), доктора биологических наук, доцента Л. А. Новикову (Пенза) и доктора биологических наук, профессора Т. Б. Силаеву (Саранск).

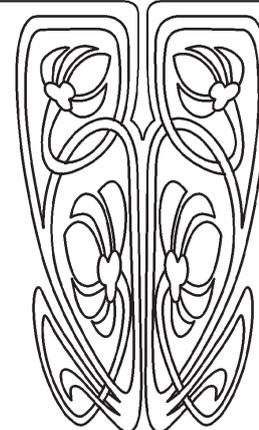
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы № АААА-А17-117112040039-7 и № АААА-А17-117112040040-3).

Для цитирования: Васюков В. М. Дополнения к «Флоре...» П. Ф. Маевского (2014) по Пензенской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 179–184. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-179-184>

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



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-179-184>

Additions to the «Flora...» by P. F. Maevsky (2014) for the Penza region

V. M. Vasjukov

Samara Federal Research Center Russian Academy of Sciences, Institute of Ecology of the Volga River Basin Russian Academy of Sciences, 10 Komzin St., 445003 Togliatti, Russia

Vladimir M. Vasjukov, vasjukov@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2688-1673>

Abstract. Records of 94 vascular plant species from the Penza Region published before 2013 are missing from the 11th edition of the «Flora of the Central Part of European Russia» by P. F. Maevsky (2014). An additional 22 species were discovered in the region recently. At least 29 species known in the Penza Region are completely missing from the «Flora...» – *Stellaria subulata* Boeber ex D. F. K. Schldtl., *Polygala vaillantii* Bess., *Lotus zhegulensis* Klokov, *Astragalus olgianus* Krytzka, *Alchemilla hians* Juz., *Alchemilla homoeophylla* Juz., *Alchemilla lessingiana* Juz., *Alchemilla macrescens* Juz., *Alchemilla minizonii* Czakalov, *Alchemilla pustynensis* Czakalov, *Alchemilla schmakovii* Czakalov, *Alchemilla tichomirovii* Czakalov, *Alchemilla tzvelevii* Czakalov, *Alchemilla vorotnikovii* Czakalov, *Jurinea charcoviensis* Klokov, *Carduus stenocephalus* Tamamsch., *Pilosella suecica* (Fries) F. W. Schultz et Sch. Bip., *Artemisia nitrosa* Weber ex Stechm., *Thymus goginae* Vasjukov, *Glandularia tenuisecta* (Briq.) Small, *Typha × soligorskensis* D. Dubovik, *Juncus turkestanicus* V. Krecz. et Gontsch., *Koeleria dubjanskyi* Tzvelev, *Koeleria macrantha* (Ledeb.) Spreng., *Koeleria spryginii* Tzvelev, *Koeleria valdevestita* Tzvelev, *Agrostis breviramea* (Roshev. ex Tzvelev) Kurczenko, *Festuca spryginii* Tzvelev, *Echinochloa tzvelevii* Mosyakin ex Mavrodiev et H. Scholz. A list of additions based upon specimens and published references is presented.

Keywords: flora, vascular plants, new records, Central Russia, Penza Region, book review

Acknowledgments: The author would like to thank S. V. Saksonov (Togliatti), L. A. Novikova (Penza) and T. B. Silaeva (Saransk) for their valuable advice.

The research was performed in the framework of the State assignment of Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (themes No. AAAA-A17-117112040039-7 and No. AAAA-A17-117112040040-3).

For citation: Vasjukov V. M. Additions to the «Flora...» by P. F. Maevsky (2014) for the Penza region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 179–184. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-179-184>

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

Введение

«Флора средней полосы европейской части России» П. Ф. Маевского, выдержавшая в 2014 г. 11-е издание [1], сыграла выдающуюся роль в познании растительного покрова региона в целом и отдельных субъектов Российской Федерации [2]. При подготовке последнего издания обнаружили неточности в указании распространения видов для Пензенской области, не учтены находки последних лет и т.п.

К 2020 г. во флоре Пензенской области известно 1709 видов (аборигенных, ненамеренно-заносных и одичавших) сосудистых растений, а также более 600 видов недичающих интродуцентов [3].

Материалы и методы

На основании гербарных коллекций (GMU, LE, MW, PKM, PVB, UPSU и др.), опубликованных научных работ, полевых наблюдений ниже представлены данные о видах, не указанных для флоры Пензенской области в 11-м издании «Флоры...» П. Ф. Маевского [1]; объем, названия и порядок расположения таксонов даны в соответствии с этим изданием.

Результаты и их обсуждение

Пропущенные указания, известные до 2013 г. для Пензенской области – 94 вида и гибрида

Lycopodium tristachyum Pursh (PKM);
Lycopodiella inundata (L.) Holub (GMU) [4, 5];
Diplazium sibiricum (Turcz. ex Kuntze) Kurata (PKM);

Picea fennica (Regel) Kom. (PKM);
Eschscholzia californica Cham. [6];
Nigella damascena L. [6];
Delphinium subcuneatum Tzvelev (PKM);
Anemone × volgensis Luferov (PKM);
Mahonia aquifolium (Pursh) Nutt. [6];
Bistorta vivipara (L.) Delarbre [7];
Atriplex hortensis L. [6];
Atriplex intracontinentalis Sukhor. (MW, PKM) [6];

Corispermum declinatum Steph. ex Iljin (PKM);
Kochia prostrata (L.) Schrad. (MW, PKM);
Minuartia viscosa (Schreb.) Schinz et Thell. (MW) [7];

Vaccaria hispanica (Mill.) Rauschert (PKM);
Dianthus krylovianus Juz. (LE, PKM);
Dianthus pseudoarmeria Bieb. (MW);
Silene chersonensis (Zapał.) Kleopov (PKM);



- Portulaca grandiflora* Hook. [6];
Sedum hybridum L. (MW);
Amorpha fruticosa L. [6];
Glycine max (L.) Merr. [6];
Robinia pseudoacacia L. [6];
Lens culinaris Medik. [6];
Spiraea hypericifolia L. (UPSU) [8];
Rosa dumalis Bechst. (GMU) [9];
Rosa villosa L. (GMU, LE) [10];
Potentilla humifusa Willd. ex Schlecht. (PKM);
Alchemilla exilis Juz. [11];
Cotoneaster integerrimus Medik. (LE, MW, PKM) [12];
Padus virginiana (L.) Mill. (PKM) [6];
Cerasus tomentosa (Thunb.) Wall. [6];
Armeniaca vulgaris Lam. [6];
Elaeagnus angustifolia L. [6];
Hippophaë rhamnoides L. [6];
Ulmus pumila L. [6];
Euonymus europaeus L. (MW) [6; 7];
Oxalis dillenii Jacq. (PKM);
Viola odorata L. [6];
Linum perenne L. (PKM) [6];
Radiola linoides Roth [7];
Matthiola incana (L.) Aiton [6];
Lobularia maritima (L.) Desv. (MW);
Capsella orientalis Klokov (MW);
Malva mauritiana L. (PKM);
Malva neglecta Wallr. (PKM);
Dictamnus caucasicus (Fisch. et C.A. Mey.) Grossh. [7];
Anagallis arvensis L. (MW) [13];
Aulacospermum multifidum (Smith) Meinsh. (MW, PKM);
Bupleurum rotundifolium L. (MW);
Sambucus nigra L. [6];
Scabiosa ochroleuca L. (MW, PKM);
Valeriana tuberosa L. (MW, PKM);
Jurinea arachnoidea Bunge (PKM);
Centaurea apiculata Ledeb. (MW, PKM);
Centaurea arenaria Bieb. (MW);
Hieracium robustum Fries (MW, PKM);
Lactuca quercina L. s. l. (MW, PKM);
Senecio sylvaticus L. (UPSU) [8];
Senecio paucifolius S. G. Gmel. (MW, PKM);
Callistephus chinensis (L.) Nees [6];
Erigeron droebachensis O. F. Muell. s. l. (PKM);
Erigeron podolicus Bess. (MW, PKM);
Achillea collina J. Becker ex Reichb. (PKM);
Inula oculus-christi L. (PKM);
Rudbeckia hirta L. (PKM);
Onosma polychroma Klokov s. l. (PKM);
Ipomoea purpurea (L.) Roth [6];
Linaria biebersteinii Bess. s. l. (PKM);
Veronica dillenii Crantz (PVB);
Orobancha purpurea Jacq. (MW, PKM);
Elsholtzia ciliata (Thunb) Hylander (MW, PKM);
Mentha aquatica L. (MW);
Hyssopus officinalis L. (PKM);
Acinos villosus Pers. (MW);
Salvia nutans L. (PKM);
Galium pseudorivale Tzvelev (MW, PKM);
Galium rubioides L. (MW);
Gagea podolica Schult. et Schult. fil. (MW, PKM);
Allium lineare L. (MW, PKM);
Asparagus polyphyllus Steven (PKM);
Juncus nastanthus V. Krecz. et Gontsch. (GMU, PKM);
Juncus tenageia Ehrh. ex L. fil. (MW);
Carex globularis L. (MW);
Carex juncella (Fries) Th. Fries (GMU) [2; 14];
Carex michelii Host (PKM) [15];
Carex otrubae Podp. (MW, PKM);
Carex tomentosa L. (PKM);
Elytrigia × tesquicola (Prokud.) Prokud. (PKM);
Agropyron lavrenkoanum Prokud. [16];
Phalaris canariensis L. (PKM);
Puccinellia hauptiana V. Krecz. (PKM);
Glyceria arundinacea Kunth (PKM).
Новые данные начиная с 2014 г. – 22 вида и гибрида
Drosera × obovata Mert. et W. D. J. Koch (PKM) [17];
Polygonum salsugineum Bieb. (MW, PKM);
Polygonum samarense H. Gross (MW);
Limonium gmelinii (Willd.) Kuntze (MW, PKM, PVB);
Amaranthus powellii S. Watson (MW) [18];
Parthenocissus inserta (A. Kern.) Fritsch (PKM, PVB);
Rosa gorenkensis Bess. (PKM);
Duchesnea indica (Andrews) Focke (PKM);
Alchemilla cheirochlora Juz. (PKM) [19];
Alchemilla heptagona Juz. (MW) [19];
Alchemilla psiloneura Juz. (PKM) [19];
Alchemilla semilunaris Alechin (PKM) [19];
Alchemilla substrigosa Juz. (PKM) [19];
Alchemilla tubulosa Juz. (PKM) [19];
Crataegus fallacina Klokov (MW, PVB);
Populus longifolia Fisch. (MW);
Euphorbia borodinii Sambuk (MW);
Lactuca saligna L. (MW);
Galatella crinitoides Novopokr. (MW, PKM);
Galatella dracunculoides (Lam.) Nees (MW, PKM, PVB);
Symphytum caucasicum Bieb. (PKM);
Phlomis desertorum P. Smirn. (MW);
Calamagrostis glomerata Boiss. et Buhse (PVB).



Дополнительные сведения

Ряд растений упомянуты во «Флоре...» П. Ф. Маевского [1] для Пензенской области с различными примечаниями – например, высказаны сомнения в присутствии вида в регионе.

Lycopodium × *zeileri* (Rouy) Greuter et Burdet (MW, PKM);

Equisetum ramosissimum Desf. (MW, PKM, PVB);

Dryopteris expansa (C. Presl) Fraser-Jenkins et Jermy s. l. (MW, PKM);

Rumex longifolius DC. (PKM);

Aconogonon weyrichii (Fr. Schmidt) Hara [20];

Reynoutria sachalinensis (Fr. Schmidt ex Maxim.) Nakai (PKM);

Blitum bonus-henricus (L.) C. A. Mey. (Гербарий РГАУ-МСХА) [21];

Spergularia salina J. et C. Presl [22];

Herniaria polygama J. Gay (MW, PKM);

Dianthus polymorphus Bieb. (PKM);

Dianthus pratensis Bieb. (LE, PKM);

Silene dioica (L.) Clairv. [22];

Oxybaphus nyctagineus (Michx.) Sweet (MW, PKM);

Genista germanica L. (MW);

Lotus tenuis Waldst. et Kit. ex Willd. (PKM);

Glycyrrhiza glabra L. (MW, PKM);

Astragalus sulcatus L. (PKM);

Astragalus rupifragus Pallas s. l. [incl. *A. sa-reptanus* A. K. Becker] (MW, PKM);

Trifolium incarnatum L. [6];

Melilotus altissimus Thuill. (PKM);

Lathyrus lacteus (Bieb.) Wissjul. (PKM);

Alchemilla litwinowii Juz. (MW, PKM) [19];

Urtica kioviensis Rogow. (MW, PKM) [6];

Populus alba L. (PKM; [6]);

Brassica nigra (L.) W. D. J. Koch (PKM);

Brassica juncea (L.) Czern. (PKM);

Erucastrum armoracioides (Czern. ex Turcz.) Cruche (PKM) [8];

Kibera gallica (Willd.) V. I. Dorof. (PKM);

Rapistrum perenne (L.) All. (PKM);

Hesperis matronalis L. (PKM);

Hesperis pycnotricha Borbás et Degen (PKM);

Syrenia montana (Pallas) Klokov (MW, PKM);

Alyssum tortuosum Waldst. et Kit. ex Willd. (MW, PKM);

Rorippa brachycarpa (C. A. Mey.) Hayek (MW);

Impatiens parviflora DC. (GMU, PKM);

Seseli peucedanoides (Bieb.) Koso-Pol. (LE, MW);

Valeriana wolgensis Kazak. (PKM);

Carduus uncinatus Bieb. (PKM);

Tragopogon dasyrhynchus Artemcz. (PKM);

Tragopogon pratensis L. (PKM);

Tragopogon tanaiticus Artemcz. (MW);

Sonchus palustris L. (MW, PKM);

Tripolium pannonicum (Jacq.) Dobroc. (MW, PKM);

Cuscuta monogyna Vahl [23];

Lycium barbarum L. (MW);

Veronica austriaca L. s. l. (MW, PKM);

Veronica opaca Fries (PKM);

Galium pseudohumifusum (Klokov) Ostapko [*G. humifusum* auct. non Bieb.] (MW);

Potamogeton gramineus L. s. l. (MW, PKM);

Iris arenaria Waldst. et Kit. s. l. (MW);

Carex pilulifera L. (GMU).

По-видимому, ошибочные указания для Пензенской области [1] – 15 видов

Corydalis cava (L.) Schweigg. et F. Koerte;

Dysphania ambrosioides (L.) Mosyakin et Clemants;

Lepyrodiclis holosteoides (C. A. Mey.) Fisch. et C. A. Mey.;

Silene steppicola Kleopov;

Montia fontana L.;

Astragalus dasyanthus Pallas;

Dipsacus strigosus Willd.;

Scorzonera mollis Bieb.;

Chondrilla latifolia Bieb.;

Filago minima (Smith) Pers.;

Gagea pusilla (F. W. Schmidt) Schult. et Schult. fil.;

Dactylorhiza baltica (Klinge) Orlova;

Dactylorhiza cruenta (O. F. Muell.) Soó;

Carex buxbaumii Wahlenb.;

Stipa anomala P. Smirn.

Виды, отсутствующие во «Флоре...» [1] – 29 видов

Stellaria subulata Boeber ex D. F. K. Schldtl. (MW, PKM);

Polygala vaillantii Bess. (MW) [24];

Lotus zhegulensis Klokov (LE, MW, PKM);

Astragalus olgianus Krytzka (MW, PKM);

Alchemilla hians Juz. (PKM) [19];

Alchemilla homoeophylla Juz. (PKM) [19];

Alchemilla lessingiana Juz. (PKM) [19];

Alchemilla macrescens Juz. (LE) [19];

Alchemilla minizonii Czakalov (PKM, PVB) [19];

Alchemilla pustynensis Czakalov (MW) [19];

Alchemilla schmakovii Czakalov [19];

Alchemilla tichomirovii Czakalov (MW, PKM) [19];

Alchemilla tzvelevii Czakalov (PKM) [19];

Alchemilla vorotnikovii Czakalov (PKM) [19];

Jurinea charcoviensis Klokov (PKM);

Carduus stenocephalus Tamamsch. (MW);

Pilosella suecica (Fries) F. W. Schultz et Sch. Bip. (PVB);

Artemisia nitrosa Weber ex Stechm. (MW, PKM, PVB);

Thymus goginae Vasjukov [25];



Glandularia tenuisecta (Briq.) Small (MW);
Typha × *soligorskensis* D. Dubovik (MW);
Juncus turkestanicus V. Krecz. et Gontsch.
 (MW);
Koeleria dubjanskyi Tzvelev (MW, PKM);
Koeleria macrantha (Ledeb.) Spreng. (MW,
 PKM);
Koeleria spryginii Tzvelev (PKM);
Koeleria valdevestita Tzvelev (PVB);
Agrostis breviramea (Roshev. ex Tzvelev)
 Kurczenko (LE, MW);
Festuca spryginii Tzvelev (PVB);
Echinochloa tzvelevii Mosyakin ex Mavrodiev
 et H. Scholz (PKM, PVB).

Заключение

Проведенный анализ показывает, что информация по 182 видам сосудистых растений, указанных во «Флоре...» П. Ф. Маевского [1] для Пензенской области, не верна.

94 вида не приведены для региональной флоры. 51 вид указан для региона под знаком вопроса. Еще 22 вида были указаны на этой территории в самое последнее время.

Досадными пропусками являются те виды, которые вообще не упомянуты во «Флоре...» [1] – не менее 29 видов.

Список литературы

1. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2014. 635 с.
2. Силаева Т. Б., Хапугин А. А., Письмаркина Е. В., Варгот Е. В., Агеева А. М. Дополнения к «Флоре...» П. Ф. Маевского (2014) по Республике Мордовия и сопредельным регионам // Труды Карельского научного центра РАН. 2016. № 3. С. 29–37. DOI: 10.17076/bg189
3. Васюков В. М., Саксонов С. В. Конспект флоры Пензенской области / Флора Волжского бассейна. Т. IV. Тольятти : Анна, 2020. 220 с.
4. Силаева Т. Б., Кирюхин И. В., Варгот Е. В., Чугунов Г. Г., Письмаркина Е. В. Флористические находки в бассейне реки Сура // Бюл. МОИП. Отд. биол. 2010. Т. 115, вып. 6 С. 78–79.
5. Красная книга Пензенской области. Т. 1. Грибы, лишайники, мхи, сосудистые растения. 2-е изд. Пенза : Пензенская правда, 2013. 300 с.
6. Васюков В. М. Растения Пензенской области (конспект флоры). Пенза : Пенз. гос. ун-т, 2004. 184 с.
7. Цингер В. Я. Сборник сведений о флоре Средней России. М. : Университетская типография, 1886 (1885). 520 с.
8. Истомина Е. Ю., Силаева Т. Б. Конспект флоры бассейна реки Инзы. Ульяновск : Ульян. гос. пед. ун-т, 2013. 160 с.
9. Хапугин А. А., Бузунова И. О. Конспект секции *Caninae* DC. рода *Rosa* L. (Rosaceae) во флоре бассейна реки Мокша // Новости систематики высших растений. 2013. Т. 44. С. 135–145.
10. Бузунова И. О., Хапугин А. А., Агеева А. М., Варгот Е. В. Новые находки шиповников (*Rosa* L., Rosaceae Adans.) в Средней России // Бюл. МОИП. Отд. биол. 2012. Т. 117, вып. 6. С. 76.
11. Юзепчук С. В. *Alchemilla* L. // Флора Юго-Востока Европейской части СССР. Вып. 5. Л. : Гос. изд-во с.-х. и колхоз.-кооп. лит., 1931. С. 498–550.
12. Васюков В. М., Новикова Л. А., Саксонов С. В., Поликанин Д. В., Шибяев С. В., Щербяков М. Г., Полумордвинов О. А. Материалы по редким растениям Пензенской области // Изв. Пенз. гос. пед. ун-та им. В. Г. Белинского. Естественные науки. 2012. № 29. С. 42–46.
13. Солянов А. А. Флора Пензенской области. Пенза : Пенз. гос. пед. ун-т им. В. Г. Белинского, 2001. 310 с.
14. Спрыгин И. И. О некоторых редких растениях Пензенской губернии. 3-е сообщение // Труды Пензенского общества любителей естествознания. 1918 (1917). Вып. 3–4. С. 131–141.
15. Горбушина Т. В. Осоки (*Carex* L., Cyperaceae) Пензенской области // Фиторазнообразии Восточной Европы. 2011. № 9. С. 131–144.
16. Цвелев Н. Н. Gramineae // Маевский П. Ф. Флора средней полосы Европейской части СССР. 9-е изд. Л. : Колос, 1964. С. 732–819.
17. Саксонов С. В., Васюков В. М., Новикова Л. А., Сенатор С. А. Дополнения к флоре Пензенской, Самарской и Ульяновской областей // Бюл. МОИП. Отд. биол. 2018. Т. 123, вып. 6. С. 59–60.
18. Письмаркина Е. В., Силаева Т. Б. Флористические находки в Республике Мордовия, Нижегородской, Пензенской и Ульяновской областях // Бюл. МОИП. Отд. биол. 2018. Т. 123, вып. 6. С. 57–59.
19. Васюков В. М., Чкалов А. В. К изучению рода *Alchemilla* L. (Rosaceae) в Пензенской области // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 87–92. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-1-87-92>
20. Ростовцева М. В., Можяева Г. Ф., Рытикова О. В., Мазей Н. Г., Васюков В. М. Дополнение по коллекциям растений Пензенского ботанического сада им. И. И. Спрыгина // Фиторазнообразии Восточной Европы. 2013. Т. 7, № 2. С. 28–40.
21. Сухоруков А. П. Маревые Средней России. М. : Диалог-МГУ, 1999. 35 с.
22. Шишкин Б. К. Caryophyllaceae // Маевский П. Ф. Флора средней полосы Европейской части СССР. 9-е изд. Л. : Колос, 1964. С. 212–238.
23. Петров В. А. Convolvulaceae // Флора Юго-Востока Европейской части СССР. Вып. 6. Л. : Гос. изд-во с.-х. и колхоз.-кооп. лит., 1936. С. 54–67.
24. Тихомиров Вал. Н. Комплекс *Polygala vulgaris* L. s. l. в Восточной Европе // XIII Съезд Русского ботанического общества. Т. 2 : Систематика и география сосудистых растений. Тольятти : Кассандра, 2013. С. 71–73.
25. Васюков В. М. Новые виды рода *Thymus* L. (Lamiaceae) // Новости систематики высших растений. 2016. Т. 47. С. 108–115.



References

1. Mayevsky P. F. *Flora sredney polosy evropeyskoy chasti Rossii* [Flora of the middle zone of the European part of Russia]. 11th ed. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK, 2014. 635 p. (in Russian).
2. Silaeva T. B., Khapugin A. A., Pismarkina E. V., Vargot E. V., Ageeva A. M. Additions to the «Flora...» by P. F. Mayevsky (2014) for the Republic of Mordovia and adjacent regions. *Proceedings of the Karelian scientific center of the Russian Academy of Sciences*, 2016, vol. 3, pp. 29–37 (in Russian). DOI: 10.17076/bg189
3. Vasjukov V. M., Saksonov S. V. Konspekt flory Penzenskoy oblasti / Flora Volzhskogo basseyna. T. IV. [Check-list of the flora of the Penza region / Flora of the Volga river basin. Vol. IV]. Togliatti, Anna Publ., 2020. 220 p. (in Russian).
4. Silaeva T. B., Kirjukhin I. V., Vargot E. V., Chugunov G. G., Pismarkina E. V. Floristic records in the Sura river basin. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 2010, vol. 115, iss. 6, pp. 78–79 (in Russian).
5. *Krasnaya kniga Penzenskoy oblasti. T. 1. Griby, lishajniki, mhi, sosudistye rasteniya. 2-e izd.* [Red Book of the Penza Region. Vol. 1. Fungi, Lichens, Mosses, Vascular Plants. 2 ed.]. Penza, Penzenskaya pravda Publ., 2013. 300 p. (in Russian).
6. Vasjukov V. M. *Rasteniya Penzenskoy oblasti (konspekt flory)* [Plants of the Penza Region (Synopsis of Flora)]. Penza, Penz. gos. un-t, 2004. 184 p. (in Russian).
7. Zinger V. Ya. *Sbornik svedenij o flore Srednej Rossii* [Collection of Information about the Flora of Central Russia]. Moscow, Universitetskaya tipografiya, 1886 (1885). 520 p. (in Russian).
8. Istomina E. Yu., Silaeva T. B. *Konspekt flory bassejna reki Inzy* [Synopsis of the Flora of the Inza River Basin]. Ulyanovsk, Ulyanovskii gos. ped. un-t, 2013. 160 p. (in Russian).
9. Khapugin A. A., Buzunova I. O. The synopsis of the genus *Rosa* L. section *Caninae* DC. (Rosaceae) in the flora of the Moksha river basin. *Novitates Systematicae Plantarum Vascularium*, 2013, vol. 44, pp. 135–145 (in Russian).
10. Buzunova I. O., Khapugin A. A., Ageeva A. M., Vargot E. V. New records of the *Rosa* L. species (Rosaceae) in Middle Russia. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 2012, vol. 117, iss. 6, pp. 76 (in Russian).
11. Juzepczuk S. V. *Alchemilla* L. *Flora Yugo-Vostoka Evropeyskoy chasti SSSR. Vyp. 5* [Flora of the South-East of the European part of the USSR, iss. 5]. Leningrad, Gos. izd-vo s.-kh. i kolkhoz.-koop. lit., 1931, pp. 498–550 (in Russian).
12. Vasjukov V. M., Novikova L. A., Saksonov S. V., Leonova N. A., Polikanin D. V., Shcherbakov M. G., Shibaev S. V., Polumordvinov O. A. Materials on rare plants of the Penza region. *Izvestiya of the Penza State Pedagogical University named after V. G. Belinsky. Natural science*, 2012, no. 29, pp. 42–46 (in Russian).
13. Solyanov A. A. *Flora Penzenskoy oblasti* [Flora of the Penza Region]. Penza, Penz. gos. ped. un-t im. V. G. Belinskogo, 2001. 310 p. (in Russian).
14. Sprygin I. I. About some rare plants of the Penza province. The 3rd message. *Proceedings of the Penza Society of Natural History Lovers*, 1918 (1917), iss. 3–4, pp. 131–141 (in Russian).
15. Gorbushina T. V. *Carex* L. (Cyperaceae) of the Penza region. *Phytodiversity of Eastern Europe*, 2011, no. 9, pp. 131–144 (in Russian).
16. Tzvelev N. N. Gramineae. In: Mayevsky P. F. *Flora sredney polosy Evropeyskoy chasti SSSR. 9-e izd.* [Flora of the middle zone of the European part of the USSR. 9th ed.]. Leningrad, Kolos Publ., 1964, pp. 732–819 (in Russian).
17. Saksonov S. V., Vasjukov V. M., Novikova L. A., Senator S. A. Additions to the flora of Penza, Samara and Ulyanovsk Provinces. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 2018, vol. 123, iss. 6, pp. 59–60 (in Russian).
18. Pismarkina E. V., Silaeva T. B. Floristic records in the Republic of Mordovia, Nizhny Novgorod, Penza and Ulyanovsk Provinces. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 2018, vol. 123, iss. 6, pp. 57–59 (in Russian).
19. Vasjukov V. M., Chkalov A. V. On the Study of the Genus *Alchemilla* L. (Rosaceae) in the Penza Region. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 87–92 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-1-87-92>
20. Rostovtseva M. V., Mozhayeva G. F., Rytikova O. V., Mazei N. G., Vasjukov V. M. Additions to the plant collections of the Sprygin Botanical Garden, Penza. *Phytodiversity of Eastern Europe*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 28–40 (in Russian).
21. Sukhorukov A. P. *Marevye Srednej Rossii* [Chenopodiaceae of Central Russia]. Moscow, Dialog-MGU Publ., 1999. 35 p. (in Russian).
22. Shishkin B. K. Caryophyllaceae. In: Mayevsky P. F. *Flora sredney polosy Evropeyskoy chasti SSSR. 9-e izd.* [Flora of the middle zone of the European part of the USSR. 9th ed.]. Leningrad, Kolos Publ., 1964, pp. 212–238 (in Russian).
23. Petrov V. A. Convolvulaceae. *Flora Yugo-Vostoka Evropeyskoy chasti SSSR. Vyp. 6*. [Flora of the South-East of the European Part of the USSR, iss. 6]. Leningrad, Gos. izd-vo s.-kh. i kolkhoz.-koop. lit., 1936, pp. 54–67 (in Russian).
24. Tikhomirov Val. N. *Polygala vulgaris* L. s. l. complex in Eastern Europe. *XIII S"yezd Russkogo botanicheskogo obshchestva. T. 2: Sistematika i geografiya sosudistykh rasteniy* [XIII Congress of the Russian Botanical Society. Vol. 2: Systematics and Geography of Vascular Plants]. Togliatti, Cassandra Publ., 2013, pp. 71–73 (in Russian).
25. Vasjukov V. M. New species of *Thymus* L. (Lamiaceae). *Novitates Systematicae Plantarum Vascularium*, 2016, vol. 47, pp. 108–115 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.06.2020, после рецензирования 10.08.2020, принята к публикации 18.08.2020
Received 10.06.2020, revised 10.08.2020, accepted 18.08.2020

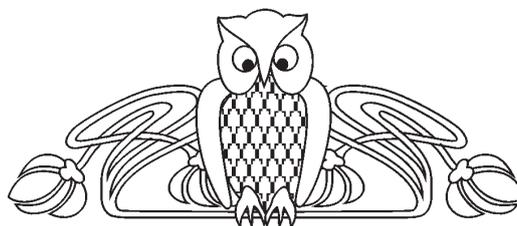


Научная статья

УДК 577.344.3.579.61.666.1.056

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-185-189>

Фотокаталитическое действие светодиодного излучения (405 нм) и новых 3D-наноконпозитов Al_2O_3 на рост *Staphylococcus aureus*



А. В. Светлакова, Е. С. Тучина ✉

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

Светлакова Анна Владимировна, студент кафедры биохимии и биофизики, anna5vetlakova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2293-5849>

Тучина Елена Святославна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биохимии и биофизики, kliany@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4498-2846>

Аннотация. Прогрессирующий рост устойчивости бактерий к антибиотическим препаратам требует создания высокоэффективных наноматериалов для борьбы с резистентными штаммами бактерий в условиях медицинских учреждений. Оксид алюминия является стабильным нетоксичным полупроводниковым материалом, однако фотокаталитические свойства его модификаций в отношении микроорганизмов недостаточно изучены. В данном исследовании были использованы новые 3D-композиты оксигидроксида алюминия ($Al_2O_3 \times nH_2O$) в трех модификациях (γ , α и θ), представляющие собой сетку из 150-нм наноприл. Оценка фотокаталитических антибактериальных свойств композитов осуществляли на музейном штамме *S. aureus* 209 P. Было показано, что в сочетании с фиолетовым светодиодным излучением (405 нм, 17 мВт/см²) исследуемые композиты оказывают существенное подавление роста бактерий (выживаемость не превышала 11–27%), при этом наилучший результат показал образец, содержащий γ - Al_2O_3 .

Ключевые слова: фотокаталитическое воздействие, нанополития, наночастицы, наноконпозиты, Al_2O_3 , фиолетовый свет, 405 нм, микроорганизмы, *Staphylococcus aureus*

Благодарности: Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ имени А. Н. Фрумкина (Москва, Россия) за предоставленные образцы 3D-наноконпозитов и лично главному научному сотруднику доктору физико-химических наук А. Н. Ходану, сотруднику кафедры оптики и биофотоники СГУ им. Н. Г. Чернышевского (Саратов, Россия) Л. Е. Долотову за помощь при проведении измерений и настройке оборудования.

Для цитирования: Светлакова А. В., Тучина Е. С. Фотокаталитическое действие светодиодного излучения (405 нм) и новых 3D-наноконпозитов Al_2O_3 на рост *Staphylococcus aureus* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 185–189. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-185-189>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-185-189>

Photocatalytic effect of led radiation (405 nm) and new Al_2O_3 3D-nanocomposites on the growth of *Staphylococcus aureus*

А. В. Svetlakova, Е. С. Tuchina ✉

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

Anna V. Svetlakova, anna5vetlakova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2293-5849>

Elena S. Tuchina, kliany@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4498-2846>

Abstract. The progressive growth of bacterial resistance to antibiotic drugs requires the creation of highly efficient nanomaterials. Aluminum oxide is a stable non-toxic semiconductor material; however, the photocatalytic properties of its modifications in relation to microorganisms are not well understood. In this study, we used new 3D composites of aluminum oxyhydroxide ($Al_2O_3 \times nH_2O$) in three modifications (γ , α and θ), which are a mesh of 150 nm nanofibrils. The assessment of the photocatalytic antibacterial properties of the composites



was carried out on the museum strain *S. aureus* 209 P. It was shown that, in combination with violet LED radiation (405 nm, 17 mW/cm²), the composites under study significantly suppress bacterial growth (from 65 to 89%), with the sample containing γ -Al₂O₃ showing the best result.

Keywords: photocatalytic effect, nanocoatings, nanoparticles, nanocomposites, Al₂O₃, violet light, 405 nm, microorganisms, *Staphylococcus aureus*

Acknowledgements: The authors are grateful to the staff of the Laboratory of New Physicochemical Problems (IP named after A. N. Frumkin, Moscow, Russia) for the provided samples of 3D nanocomposites and personally to the chief researcher D. Sci. Anatoliy N. Khodan, to Associate Professor of the Department of Optics and Biophotonics (Saratov State University, Russia) Leonid E. Dolotov for help in carrying out measurements and setting up the equipment.

For citation: Svetlakov A. V., Tuchina E. S. Photocatalytic effect of led radiation (405 nm) and new Al₂O₃ 3D-nanocomposites on the growth of *Staphylococcus aureus*. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 185–189. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-185-189>

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

Введение

В последние десятилетия применение наноматериалов заметно возросло: их используют в пищевой, косметической промышленности, в медицине, строительстве [1, 2].

Алюминий и его оксиды – это стабильные, нетоксичные материалы, безвредные даже при высоких концентрациях и при длительном воздействии на клетки [3–5]. Al₂O₃ является полупроводником, чем обусловлены его фотокалалитические свойства [6]. Al₂O₃ существует в нескольких модификациях, фотокалалитические и цитоксические способности которых изучены еще не в полной мере [7]. Наиболее применяемым в фотокалализе является γ -Al₂O₃ [8]. Для повышения фотокалалитической активности Al₂O₃ легируют с другими материалами, такими как серебро [9], никель [10], диоксид титана [11], азот [12], платина [13], что помогает добиться оптимальной ширины запрещенной зоны и рекомбинации электронов.

Современные способы синтеза наноструктур позволяют получать в основном их дисперсные системы, склонные к агрегации. Это обстоятельство значительно снижает возможности применения наноматериалов и делает необходимым поиск методов синтеза новых видов наноструктур, отвечающих всем требованиям современной науки, а также обладающих физико-химической стабильностью. Одним из таких материалов являются 3D-композитные наноструктуры, обладающие необходимыми качествами [14].

Создание 3D-композитов (НК) на основе пористого монолита оксидгидроксида алюминия позволяет получить необходимые биоинженерные свойства: заданную величину открытой пористости, а также возможность адаптировать структурные параметры и прочностные свойства материалов [14–17].

Представляет интерес изменение фотокалалитических свойств НК на основе из трех

модификаций Al₂O₃ при облучении фиолетовым (405 нм) светом малой мощности и реакция на это комбинированное действие клеток стандартного штамма *S. aureus* 209 P.

Материалы и методы

Объектом исследования служил музейный штамм *S. aureus* 209 P, полученный из коллекции культур ГИСК им. Л. А. Тарасевич (Москва, Россия). Использовали 24-ч культуры, выращенные на универсальной плотной питательной среде (ГРМ-агар, Обнинск, Россия) при 37°C.

В качестве источника излучения был выбран светодиод с максимальной длиной волны 405 нм, плотностью мощности 17 мВт/см². Экспозиция излучения составляла 5, 10, 15 и 30 мин, что соответствовало дозам излучения 5.1, 10.2, 15.3, 30.6 Дж/см².

Композитные 3D-наноструктуры на основе γ , α и θ -модификаций Al₂O₃ (средняя длина нановолокон ~150 нм, удельная площадь материала 115 м²/г) были произведены в Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина по оригинальной технологии [14–16]. Образцы толщиной 2 мм помещали в ячейки 24-луночного полистирольного стерильного планшета для дальнейшей работы.

Для тестирования антимикробных свойств НК суспензию микроорганизмов объемом 1 мл (10³ м.к./мл) добавляли в лунку, содержащую образец НК, оставляли в темноте на 30 мин для оценки темновой токсичности. Затем суспензию подвергали действию излучения. Контрольные образцы оставляли вне действия света на все время эксперимента. Облученные и необлученные суспензии высевали на поверхность плотной питательной среды в чашки Петри.

Учет результатов осуществляли путем подсчета КОЕ через 24–48 ч после инкубации при 37° С. В качестве контроля принимали значения колониеобразующей способности бактериальных клеток, не подвергавшихся облучению и не об-



работанных нанокompозитами. Эксперименты проводились в пятикратной повторности, данные обрабатывали с помощью пакета программ Statistica base (StatSoft, USA).

Результаты и их обсуждение

Новые 3D-композиты Al_2O_3 показали себя как перспективный антимикробный материал. При проверке бактериостатического действия света длиной волны 405 нм было выявлено, что

выживаемость не превышает 69% при максимальном времени воздействия (рис. 1).

При проверке цитотоксического действия НК без доступа света установлено, что наибольшее повреждающее действие (сокращение численности на 33% по сравнению с контролем) оказывают образцы, содержащие $\gamma-Al_2O_3$. Выживаемость микробных клеток для образцов, содержащих $\alpha-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$, составляла 90 и 81% соответственно (см. рис. 1).

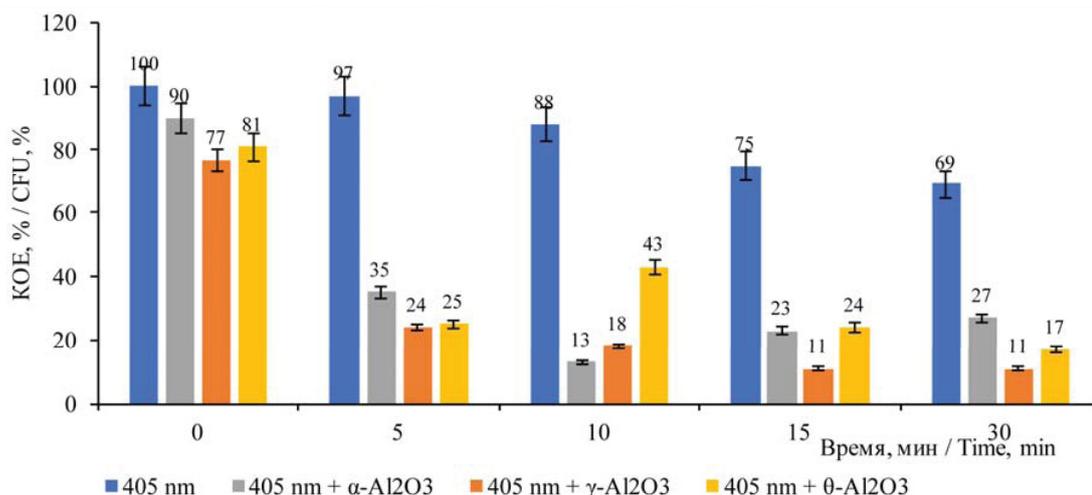


Рис. 1. Влияние фиолетового светодиодного излучения (405 нм, 17 мВт/см²) и нанокompозитов на выживаемость *S. aureus* 209 P (цвет online)

Fig. 1. Effect of LED light (405 nm, 17 mW/cm²) and nanocomposites on *S. aureus* 209 P (color online)

Показано, что фотокаталитические свойства НК разных модификаций также отличаются. Выявленный подавляющий эффект отмечен уже после 5 мин воздействия: для $\alpha-Al_2O_3$ НК – выживаемость составила 35%, для $\gamma-Al_2O_3$ – 24%, и для $\theta-Al_2O_3$ – 25%. В целом, наименьшую активность показал образец θ -модификации, вызвавший снижение КОЕ до 17% после 30 мин облучения. Самым активным оказался образец $\gamma-Al_2O_3$, снижение численности популяции микроорганизмов при его использовании происходило до 11% (см. рис. 1).

Нанопрепараты на основе Al_2O_3 имеют ряд преимуществ по сравнению с другими оксидами металлов, в первую очередь это низкая цитотоксичность в отношении клеток человека даже при длительном воздействии [3, 17]. Лишь небольшой ряд работ посвящен изучению их фотокаталитических свойств [4, 9–11, 13, 18], которые представляют несомненный практический интерес ввиду расширения сфер применения фотокатализа (например, для самоочистки строительных и отделочных материалов, для создания

антибактериальных фильтров и покрытий и т.п.).

Индукцированная оптическим излучением цитотоксичность НК Al_2O_3 , по всей вероятности, связана с фотокаталитическими свойствами данных материалов [9, 19, 20]. Теоретическая схема возможных повреждений клетки стафилококка представлена на рис. 2. Фотокаталитические эффекты возникают в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием фотоиндуцированных электронов (e^-) и дырок (h^+). Антимикробное действие данных процессов может быть обусловлено возникновением ряда окислителей в водном пространстве «наночастицы – клеточная стенка». Большое значение играет присутствие растворенного O_2 , который преобразуется в супероксид-анион-радикал ($\bullet O_2^-$), пероксид водорода (H_2O_2), синглетный кислород (1O_2) и гидроксильный радикал ($\bullet OH$) [19, 20]. Повреждение начинается с компонентов клеточной стенки, затрагивает мембранные транспортные белки и может привести к окислению липидов, внутриклеточных белков и ДНК.

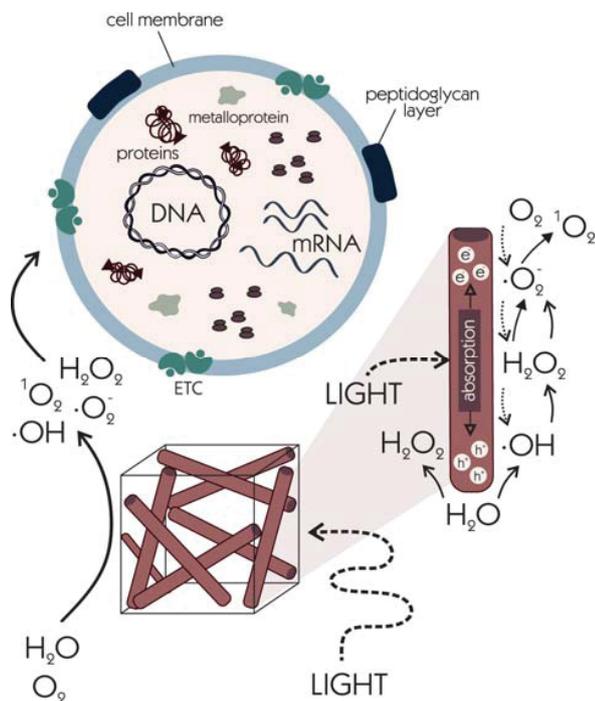


Рис. 2. Схема протекания фотокаталитических процессов с участием нанокompозитов Al_2O_3
Fig. 2. Diagram of photocatalytic processes with the participation of nanocomposites Al_2O_3

На основании полученных результатов можно заключить, что наноструктурный Al_2O_3 является перспективным антибактериальным материалом. При различной комбинации модификаций Al_2O_3 можно получить нанокompозиты для тех или иных целей, обладающие различной токсичностью и фотокаталитической активностью. Наиболее активным оказался образец Al_2O_3 γ -модификации, который показал самые высокие результаты как при проверке темновой токсичности, так и в ходе фотокаталитического воздействия.

Список литературы

1. Singh R., Smitha M. S., Singh S. P. The role of nanotechnology in combating multi-drug resistant // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. Vol. 14, № 7. P. 4745–4756.
2. Vance M. E., Kuiken T., Vejerano E. P., McGinnis S. P., Hochella M. F., Rejeski D., Hull M. S. Nanotechnology in the real world: redeveloping the nanomaterial consumer products inventory // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. Vol. 6. P. 1769–1780. DOI: 10.3762/bjnano.6.181
3. Kim I.-S., Baek M., Choi S.-J. Comparative Cytotoxicity of Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 and ZnO Nanoparticles to Human Lung Cells // J. of Nanosci. and Nanotech. 2010. Vol. 10, № 5. P. 3453–3458. DOI: 10.1166/jnn.2010.2340
4. Siroka P., Augustyniak A., Cendrowski K., Nawrotek P. Antimicrobial Activity of Al_2O_3 , CuO , Fe_3O_4 , and ZnO

Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials // Nanomaterials. 2018. Vol. 8, № 4. P. 212–220. DOI: 10.3390/nano8040212

5. Prabhakar P. V., Reddy U. A., Singh S. P., Balasubramanyam A., Rahman M. F., Indu Kumari S., Agawane S. B., Murty U. S. N., Grover P., Mahboob M. Oxidative stress induced by aluminum oxide nanomaterials after acute oral treatment in Wistar rats // J. Appl. Toxicol. 2015. Vol. 32. P. 436–445. DOI: 10.1002/jat.1775
6. Priyanka G., Ciara B., Ailish B., Suresh C. P. Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 225. P. 51–75. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.11.018
7. Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences // J. of the Amer. Ceramic Society. 2005. Vol. 81, iss. 8. P. 1995–2012. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
8. Rozita Y., Brydson R., Scott A. An investigation of commercial gamma- Al_2O_3 nanoparticles // J. of Phys.: Conference Series. 2009. Vol. 241. P. 1–5.
9. Lozhkomoev A. S., Kazantsev S. O., Pervikov V., Fomenko N., Gotman I. A new approach to production of antimicrobial Al_2O_3 -Ag nanocomposites by electrical explosion of two wires // Materials Research Bulletin. 2019. Vol. 2019. P. 1–7.
10. Li B., Yuan H., Yi B., Zhang Y. Fabrication of the composite nanofibers of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for potential application in photocatalysis // Ceramics International. 2016. Vol. 42, № 15. P. 17405–17409.
11. Parham S., Wicaksono D., Nur H. A proposed mechanism of action of textile/ Al_2O_3 - TiO_2 bimetal oxide nanocomposite as an antimicrobial agent // The Journal of the Textile Institute. 2018. Vol. 110, № 5. P. 791–798
12. Jia Z., Nadochenko V., Radzig M. A., Khmel I. A., Zavlilgelsky G., Azouani R., Kanaev A. Antibacterial activity of monolayer nanoparticulate AgN-(titanium-oxo-alkoxy) coatings // Mechanics & Industry. 2016. Vol. 17, № 5. P. 1–6.
13. Jie L., Changcheng L., Aizeng M., Zhijian D., Huidong Z. Influence of Dechlorination Temperature on Propane Dehydrogenation over $\text{Pt}-\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2018. Vol. 20, № 4. P. 1–7.
14. Khodan A. N., Nguyen T. H. N., Esaulkov M., Kiselev R., Amamra M., Vignes J.-L., Kanaev A. Porous monoliths consisting of aluminum oxyhydroxide nanofibrils : 3D structure, chemical composition, and phase transformations in the temperature range 25–1700 °C // J. Nanopart. Res. 2018. Vol 2, iss. 7. DOI: 10.1007/s11051-018-4285-4
15. Khodan A. N., Baranchikov A. E., Utochnikova V. V., Simonenko N. P., Beltiukov A. N., Petukhov D. I., Kanaev A., Ivanov V. K. Superhydrophobic and luminescent highly porous nanostructured alumina monoliths modified with tris(8-hydroxyquinolino)aluminium // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol. 293. P. 291–302.
16. Tartari A., Amamra M., Nguyen T. H. N., Piat M., Favero I., Ducci S., Khodan A., Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Kanaev A., Leo G. Ultra-porous alumina for applications in microwave planar antennas // Advanced Device Materials. 2016. Vol. 1, № 4. P. 93–99.
17. Köerich J. S., Diego José Nogueira D. J., Vaz V. P., Carmen Simioni C., Da Silva M. L. N., Ouriques L. C.,



- Vicentini D. S., Matias W. G. Toxicity of binary mixtures of Al_2O_3 and ZnO nanoparticles toward fibroblast and bronchial epithelium cells // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*. 2020. P. 1. DOI: 10.1080/15287394.2020.1761496
18. Ansari M. A., Khan H. M., Alzohairy M. A., Jalal M., Ali S. G., Pal R., Mussarat J. Green synthesis of Al_2O_3 nanoparticles and their bactericidal potential against clinical isolates of multi-drug resistant *Pseudomonas aeruginosa* // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2014. Vol. 31. P. 153. DOI: 10.1007/s11274-014-1757-2
 19. Bouslama M., Amamra M. C., Jia Z., Amar M. B., Brinza O., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. Nanoparticulate $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Photocatalytic Media: Effect of Particle Size and Polymorphism on Photocatalytic Activity // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, № 9. P. 1884. DOI: 10.1021/cs300033y
 20. Nosaka Y., Nosaka A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. P. 11302–11336. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161
- References**
1. Singh R., Smitha M. S., Singh S. P. The role of nanotechnology in combating multi-drug resistant. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, vol. 14, no. 7, pp. 4745–4756.
 2. Vance M. E., Kuiken T., Vejerano E. P., McGinnis S. P., Hochella M. F., Rejeski D., Hull M. S. Nanotechnology in the real world: redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, vol. 6, pp. 1769–1780. DOI: 10.3762/bjnano.6.181
 3. Kim I.-S., Baek M., Choi S.-J. Comparative Cytotoxicity of Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 and ZnO Nanoparticles to Human Lung Cells. *J. of Nanosci. and Nanotech.*, 2010, vol. 10, no. 5, pp. 3453–3458. DOI: 10.1166/jnn.2010.2340
 4. Siroka P., Augustyniak A., Cendrowski K., Nawrotek P. Antimicrobial Activity of Al_2O_3 , CuO , Fe_3O_4 , and ZnO Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials. *Nanomaterials*, 2018, vol. 8, no. 4, pp. 212–220. DOI: 10.3390/nano8040212
 5. Prabhakar P. V., Reddy U. A., Singh S. P., Balasubramanyam A., Rahman M. F., Indu Kumari S., Agawane S. B., Murty U. S. N., Grover P., Mahboob M. Oxidative stress induced by aluminum oxide nanomaterials after acute oral treatment in Wistar rats. *J. Appl. Toxicol.*, 2015, vol. 32, pp. 436–445. DOI: 10.1002/jat.1775
 6. Priyanka G., Ciara B., Ailish B., Suresh C. P. Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2018, vol. 225, pp. 51–75. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.11.018
 7. Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *J. of the Amer. Ceramic Society*, 2005, vol. 81, iss. 8, pp. 1995–2012. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
 8. Rozita Y., Brydson R., Scott A. An investigation of commercial gamma- Al_2O_3 nanoparticles. *J. of Phys.: Conference Series*, 2009, vol. 241, pp. 1–5.
 9. Lozhkomoev A. S., Kazantsev S. O., Pervikov V., Fomenko N., Gotman I. A new approach to production of antimicrobial $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ nanocomposites by electrical explosion of two wires. *Materials Research Bulletin*, 2019, vol. 2019, pp. 1–7.
 10. Li B., Yuan H., Yi B., Zhang Y. Fabrication of the composite nanofibers of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for potential application in photocatalysis. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 15, pp. 17405–17409.
 11. Parham S., Wicaksono D., Nur H. A proposed mechanism of action of textile/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ bimetal oxide nanocomposite as an antimicrobial agent. *The Journal of the Textile Institute*, 2018, vol. 110, no. 5, pp. 791–798
 12. Jia Z., Nadtochenko V., Radzig M. A., Khmel I. A., Zavlilgelsky G., Azouani R., Kanaev A. Antibacterial activity of monolayer nanoparticulate AgN -(titanium-oxo-alkoxy) coatings. *Mechanics & Industry*, 2016, vol. 17, no. 5, pp. 1–6.
 13. Jie L., Changcheng L., Aizeng M., Zhijian D., Huidong Z. Influence of Dechlorination Temperature on Propane Dehydrogenation over $\text{Pt-}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 1–7.
 14. Khodan A. N., Nguyen T. H. N., Esaulkov M., Kiselev R., Amamra M., Vignes J.-L., Kanaev A. Porous monoliths consisting of aluminum oxyhydroxide nanofibrils: 3D structure, chemical composition, and phase transformations in the temperature range 25–1700 °C. *J. Nanopart. Res.*, 2018, vol. 2, iss. 7. DOI: 10.1007/s11051-018-4285-4
 15. Khodan A. N., Baranchikov A. E., Utochnikova V. V., Simonenko N. P., Beltiukov A. N., Petukhov D. I., Kanaev A., Ivanov V. K. Superhydrophobic and luminescent highly porous nanostructured alumina monoliths modified with tris(8-hydroxyquinolino)aluminium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 293, pp. 291–302.
 16. Tartari A., Amamra M., Nguyen T. H. N., Piat M., Favero I., Ducci S., Khodan A., Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Kanaev A., Leo G. Ultra-porous alumina for applications in microwave planar antennas. *Advanced Device Materials*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. 93–99.
 17. Köerich J. S., Diego José Nogueira D. J., Vaz V. P., Carmen Simioni C., Da Silva M. L. N., Ouriques L. C., Vicentini D. S., Matias W. G. Toxicity of binary mixtures of Al_2O_3 and ZnO nanoparticles toward fibroblast and bronchial epithelium cells. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2020, pp. 1. DOI: 10.1080/15287394.2020.1761496
 18. Ansari M. A., Khan H. M., Alzohairy M. A., Jalal M., Ali S. G., Pal R., Mussarat J. Green synthesis of Al_2O_3 nanoparticles and their bactericidal potential against clinical isolates of multi-drug resistant *Pseudomonas aeruginosa*. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2014, vol. 31, pp. 153. DOI: 10.1007/s11274-014-1757-2
 19. Bouslama M., Amamra M. C., Jia Z., Amar M. B., Brinza O., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. Nanoparticulate $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Photocatalytic Media: Effect of Particle Size and Polymorphism on Photocatalytic Activity. *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, no. 9, pp. 1884. DOI: 10.1021/cs300033y
 20. Nosaka Y., Nosaka A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, pp. 11302–11336. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161

Поступила в редакцию 26.01.21, после рецензирования 08.02.21, принята к публикации 10.02.21
 Received 26.01.21, revised 08.02.21, accepted 10.02.21



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 190–195
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 190–195

Научная статья

УДК 581.52

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-190-195>

Влияние экологических условий на виталитетную структуру ценопопуляций доминантов древесного яруса в лесах южной части Приволжской возвышенности



А. М. Самсонова

Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, Россия, 410012, г. Саратов, Театральная пл., д. 1

Самсонова Алиса Михайловна, специалист межкафедральной учебно-научно-производственной лаборатории развития лесного хозяйства, борьбы с природными пожарами и подготовки добровольных пожарно-спасательных формирований, schneider66@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7643-5463>

Аннотация. Виталитетная структура ценопопуляций древесных растений формируется под влиянием экологических, ценотических и антропогенных воздействий. Изучение характера, степени влияния экологических условий местопроизрастания позволит прогнозировать формирование виталитетной структуры древесных растений. Объекты исследования – особи генеративного возрастного состояния трех видов древесных растений: дуб черешчатый, клен остролистный, липа мелколистная. Оценка экологических условий местопроизрастания проводилась с использованием диапазонных экологических шкал. Виталитет оценивался по трем ключевым детерминирующим морфометрическим параметрам. Для установления влияния экологических условий местопроизрастания на показатели виталитета ценопопуляций был проведен корреляционный анализ. Отмечены как прямые, так и обратные взаимосвязи (с коэффициентом корреляции от 0,5 и выше) целого ряда экологических условий и виталитета изучаемых видов. Большому влиянию подвержен виталитет липы мелколистной по сравнению с другими изученными видами.

Ключевые слова: виталитетная структура, *Quercus robur*, *Tilia cordata*, *Acer platanoides*, диапазонные экологические шкалы

Для цитирования: Самсонова А. М. Влияние экологических условий на виталитетную структуру ценопопуляций доминантов древесного яруса в лесах южной части Приволжской возвышенности // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 190–195. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-190-195>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-190-195>

Impact of environmental conditions on the vitality structure of the cenopopulations of the dominant tree tier in the forests of the southern part of the Volga Upland

A. M. Samsonova

Saratov State Agricultural University named after N. I. Vavilov, 1 Teatral'naya Sqr., Saratov 410012, Russia

Alisa M. Samsonova, schneider66@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7643-5463>

Abstract. The vitality structure of cenopopulations of woody plants is formed under the influence of ecological, cenotic and anthropogenic influences. The study of the nature and degree of influence of the ecological parameters of the habitat will make it possible to predict the formation of the vitality structure of woody plants. The objects of study are individuals of the generative age state of three species of woody plants: *Quercus robur*, *Tilia cordata*, *Acer platanoides*. Environmental conditions of habitat were assessed by using range ecological scales. Vitality was assessed by three key determinative morphometric parameters. Correlation analysis was carried out to establish the impact of environmental conditions on the indicators of the vitality of cenopopulations. Both direct and inverse relationships (with a correlation coefficient of 0.5 and above) between ecological conditions and vitality of the studied species were noted. The vitality of *Tilia cordata* is more influenced compared to other studied species.

Keywords: vital structure, *Quercus robur*, *Tilia cordata*, *Acer platanoides*, range ecological scales

For citation: Samsonova A. M. Impact of environmental conditions on the vitality structure of the cenopopulations of the dominant tree tier in the forests of the southern part of the Volga Upland. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 190–195. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-190-195>

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



Структурное разнообразие ценопопуляций (ЦП) древесных растений южной части Приволжской возвышенности описано в ряде научных публикаций [1–4 и др.]. Современная виталитетная структура ЦП древесных растений генеративного возрастного состояния является результатом влияния ценологических, экологических и антропогенных воздействий. Понимание характера таких воздействий и степени влияния на виталитетную структуру позволит в дальнейшем прогнозировать динамику виталитета древесных растений. В данной работе будет рассмотрено влияние экологических условий местопроизрастания древесных растений на их современную виталитетную структуру.

Общая продолжительность онтогенеза лиственных деревьев велика (дуб черешчатый – до 500 лет, липа мелколистная – до 300 лет, клен остролистный – до 220 лет, [5]), и на протяжении всего этого времени древесные растения подвергаются влиянию экологических факторов. Климатические и эдафические условия на изучаемых лесных участках были оценены методом фитоиндикации.

Материалы и методы

Территория исследования расположена на юге Приволжской возвышенности в административных границах Саратовской области. Пробные площади (ПП) подбирались в трех локациях: лесостепная зона (северная часть области, Новобурасское лесничество), граница лесостепной и степной зоны (центральная часть области, Вязовское лесничество) и степная зона (южная часть области, Красноармейское лесничество) в наиболее распространенном типе лесорастительных условий для лесничества (по классификации П. С. Погребняка [6]). Объектами исследования являются дуб черешчатый (*Quercus robur* L.), липа мелколистная (*Tilia cordata* Mill.), клен остролистный (*Acer platanoides* L.) генеративного возрастного состояния дубрав естественного порослевого происхождения. Было заложено 15 пробных площадей в трех типах лесорастительных условий. На пробной площади проводился сплошной пересчет деревьев. Для каждого дерева определялась видовая принадлежность, онтогенетическое состояние, диаметр кроны, диаметр ствола, радиальный прирост за последние 10 лет.

Фиксировался видовой состав живого напочвенного покрова и давалась оценка обилия-покрытия видами (*r* – единично, + – редко (рассеянно по площади), 1 – до 5% поверхности, 2 – 5–25%,

3 – 25–50%, 4 – 50–75%, 5 – более 75%). Регистрацию полевых наблюдений осуществляли в бланки геоботанических описаний [7–9].

Оценка виталитета древесных растений проводилась по методике Ю. А. Злобина [10] по трем ключевым детерминирующим морфометрическим параметрам [11]. Качество ценопопуляций определялось по формуле $I_q = (a + b)/2c$ [12]. Для оценки экологических условий на пробных площадях использовались диапазонные экологические шкалы Д. Н. Цыганова [13]. Оценка проводилась по методу средневзвешенной середины интервала. Для установления влияния экологических условий местопроизрастания на показатели виталитета ценопопуляций был проведен корреляционный анализ. Для дальнейшего анализа учитывались взаимосвязи с коэффициентом корреляции от 0,5 и выше, статистически значимые на 10 %-ном уровне, т.е. достоверные и с тенденцией к достоверной связи.

Результаты и их обсуждение

По результатам фитоиндикации были получены следующие экологические условия местопроизрастания (табл. 1): общий терморезим климата (*Tm*), континентальность климата (*Kn*), влажность климата (*Om*), морозность климата (*Cr*), увлажнение почвы (*Hg*), обобщенный солевой режим почвы (*Tr*), кислотность почвы (*Rc*), богатство почв азотом (*Nt*), переменность увлажнения почв (*Fh*), режим затенения (*Lc*).

Термоклимат пробных площадей соответствует суббореальному режиму и промежуточному режиму между суббореальным и неморальным режимами.

Континентальность климата пробных площадей соответствует материковому режиму и промежуточному режиму между материковым и субматериковым.

Такие экологические параметры, как омброклимат и криоклимат оказались наименее переменными. По омброклиматической шкале аридности-гумидности все пробные площади относятся к промежуточному режиму между субаридным и субгумидным. По криоклиматической шкале пробные площади относятся к промежуточному режиму между умеренными и мягкими зимами.

Увлажнение почв на ряде пробных площадей соответствует промежуточному типу между лугово-степным и сухолесолуговым режимами, сухолесолуговому, промежуточному типу между сухолесолуговым и влажнолесолуговым режимами, влажнолесолуговому режиму.



Таблица 1 / Table 1

Результаты фитоиндикации экологических условий местопроизрастания на пробных площадях
Results of phytointication of ecological conditions on test areas

| Тип лесорастительных условий / Forest site type | № ПП / № of test area | Термоклимат <i>Tm</i> / Thermoclimate <i>Tm</i> | Континентальность <i>Kn</i> / Continentality <i>Kn</i> | Омброклимат <i>Om</i> / Ombroclimate <i>Om</i> | Криоклимат <i>Cr</i> / Cryoclimate <i>Cr</i> | Гидрорежим <i>Hg</i> / Hydro mode <i>Hg</i> | Солевой режим <i>Tr</i> / Salt mode <i>Tr</i> | Кислотный режим <i>Rc</i> / Acid mode <i>Rc</i> | Азотный режим <i>Nt</i> / Nitrogen mode <i>Nt</i> | Переменность увлажнения почв <i>Fh</i> / Variability of soil humidification | Световой режим <i>Lc</i> / Light status <i>Lc</i> |
|--|-----------------------|--|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
| Сложные субори сухие (<i>C₁</i>) / Dry complex subors (<i>C₁</i>) | 1 | 8,55 | 8,66 | 7,86 | 7,88 | 10,45 | 7,29 | 7,23 | 4,41 | 6,31 | 3,77 |
| | 2 | 8,55 | 8,50 | 7,92 | 8,11 | 10,45 | 6,95 | 7,28 | 4,77 | 6,11 | 3,80 |
| | 3 | 8,65 | 8,71 | 7,76 | 7,71 | 10,47 | 7,00 | 7,03 | 4,76 | 6,30 | 3,68 |
| | 4 | 8,62 | 8,42 | 7,92 | 7,96 | 11,69 | 6,73 | 7,58 | 4,77 | 5,83 | 4,54 |
| | 5 | 8,43 | 8,78 | 7,85 | 7,67 | 11,22 | 7,15 | 6,69 | 4,67 | 6,55 | 3,94 |
| Сложные субори переходного типа от сухих к свежим (<i>C₁₋₂</i>) / Complex subors of the transition type from dry to fresh (<i>C₁₋₂</i>) | 1 | 8,59 | 8,26 | 8,18 | 8,03 | 12,56 | 6,41 | 7,24 | 5,35 | 5,38 | 4,91 |
| | 2 | 8,62 | 8,58 | 8,15 | 7,81 | 12,92 | 6,50 | 6,58 | 5,08 | 5,14 | 5,08 |
| | 3 | 8,58 | 8,23 | 8,19 | 8,08 | 12,46 | 6,50 | 6,96 | 5,50 | 5,40 | 5,08 |
| | 4 | 8,75 | 8,13 | 8,33 | 8,04 | 13,04 | 6,21 | 6,92 | 5,04 | 5,38 | 4,92 |
| | 5 | 8,88 | 8,33 | 8,17 | 8,17 | 12,83 | 6,33 | 6,33 | 4,33 | 5,57 | 5,13 |
| Дубравы сухие (<i>C₁₋₂</i>) / Dry oak forests (<i>C₁₋₂</i>) | 1 | 8,77 | 8,13 | 8,20 | 8,33 | 12,60 | 6,20 | 7,10 | 5,47 | 4,67 | 4,97 |
| | 2 | 8,58 | 8,31 | 8,10 | 7,90 | 11,98 | 6,08 | 7,19 | 5,27 | 5,70 | 4,83 |
| | 3 | 8,50 | 8,29 | 8,17 | 7,83 | 12,75 | 6,04 | 6,79 | 4,96 | 5,20 | 4,92 |
| | 4 | 8,54 | 8,39 | 8,20 | 8,13 | 12,17 | 6,11 | 6,59 | 4,91 | 5,71 | 4,87 |
| | 5 | 8,57 | 8,21 | 8,21 | 8,04 | 12,68 | 6,04 | 6,89 | 5,32 | 5,33 | 222 |

Солевой режим изменяется в пределах от промежуточного типа между небогатыми и довольно богатыми почвами до режима довольно богатых почв.

По кислотности почвы пробных площадей относятся к режиму слабокислых почв, а также к промежуточному типу между кислыми и слабокислыми.

По содержанию азота почвы пробных площадей относятся к промежуточному типу между бедными и очень бедными азотом почвами, к бедным азотом почвам, а также к промежуточному типу между бедными азотом и достаточно обеспеченными азотом почвами.

В соответствии со шкалой переменности увлажнения почв большинство пробных площадей относятся к режиму слабо переменного увлажнения и промежуточному режиму между слабо переменным и умеренно переменным

увлажнением. К режиму умеренно переменного увлажнения относится только одна пробная площадь.

Условия освещенности на пробных площадях соответствуют двум режимам: режиму светлых лесов и промежуточному между режимом полукрытых пространств и режимом светлых лесов.

В качестве показателей виталитета, на которые потенциально могут влиять экологические условия местопроизрастания, были использованы следующие: виталитет по параметру «диаметр кроны» ($D_{кр}$), виталитет по параметру «отношение диаметра кроны к диаметру ствола» ($D_{кр}/D_{ств}$), виталитет по параметру «радиальный прирост ствола за последние 10 лет» (z_{10}), а также доли особей (Φ) классов высшего (Φ_A) и низшего (Φ_C) виталитета, рассчитанные по каждому параметру для каждого вида.



Для установления влияния экологических условий местопроизрастания на показатели виталитета ЦП был проведен корреляционный анализ. В табл. 2 приведены основные результаты

корреляционного анализа – отмечены взаимосвязи с коэффициентом корреляции от 0,5 и выше, статистически значимые на 10 %-ном уровне, т.е. достоверные и с тенденцией к достоверной связи.

Таблица 2 / Table 2

Корреляции виталитета с экологическими условиями местопроизрастания
Correlations of vitality with environmental conditions of the place of growth

| Вид / Plant species | Показатель виталитета / Vitality indicator | Экологические условия, с которыми установлены корреляции / Environmental conditions correlated with vitality indicators |
|--------------------------------------|---|---|
| Дуб черешчатый / Quercus robur | Виталитет по $D_{кр}$ / Vitality by D_{crown} | Rc |
| | Φ_A | $-Kn, Om, Hg, -Tr, -fH, Lc$ |
| | Φ_C | |
| | Виталитет по $D_{кр}/D_{ств}$ / Vitality by D_{crown}/D_{trunk} | |
| | Φ_A | $-Nt$ |
| | Φ_C | Nt |
| | Виталитет по z_{10} / Vitality by z_{10} | $Hg, -Tr, -fH$ |
| | Φ_C | $-Hg, fH, -Lc$ |
| Липа мелколистная / Tilia cordata | Виталитет по $D_{кр}$ / Vitality by D_{crown} | $-Kn, Om, Hg, -Tr, Nt, -fH, Lc$ |
| | Φ_A | $-Cr$ |
| | Φ_C | $Kn, -Om, -Hg, Tr, -Nt, fH, -Lc$ |
| | Виталитет по $D_{кр}/D_{ств}$ / Vitality by D_{crown}/D_{trunk} | |
| | Φ_A | |
| | Φ_C | $Tr, -Nt$ |
| | Виталитет по z_{10} / Vitality by z_{10} | |
| | Φ_C | $-Om, -Hg, Tr, Rc, -Lc$ |
| Клен остролистный / Acer platanoides | Виталитет по $D_{кр}$ / Vitality by D_{crown} | Kn, Tr, fH |
| | Φ_A | |
| | Φ_C | $-Tr$ |
| | Виталитет по $D_{кр}/D_{ств}$ / Vitality by D_{crown}/D_{trunk} | |
| | Φ_A | |
| | Φ_C | |
| | Виталитет по z_{10} / Vitality by z_{10} | |
| | Φ_C | Rc |

Примечание. Знак «-» указывает на обратную корреляционную связь.
 Note. The «-» sign indicates an inverse correlation.

По результатам анализа есть все основания отметить малую подверженность виталитета ЦП генеративных особей дуба влиянию отдельных экологических условий. Среди таких условий, влияющих на виталитетную структуру, оцененную через диаметр кроны, была выявлена только кислотность почв (0,51; здесь и далее в скобках приводится коэффициент корреляции). Однако на долю особей высшего виталитета по этому

же параметру положительное влияние оказывает увлажнение почв (0,55). Тем не менее, стоит упомянуть ряд параметров, имеющих менее тесную корреляционную связь с виталитетом, однако позволяющих немного раскрыть картину формирования виталитетной структуры ЦП. Так, на долю особей высшего виталитета по диаметру кроны положительно влияют влажность климата (0,45) и световой режим (0,49); отрицательное влияние



оказывают континентальность климата (-0,49), засоленность (0,44) и переменность увлажнения (-0,48) почв. Влияния на виталитетную структуру ЦП дуба черешчатого по параметру $D_{кр}/D_{ств}$ каких-либо параметров не установлено. Отмечено лишь отрицательное влияние на долю особей высшего виталитета (-0,49) и положительное влияние на долю особей низшего виталитета (0,47) азотного режима почв.

Тесных корреляционных связей виталитетной структуры ЦП дуба по параметру z_{10} с экологическими условиями также не установлено. Однако стоит отметить некоторое положительное влияние на виталитетную структуру увлажнения почвы (0,46) и отрицательное влияние солевого режима (-0,44) и переменности увлажнения почв (-0,49). Доля особей низшего виталитета по параметру z_{10} подвержена наибольшему статистически достоверному положительному влиянию со стороны переменности увлажнения почв (0,59).

В рамках корреляционного анализа не отмечено тесных взаимосвязей показателей виталитетной структуры ЦП клена остролистного с экологическими условиями местопроизрастания. Лишь отмечена корреляционная связь виталитета по диаметру кроны и солевого режима (0,52). В остальном можно отметить некоторое влияние континентальности климата (0,46) и переменности увлажнения (0,47) на виталитетную структуру по параметру $D_{кр}$, влияние кислотного режима на долю особей низшего виталитета по параметру z_{10} . Не отмечено ни одного параметра, достоверно влияющего на показатели виталитета по параметру $D_{кр}/D_{ств}$.

Взаимосвязи экологических условий местопроизрастания с виталитетом липы мелколистной характеризуются более высокими коэффициентами корреляций по сравнению с другими рассматриваемыми видами. Так, на виталитетную структуру ЦП липы по диаметру кроны статистически достоверно оказывают влияние континентальность климата (-0,59), солевой (-0,55) и азотный (0,67) режимы, переменность увлажнения почвы (-0,61), световой режим (0,62). Достаточно много корреляционных связей разной направленности отмечено у доли особей низшего виталитета по параметру $D_{кр}$. Определенная взаимосвязь установлена с континентальностью климата (0,57), увлажнением почв (-0,57), солевым (0,61) и азотным (-0,62) режимами почв, переменностью увлажнения почв (0,61) и световым режимом (-0,67). В свою очередь, эти же условия не оказывают статистически достоверного влияния на долю особей высшего виталитета по параметру $D_{кр}$.

Значимых корреляционных связей экологических условий местопроизрастания и виталитета липы по параметру $D_{кр}/D_{ств}$ не отмечено.

В целом на виталитетную структуру ЦП липы мелколистной по параметру z_{10} экологические условия местопроизрастания заметного влияния не оказывают. Однако отмечается влияние отдельных экологических условий на долю особей высшего виталитета: увлажнение почв (0,54), световой режим (-0,59).

В рамках этого корреляционного анализа не отмечено значимых статистически достоверных взаимосвязей между показателями виталитета всех рассматриваемых видов и терморезимом и морозностью климата.

Заключение

Влиянию экологических условий местопроизрастания более подвержен виталитет липы мелколистной. Существенно меньше тесных корреляционных связей виталитета с экологическими режимами местопроизрастания установлено у дуба черешчатого и клена остролистного.

Список литературы

1. Силкин М. А., Чеботарь Ю. В., Кудрявцев А. Ю., Болдырев В. А. Ценопопуляции сосны в некоторых типах леса в южной части Приволжской возвышенности // Известия Саратовского университета. Сер. Биология. 2001. Спец. вып. С. 39–43.
2. Кабанов С. В. Структурное разнообразие дубрав лесопарка «Кумысная Поляна» // Вестник Саратовского ГАУ им. Н. И. Вавилова. 2006. № 6. С. 9–14.
3. Болдырев В. А. Структура и продуктивность лесов южной части Приволжской возвышенности // Лесоведение. 2006. № 6. С. 27–33.
4. Грищенко К. Г., Болдырев В. А. Типы возрастной структуры ценопопуляций древесных видов-доминантов в лесах Саратовского правобережья // Известия Самарского отделения научного центра РАН. 2008. Т. 10, вып. 25, № 2. С. 432–438.
5. Популяционная организация растительного покрова лесной территории : сб. науч. ст. Пушкино : НЦБИ, 1990. 91 с.
6. Погребняк П. С. Общее лесоводство. М. : Колос, 1968. 440 с.
7. Методы изучения лесных сообществ. СПб. : НИИ Химии СПбГУ, 2002. 240 с.
8. Лебедев В. П., Криницын В. П. Геоботанический анализ растительного покрова лесных территорий : учеб.-метод. пособие. Кострома : КГУ им. Н. А. Некрасова, 2006. 40 с.
9. Беляченко А. А., Серова Л. А., Симонова З. А., Макарова А. А., Абросимова О. В., Лобачев Ю. Ю. Полевые экологические исследования : учебное пособие. Саратов : ИЦ «Наука», 2013. 112 с.



10. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценогических популяций растений : учеб.-метод. пособие. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 147 с.
11. Самсонова А. М., Кabanов С. В., Самсонов Е. В. Виталитетная структура ценопопуляций *Quercus robur* (L.) нагорных низкоствольных дубрав Красноармейского лесничества Саратовской области // Вестник Саратовского ГАУ им. Н. И. Вавилова. 2014. № 7. С. 21–24.
12. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М., Журнова Т. В. Стратегии жизни ценопопуляции *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. на территории Башкирского гос. заповедника // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Сер. Биология. 2005. Вып. 1 (9). С. 85–98.
13. Цыганов Д. Н. Фитоиндикация экологических режимов в подзоне хвойно-широколиственных лесов. М. : Наука, 1983. 196 с.
5. *Populjacionnaja organizacija rastitel'nogo pokrova lesnoj territorii: sbornik nauch. st.* [Population Organization of Forest Vegetation: coll. sci. art.]. Pushhino, NTsBI Publ., 1990. 91 p. (in Russian).
6. Pogrebnjak P. S. *Obshhee lesovodstvo* [General Forestry]. Moscow, Kolos Publ., 1968. 440 p. (in Russian).
7. *Metody izuchenija lesnyh soobshhestv* [Methods for Studying Forest Communities]. Saint Petersburg, NII Himii SPbGU Publ., 2002. 240 p. (in Russian).
8. Lebedev V. P., Krinicyн I. G. *Geobotanicheskiy analiz rastitel'nogo pokrova lesnyh territorij* [Geobotanical Analysis of Vegetation Cover of Forest Areas]. Kostroma, KGU im. N. A. Nekrasova Publ., 2006. 40 p. (in Russian).
9. Beljachenko A. A., Serova L. A., Simonova Z. A., Makarova A. A., Abrosimova O. V., Lobachev Yu. Yu. *Polevye jekologicheskie issledovanija* [Field Ecological Researches]. Saratov, ITs Nauka Publ., 2013. 112 p. (in Russian).
10. Zlobin Ju. A. *Principy i metody izuchenija cenoticheskikh populjacij rastenii* [Principles and methods of studying cenotic plant populations]. Kazan', Izd-vo Kazanskogo un-ta, 1989. 147 p. (in Russian).
11. Samsonova A. M., Kabanov S. V., Samsonov E. V. Vitality structure of the *Quercus robur* (L.) cenopulations of upland low-barrel oaks of the Krasnoarmeysky forestry of the Saratov region. *Bulletin of Saratov State Agricultural University named after N. I. Vavilov*, 2014, no. 7, pp. 21–24 (in Russian).
12. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M., Zhirnova T. V. Life strategies of *Cephalanthera rubra* (L.) Rich cenopulation on the territory of the Bashkir State Reserve. *Bulletin of Nizhny Novgorod University named after N. I. Lobachevskii. Ser. Biologija*, 2005, iss. 1 (9), pp. 85–98 (in Russian).
13. Tsyganov D. N. *Fitoindikacija jekologicheskikh rezhimov v podzone hvojno-shirokolistvennyh lesov* [Phytoindication of Ecological Regimes in the Subzone of Coniferous-deciduous Forests]. Moscow, Nauka Publ, 1983. 196 p. (in Russian).

References

Поступила в редакцию 13.01.21, после рецензирования 24.01.21, принята к публикации 01.02.21
 Received 13.01.21, revised 24.01.21, accepted 01.02.21



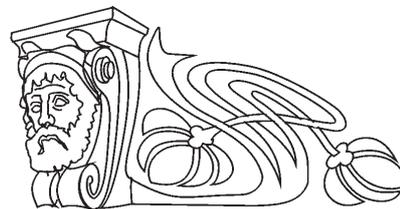
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 196–202
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 196–202

Научная статья

УДК 582.675.1:581.146.2:57.082.11:727.64(477.75)

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-196-202>

Особенности плодоношения некоторых сортов *Clematis* L. коллекции Никитского ботанического сада



Н. В. Зубкова

Ордена Трудового Красного Знамени Никитский ботанический сад – Национальный научный центр Российской академии наук, Россия, 298648, Республика Крым, г. Ялта, Никитский спуск, д. 52

Зубкова Наталья Васильевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории цветоводства, clematisnbs@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9935-6282>

Аннотация. В статье представлены результаты изучения плодоношения 9 сортов клематиса в условиях Южного берега Крыма. Даны морфометрическая характеристика семян, их вес и всхожесть. Оценена потенциальная и реальная семенная продуктивность. Установлено, что исследованные сорта обладают высокой потенциальной семенной продуктивностью, в среднем от 38,1 до 116,9 семечек на плод, но относительно низкой реальной семенной продуктивностью, в среднем от 1,3 до 8,3 семян на плод. Наиболее высокая степень завязываемости полноценных семян в пересчете на одно растение среди изученных сортов выявлена у 4 сортов: 'Jan Pawel II', 'Ramona', 'Элегия' и 'Juulii'. Данные сорта рекомендуются для использования в селекционной работе в качестве материнских родительских форм.
Ключевые слова: *Clematis* L., сорт, семенная продуктивность, плодообразование, коэффициент семинификации, масса семян, всхожесть семян

Для цитирования: Зубкова Н. В. Особенности плодоношения некоторых сортов *Clematis* L. коллекции Никитского ботанического сада // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 196–202. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-196-202>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-196-202>

Special features of fruiting in some *Clematis* L. cultivars from the collection of the Nikita Botanical Gardens

N. V. Zubkova

Order of the Red Banner Nikita Botanical Gardens – National Scientific Center RAS, Nikitskiy Spusk, 52, Yalta, 298648, Russia

Natalya V. Zubkova, clematisnbs@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9935-6282>

Abstract. The article presents the results of studying the fruiting in 9 clematis cultivars under the conditions of the southern coast of Crimea. Morphometric characteristics of seeds, their weight and germination capacity are given. Potential and real seed production was assessed. It was found that the studied cultivars are characterized with high potential seed production, on average from 38.1 to 116.9 ovules per fruit, but relatively low real seed production, on average from 1.3 to 8.3 seeds per fruit. Among the studied cultivars, the largest number of viable seeds formed per plant was noted in 4 cultivars: 'Jan Pawel II', 'Ramona', 'Elegia' and 'Juulii'. These cultivars are recommended for use in breeding works as maternal parental forms.

Keywords: *Clematis* L., cultivar, seed production, fruit formation, seed production coefficient, weight of seeds, seed germination

For citation: Zubkova N. V. Special features of fruiting in some *Clematis* L. cultivars from the collection of the Nikita Botanical Gardens. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 196–202. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-196-202>

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

Введение

Клематис принадлежит к наиболее значимой группе многолетних декоративных лиан, что обусловлено его высокими декоративными качествами, обильным и продолжительным цве-

тением, экологической пластичностью. Виды и сорта клематиса морфологически, биологически и экологически очень разнообразны. На сегодняшний день род *Clematis* L. представлен 371 видом [1] и более 3000 сортов [2], их интродук-



ционное изучение проводится во многих регионах России [3–7] и странах ближнего зарубежья [8, 9], что способствует все возрастающей их популярности и использованию в декоративном садоводстве. В этой связи работа по созданию новых сортов, адаптированных к конкретным природно-климатическим условиям, обладающих новыми оригинальными окрасками и формами цветка, разными сроками зацветания, а также продолжительным и обильным цветением, является перспективной.

В Никитском ботаническом саду – Национальном научном центре (НБС – ННЦ) с пятидесятих годов прошлого столетия ведутся селекционные исследования по созданию отечественных высокодекоративных, резистентных, жаростойких и засухоустойчивых сортов клематиса для условий Южного берега Крыма (ЮБК) и юга России [10].

Целью данной работы являлось изучение биоморфологических особенностей семян и семенной продуктивности сортов клематиса коллекции НБС – ННЦ, для выявления перспективных в качестве материнских родительских форм при гибридизации.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования из коллекции НБС – ННЦ, включающей 127 видов, сортов и форм, были отобраны 9 сортов из трех садовых групп (*Jackmanii*, *Integrifolia*, *Lanuginosa*) с высокими декоративными качествами; в том числе 5 сортов селекции НБС – ННЦ ('Бал Цветов', 'Синее Пламя', 'Фантазия', 'Элегия', 'Юность') и 4 сорта иностранной селекции, из селекционных центров Польши ('Jan Pawel II'), Эстонии ('Juuli'), Франции ('Perle de Azur'), Америки ('Ramona'). Семенная продуктивность сортов клематиса изучалась в 2015–2017 гг.

Для оценки плодоношения и способности к формированию семян при свободном опылении использовались общепринятые методики [11, 12]. Подсчитывалось количество цветков и плодов на растении, количество семязачатков (ПСП) и семян (РСП) в одном плоде, а также определялись процент плододуктивности (ПП) и коэффициент семинификации (КС). Эффективность репродукции определяли методом проращивания семян в грунте. Амплитуду изменчивости количественных признаков определяли по величине коэффициента вариации (C_v , %) с использованием шкалы уровней изменчивости признаков С. А. Мамаева [13].

Результаты и их обсуждение

Изучение репродуктивной биологии клематисов коллекции НБС – ННЦ показало, что все исследуемые сорта *Clematis* в условиях ЮБК ежегодно цветут, плодоносят и дают жизнеспособные семена, обеспечивая получение семенного потомства для использования в селекционном процессе.

Плодом, характерным для сортов *Clematis*, является многоорешек – состоящий из отдельных невскрывающихся орешков. Орешки (семена) исследуемых сортов имеют овальную ('Juuli'), округлую ('Jan Pawel II', 'Perle de Azur', 'Бал Цветов', 'Синее Пламя', 'Фантазия', 'Элегия', 'Юность') и яйцевидную ('Ramona') формы. Размеры следующие: длина колеблется от 5,2 (у сорта 'Юность') до 8,2 мм (у сорта 'Бал Цветов'); ширина – от 4,7 (у сорта 'Юность') до 7,9 мм (у сорта 'Фантазия') (табл. 1).

Анализ амплитуды изменчивости морфометрических признаков семян показал, что для большинства изученных сортов коэффициент вариации длины и ширины семени варьирует в одних и тех же пределах и оценивается для 4 сортов – как низкий (C_v 7–12%), для 3 сортов – как средний (C_v 13–20%). У 2 изученных сортов длина семени изменялась в пределах низкого, а ширина – в пределах среднего уровня изменчивости. Можно предположить, что ширина семени является наиболее изменчивым признаком, который, вероятно, обусловлен сортовой особенностью. Средняя масса 100 шт. семян у изученных сортов составляет от 1,12 ('Юность') до 2,46 г ('Perle de Azur') (см. табл. 1).

При посеве свежесобранных семян в стеллажи неотапливаемой теплицы зимой (декабрь) при температуре +8 – +12° С они прорастали осенью следующего года (сентябрь–октябрь). Всхожесть семян в среднем по изученным сортам варьировала в пределах 27–70% ('Юность' и 'Perle de Azur' соответственно). Следует отметить, что всхожесть семян коррелирует с их массой (см. табл. 1). Коэффициент корреляции (r) между всхожестью и массой 100 шт. семян варьирует от 0,61 ('Элегия') до 0,93 ('Ramona'), указывая на среднюю, высокую и очень высокую связь между этими величинами.

Анализ представленных результатов по оценке семенной продуктивности (табл. 2) позволил выявить что органогенный потенциал плодо- и семенной продуктивности у изученных сортов полностью не реализуется. Реальная семенная продуктивность значительно ниже потенциальной.



Таблица 1 / Table 1

Морфометрическая характеристика, масса и всхожесть семян сортов *Clematis* коллекции НБС – НИЦ
Morphometric characteristics, seed weight and germination in some *Clematis* cultivars from the collection of NBG – NSC

| Сорт / Cultivar | Размер семени, мм / Seed size, mm | | Масса 100 семян, г $M \pm m$ / 100-seed weight, g $M \pm m$ | Всхожесть, % / Seed germination, % | $r =$ масса всхожесть / $r =$ weight germination |
|-------------------------------|---|---|--|--|---|
| | Длина $M \pm m$ $C_v, \%$ / Length $M \pm m$ $C_v, \%$ | Ширина $M \pm m$ $C_v, \%$ / Width $M \pm m$ $C_v, \%$ | | | |
| Jan Pawel II | $7,3 \pm 0,09$ 11,2 | $5,3 \pm 0,07$ 12,6 | 1,56 \pm 0,09 | 51 | 0,71 |
| Juulii | $6,8 \pm 0,05$ 8,4 | $4,2 \pm 0,05$ 10,8 | 1,44 \pm 0,04 | 45 | 0,89 |
| Perle de Azur | $7,5 \pm 0,1$ 12,7 | $7,1 \pm 0,1$ 16,9 | 2,46 \pm 0,1 | 70 | 0,75 |
| Ramona | $7,3 \pm 0,06$ 8,1 | $5,1 \pm 0,05$ 9,4 | 1,33 \pm 0,1 | 43 | 0,93 |
| Бал Цветов / Bal Cvetov | $8,2 \pm 0,08$ 10,2 | $5,9 \pm 0,08$ 13,2 | 1,9 \pm 0,04 | 67 | 0,67 |
| Синее Пламя / Sinee Plamyа | $7,1 \pm 0,08$ 13,0 | $5,6 \pm 0,08$ 15,9 | 2,4 \pm 0,1 | 52 | 0,89 |
| Фантазия / Fantaziya | $7,5 \pm 0,06$ 8,3 | $7,9 \pm 0,09$ 11,3 | 1,81 \pm 0,09 | 38 | 0,81 |
| Элегия / Elegiya | $6,6 \pm 0,07$ 11,2 | $7,2 \pm 0,08$ 11,7 | 1,73 \pm 0,08 | 46 | 0,61 |
| Юность / Yunost | $5,2 \pm 0,08$ 14,8 | $4,7 \pm 0,09$ 18,9 | 1,12 \pm 0,07 | 27 | 0,74 |

Таблица 2 / Table 2

Количественные характеристики плодоношения некоторых сортов *Clematis* коллекции НБС – НИЦ
Quantitative characteristics of fruiting in some *Clematis* cultivars from the collection of NBG – NSC

| Сорт / Cultivar | Год / Year | Единица учета / Units | | | | | |
|--------------------|---------------|--|--|-------------------|--|---|-------------------|
| | | Особь / Plant | | | Плод / Fruit | | |
| | | Число цветков $M \pm m$ $C_v, \%$ / the number of flowers $M \pm m$ $C_v, \%$ | Число плодов $M \pm m$ $C_v, \%$ / the number of fruits $M \pm m$ $C_v, \%$ | ПЛП, % / FP, % | ПСП $M \pm m$ $C_v, \%$ / ESP $M \pm m$ $C_v, \%$ | РСП шт. $M \pm m$ $C_v, \%$ / RSP ones $M \pm m$ $C_v, \%$ | КС, % / SPC, % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Jan Pawel II | 2015 | $253,7 \pm 7,5$ 13,5 | $233,7 \pm 4,8$ 9,4 | 92,1 | $81,0 \pm 0,6$ 13,7 | $5,6 \pm 0,2$ 66,1 | 6,9 |
| | 2016 | $180,3 \pm 3,1$ 7,9 | $144,7 \pm 2,6$ 8,2 | 80,3 | $87,5 \pm 0,7$ 14,4 | $5,8 \pm 0,2$ 63,8 | 6,6 |
| | 2017 | $228,0 \pm 6,0$ 12,0 | $158,3 \pm 3,7$ 10,7 | 69,4 | $78,0 \pm 0,9$ 14,4 | $8,3 \pm 0,4$ 56,6 | 10,6 |
| Juulii | 2015 | $572,0 \pm 10,7$ 8,5 | $241,0 \pm 5,8$ 11,0 | 42,1 | $67,5 \pm 0,6$ 14,2 | $2,1 \pm 0,1$ 52,3 | 3,1 |
| | 2016 | $741,7 \pm 11,1$ 6,8 | $260,3 \pm 8,9$ 15,6 | 35,1 | $81,8 \pm 0,6$ 13,6 | $1,9 \pm 0,1$ 57,8 | 2,3 |
| | 2017 | $561,7 \pm 12,8$ 10,5 | $175,7 \pm 3,7$ 9,7 | 31,2 | $75,8 \pm 0,8$ 13,6 | $1,8 \pm 0,1$ 66,6 | 2,4 |



Окончание табл. 2 / End of the table 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------------|------|------------------------------|------------------------------|------|------------------------------|----------------------------|-----|
| Perle d' Azur | 2015 | $\frac{294,7 \pm 4,2}{6,5}$ | $\frac{56,3 \pm 1,9}{15,5}$ | 19,1 | $\frac{38,1 \pm 0,7}{24,1}$ | $\frac{1,3 \pm 0,1}{28,9}$ | 3,4 |
| | 2016 | $\frac{257,0 \pm 4,3}{7,6}$ | $\frac{43,0 \pm 1,8}{19,1}$ | 25,0 | $\frac{40,8 \pm 1,2}{23,8}$ | $\frac{1,3 \pm 0,1}{53,8}$ | 3,2 |
| | 2017 | $\frac{138,7 \pm 4,3}{14,3}$ | $\frac{34,7 \pm 1,9}{25,1}$ | 25,0 | $\frac{40,8 \pm 1,2}{23,8}$ | $\frac{1,3 \pm 0,1}{53,8}$ | 3,2 |
| Ramona | 2015 | $\frac{147,7 \pm 2,9}{8,9}$ | $\frac{96,0 \pm 2,5}{11,8}$ | 65,0 | $\frac{88,8 \pm 0,9}{18,1}$ | $\frac{4,7 \pm 0,8}{65,9}$ | 5,3 |
| | 2016 | $\frac{141,3 \pm 2,3}{7,4}$ | $\frac{83,3 \pm 1,0}{6,0}$ | 60,0 | $\frac{109,6 \pm 1,1}{16,2}$ | $\frac{4,2 \pm 0,1}{52,4}$ | 3,8 |
| | 2017 | $\frac{143,7 \pm 4,9}{15,4}$ | $\frac{109,3 \pm 1,3}{5,2}$ | 76,1 | $\frac{95,5 \pm 1,1}{14,8}$ | $\frac{7,5 \pm 0,4}{73,3}$ | 7,8 |
| Бал Цветов / Bal Cvetov | 2015 | $\frac{70,7 \pm 2,8}{18,4}$ | $\frac{51,3 \pm 1,7}{14,8}$ | 72,6 | $\frac{102,9 \pm 1,4}{17,3}$ | $\frac{2,3 \pm 0,1}{56,5}$ | 2,2 |
| | 2016 | $\frac{73,7 \pm 3,4}{20,0}$ | $\frac{51,3 \pm 1,6}{13,6}$ | 69,6 | $\frac{116,9 \pm 1,1}{11,7}$ | $\frac{3,7 \pm 0,1}{45,9}$ | 3,2 |
| | 2017 | $\frac{113,3 \pm 2,0}{8,1}$ | $\frac{76,3 \pm 1,5}{8,1}$ | 67,3 | $\frac{109,2 \pm 1,3}{14,7}$ | $\frac{4,1 \pm 0,2}{53,7}$ | 3,8 |
| Синее Пламя / Sinee Plamyа | 2015 | $\frac{214,3 \pm 4,8}{10,2}$ | $\frac{71,7 \pm 3,0}{19,2}$ | 33,5 | $\frac{76,3 \pm 0,7}{13,8}$ | $\frac{1,5 \pm 0,1}{60,0}$ | 2,0 |
| | 2016 | $\frac{131,0 \pm 2,7}{9,3}$ | $\frac{38,7 \pm 1,3}{15,2}$ | 29,5 | $\frac{68,4 \pm 1,3}{20,6}$ | $\frac{1,5 \pm 0,1}{53,3}$ | 2,2 |
| | 2017 | $\frac{221,7 \pm 4,5}{9,3}$ | $\frac{40,7 \pm 3,2}{36,1}$ | 18,4 | $\frac{70,2 \pm 1,2}{19,2}$ | $\frac{1,4 \pm 0,1}{64,0}$ | 2,0 |
| Фантазия / Fantaziya | 2015 | $\frac{310,7 \pm 2,4}{3,5}$ | $\frac{82,0 \pm 0,5}{2,7}$ | 26,3 | $\frac{44,0 \pm 0,5}{16,8}$ | $\frac{1,7 \pm 0,1}{58,8}$ | 3,7 |
| | 2016 | $\frac{235,3 \pm 5,1}{9,9}$ | $\frac{48,0 \pm 3,8}{36,0}$ | 20,4 | $\frac{47,5 \pm 0,6}{15,8}$ | $\frac{1,3 \pm 0,1}{43,2}$ | 2,7 |
| | 2017 | $\frac{222,9 \pm 1,6}{3,1}$ | $\frac{33,0 \pm 2,1}{28,8}$ | 14,8 | $\frac{61,9 \pm 0,7}{12,0}$ | $\frac{1,6 \pm 0,1}{62,5}$ | 2,9 |
| Элегия / Elegiya | 2015 | $\frac{267,3 \pm 3,2}{5,6}$ | $\frac{223,0 \pm 5,1}{10,5}$ | 83,4 | $\frac{57,0 \pm 0,5}{15,4}$ | $\frac{4,6 \pm 0,2}{63,0}$ | 8,1 |
| | 2016 | $\frac{163,3 \pm 2,8}{8,0}$ | $\frac{101,0 \pm 4,3}{19,6}$ | 61,8 | $\frac{49,8 \pm 0,4}{13,7}$ | $\frac{1,9 \pm 0,1}{68,4}$ | 3,8 |
| | 2017 | $\frac{158,0 \pm 3,6}{10,7}$ | $\frac{125,0 \pm 1,3}{4,7}$ | 79,1 | $\frac{48,9 \pm 0,6}{15,5}$ | $\frac{3,1 \pm 0,2}{67,7}$ | 6,3 |
| Юность / Yunost | 2015 | $\frac{201,7 \pm 0,6}{1,3}$ | $\frac{53,3 \pm 0,6}{5,4}$ | 26,4 | $\frac{76,3 \pm 0,7}{13,8}$ | $\frac{1,5 \pm 0,1}{60,0}$ | 2,0 |
| | 2016 | $\frac{255,0 \pm 6,1}{11,0}$ | $\frac{49,3 \pm 2,8}{26,4}$ | 19,3 | $\frac{69,0 \pm 0,5}{8,4}$ | $\frac{1,6 \pm 0,1}{56,3}$ | 2,3 |
| | 2017 | $\frac{253,3 \pm 6,3}{11,4}$ | $\frac{53,7 \pm 1,4}{11,9}$ | 21,2 | $\frac{62,2 \pm 0,8}{16,2}$ | $\frac{1,4 \pm 0,1}{52,1}$ | 2,3 |

Примечание. ПЛП – плодородность, ПСП – потенциальная семенная продуктивность, РСП – реальная семенная продуктивность, КС – коэффициент семенности.

Note. FP – fruit production, ESP – estimated seed production, RSP – real seed production, SPC – seed production coefficient.

Сравнительный анализ средних значений, характеризующих семенную продуктивность исследуемых сортов, показал, что наибольшее количество цветков на растении формируется у

сорта 'Juuli' (от 561,7±12,8 до 741,7±11,1 шт.), минимальное – от 70,7±2,8 до 113,3±2,0 шт. у сорта 'Бал Цветов' (см. табл. 2). У остальных сортов этот показатель варьирует в пределах 131–311 шт.



Коэффициент индивидуальной изменчивости данной величины у изученных сортов находится в пределах очень низкого ($C_v < 7\%$), низкого ($C_v, 7,4-12\%$) и среднего ($C_v, 13-20\%$) уровня. Максимальное количество плодов на растении образуется у сорта 'Juulii' ($175,7 \pm 3,7-260,3 \pm 8,9$ шт.), однако реализация потенциала плодообразования, выражающаяся в проценте сформировавшихся плодов от числа заложившихся цветков на растении, у данного сорта незначительная и

в среднем составила 36,1 % (табл. 3). Тогда как у четырех сортов: 'Jan Pawel II', 'Элегия', 'Бал Цветов' и 'Ramona' при незначительном количестве цветков на растении процент плодородности был значительно выше и в среднем составил: 80,6, 74,6, 69,8 и 67,0% соответственно. Для остальных сортов характерно низкое плодообразование 'Perle d' Azur' (20,3%), 'Синее Пламя' (27,1%), 'Фантазия' (20,5%), 'Юность' (22,3%) (см. табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Средние (2015–2017 гг.) количественные характеристики плодоношения сортов *Clematis* коллекции НБС – ННЦ
Average (2015–2017) quantitative characteristics of fruiting in *Clematis* cultivars from the NBG – NSC collection

| Сорт / Cultivar | ПЛП, % / FP, % | КС, % / SPC, % |
|---------------------------|----------------|----------------|
| Jan Pawel II | 80,6±6,6 | 8,0±1,3 |
| Juulii | 36,1±3,2 | 2,6±0,3 |
| Perle d' Azur | 20,3±2,5 | 3,4±0,1 |
| Ramona | 67,0±4,8 | 5,6±1,2 |
| Бал Цветов / Bal Cvetov | 69,8±1,5 | 3,1±0,5 |
| Синее Пламя / Sinee Plamy | 27,1±4,5 | 2,1±0,1 |
| Фантазия / Fantaziya | 20,5±3,3 | 3,1±0,3 |
| Элегия / Elegiya | 74,6±6,6 | 6,1±1,3 |
| Юность / Yunost | 22,3±2,1 | 2,2±0,1 |

Примечание. ПЛП – плодородность, КС – коэффициент семенификации.
Note. FP – fruit production, SPC – seed production coefficient.

В большинстве случаев коэффициент вариации для количества завязавшихся плодов составил $C_v, \%$ от 8,2 до 19,6 (см. табл. 2), что по шкале С. А. Мамаева соответствует признаку с низким и средним уровнем изменчивости.

Среди исследованных сортов максимальной потенциальной семенной продуктивностью на плод характеризуется сорт 'Бал Цветов' (от $102,9 \pm 1,4$ до $116,9 \pm 1,1$ семян), минимальной – сорт 'Perle d' Azur' (от $38,1 \pm 0,7$ до $40,8 \pm 1,2$ семян). Максимальный показатель реальной семенной продуктивности на плод был отмечен у сорта 'Jan Pawel II' (от $5,6 \pm 0,2$ до $8,3 \pm 0,4$ семян), минимальный у сорта 'Perle d' Azur' – $1,3 \pm 0,1$ семян. Во всех случаях коэффициент вариации для количества завязавшихся семян находится в пределах очень высокого уровня изменчивости $C_v, \%$ от 43,2 до 73,3. Следовательно, количество семян в плоде у изученных сортов оказалось величиной наиболее изменчивой, что, вероятно, объясняется сложной гибридной природой сортов, в разной степени ограничивающей репродуктивные способности.

Коэффициент семенификации (процент семян, развившихся в морфологически полноценные семена) у всех изученных нами сортов очень низкий, в среднем он не превышает 8% (см. табл. 3). Самые низкие значения этого показателя отмечены у сортов 'Синее Пламя', 'Юность' и 'Juulii' (2,1, 2,2 и 2,6% соответственно); максимальные – у сортов 'Ramona', 'Элегия' и 'Jan Pawel II' (5,6, 6,1 и 8,0 соответственно). У трех сортов ('Бал Цветов', 'Фантазия', 'Perle d' Azur') коэффициент семенификации варьирует в пределах 3,1–3,4%.

Наиболее высокая степень завязываемости полноценных семян в пересчете на одно растение среди изученных сортов выявлена у сорта 'Jan Pawel II' (в среднем 1154,0 семян), несколько ниже этот показатель у сортов 'Ramona' (539,5 семян) и 'Элегия' (535,1 семян), что объясняется значительным коэффициентом семенификации и высоким процентом плодородности данных сортов. Сорт 'Juulii' при невысоких значениях плодородности и коэффициенте семенификации также обладает относительно



высокой (438,8 семян) семенной продуктивностью на одно растение за счёт максимального количества цветков на растении среди изученных сортов. У остальных сортов семенная продуктивность в среднем на одно растение составляет от 58 до 207 семян.

Сорта, характеризующиеся высокой семенной продуктивностью, обладают высокими декоративными и хозяйственно-ценными качествами и представляют интерес для гибридизации в качестве материнских родительских форм.

Высокодекоративные сорта 'Perle d' Azur', 'Бал Цветов' 'Синее Пламя', 'Фантазия' и 'Юность', которые формируют небольшое количество семян, также способны обеспечить селекционный процесс семенным материалом, однако они не должны преобладать в плановой селекционной работе.

Заключение

Таким образом, изучение особенностей плодоношения и качества семян 9 сортов *Clematis* в условиях ЮБК показало, что его количественные и качественные показатели разнятся в зависимости от сорта.

На основании проведенных исследований установлено, что на ЮБК наиболее высокие значения плодородности и коэффициента семенификации имеют три сорта: 'Jan Pawel II', 'Ramona' и 'Элегия'. Эти сорта, а также сорт 'Juulii', обладающий высокой семенной продуктивностью за счёт максимального количества цветков на растении, рекомендуются нами к использованию в селекционной работе в качестве материнских родительских форм.

Результаты данной работы позволяют при планировании корректировать комбинации скрещиваний и оптимизировать селекционную работу.

Список литературы

1. The Plant List. URL: <http://www.theplantlist.org/> (дата обращения: 25.08.2020).
2. Clematis on the Web. URL: <http://www.clematis.hull.ac.uk/> (дата обращения: 25.08.2020).
3. Жигунов О. Ю., Насурдинова Р. А. Опыт оценки декоративности сортов рода *Clematis* L. – перспективной культуры для Южного Урала // Аграрная Россия. 2012. № 3. С. 8–11.
4. Клементьева Л. А. Перспективные сорта рода *Clematis* L. для выращивания на юге Западной Сибири // Достижения науки и техники АПК. 2016. Т. 30, № 9. С. 62–65.
5. Трубина Н. Н., Кабанов А. В., Бондорина И. А. Коллекция представителей рода *Clematis* L. и *Atragene* L. в отделе декоративных растений ГБС РАН // Бюл. ГБС. 2017. № 3 (203). С. 96–100.
6. 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.
7. Юркова О. В., Дорофеева Л. М. Сортоизучение клематисов на среднем Урале // Коняевские чтения : сб. науч. тр. VII междунар. науч.-прак. конф. (Екатеринбург, 20 дек. 2019 г.). Екатеринбург : Уральский ГАУ, 2020. С. 69–72.
8. Костырко Д. Р., Березовская Л. В. Интродукционное испытание травянистых прямостоячих видов и форм рода *Clematis* L. в Донецком ботаническом саду НАН Украины // Промышленная ботаника. 2005. Вып. 5. С. 180–185.
9. Свитковская О. И., Ломонос П. Н. Клематисы и княжики в Белоруси : ассортимент, агротехника, размножение, использование. Минск : Беларуская навука, 2014. 159 с.
10. Plugatar Yu. V., Klimenko Z. K., Ulanovskaya I. V., Zyкова V. K., Alexandrova L. M., Zubkova N. V., Smykova N. V., Plugatar S. A., Andriushenkova Z. P. The results of different methods used in breeding of perennial flower cultivars in the Nikita Botanical Gardens // Acta Horticulturae. 2018. Vol. 1201. P. 515–519. DOI: 10.17660/ActaHortic.2018.1201.68
11. Вайнагий И. В. Методика определения семенной продуктивности представителей семейства Лютиковых // Бюл. ГБС АН СССР. 1990. Вып. 155. С. 86–90.
12. Работнов Т. А. Методы изучения семенного размножения в сообществах // Полевая геоботаника / под общ. ред. Е. М. Лавренко, А. А. Корчагина. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1960. Т. 2. С. 20–40.
13. Мамаев С. А. Основные принципы методики исследования внутривидовой изменчивости растений // Индивидуальная и эколого-географическая изменчивость растений / отв. ред. П. Л. Горчаковский. Свердловск : Б. и., 1975. С. 3–14.

References

1. The Plant List. Available at: <http://www.theplantlist.org/> (accessed 25 August 2020).
2. Clematis on the Web. Available at: <http://www.clematis.hull.ac.uk/> (accessed 25 August 2020).
3. Zhigunov O. Yu., Nasurdinova R. A. Experience of the estimation of decorative effect of *Clematis* L. sorts – perspective culture for the South Urals. *Agrarian Russia*, 2012, no. 3, pp. 8–11 (in Russian).
4. Klement'eva L. A. Promising cultivars of genus *Clematis* L. for cultivation in the south of Western Siberia. *Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 62–65 (in Russian).
5. Trubina N. N., Kabanov A. V., Bondorina I. A. Collection of the genera *Clematis* L. and *Atragene* L. in the department of ornamental plants of the MBG RAS. *Bulletin of Central Botanic Garden*, 2017, no. 3 (203), pp. 96–100 (in Russian).



6. Chebannaya L. P. Some results of an introduction of the genus *Clematis* L. in the Stavropol Botanical Garden name of V. V. Skripchinsky. *Agricultural Bulletin of Stavropol' Region*, 2016, no. 3 (23), pp. 226–229 (in Russian).
7. Yurkova O. V., Dorofeeva L. M. Variety studies of clematis in the Middle Urals. *Konyaevskie readings: coll. of sci. papers of the 7th Inter. Sci.-pract. conf. (20 Dec. 2019)*. Ekaterinburg, Uralskii GAU, 2020, pp. 69–72 (in Russian).
8. Kostyrko D. R., Berezovskaya L. V. An introduction test of herbaceous erect species and forms of the genus *Clematis* L. in the Donetsk Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Ukraine. *Industrial Botany*, 2005, iss. 5, pp. 180–185 (in Russian).
9. Svitkovskaya O. I., Lomonos P. N. *Klematisy i knyazhiki v Belorusi: assortment, agrotehnika, razmnzhenie, ispol'zovanie* [*Clematis and Atrogene* L. in Belarus: Assortment, Agriculture Technology, Reproduction, Use]. Minsk, Belaruskaya nauka Publ., 2014. 159 p. (in Russian).
10. Plugatar Yu. V., Klimenko Z. K., Ulanovskaya I. V., Zykova V. K., Alexandrova L. M., Zubkova N. V., Smykova N. V., Plugatar S. A., Andriushenkova Z. P. The results of different methods used in breeding of perennial flower cultivars in the Nikita Botanical Gardens. *Acta Horticulturae*, 2018, vol. 1201, pp. 515–519. DOI: 10.17660/ActaHortic.2018.1201.68
11. Vajngaj I. V. Method for determining the seed production in some species of Ranunculacea family. *Byul. GBS AN SSSR*, 1990, iss. 155, pp. 86–90 (in Russian).
12. Rabotnov T. A. Methods for studying seed reproduction in communities. *Polevaya geobotanika, pod red. E. M. Lavronenko, A. A. Korchagina* [E. M. Lavronenko, A. A. Korchagina, eds. Field Geobotany]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1960, vol. 2, pp. 20–40 (in Russian).
13. Mamaev S. A. The basic principles of research methods of plant intraspecific variability. In: *Individual'naya i ekologo-geograficheskaya izmenchivost' rastenij, pod red. P. L. Gorchakovskogo* [P. L. Gorchakovskiy, ed. Individual and ecological-Geographical Variability of Plants]. Sverdlovsk, 1975, pp. 3–14 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.10.20, после рецензирования 26.10.20, принята к публикации 28.10.20
Received 14.10.20, revised 26.10.20, accepted 28.10.20



Научная статья

УДК 582.573.81:581.134.6

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-203-210>

Фитохимический состав в вегетативных органах *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans (Hemerocallidaceae)



Л. Л. Седельникова , Т. А. Кукушкина

Центральный сибирский ботанический сад Сибирского отделения РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Золотодолинская, д. 101

Седельникова Людмила Леонидовна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории интродукции декоративных растений, lusedelnikova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1122-2421>

Кукушкина Татьяна Абдухаиловна, старший научный сотрудник лаборатории фитохимии, kukushkina-phyto@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8870-6101>

Аннотация. В статье представлены результаты изучения запасных (сахара, крахмал) и биологически активных веществ (пектиновые вещества, катехины, сапонины, флавонолы, аскорбиновая кислота) в листьях и корневищах растений *Hemerocallis hybrida* сорта Speak to me в период сезонного развития в течение 2013–2015 гг. Определено количественное содержание основных групп веществ в подземных и надземных органах в период вегетации, цветения и плодоношения. Установлено, что наличие аскорбиновой кислоты в листьях растений *Hemerocallis hybrida* сорта Speak to me в 1,3–1,6 раза больше в период плодоношения, с максимальным значением 165,4 мг%, чем в период вегетации и цветения. Концентрация пектинов у растений за 2013–2015 гг. выше в корневищах, чем в листьях в 2,2–8,8 раз. Наибольшее содержание протопектинов отмечено в июле в корневищах (5,7–8,4%) и листьях в сентябре (4,7–7%) месяце. Наличие катехинов в вегетативных органах объекта исследования составляло от 0,2 до 0,7%. Накопление сапонинов в листьях (30,3–42,2%) и корневищах (30,5–43,7%) было сравнительно одинаковым в 2015 г. Отмечены особенности содержания в органах растений запасных веществ (сахара и крахмал) в разные фазы развития. Сахаров в листьях отмечено больше в 2–5 раз, чем в корневищах. Установлено, что в слабо-засушливый период вегетации 2015 г. накопление крахмала увеличивалось в корневищах более чем в 2–4 раза по сравнению с избыточно увлажненными периодами 2013–2014 гг.

Ключевые слова: *Hemerocallis hybrida*, сорт Speak to me, лист, корневище, сахара, крахмал, пектины, протопектины, катехины, сапонины, флавонолы, аскорбиновая кислота, Западная Сибирь

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Центрального сибирского ботанического сада СО РАН (проект № АААА-А21-121011290025-2 «Анализ биоразнообразия, сохранения и восстановления редких и ресурсных видов растений с использованием экспериментальных методов»).

Для цитирования: Седельникова Л. Л., Кукушкина Т. А. Фитохимический состав в вегетативных органах *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans (Hemerocallidaceae) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 203–210. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-203-210>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-203-210>

Phytochemical composition in the vegetative organs of *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans (Hemerocallidaceae)

Л. Л. Sedelnikova , Т. А. Kukushkina

Central Siberian Botanical garden of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, 101 Zolotodolinskay St., Novosibirsk 630090, Russia

Lyudmila L. Sedelnikova, lusedelnikova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1122-2421>

Tatiana A. Kukushkina, kukushkina-phyto@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8870-6101>

Abstract. The article presents the results of the study of raw materials (sugar, starch) and biologically active substances (pectin substances, catechins, saponins, flavonols, ascorbic acid) in the leaves and rhizomes of *Hemerocallis hybrida* plants of the Speak to me variety during seasonal development during 2013–2015. The quantitative content of the main groups of substances in underground and aboveground organs during vegetation, flowering and fruiting was determined. It was found that the presence of ascorbic acid in the leaves of *Hemerocallis hybrida* plants of the Speak to me variety is 1.3–1.6 times greater during the fruiting period, with a maximum value of 165.4 mg%, than during the growing season and flowering. The concentration of pectins in plants in 2013–2015 is 2.2–8.8 times higher in rhizomes than in leaves. The highest content of proutepectins was observed in July in rhizomes (5.7–8.4%) and leaves in September (4.7–7%). The presence of catechins in the vegetative organs



of the object of study ranged from 0.2 to 0.7%. The accumulation of saponins in leaves (30.3–42.2%) and rhizomes (30.5–43.7%) was relatively the same in 2015. The peculiarities of the content of spare substances (sugar and starch) in plant organs in different phenophases of development are noted. Sugars in the leaves are 2–5 times higher than in the rhizomes. It was found that during the slightly dry growing season of 2015, starch accumulation increased in rhizomes by more than 2–4 times compared to the excessively moist periods of 2013–2014.

Keywords: *Hemerocallis hybrida*, variety Speak to me, leaf, rhizome, sugars, starch, pectins, protopectins, catechins, saponins, flavonols, ascorbic acid, Western Siberia

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the State task of the Central Siberian Botanical garden SB RAS under the project No. AAAA-A21-121011290025-2 "Analysis of biodiversity, conservation and restoration of rare and resource plant species using experimental methods".

For citation: Sedelnikova L. L., Kukushkina T. A. Phytochemical composition in the vegetative organs of *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans (*Hemerocallidaceae*). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 203–210. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-203-210>

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

Исследование декоративных растений при интродукции в условиях Новосибирской области позволяет выявить не только анатомо-биологические, но и биохимические особенности, выделить перспективные виды и сорта для рационального использования их в регионе. Всестороннее изучение представителей рода красоднев (*Hemerocallis* L.) коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН [1, 2] позволило подойти к комплексной работе по определению фитохимического состава основных групп веществ в вегетативных органах этого растения. Из работ [3–7] известно, что широким спектром биологически активных веществ в Забайкалье, Западной Сибири, Башкирии, Украине обладают такие дикорастущие виды красоднева: *H. minor* Mill., *H. citrina* Baroni, *H. middendorffii* Trautv. et C. A. Mey., *H. fulva* L., *H. dumortieri* Morq., *H. lilio-asphodelus* L. В листьях и стеблях сортов красоднева гибридного Summer Pride, Pice Sea определено 14 аминокислот, сахара, каротин, макро- и микроэлементы [7], а в корневищах *H. fulva* и *H. hybrida* сорта Stella De Ogo полисахариды [4]. Антиоксидантные гликозиды и хлорогеновые кислоты обнаружены зарубежными авторами [8, 9]. У *H. minor* [10, 11] выделено 14 микро- и макроэлементов. По последним сведениям у культиваров *H. hybrida* сортов Speak to me и Regal Air определен в листьях и корневищах элементный состав, содержащий 22 жизненно важных и редких химических элементов [12, 13]. Следует отметить, что вегетативные и генеративные органы представителей этого рода использовали в народной медицине при лечении опухолей, гепатита, ревматизма, дизурии, болезней печени, органов пищеварения [14, 15], а фармакологические испытания показали, что сырье можно применять как сердечное, гипотензивное, противоопухолевое средство [16–18]. Наличие биологически активных веществ, таких как гликозиды, витамин С, флавоноиды (кверцетин, кемпферол, рутин), кумарины, каротин,

дубильные вещества [18], в основном исследованы у видового состава лилейников. Однако при введении в культуру в различных регионах России используются не только виды, но и сорта. Сравнительных сведений об особенностях содержания метаболитов основных групп веществ в органах адаптированного к условиям лесостепной зоны Западной Сибири *Hemerocallis hybrida* сорта Speak to me в разные вегетационные периоды развития отсутствуют, что обуславливает новизну данной работы.

Цель работы – определить содержание запасных и биологически активных веществ в вегетативных органах растений *Hemerocallis hybrida* сорта Speak to me в условиях лесостепной зоны Новосибирской области.

Материалы и методы

Объектом изучения служил *Hemerocallis hybrida* hort. ex Bergmans сорт Speak to me (сем. Hemerocallidaceae, красоднево-вых) – многолетний, длиннокорневищный поликарпик, позднего срока цветения (рис. 1). При подготовке публикации использовались материалы биоресурсной научной



Рис. 1. *Hemerocallis hybrida* сорт Speak to me

Fig. 1. *Hemerocallis hybrida* the Speak to me variety



коллекции ЦСБС СО РАН «Коллекции живых растений в открытом и закрытом грунте», УНУ № USU 440534. Использовали свежесобранные листья и корневища с корнями взрослых пяти-восьмилетних растений. Для анализа брали навески (5–10 г) в соответствии с фенофазами развития растений в течение вегетационных периодов 2013–2015 гг.: 2–3 июня – вегетация; 14–22 июля – цветение; 4–18 сентября – плодоношение. По гидротермическим условиям 2013–2014 гг. отличались избыточно увлажненным прохладным вегетационным периодом, с холодной ранней весной, 2015 г. – умеренно увлажненным теплым, засушливым периодом. Флавонолы и катехины определяли спектрофотометрическим методом [19, 20], аскорбиновую кислоту – титриметрическим [21], крахмал – методом кислотного гидролиза [22], сапонины – весовым методом

[23], пектиновые вещества – безкарбазольным спектрофотометрическим методом [21, 24], для определения сахаров использовали метод А. С. Швецова и Э. Х. Лукьяненко [21]. Определения проводили в трехкратной аналитической повторности, среднееарифметические значения и ошибка биохимических показателей ($M \pm m$) сделаны по программе Statistica 6.0.

Результаты и их обсуждение

Исследование биологически активных веществ: катехинов, флавонолов, сапонинов, пектиновых веществ, аскорбиновой кислоты в надземных и подземных органах *H. hybrida* сорта Speak to me в течение трех вегетационных периодов позволило выявить их содержание в разные фенологические фазы развития растений, представленные в таблице. В надземных органах данного

Содержание запасных и биологически активных веществ ($M \pm m$) в надземных (1) и подземных (2) органах *Heimerocallis hybrida* сорта Speak to me
Content of spare and biologically active substances ($M \pm m$) in aboveground (1) and underground (2) organs *Heimerocallis hybrida* of the Speak to me variety

| Месяц / Month | Показатели / Indicators | | | | | |
|---|-------------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | 2013 год / year | | 2014 год / year | | 2015 год / year | |
| Лист (1), корневище (2) / Leaf (1), rhizome (2) | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Сахара / Sugars, % | | | | | | |
| Июнь / June | 26,87±0,22 | 10,10±0,04 | 29,45±0,04 | 14,94±0,08 | 17,79±0,04 | 13,20±0,02 |
| Июль / July | 20,17±0,13 | 6,70±0,03 | 26,47±0,03 | 5,47±0,03 | 27,26±0,03 | 7,09±0,01 |
| Сентябрь / September | 11,03±0,02 | 4,13±0,01 | 22,26±0,04 | 8,42±0,02 | 18,75±0,04 | 16,16±0,02 |
| Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid, mg % | | | | | | |
| Июнь / June | 65,31±1,04 | 8,20±0,04 | 102,73±3,24 | 41,78±1,04 | 62,52±0,22 | 11,54±0,04 |
| Июль / July | 90,87±1,13 | 17,00±0,05 | 63,81±1,06 | 14,61±0,08 | 24,69±0,14 | 24,11±0,02 |
| Сентябрь / September | 87,13±0,22 | 14,24±0,04 | 165,40±2,45 | 13,34±0,06 | 77,85±0,15 | 18,74±0,02 |
| Пектины / Pectins, % | | | | | | |
| Июнь / June | 0,38±0,01 | 1,85±0,03 | 1,64±0,03 | 4,63±0,02 | 1,39±0,02 | 3,74±0,04 |
| Июль / July | 0,83±0,03 | 3,24±0,02 | 1,94±0,01 | 5,54±0,02 | 0,71±0,01 | 2,61±0,03 |
| Сентябрь / September | 0,51±0,01 | 2,65±0,02 | 0,55±0,01 | 4,88±0,03 | 1,74±0,03 | 3,63± |
| Протопектины / Protopectins, % | | | | | | |
| Июнь / June | 3,30±0,01 | 3,39±0,02 | 5,42±0,04 | 4,61±0,01 | 5,44±0,02 | 4,62±0,03 |
| Июль / July | 4,78±0,04 | 5,67±0,01 | 7,75±0,03 | 8,41±0,03 | 4,03±0,03 | 4,25±0,02 |
| Сентябрь / September | 2,94±0,01 | 3,34±0,03 | 5,31±0,02 | 7,61±0,03 | 3,48±0,01 | 3,83±0,01 |
| Катехины / Catechins, % | | | | | | |
| Июнь / June | 0,66±0,02 | 0,27±0,01 | 0,65±0,02 | 0,36±0,04 | 0,69±0,02 | 0,16±0,01 |
| Июль / July | 0,39±0,01 | 0,21±0,01 | 0,62±0,04 | 0,20±0,01 | 0,49±0,02 | 0,18±0,01 |
| Сентябрь / September | 0,50±0,02 | 0,20±0,01 | 0,45±0,01 | 0,23±0,01 | 0,64±0,02 | 0,32±0,01 |
| Сапонины / Saponins, % | | | | | | |
| Июнь / June | 54,15±2,14 | 65,49±2,05 | 24,99±0,07 | 44,97±1,01 | 40,21±0,08 | 43,71±0,16 |
| Июль / July | 31,31±0,05 | 36,45±0,08 | 31,45±0,09 | 39,10±1,31 | 42,18±0,07 | 30,48±0,01 |
| Сентябрь / September | 25,43±1,01 | 40,44±0,04 | 22,87±0,26 | 35,83±0,15 | 30,25±0,01 | 43,21±0,08 |

Примечание. Различия достоверны при уровне значимости $P = 0,95$.

Note. The differences are significant at a significance level of $P = 0,95$.



сорта фенольные соединения представлены катехинами и флавонолами. Известно, что эта группа метаболитов имеет значение для профилактики и лечения различных заболеваний благодаря антиоксидантной, противовоспалительной и противовирусной активности. Отмечено, что содержание катехинов в подземных органах *H. hybrida* сорта Speak to me составляло от 0,2 до 0,4% в разные годы вегетации. Однако в 2013–2014 гг. катехинов в корневищах растений в 1,3–1,5 раза больше в июне по сравнению с сентябрем. В 2015 г., на-

оборот, их содержание в корневищах было в 2 раза больше осенью. Установлено, что в июне количество катехинов в листьях в 2,3–3,7 раз выше, чем в корневищах растений, а наибольшее значение (0,69%) наблюдалось в 2015 г.

Флавонолы содержатся только в листьях. За период исследования наблюдали увеличение содержания флавонолов в листьях в 1,5 раза и максимальное значение достигало 1,41% в период плодоношения ко второй декаде сентября 2014 г. (рис. 2).

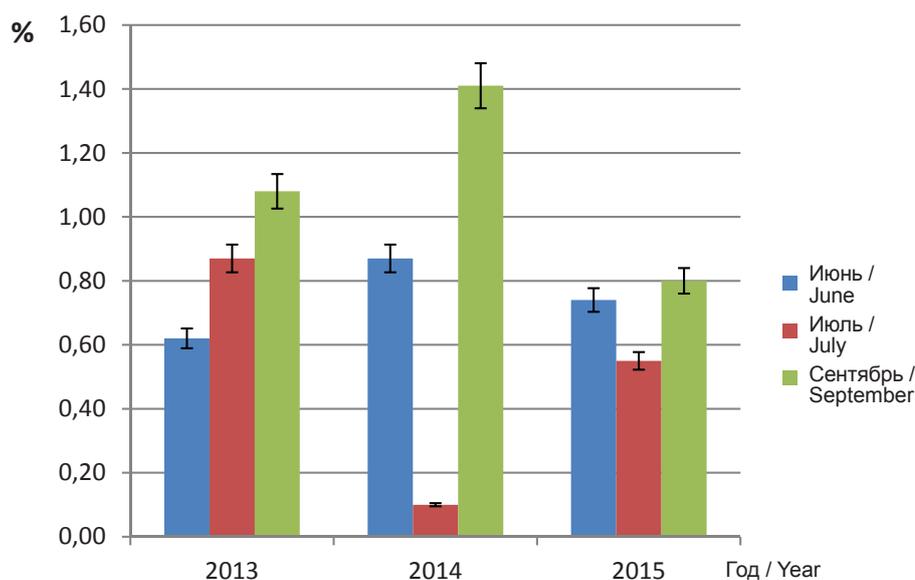


Рис. 2. Гистограмма распределения флавонолов в листьях *Hemerocallis hybrida* сорта Speak to me (цвет online)

Fig. 2. Histogram of flavonol distribution in the leaves *Hemerocallis hybrida* of the Speak to me variety (color online)

Установлено, что наиболее богаты аскорбиновой кислотой листья растений *H. hybrida* сорта Speak to me в период начала плодоношения в первой декаде сентября. Причем в динамике её высокие показатели были в 2013–2014 гг. (87,1–165,4 мг%) по сравнению с 2015 г. (62,5–77,8 мг%), т.е. в избыточно увлажненные вегетационные периоды аскорбиновой кислоты в листьях накапливается больше, чем в засушливые. Отмечено, что содержание аскорбиновой кислоты в корневищах объекта исследования отличается нестабильностью с июня до сентября. В 2013 г. ее в 2 раза больше в период плодоношения сорта Speak to me, а в 2014 г. в 2,9–3,8 раза больше в период вегетации по сравнению с периодом плодоношения. Однако в июле 2015 г. в период цветения растений аскорбиновой кислоты в корневищах в 1,4–2 раза больше, чем в июне (вегетация) и сентябре (плодоношение).

Причем во все годы наблюдения в листьях содержание аскорбиновой кислоты было в 2,5–5 раз выше по сравнению с корневищами. Только в июле засушливого 2015 г. ее концентрация в вегетативных органах имела сравнительно одинаковое значение: 24,1–24,6 мг%.

Известно, что пектиновые вещества (пектины и протопектины), как основные структурно-функциональные компоненты растений, положительно влияют на антиканцерогенное и гастропротективное действие. Установлено, что в корневищах содержание пектинов выше, чем в листьях, причем в 2013 г. в 3,8–5,0, в 2014 г. в 2,8–8,8, в 2015 г. в 2,2–3,6 раз. Наибольшие концентрации пектина наблюдали в корневищах в июле в период цветения (3,2–5,5%) в 2013–14 гг. и в 2015 г. в период плодоношения (3,6%). Такая же тенденция отмечена в листьях. Причем высокие показатели пектинов в листьях и корневищах выражены в



2014 г., который отличался избыточно увлажненным периодом вегетации. При анализе содержания протопектинов в вегетативных органах *H. hybrida* сорта Speak to me в разные годы и периоды вегетации установлено незначительное увеличение их концентрации в корневищах по сравнению с листьями. Максимальное содержание протопектинов в корневищах объекта исследования, а именно 5,7–8,4%, наблюдали в июле, тогда как в листьях данный показатель достигает наибольшей концентрации: 4,7–7,7% в сентябре. Засушливый вегетационный период 2015 г. вызывает снижение содержания протопектиновых полисахаридов в вегетативных органах к сентябрю в период массового отцветания и плодоношения растений (см. таблицу).

Сапонины усиливают защитную функцию и регулируют ростовые процессы у растений. Их содержание в различные годы вегетации в листьях и корневищах растений *H. hybrida* сорта Speak to me было неоднозначно. Так, засушливый период вегетации 2015 г. способствовал замедленному синтезу сапонинов и в этом году их количество в надземных (30,3–42,2%) и подземных (30,5–43,7%) органах было сравнительно одинаковым. Тогда как избыточно увлажненный вегетационный период 2013 г. способствовал повышенному синтезу сапонинов и их содержание было в

1,3 раза выше в органах растений по сравнению с засушливыми погодными условиями 2015 г. Однако в избыточно увлажненном 2014 г. концентрация сапонинов в вегетативных органах в 1,5–2,0 раза меньше, чем в 2013 и 2015 гг.

Запасные вещества играют огромную роль в морозоустойчивости интродуцируемых растений и являются кладовыми накопления крахмала и сахаров. Крахмал синтезируется только в запасных органах – корневищах, т.е. органах вегетативного размножения у *H. hybrida*. Установлено, что за период исследования содержание крахмала в корневищах растений сорта Speak to me увеличивалось к преддизью в 1,5–2,0 раза по сравнению с весенне-летними периодами (рис. 3) и составляло 38,0–51,2%. Анализ показал, что содержание сахаров в листьях было относительно стабильным и в условиях 2013–2014 гг. наибольшего значения (26,8–29,4%) достигало в период раннелетней вегетации, а в 2015 г. в период плодоношения (27,3%).

В корневищах содержание сахаров в годы наблюдений (2013–2015 гг.) было в 2–5 раз меньше по сравнению с листьями. Установлено, что в слабо засушливый период вегетации 2015 г. накопление крахмала увеличивалось в корневищах более чем в 2–4 раза по сравнению с избыточно увлажненными периодами 2013–2014 гг.

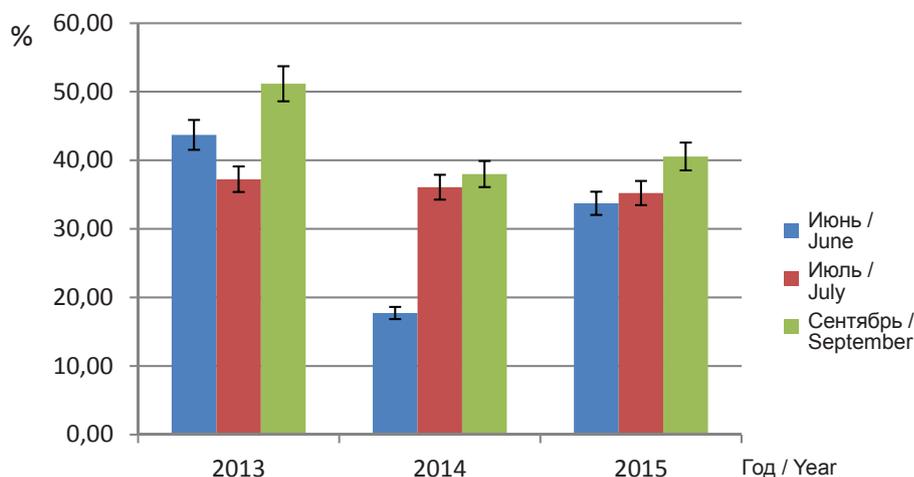


Рис. 3. Гистограмма содержания крахмала в корневищах *Hemerocallis hybrida* сорта Speak to me (цвет online)

Fig. 3. Histogram of starch content in the rhizomes *Hemerocallis hybrida* of the Speak to me variety (color online)

Заключение

Фитохимический анализ показал, что синтез пектинов, протопектинов, сапонинов, аскорбиновой кислоты усиливается во влажные вегетационные периоды в надземных и подземных

органах *H. hybrida* сорта Speak to me и изменяется в течение сезонного развития. Установлено, что при многолетнем культивировании *H. hybrida* сорта Speak to me в условиях лесостепной зоны Новосибирской области биохимические показа-



тели связаны с гидро- и теплообеспеченностью вегетационных периодов 2013–2015 гг. Несмотря на то что данный сорт позднего срока цветения (14.07–28.08), его весенняя вегетация начинается рано (10.04–29.04), сразу после схода снега. Вегетативная масса нарастает очень быстро, достигая к осени 120–140 см высоты, листья устойчивы к возвратным весенним и осенним заморозкам и в них интенсивно накапливается аскорбиновая кислота (87,1–165,4 мг%), особенно в избыточно увлажненные вегетационные периоды 2013–2014 гг. В эти годы такая же тенденция отмечена в накоплении сапонинов в листьях (22,8–54,1%) и корневищах (30,4–65,4%). Известно, что протопектины регулируют водоудерживающую способность растений, тем самым оберегая их от солнечных ожогов, что особенно необходимо в теплые засушливые периоды вегетации, каким был 2015 г., в котором наблюдали повышенный синтез пектинов и протопектинов в надземных и подземных органах, но снижение их концентрации к сентябрю. Однако содержание пектинов было в 2–8 раз меньше, по сравнению с протопектинами в вегетативных органах растений.

Фенольным соединениям отводится большая роль в метаболизме растений как одному из факторов экологической пластичности и адаптивной изменчивости к условиям среды. Количество флавонолов в листьях было стабильно, с наибольшим значением (0,8–1,4%) в фазу плодоношения (сентябрь) во все годы исследования.

Катехины отличались незначительным содержанием и имели относительно стабильное значение (0,2–0,6%) в органах *H. hybrida* сорта Speak to me. Запасные вещества в виде крахмала с накоплением их количественного содержания в корневищах (41–52%) к осеннему предзимью обеспечивали их морозоустойчивость в период перезимовки во все годы наблюдения. Однако в слабо засушливый период вегетации 2015 г. его накапливалось более чем в 2–4 раза больше по сравнению с избыточно увлажненными периодами 2013–2014 гг. Накопление сахаров в листьях в 2–5 раз больше, чем корневищах за все годы исследования.

В целом количественное содержание фитохимического состава в листьях и корневищах *H. hybrida* сорта Speak to me обусловлено рядом особенностей сезонного развития, метеорологическими факторами и проявляется как результат адаптации этого сорта к условиям интродукции. Надземные органы богаты витамином С, сахарами, флавонолами, пектиновыми веществами, подземные – крахмалом, сапонидами, пектинами. Сырье с июля по сентябрь можно использовать для фитотерапевтических сборов.

Список литературы

1. Седельникова Л. Л. Сибирский сортимент лилейников : состояние и перспективы // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2007. № 7. С. 59–65.
2. Седельникова Л. Л. Генетические ресурсы Красодневых (Hemerocallidaceae) при интродукции в Западной Сибири // Вестник КГАУ. 2017. № 10. С. 114–120.
3. Жапова О. И. Эколого-фитоценотическая приуроченность *Hemerocallis minor* Miller и накопление в нем биологически активных веществ (Забайкалье) : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Чита, 2006. 19 с.
4. Марчишин С. М., Заричанская Е. В., Гарнык М. С., Юценко Т. И. Исследование углеводов подземных органов лилейника буро-желтого (*Hemerocallis fulva* L.) и лилейника гибридного (*Hemerocallis hybrida* var. "Stella De Oro") // Медицина и образование в Сибири. 2015. № 6. С. 46–55.
5. Седельникова Л. Л., Кукушкина Т. А. Содержание некоторых групп соединений у *Hemerocallis minor* в условиях интродукции // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 177–183. DOI: 10.14258/jcrpm.1401177
6. Седельникова Л. Л., Кукушкина Т. А., Челтыгмашева Л. П. Сравнительное изучение содержания запасных и биологически активных веществ в вегетативных органах некоторых видов рода *Hemerocallis* L. // Вестник Вор. ГАУ. 2018. Т. 11, № 2 (57). С. 20–27. DOI: 10.17238/issn2071-2243.2018.2.20
7. Реум А. А. Содержание биологически активных веществ в интродуцированных представителях рода *Hemerocallis* L. // Известия Федерального научного центра овощеводства. 2019. № 1. С. 93–96.
8. Cichewicz R. H., Nai M. G. Isolation and characterization of stelladerol, a new antioxidant naphthalene glycoside, and other antioxidant glycosides from edible Daylily (*Hemerocallis*) Flowers // J. Agric. Food Chem. 2002. № 50. P. 87–91.
9. Clifford M. N., Wu W., Kuhnert N. The chlorogenic acids of *Hemerocallis* // Food Chem. 2006. № 95. P. 574–578.
10. Чупарина Е. В., Мартынов А. М., Жапова О. М. Рентгенофлуоресцентный анализ лекарственных растений Восточной Сибири // Сибирский медицинский журнал. 2008. № 3. С. 98–99.
11. Chuparina E. V., Aiskeva T. S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by x-ray fluorescence spectrometry // Environ. Chem. Letters. 2011. Vol. 9, № 1. P. 19–23. DOI: 10.1007/s10311-009-0240-z
12. Sedel'nikova L. L., Chankina O. V. Elemental composition of the leaves and rhizomes *Hemerocallis hybrida* hort. // Chemistry for Sustainable Development. 2019. № 27. С. 530–535. DOI: 10.15372/CSD2019170
13. Седельникова Л. Л., Чанкина О. В. Элементный состав вегетативных органов сортов Regal Air и Speak to me *Hemerocallis hybrida* // Химия растительного сырья. 2020. № 1. С. 245–250. DOI: 10.14258/jcrpm.20200014612
14. Блинова К. Ф., Куваев В. Б. Лекарственные растения тибетской медицины Забайкалья // Вопросы фармакогнозии. 1965. Вып. 3. С. 163–167.



15. Цицилин А. Н. Лекарственные растения на даче и вокруг нас : полная энциклопедия. М. : Эксмо, 2014. 336 с.
16. Блинова К. Ф., Костыгов Н. М. Сердечно-сосудистые средства флоры Забайкалья // Материалы конф., посвящ. итогам работы Ленингр. хим.-фарм. ин-та. Л. : КФИ, 1960. С. 20–22.
17. Гаман А. В., Яременко К. В. Определение противоопухолевой активности препаратов растительного происхождения // Проблемы освоения лекарственных ресурсов Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1983. С. 179–180.
18. Лекарственные растения Сибири для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 260 с.
19. Беликов В. В., Шрайбер М. С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. № 1. С. 66–72.
20. Кукушкина Т. А., Зыков А. А., Обухова Л. А. Манжетка обыкновенная (*Alchimilla vulgaris* L.) как источник лекарственных средств // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения : материалы VII междунар. съезда. Санкт-Петербург, 3–5 июля 2003 г. СПб. : ВИР, 2003. С. 64–69.
21. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Ярош Н. П. Методы биохимического исследования растений. Л. : Агропромиздат, 1987. 430 с.
22. Бородова В. Методические указания по химико-технологическому сортоиспытанию овощных, плодовых и ягодных культур для консервной промышленности. М. : Россельхозакадемия, 1993. 108 с.
23. Киселева А. В., Волхонская Т. А., Киселев В. Е. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 135 с.
24. Кривенцов В. И. Безкарбазольный метод количественного спектрофотометрического определения пектиновых веществ // Сборник науч. трудов государственного Никитского ботанического сада. Ялта : НГБС, 1989. Вып. 109. С. 128–137.
- Yushchenko T. I. Study of carbohydrates of underground organs of brown-yellow daylily (*Hemerocallis fulva* L.) and *Hemerocallis hybrida* (*Hemerocallis hybrida* var. “Stella De Oro”). *Medicine and Education in Siberia*, 2015, no. 6, pp. 46–55 (in Russian).
5. Sedelnikova L. L., Kukushkina T. A. The content of some groups of compounds in *Hemerocallis minor* under conditions of introduction. *Chemistry of Plant Raw Materials*, 2014, no. 1, pp. 177–183 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.1401177
6. Sedelnikova L. L., Kukushkina T. A., Cheltygmasheva L. R. Comparative study of the content of spare and biologically active substances in the vegetative organs of some species of the genus *Hemerocallis* L. *Vestnik Vor. GAU*, 2018, vol. 11, no. 2 (57), pp. 20–27 (in Russian). DOI: 10.17238/issn2071-2243.2018.2.20
7. Reut A. A. The content of biologically active substances in introduced representatives of the genus *Hemerocallis* L. *News of the Federal Scientific Center of Vegetable Growing*, 2019, no. 1, pp. 93–96 (in Russian).
8. Cichewicz R. H., Nai M. G. Isolation and characterization of stelladerol, a new antioxidant naphthalene glycoside, and other antioxidant glycosides from edible Daylily (*Hemerocallis*) Flowers. *Journal Agric. Food Chem.*, 2002, no. 50, pp. 87–91.
9. Clifford M. N., Wu W., Kuhnert N. The chlorogenic acids of *Hemerocallis*. *Food Chem.*, 2006, no. 95, pp. 574–578.
10. Chuparina E. V., Martynov A. M., Zhapova O. M. X-ray fluorescence analysis of medicinal plants of Eastern Siberia. *Siberian Medical Journal*, 2008, no. 3, pp. 98–99 (in Russian).
11. Chuparina E. V., Aiskeva T. S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by x-ray fluorescence spectrometry. *Environ. Chem. Letters*, 2011, no. 1, vol. 9, pp. 19–23. DOI 10.1007/s10311-009-0240-z
12. Sedelnikova L. L., Chankina O. V. Elemental composition of the leaves and rhizomes *Hemerocallis hybrida* hort. *Chemistry for Sustainable Development*, 2019, no. 27, pp. 530–535. DOI: 10.15372/CSD2019170
13. Sedelnikova L. L., Chankina O. V. Elemental composition of vegetative organs of varieties Regal Air and Speak to me *Hemerocallis hybrida*. *Chemistry of Plant Raw Materials*, 2020, no. 1, pp. 245–250 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.20200014612
14. Blinova K. F., Kuvaev V. B. Medicinal plants of Tibet medicine of Transbaikalia. *Questions of Pharmacognosy*, 1965, iss. 3, pp. 163–167 (in Russian).
15. Tsitsilin A. N. *Lekarstvennye rasteniya na dache i vokrug nas: polnaya enciklopediya* [Medicinal Plants in the Country and Around Us: A Complete Encyclopedia]. Moscow, Eksmo Publ., 2014. 336 p. (in Russian).
16. Blinova K. F., Kostygov N. M. Cardiovascular agents of the flora of Transbaikalia. In: *Materialy konf., posvyashch. Itogam raboty Leningr. him.-farm. in-ta* [Materials conf., dedicated the results of the work of Leningr. chem.-pharmats. in-ta]. Leningrad, KFI, 1960, pp. 20–22 (in Russian).

References

1. Sedelnikova L. L. Siberian assortment of daylilies: state and prospects. *Siberian Herald of Agricultural Science*, 2007, no. 7, pp. 59–65 (in Russian).
2. Sedelnikova L. L. Genetic resources of Hemerocallidaceae during introduction in Western Siberia. *Vestnik KGAU*, 2017, no. 10, pp. 114–120 (in Russian).
3. Zhapova O. I. *Ekologo-fitocenoticheskaya priurochenost' Hemerocallis minor Miller i nakoplenie v nem biologicheskii aktivnykh veshchestv (Zabajkal'e)* [Ecological and Phytocenotic Association of *Hemerocallis minor* Miller and Accumulation of Biologically Active Substances in It (Transbaikalia)]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Chita, 2006. 19 p. (in Russian).
4. Marchishin S. M., Zarichanskaya E. V., Garnyk M. S.,



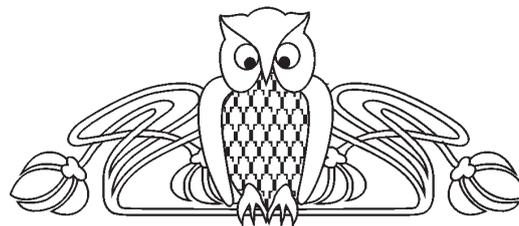
17. Gaman A. V., Yaremenko K. V. Determination of antitumor activity of herbal preparations. In: *Problemy osvoeniya lekarstvennykh resursov Sibiri i Dal'nego Vostoka*. [Problems of Development of Medicinal Resources in Siberia and the Far East]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. otd-nie, 1983, pp. 179–180 (in Russian).
18. *Lekarstvennye rasteniya Sibiri dlya lecheniya serdechno-sosudistyykh zabolevanij* [Medicinal Plants of Siberia for the Treatment of Cardiovascular Diseases]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. otd-nie, 1991. 260 p. (in Russian).
19. Belikov V. V., Shrajber M. S. Methods of analysis of flavonoid compounds. *Pharmacy*, 1970, no. 1, pp. 66–72 (in Russian).
20. Kukushkina T. A., Zikov A. A., Obuhova L. A. The common cuff (*Alchimilla vulgaris* L.) as a source of medicinal products. In: *Aktual'nye problemy sozdaniya novykh lekarstvennykh preparatov prirodnoho proiskhozhdeniya: materialy VII mezhdunar. s'zda. Saint-Petersburg, 3–5 iyulya 2003 g.* [Actual Problems of Creating New Medicinal Products of Natural Origin: Materials of the VII International Congress. Saint Petersburg, 3–5 July, 2003]. St. Peterburg, VIR Publ., 2003, pp. 64–69 (in Russian).
21. Ermakov A. I., Arasimovich V. V., Yarosh N. P. *Metody biokhimicheskogo issledovaniya rastenij* [Methods of Biochemical Research of Plants]. Leningrad, Agropromizdat Publ., 1987. 430 p. (in Russian).
22. Borodova V. *Metodicheskie ukazaniya po himiko-tekhnologicheskomu sortoispytaniyu ovoshchnyykh, plodovyykh i yagodnykh kul'tur dlya konservnoj promyshlennosti* [Guidelines for Chemical and Technological Variety Testing of Vegetable, Fruit and Berry Crops for the Canning Industry]. Moscow, Rossel'hozakademiya Publ., 1993. 108 p. (in Russian).
23. Kiseleva A. V., Volhonskaya T. A., Kiselev V. E. *Biologicheski aktivnye veshchestva lekarstvennykh rastenij Yuzhnoj Sibiri* [Biologically Active Substances of Medicinal Plants of Southern Siberia]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. otd-nie, 1991. 135 p. (in Russian).
24. Krivencov V. I. Bezkarbazolny method of quantitative spectrophotometric determination of pectin substances. *Sbornik nauch. trudov gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada* [Proceedings of the State Nikitsky Botanical Garden]. Yalta, NGBC, 1989, iss. 109, pp. 128–137 (in Russian).

Поступила в редакцию 20.10.20, после рецензирования 05.11.20, принята к публикации 15.11.20
Received 20.10.20, revised 05.11.20, accepted 15.11.20



Научная статья
УДК 581.4/58.006
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-211-219>

Морфобиология и оценка интродукционных возможностей *Leonurus cardiaca* L.



Е. В. Пикалова✉, Ю. Ф. Кухлевская

Оренбургский государственный университет, Россия, 460018, г. Оренбург, ул. Победы, д. 13

Пикалова Екатерина Васильевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник научной группы ботанического сада, pikalova.e.v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9226-8810>

Кухлевская Юлия Фаргатовна, младший научный сотрудник научной группы ботанического сада, v.kuhlevsky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7729-0160>

Аннотация. Приведены данные по изучению фенологии, морфометрических параметров одного из ценнейших лекарственных растений – *Leonurus cardiaca* L., произрастающего в коллекционном участке лекарственных растений ботанического сада ОГУ. Проводилось сравнение параметров образцов, полученных из городов Самара и Казань. Все изученные растения прошли полный цикл своего развития с формированием жизнеспособных семян. Установлено, что изученный вид хорошо адаптируется к новым условиям произрастания, при этом параметры морфометрии варьируют в пределах среднего – очень высокого уровня изменчивости. Анализ морфометрии семян показал, что максимальные значения длины и ширины семени характерны для образцов из г. Казани, масса 1000 семян при этом варьирует от 7,3 г. до 9,2 г. в зависимости от погодных условий конкретного года исследований. Произведенная оценка интродукционной устойчивости позволила отнести вид к устойчивым и перспективным для выращивания.

Ключевые слова: лекарственные растения, морфометрические параметры, *Leonurus cardiaca*, фенология, интродукция

Для цитирования: Пикалова Е. В., Кухлевская Ю. Ф. Морфобиология и оценка интродукционных возможностей *Leonurus cardiaca* L. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 211–219. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-211-219>

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

Article
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-211-219>

Morphobiology and assessment of the introduction possibilities of *Leonurus cardiaca* L.

Е. В. Пикалова✉, Ю. Ф. Кухлевская

Orenburg State University, 13 Pobeda St., Orenburg 460018, Russia

Ekaterina V. Pikalova, pikalova.e.v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9226-8810>

Yulia F. Kухlevskaya, v.kuhlevsky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7729-0160>

Abstract. The data on the study of morphometric parameters of one of the most valuable medicinal plants – *Leonurus cardiaca* L., growing in the collection site of medicinal plants of the Botanical garden of the OSU are presented. The parameters of samples, obtained from the cities of Samara and Kazan were compared. All the studied plants have passed the full cycle of their development with the formation of viable seeds. It is established, that the studied species adapts well to new growing conditions, while the morphometric parameters vary within the middle – very high levels of variability. Analysis of seed morphometry showed that the maximum values of the length and width of the seed are typical for samples from Kazan, the weight of 1000 seeds varies from 7.3 g to 9.2 g, depending on the weather conditions of a particular year of research. The assessment of introduction resistance made it possible to classify the species as stable and promising for cultivation.

Keywords: medicinal plants, morphometry parameters, *Leonurus cardiaca*, phenology, introduction

For citation: Pikalova E. V., Kухlevskaya Yu. F. Morphobiology and assessment of the introduction possibilities of *Leonurus cardiaca* L. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 211–219. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-211-219>

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



Одним из важных аспектов деятельности ботанических садов уже на протяжении длительного времени является интродукция с последующей акклиматизацией растений [1–3]. При постоянно возрастающей антропогенной нагрузке выращивание фармакопейных растений с использованием различных технологий и агротехнических мероприятий в ботанических садах становится весьма актуальной задачей. Ботанические сады становятся центрами сбора и создания коллекционных участков лекарственных растений с целью сохранения биоразнообразия и увеличения количества их видового состава. Такая первичная интродукция является одним из важных этапов освоения лекарственных растений [1], которые, несмотря на активное развитие химической, фармацевтической промышленности и создание новых высокоэффективных лекарственных препаратов, по-прежнему входят в арсенал лечебных средств [4].

Работы по созданию участка лекарственных растений ведутся в ботаническом саду Оренбургского государственного университета (ОГУ) с 2016 г. На сегодняшний день участок лекарственных растений представлен 9 видами растений, 7 из которых – травянистые растения (*Calendula officinalis* L., *Anthemis tinctoria* L., *Hyssopus officinalis* L., *Leonurus cardiaca* L., *Nepeta pannonica* L., *Asparagus officinalis* L., *Digitalis lanata* Ehrh.),

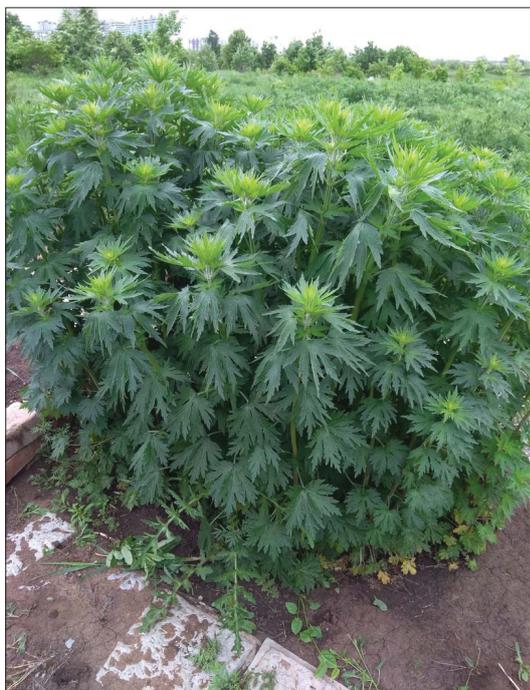
а 2 вида – хвойные, обладающие лекарственными свойствами (*Juniperus chinensis* L. «Stricta», *Juniperus sabina* L.). Расширение коллекционного состава участка происходит ежегодно за счет видов, прошедших интродукционные испытания в новых для них условиях среды, а также благодаря семенам, полученным по делектусам ботанических садов России и зарубежья.

Существенное влияние на процессы интродукции и акклиматизации растений оказывают особенности резко континентального климата Оренбургской области, в частности, низкие зимние и высокие летние температуры, заморозки, суховеи, продолжительные засухи [5].

Цель исследований заключалась в изучении некоторых особенностей морфобиологии и предварительной оценке интродукционных возможностей лекарственного растения *L. cardiaca*. Подобные исследования в условиях г. Оренбурга ранее не проводились, несмотря на то, что данный вид служит объектом исследований ученых разных областей научного знания не только в России, но и за рубежом [6, 7].

Материалы и методы

L. cardiaca (пустырник сердечный) – многолетник из семейства Губоцветные (Labiatae) (рис. 1, а), высотой от 30 до 100 см, с зеленым четырехгранным ветвистым стеблем.



а/а



б/б

Рис. 1. *Leonurus cardiaca*: а – внешний вид растений, б – соцветие
Fig. 1. *Leonurus cardiaca*: а – appearance of plants, б – inflorescence



Корень стержневой. Листья супротивные, дланевидно-рассеченные. Двугубые цветки собраны в ложные мутовки. Соцветия колосовидные, прерывистые, находятся на концах стеблей и ответвлений в пазухах листьев (см. рис. 1, б). Плод состоит из четырех орешков длиной в 2–3 мм, заключенных в остающуюся чашечку [8]. В пустырнике содержатся флавоноиды, дубильные вещества, алкалоиды, сапонины. Лекарственные препараты на основе данного растения используются в основном качестве седативных и гипотензивных средств.

Изучение фенологии проводилось согласно рекомендациям И. Н. Бейдеман [9], а изучение морфометрии согласно рекомендациям В. Н. Голубева [10]. Оценка интродукционной устойчивости выполнялась по шкале Н. С. Даниловой [11].

Результаты и их обсуждение

На территории коллекционного участка лекарственных растений произрастают образцы *L. cardiaca* из городов Самара и Казань. Посадка образцов была произведена ранней весной 2017 г. Данные по изучению фенологии отражены в табл. 1 за период 2017–2020 г.

В первый год развития (2017 г.) всходы *L. cardiaca* появились во второй половине мая (образцы Самара – 15 мая, образцы Казань – 17 мая). Появление первых листьев зафиксировано в третьей декаде мая. Образование боковых побегов у пустырника сердечного из г. Самары происходит раньше, чем у образцов из Казани. Во второй половине июля наступает фаза бутонизации, а полное цветение отмечается в первых числах августа.

Таблица 1 / Table 1

Сроки наступления фенологических фаз развития образцов *Leonurus cardiaca*
Dates of the onset of phenological phases in the development specimens of *Leonurus cardiaca*

| Фаза развития / Development phase | Самара / Samara | | | | Казань / Kazan | | | |
|--|-----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
| Посев / Seeding | 24.04 | – | – | – | 24.04 | – | – | – |
| Первые всходы / First shoots | 15.05 | 14.05 | 1.05 | 21.04 | 17.05 | 12.05 | 4.05 | 23.04 |
| Появление листьев (1 пара) / Appearance of leaves (1 pair) | 22.05 | 24.05 | 13.05 | 4.05 | 26.05 | 22.05 | 14.05 | 5.05 |
| Появление боковых побегов / Appearance of side shoots | 1.06 | 1.06 | 20.05 | 11.05 | 4.06 | 29.05 | 24.05 | 13.05 |
| Начало бутонизации / Beginning of budding | 13.07 | 1.07 | 24.06 | 15.06 | 15.07 | 2.07 | 29.06 | 17.06 |
| Начало цветения / The beginning of flowering | 20.07 | 14.07 | 30.06 | 22.06 | 21.07 | 17.07 | 6.07 | 25.06 |
| Полное цветение / Full bloom | 1.08 | 29.07 | 15.07 | 1.07 | 2.08 | 27.07 | 17.07 | 3.07 |
| Завязывание семян / Seed setting | 21.08 | 19.08 | 18.08 | 21.07 | 23.08 | 17.08 | 11.08 | 22.07 |
| Созревание семян / Seed maturation | 1.09 | 4.09 | 30.08 | 31.07 | 1.09 | 5.09 | 29.08 | 3.08 |

Формирование семян отмечено в третьей декаде августа, а полное созревание в первых числах сентября, причем только на главных соцветиях. Растения первого года жизни благополучно перенесли зиму, без использования каких-либо защитных приспособлений.

На второй год развития (2018 г.) повторная посадка растений не производилась, так как произошло успешное размножение самосевом. Фенологические фазы всходов, первых листьев и первых боковых побегов фиксируются почти в те же даты, с разницей в несколько дней. Сроки наступления бутонизации, цветения и завязывания семян отмечены раньше, а вот созревание семян началось на несколько дней позже по сравнению с 2017 г. Следует отметить, что самосейные всходы второго года развития за сезон прошли полный цикл своего развития с формированием жизнеспособных семян.

Испытываемые образцы второго года жизни также благополучно перезимовали и продолжили размножение самосевом. У растений третьего года жизни наступление всех фенологических фаз произошло раньше, по сравнению с 2017 и 2018 гг., причем это характерно как для образцов из Самары, так и из Казани. Объекты исследования 2019 г. также прошли полный цикл своего развития с образованием семян. Случаи полного или частичного вымерзания переходящих посевов за три года исследований не наблюдались. Произведен сбор семян с последующей посадкой весной 2020 г.

На четвертый год исследований (2020 г.) на коллекционном участке всходы появились в третьей декаде апреля (образцы Самара – 21 апреля, образцы Казань – 23 апреля). Для растений четвертого года жизни зафиксированы еще более ранние сроки наступления фенофаз, чем в



2019 г., что обусловлено благоприятными климатическими условиями 2020 г. Данные образцы успешно прошли полный цикл своего развития с образованием семян.

Кроме того, весной 2020 г. была произведена посадка семян, собранных с растений третьего года жизни (образцы Ботанического сада ОГУ). Первые всходы появились 4 мая (табл. 2).

В целом же сроки наступления фаз у образцов Ботанического сада ОГУ расходятся

с образцами на коллекционном участке всего лишь в несколько дней. Растения успешно завершили свой цикл развития образованием семян.

Изучение параметров морфометрии проводилось для образцов Самары и Казани и показало, что параметры растений *L. cardiaca* самые высокие в 2020 г. (табл. 3), что обусловлено достаточно благоприятными климатическими условиями (высокие среднесуточные

Таблица 2 / Table 2

Сроки наступления фенологических фаз развития образцов *Leonurus cardiaca* в ботаническом саду ОГУ
Dates of phenological phases of development of *Leonurus cardiaca* specimens in the botanical garden of OSU

| Фаза развития / Development phase | 2020 год / 2020 year |
|--|----------------------|
| Посев / Seeding | 20.04 |
| Первые всходы / First shoots | 4.05 |
| Появление листьев (1 пара) / Appearance of leaves (1 pair) | 15.05 |
| Появление боковых побегов / Appearance of lateral shoots | 1.06 |
| Начало бутонизации / Beginning of budding | 15.06 |
| Начало цветения / The beginning of flowering | 23.06 |
| Полное цветение / Full bloom | 3.07 |
| Завязывание семян / Seed setting | 21.07 |
| Созревание семян / Seed maturation | 5.08 |

Таблица 3 / Table 3

Морфометрические параметры растений *Leonurus cardiaca*
Morphometric parameters of plants of *Leonurus cardiaca*

| Параметр / Parameter | 2017 год / year | 2018 год / year | 2019 год / year | 2020 год / year |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Образцы из г. Самара / Samples from Samara | | | | |
| Высота растений, см / Plant height, cm | 91,6±2,2 | 106,6±2,9 | 96,6±2,7 | 124,6±7,1 |
| CV, % | 31,2 | 28,2 | 41,2 | 46,1 |
| Длина листовой пластинки, см / Leaf blade length, cm | 5,3±0,3 | 5,4±0,2 | 5,5±0,2 | 6,2±0,4 |
| CV, % | 32,6 | 21,5 | 28,5 | 34,1 |
| Ширина листовой пластинки, см / Leaf blade width, cm | 5,1±0,3 | 5,2±0,2 | 5,4±0,2 | 5,5±0,1 |
| CV, % | 14,8 | 23,8 | 13,6 | 21,7 |
| Длина черешка, см / Petiole length, cm | 2,6±0,1 | 2,9±0,04 | 2,7±0,04 | 3,5±0,2 |
| CV, % | 23,7 | 31,4 | 21,1 | 27,1 |
| Количество боковых побегов, шт. / Number of side shoots, pcs | 6,8±0,1 | 7,3±0,1 | 7,8±0,1 | 9,8±0,2 |
| CV, % | 32,2 | 23,3 | 34,3 | 37,1 |
| Число метамер побега, шт. / Number of escape metameres, pcs | 8,1±0,2 | 9,0±0,1 | 9,7±0,1 | 10,7±0,2 |
| CV, % | 12,9 | 27,2 | 23,9 | 35,7 |



Окончание табл. 3 / End of the Table 3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Высота соцветия, см / Inflorescence height, cm | 23,7±1,3 | 34,7±1,2 | 27,7±1,2 | 39,3±1,9 |
| CV, % | 37,1 | 41,5 | 41,0 | 39,1 |
| Число узлов соцветия, шт. / Number of inflorescence nodes, pcs | 15,1±0,3 | 18,2±0,2 | 16,2±0,2 | 21,5±0,9 |
| CV, % | 35,7 | 31,4 | 33,2 | 35,2 |
| Число цветков в полумутовке, шт. / Number of flowers in a half-mound, pcs. | 11,3±0,2 | 11,6±0,3 | 12,3±0,3 | 14,5±0,1 |
| CV, % | 32,3 | 22,3 | 22,8 | 21,9 |
| Образцы из г. Казань / Samples from Kazan | | | | |
| Высота растений, см / Plant height, cm | 81,6±2,1 | 83,1±2,3 | 89,6±1,7 | 94,6±3,1 |
| CV, % | 23,8 | 17,8 | 18,9 | 29,8 |
| Длина листовой пластинки, см / Leaf blade length, cm | 4,1±0,3 | 4,3±0,2 | 4,5±0,1 | 5,2±0,1 |
| CV, % | 22,2 | 26,2 | 29,5 | 24,1 |
| Ширина листовой пластинки, см / Leaf blade width, cm | 3,1±0,3 | 3,3±0,2 | 3,9±0,2 | 4,5±0,1 |
| CV, % | 15,8 | 25,3 | 17,6 | 26,7 |
| Длина черешка, см / Petiole length, cm | 2,2±0,1 | 2,4±0,1 | 2,8±0,1 | 3,3±0,2 |
| CV, % | 23,4 | 26,4 | 29,1 | 22,1 |
| Количество боковых побегов, шт. / Number of side shoots, pcs | 6,1±0,1 | 6,8±0,1 | 7,1±0,1 | 8,8±0,2 |
| CV, % | 22,2 | 27,3 | 23,3 | 27,1 |
| Число метамер побега, шт. / Number of escape metameres, pcs | 7,8±0,2 | 8,2±0,2 | 9,1±0,1 | 9,7±0,2 |
| CV, % | 16,9 | 26,4 | 13,9 | 25,7 |
| Высота соцветия, см. / Inflorescence height, cm | 21,7±1,2 | 25,2±0,7 | 26,7±0,8 | 31,3±1,2 |
| CV, % | 23,1 | 17,1 | 32,0 | 31,1 |
| Число узлов соцветия, шт. / Number of inflorescence nodes, pcs | 13,1±0,3 | 14,5±0,3 | 15,2±0,2 | 20,7±0,4 |
| CV, % | 25,7 | 21,2 | 31,2 | 25,2 |
| Число цветков в полумутовке, шт. / Number of flowers in a half-mound, pcs. | 9,3±0,2 | 9,5±0,2 | 10,3±0,3 | 13,5±0,1 |
| CV, % | 22,3 | 16,3 | 19,8 | 22,9 |

температуры воздуха и почвы в начале периода вегетации, осадки) (рис. 2), также сказываются своевременные агротехнические мероприятия в течение всего сезона вегетации (полив, прополка и т.д.).

Наиболее низкие значения всех параметров как для образцов из Самары, так и для образцов из Казани зафиксированы в год посева (2017 г.), который по погодным условиям был менее благоприятным, в частности, недостаточно высокие среднесуточные температуры воздуха в начале и на протяжении всего вегетационного периода.

Значения морфометрических параметров образцов из г. Самары выше, чем из г. Казани. Уровень варьирования признаков растений, выращенных из семян, полученных из г. Самары средний (CV = 13–20%) – очень высокий (CV > 40%); а у растений из г. Казани от среднего до высокого (CV = 31–40%) [12].

Для оценки влияния условий местообитания на морфометрические параметры растений *L. cardiaca* был проведен однофакторный дисперсионный анализ (табл. 4).

В целом по изученным параметрам влияние условий местообитания является статистически

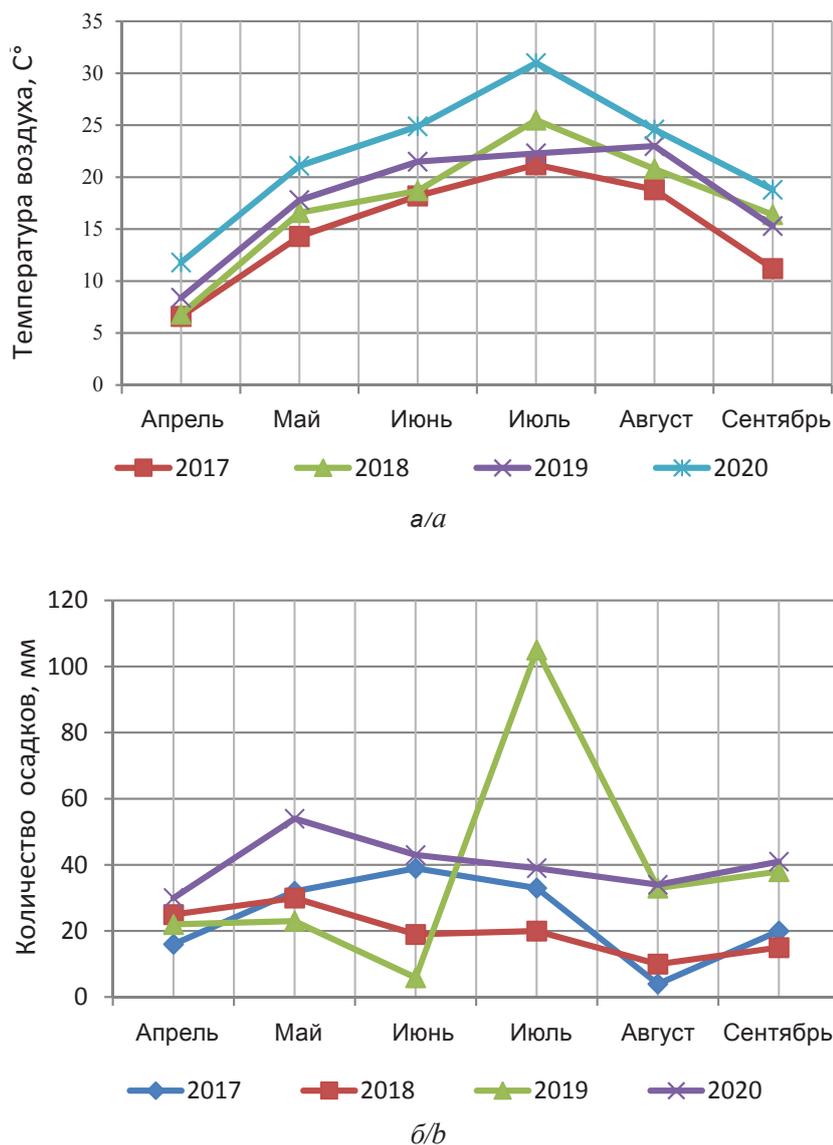


Рис. 2. Метеорологические условия за период 2017–2020 гг. (среднемесячные значения): а – показатели температуры воздуха; б – показатели количества осадков
Fig. 2. Meteorological conditions for the period 2017–2020 (monthly average):
a – temperature of air; b – indicators of the amount of precipitation

значимым. Анализ также показывает, что образцы из г. Самары и из г. Казани достоверно различаются между собой по всем параметрам. Уровень факторизации колеблется от 30,6 до 86,3%. В наибольшей степени изучаемый фактор оказывает влияние на высоту растений (79,8%), ширину листовой пластинки (86,3%), высоту соцветий (74,2%) и число узлов соцветия (76,3%).

Также были проанализированы морфометрические параметры семян (рис. 3), поскольку данные сведения имеют не менее важную роль при оценке адаптационных свойств растений *L. cardiaca* (табл. 5).

Установлено, что длина семени для *L. cardiaca* варьирует от 0,9 до 1,3 мм, ширина – от 1,0 до 1,2 мм. Максимальные значения семенных параметров одновременно для образцов из г. Самары и г. Казани зафиксированы в 2020 г., а минимальные в 2017 г. Следует отметить, что чем крупнее семя, тем больше масса 1000 семян. Масса 1000 семян отражает количество содержащихся в семени веществ и варьирует для образцов из г. Самары от 6,4 до 8,5 г, а для образцов из г. Казани от 7,3 до 9,2 г.

Результаты оценки интродукционных возможностей *L. cardiaca* представлены в табл. 6.

Оценка влияния условий местообитания на морфометрические параметры растений *Leonurus cardiaca*
Assessment of the influence of habitat conditions on the morphometric parameters of plants *Leonurus cardiaca*

| Параметры / Parameters | Сила влияния фактора, % / Factor influence strength, % | Средние значения по градациям фактора / Average values by factor gradations | |
|--|--|---|---|
| | | Образцы из г. Самара / Samples from Samara | Образцы из г. Казань / Samples from Kazan |
| Высота растений, см / Plant height, cm | 79,8*** | 104,8 | 87,2 |
| Длина листовой пластинки, см / Leaf blade length, cm | 56,5*** | 5,6 | 4,5 |
| Ширина листовой пластинки, см / Leaf blade width, cm | 86,3*** | 5,3 | 3,7 |
| Длина черешка, см / Petiole length, cm | 60,1*** | 2,9 | 2,6 |
| Кол-во боковых побегов, шт / Number of side shoots, pcs | 40,3*** | 7,9 | 7,2 |
| Число метамер побега, шт / Number of escape metamer, pcs | 30,6*** | 9,3 | 8,7 |
| Высота соцветия, см / Inflorescence height, cm | 74,2*** | 31,3 | 26,2 |
| Число узлов соцветия, шт / Number of inflorescence nodes, pcs | 76,3*** | 17,7 | 15,8 |
| Число цветков в полумутовке, шт / Number of flowers in a half-mound, pcs | 54,4*** | 12,4 | 10,6 |

Примечание. *** – влияние фактора достоверно при уровне значимости $p < 0,001$.
 Note.***– the influence of the factor is reliable at the level of significance $p < 0,001$.



Рис. 3. Внешний вид семян растений *Leonurus cardiaca*
 Fig. 3. Appearance seeds of plants of *Leonurus cardiaca*

Данная система оценки позволила отнести изучаемый вид к устойчивым (суммарное количество баллов – 11) и перспективным для выращивания, поскольку растения благополуч-

но цветут и плодоносят каждый год, успешно размножаются как самосевом, постепенно увеличивая численность, так и через посев собранных семян.



Таблица 5 / Table 5

Параметры семян растений *Leonurus cardiaca*
Parameters of seeds plants of *Leonurus cardiaca*

| Параметр / Parameters | 2017 год / year | 2018 год / year | 2019 год / year | 2020 год / year |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Образцы г. Самара / Samples from Samara | | | | |
| Длина семени, мм / Seed length, mm | 0,9±0,01 | 1,2±0,01 | 1,1±0,01 | 1,3±0,01 |
| CV, % | 17,3 | 34,3 | 21,5 | 37,3 |
| Ширина семени, мм / Seed width, mm | 1,0 ±0,1 | 1,1 ±0,1 | 1,0 ±0,1 | 1,2 ±0,1 |
| CV, % | 11,2 | 23,8 | 19,1 | 33,8 |
| Масса 1000 семян, г / Weight of 1000 seeds, g | 6,4 | 7,3 | 8,1 | 8,5 |
| Образцы г. Казань / Samples from Kazan | | | | |
| Длина семени, мм / Seed length, mm | 0,8±0,1 | 1,3±0,1 | 1,0±0,1 | 1,4±0,1 |
| CV, % | 11,7 | 34,7 | 23,3 | 32,1 |
| Ширина семени, мм / Seed width, mm | 1,0±0,1 | 1,1±0,1 | 1,2±0,1 | 1,3±0,1 |
| CV, % | 11,1 | 22,1 | 19,2 | 24,1 |
| Масса 1000 семян, г / Weight of 1000 seeds, g | 7,3 | 7,5 | 8,4 | 9,2 |

Примечание. Жирным шрифтом выделены максимальные значения.

Note. Maximum values are highlighted in bold.

Таблица 6 / Table 6

Шкала для оценки интродукционной устойчивости травянистых растений [11]
Scale for assessing the introduction resistance of herbaceous plants [11]

| Показатель / Indicator | Число баллов / Number of points |
|---|---------------------------------|
| Интенсивность плодоношения / Fruiting intensity | 3 |
| Семенное и вегетативное самовозобновление, динамика численности особей в питомнике / Seed and vegetative self-renewal, dynamics of the number of individuals in the nursery | 3 |
| Размеры надземной части растения / Dimensions of the aboveground part of the plant | 2 |
| Устойчивость к болезням и вредителям / Resistance to diseases and pests | 2 |
| Длительность выращивания в культуре / Duration of cultivation in culture | 1 |

Подобные исследования проводились и в других ботанических садах [13]. В частности, в Якутском ботаническом саду образцы пустырника сердечного также благополучно проходят весь жизненный цикл и формируют семена, следовательно, изучаемый вид обладает высокой интродукционной устойчивостью не только в условиях сухостепной зоны г. Оренбурга.

Таким образом, результаты исследования показывают, что растения *L. cardiaca* отличаются сравнительно высоким уровнем изменчивости морфологических параметров (CV (%)) изменяются в пределах среднего – очень высокого уровней), при этом чем изменчивее признак, тем выше пластичность растений, а это, в свою очередь, служит отражением того, насколько успешно адаптируются растения к условиям интродукции. Также следует отметить, что способность растений *L. cardiaca* к прохождению всех основных фаз онтогенетического развития и семенному

воспроизводству, в частности, наличие самосева и его обилие, тоже являются важными показателями перспективности и успешности процесса интродукции.

Список литературы

1. Андреева И. З., Абрамова Л. М. Оценка успешности интродукции лекарственных растений в Южно-Уральском ботаническом саду // Вестн. Оренб. гос. пед. ун-та. Электрон. науч. журн. 2018. № 2 (26). С. 1–11. URL: http://vestospu.ru/archive/2018/articles/1_26_2018.pdf (дата обращения: 8.08.2020). <https://doi.org/10.32516/2303-9922.2018.26.1>
2. Васфилова Е. С., Воробьева Т. А. Лекарственные и пряно-ароматические растения в условиях интродукции на Среднем Урале. Екатеринбург : УрО РАН, 2011. 246 с.
3. Вронская О. О. Результаты первичной интродукции видов семейства Lamiaceae LINDL. (Яснотковые) в Кузбасском ботаническом саду // Вестн. Алт. гос. аграр. ун-та. 2017. № 11. С. 96–99. URL: <https://cyberleninka.ru>



- ru/article/n/rezultaty-pervichnoy-introduktsii-vidov-semeystva-lamiaceae-lindl-yasnotkovye-v-kuzbasskom-botanicheskom-sadu (дата обращения: 12.08.2020).
4. Ярмишко В. Т. Современные проблемы интродукции растений // Сб. науч. тр. ГНБС. 2018. Т. 147. С. 89–91. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-problemy-introduktsii-rasteniy> (дата обращения: 13.08.2020).
 5. Чибилёв А. А. Природа Оренбургской области : в 3 ч. Ч. 1. Физико-географический и историко-географический очерк. Оренбург : Оренбург. фил. РГО, 1995. 128 с.
 6. Jafari S., Moradi A., Salaritabar A., Hadjikhond A., Khanavi M. Determination of total phenolic and flavonoid contents of *Leonurus cardiaca* L. in compare with antioxidant activity // Research Journal of Biological Sciences. 2010. Vol. 5, № 7. P. 484–487. DOI: 10.3923/rjbsci.2010.484.487
 7. Popescu M.-L., Dinu M., Toth O. Contribution to the pharmacognostical and phytobiological study on *Leonurus cardiaca* L. (Lamiaceae) // Farmacia. 2009. Vol. 57, iss. 4. P. 424–431.
 8. Гусев Н. Ф., Петрова Г. В., Немерешина О. Н. Лекарственные растения Оренбуржья (ресурсы, выращивание и использование). Оренбург : Изд. Центр ОГАУ, 2007. 332 с.
 9. Бейдеман И. Н. Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1974. 156 с.
 10. Голубев В. Н. Основы биоморфологии травянистых растений центральной лесостепи (Тр. Центрально-черноземного заповедника им. В. В. Алехина). Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1962. Вып. 7. 602 с.
 11. Данилова Н. С. Интродукционное изучение растений природной флоры Якутии : метод. пособие по учеб.-производ. практике. Якутск : Изд-во ЯГУ, 2002. 39 с.
 12. Мамаев С. А. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений. М. : Наука, 1972. 276 с.
 13. Егорова П. С. Интродукционное испытание *Leonurus cardiaca* L. (пустырника сердечного) в Якутском ботаническом саду [Электронный ресурс] // Вестн. Алт. аграр. ун-та. 2017. №4 (159). С. 58–62. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/introduktsionnoe-ispytanie-leonurus-cardiaca-l-pustyrnika-serdechnogo-v-yakutskom-botanicheskom-sadu> (дата обращения: 13.08.2020).
 3. Vronskaya O. O. Results of the primary introduction of species of the family Lamiaceae LINDL. (Yasnotkovye) in the Kuzbass Botanical Garden [Electronic resource]. *Bulletin of Altai State Agrarian University*, 2017, no. 11, pp. 96–99 (in Russian). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/rezultaty-pervichnoy-introduktsii-vidov-semeystva-lamiaceae-lindl-yasnotkovye-v-kuzbasskom-botanicheskom-sadu> (accessed 12 August 2020).
 4. Yarmishko V. T. Modern problems of plant introduction. *Sb. nauch. tr. GNBS* [Collection of Scientific Works of GNBS], 2018, vol. 147, pp. 89–91 (in Russian). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-problemy-introduktsii-rasteniy> (accessed: 13 August 2020).
 5. Chibilev A. A. *Priroda Orenburgskoy oblasti: v 3 ch. Ch. 1. Fiziko-geograficheskij i istoriko-geograficheskij ocherk* [The Nature of the Orenburg Region: in 3 parts. Part 1. Physical-Geographical and Historical-Geographical Essay]. Orenburg, Orenburgsky filial Rossiskogo Geograficheskogo Obschestva, 1995. 128 p. (in Russian).
 6. Jafari S., Moradi A., Salaritabar A., Hadjikhond A., Khanavi M. Determination of total phenolic and flavonoid contents of *Leonurus cardiaca* L. in compare with antioxidant activity. *Research Journal of Biological Sciences*, 2010, vol. 5, no. 7, pp. 484–487. DOI: 10.3923/rjbsci.2010.484.487
 7. Popescu M.-L., Dinu M., Toth O. Contribution to the pharmacognostical and phytobiological study on *Leonurus cardiaca* L. (Lamiaceae). *Farmacia*, 2009, vol. 57, iss. 4, pp. 424–431.
 8. Gusev N. F., Petrova G. V., Nemereshina O. N. *Lekarstvennye rasteniya Orenburzh'ya (resursy, vyrashchivanie i ispol'zovanie)* [Medicinal Plants of Orenburg Region (Resources, Cultivation and Use)]. Orenburg, Izd. Centr OGAU, 2007. 332 p. (in Russian).
 9. Beideman I. N. *Metodika izucheniya fenologii rastenij i rastitel'nyh soobshchestv* [Methodology for Studying the Phenology of Plants and Plant Communities]. Novosibirsk. Nauka Publ., Sib. otd-nie, 1974. 156 p. (in Russian).
 10. Golubev V. N. Fundamentals of biomorphology of herbaceous plants of the central forest-steppe. *Tr. Central'no-chernozemnogo zapovednika im. V. V. Alekhina* [Proceedings of the Central Chernozem Reserve named after V. V. Alyokhin]. Voronezh, Izd-vo Voronezhskogo un-ta, 1962, iss. 7. 602 p. (in Russian).
 11. Danilova N. S. *Introduktsionnoe izuchenie rastenij prirodnoj flory Yakutii* [Introduction Study of Plants of the Natural Flora of Yakutia]. Yakutsk, Izd-vo YAGU, 2002. 39 p. (in Russian)
 12. Mamaev S. A. *Formy vnutrividovoj izmenchivosti drevesnyh rastenij* [Forms of Intraspecific Variability of Woody Plants]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 276 p. (in Russian).
 13. Egorova P. S. Introduction test of *Leonurus cardiaca* L. (motherwort of the heart) in the Yakut Botanical Garden. *Bulletin of Altai State Agrarian University*, 2017, no. 4 (159), pp. 58–62 (in Russian). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/introduktsionnoe-ispytanie-leonurus-cardiaca-l-pustyrnika-serdechnogo-v-yakutskom-botanicheskom-sadu> (accessed: 13 August 2020).

References

1. Andreeva I. Z., Abramova L. M. Evaluation of the success of the introduction of medicinal plants in the South Ural Botanical Garden. *Vestnik Orenburg State Pedagogical University. Electronic Scientific Journal*, 2018, no. 2 (26), pp. 1–11. (in Russian). Available at: http://vestospu.ru/archive/2018/articles/1_26_2018.pdf (accessed 8 August 2020). <https://doi.org/10.32516/2303-9922.2018.26.1>
2. Vasilova E. S., Vorobyova T. A. *Lekarstvennye i pryanoaromaticheskie rasteniya v usloviyah introdukcii na Srednem Urale* [Medicinal and Spicy-Aromatic Plants in the Conditions of Introduction in the Middle Urals]. Yekaterinburg, UrO RAN, 2011. 246 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 27.08.20, после рецензирования 11.10.20, принята к публикации 09.12.20
 Received 27.08.20, revised 11.10.20, accepted 09.12.20



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 220–227
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 220–227

Научная статья
УДК 581.5:581.55
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-220-227>

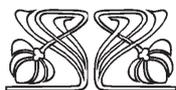
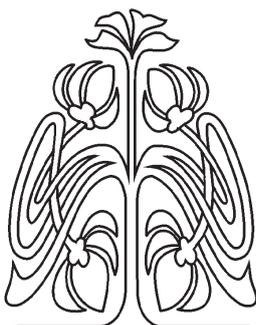
Состояние ценопопуляций и изменчивость редкого вида *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase (Orchidaceae) в условиях антропогенной нагрузки на луговые экосистемы Центрального Кавказа

В. А. Чадаева , Г. А. Кярова

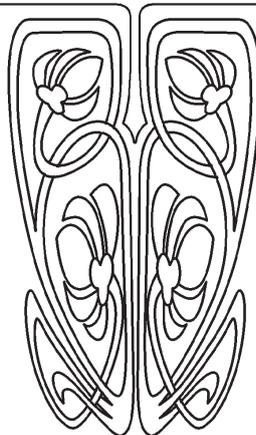
Институт экологии горных территорий имени А. К. Темботова РАН, Россия, 360051, г. Нальчик, ул. Инессы Арманд, д. 37а

Чадаева Виктория Александровна, доктор биологических наук, заведующий лабораторией геоботанических исследований, v_chadayeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0788-1395>

Кярова Галина Анатольевна, научный сотрудник, gkiarova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0126-9664>



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Аннотация. В 2015–2019 гг. на территории Кабардино-Балкарской Республики изучены изменчивость морфологических признаков особей, возрастная структура и жизнённость семи ценопопуляций *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase. Исследования проведены в луговых фитоценозах при разном режиме антропогенной нагрузки (рекреация, выпас скота). Для вида характерен средний уровень пластичности ($I_p = 36–70\%$) и высокая изменчивость ($CV_{x-ср} = 18,55–45,22\%$) морфологических признаков при изменении условий произрастания. В составе ненарушенных лугов наблюдается интенсификация ростовых процессов особей с максимальным повышением жизнённости ценопопуляций ($IVC = 1,12–1,18$). При доле генеративных особей в возрастных спектрах 44,8–52,6% отмечено стабильное семенное возобновление ценопопуляций. Усиление антропогенного воздействия приводит к снижению жизнённости ($IVC = 0,80–1,04$) и плотности (0,47–3,20 особ./м²) ценопопуляций, накоплению в возрастных спектрах генеративных особей (65,4–81,6%). На щебнистых субстратах с низким проективным покрытием травостоя высота интенсивность семенного возобновления ценопопуляций, плотность особей в которых достигает 28,47 особ./м².

Ключевые слова: *Dactylorhiza viridis*, ценопопуляция, изменчивость признаков, виталитет, возрастная структура, стратегия жизни.

Благодарности: Исследования проведены в рамках государственного задания № 075-00347-19-00 по теме «Закономерности пространственно-временной динамики луговых и лесных экосистем в условиях горных территорий (российский Западный и Центральный Кавказ)».

Для цитирования: Чадаева В. А., Кярова Г. А. Состояние ценопопуляций и изменчивость редкого вида *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase (Orchidaceae) в условиях антропогенной нагрузки на луговые экосистемы Центрального Кавказа // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 220–227. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-220-227>

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



Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-220-227>

Population status and variation of the rare species *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase (Orchidaceae) under anthropogenic load conditions in the meadow phytocenoses of the Central Caucasus

V. A. Chadaeva , G. A. Kyarova

Tembotov Institute of Ecology of Mountain Territories of Russian Academy of Science, 37a I. Armand St., Nalchik 360051, Russia

Victoria A. Chadaeva, v_chadayeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0788-1395>

Galina A. Kyarova, gkiarova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0126-9664>

Abstract. We studied the variation of morphological characters, ontogenetic structure and vitality of seven cenopopulations of *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase within the Kabardino-Balkar Republic in 2015–2019. The studies were conducted in the meadow plant communities under different conditions of anthropogenic load (recreation and grazing). The species presents medium phytoce-notic plasticity of morphological characters ($I_p = 36–70\%$) and high variation of morphological characters ($CV_{x_{cp}} = 18,55–45,22\%$) under change-able conditions of growth. The intensification of growth processes in the individuals with the maximum increase of the cenopopulation vitality ($IVC = 1,12–1,18$) is observed in the composition of undisturbed meadows. The portion of generative individuals is 44,8–52,6% in onto-genetic spectra, and the stable seed reproduction of cenopopulations is registered. Under the intensification of the anthropogenic load, the vitality of cenopopulations ($IVC = 0,80–1,04$) and the density of individuals ($0,47–3,20 \text{ ind./m}^2$) are decreased; the portion of generative individuals is increased in ontogenetic spectra (65,4–81,6%). The rate of the seed reproduction of cenopopulations, in which the density of individuals accounts for $28,47 \text{ ind./m}^2$, is high on the rubbly substrata with low total projective cover.

Keywords: *Dactylorhiza viridis*, cenopopulation, variation of characters, vitality, ontogenetic structure, life strategy

Acknowledgments: The studies were conducted within the framework of the State Objective No. 075-00347-19-00 according to the theme “Regularities of spatio-temporal dynamics of the meadow and forest ecosystems under conditions of mountain territories (the Western and Central Caucasus of Russia)”.

For citation: Chadaeva V. A., Kyarova G. A. Population status and variation of the rare species *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon & M. W. Chase (Orchidaceae) under anthropogenic load conditions in the meadow phytocenoses of the Central Caucasus. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 220–227. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-220-227>

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

Введение

Комплексное исследование эколого-биологических особенностей редких видов растений позволяет дать объективную оценку состояния ценопопуляций в природе, организовать дей-ственную охрану и разработать научно обоснованные методы их рационального использования. Виды семейства Orchidaceae Juss – одни из наиболее уязвимых представителей мировой флоры со специфичной биологией и узкой экологической валентностью, обуславливающими их естественную редкость в природе. В то же время заготовка в качестве лекарственного сырья, сбор коллекци-онерами, на букеты, нарушение мест произрас-тания приводят к резкому сокращению популяций орхидных и определяют их индикаторную роль в оценке антропогенной нагрузки на луговые и лесные экосистемы [1–6].

Dactylorhiza viridis (L.) R. M. Bateman, Prid-geon & M. W. Chase – травянистый тубероидный многолетник, один из 32 видов орхидных, встре-чающихся на Центральном Кавказе в пределах Кабардино-Балкарии (КБР) [7]. Это редкий вид горных субальпийских лугов республики (1800–3000 м над ур. м.) [8], нередко произрастающий в условиях высокой антропогенной нагрузки

(выпас скота, рекреация). Вид не включен в по-следнее издание региональной Красной книги. Исследование изменчивости морфологических признаков, возрастной структуры и жизненно-сти ценопопуляций (ЦП) *D. viridis* в различных условиях произрастания позволит оценить их состояние при воздействии антропогенного фактора и обосновать целесообразность и режим охраны вида.

Таким образом, цель данной работы – изу-чить изменчивость морфологических признаков особей, жизненность и возрастную структуру ценопопуляций *D. viridis* при произрастании в различных по степени антропогенной нагрузки луговых фитоценозах Центрального Кавказа (в границах Кабардино-Балкарской Республики).

Материалы и методы

Район исследований охватывает централь-ную часть северного макросклона Большого Кавказа в пределах Кабардино-Балкарской Рес-публики, включая верховья долин рек Баксан, Малка и Псыгансу. Высокогорный рельеф, боль-шие перепады высот, поступление западных воз-душных масс со стороны Атлантики формируют здесь умеренно континентальный, сравнительно холодный и влажный климат.



В период 2015–2019 гг. нами изучены семь ценопопуляций *D. viridis* в составе субальпийских мезофильных лугов на высоте 1900–2800 м над ур. м. (табл. 1): на травянистых (ЦП1, 2 – урочище Джилы-Су, ЦП3 – верховья р. Малка, ЦП5 – верховья ущелья Адыл-Су, ЦП6 – окр. сел. Терскол, ЦП7 – верховья Суканского ущелья) и щебнистых (ЦП4 – юго-восточный склон г. Чегет) склонах крутизной 20–40°. При этом ЦП4, 5 приурочены

к вытаптываемым луговым участкам по обочинам туристических троп, ЦП1, 7 расположены на интенсивно используемых пастбищах. Исследования ежегодно проводили в середине июля, то есть в период максимального развития габитуса генеративных особей *D. viridis*, что в определенной степени нивелирует отсутствие сведений по влиянию погодных условий года исследований на морфологические признаки растений.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика луговых фитоценозов с произрастанием *Dactylorhiza viridis*
Characteristics of meadow plant communities with *Dactylorhiza viridis*

| ЦП / CP | Год / Year | Координаты: с.ш., в.д./ Coordinates: N, E | Фитоценозы, нарушение / Plant communities, disturbance | Высота над ур. м., м / Altitude a.s.l., m | Проективное покрытие травостоя, % Total plant pro- jective cover, % | Высота травостоя, см Height plant, cm |
|------------|---------------|---|--|--|---|---|
| 1 | 2017 | 43.429520, 42.537737 | Выпасаемый субальпийский луг / Grazing subalpine meadow | 2550 | 90 | 10 |
| 2 | 2019 | 43.430665, 42.537319 | Ненарушенный субальпийский луг / Undisturbed subalpine meadow | 2500 | 100 | 40 |
| 3 | 2017 | 43.595298, 42.577541 | Ненарушенный субальпийский луг / Undisturbed subalpine meadow | 2300 | 100 | 30 |
| 4 | 2015 | 43.239720, 42.508692 | Вытаптываемый каменистый луг / Trampled rubbly meadow | 2650 | 80 | 20 |
| 5 | 2018 | 43.219072, 42.692882 | Вытаптываемый субальпийский луг / Trampled subalpine meadow | 2300 | 80 | 15 |
| 6 | 2019 | 43.261428, 42.515807 | Ненарушенный субальпийский луг / Undisturbed subalpine meadow | 2800 | 100 | 30 |
| 7 | 2019 | 43.102818 43.544507 | Выпасаемый субальпийский луг / Grazing subalpine meadow | 1900 | 90 | 7 |

Примечание. ЦП – ценопопуляции (1–7).

Note. CP – cenopopulations (1–7).

При характеристике возрастных состояний растений *D. viridis* использована общепринятая концепция дискретного описания онтогенеза Т. А. Работнова и А. А. Уранова [9, 10]. Онтогенетические состояния выделены на основе морфологических признаков надземных органов (без выкапывания особей). Онтогенетические спектры и демографические параметры ЦП изучали методом учетных площадок (20 квадратов по 1 м² в ЦП). Возрастную структуру ЦП анализировали по критерию «Δ-ω» Л. А. Животовского [11] с использованием индекса восстановления I_v [12]. Оценка жизнестойкости ЦП дана по индексу IVC [13]. При определении виталитета ЦП и изменчивости признаков растений анализировали 11 морфологических параметров 30 средневозрастных генеративных особей в каждой ЦП: высота побега и диаметр его основания, см; длина и ширина нижнего и верхнего листьев, см; диа-

метр цветоноса, см; высота и диаметр соцветия, см; число цветков в соцветии и число листьев на побеге, шт. В качестве показателей изменчивости использовали фитоценологическую пластичность (I_p), индивидуальную и внутривидовую изменчивость (CV_{cp} и CV_{x-cp} , %) признаков растений [14, 15]. Уровни варьирования параметров приняты по Г. Н. Зайцеву [16]: $CV > 20\%$ – высокий; $CV < 10\%$ – низкий; $CV = 11–20\%$ – средний. Первичный материал обработан с использованием пакетов программ Statistica 10, EXCEL.

Результаты и их обсуждение

В условиях Центрального Кавказа *D. viridis* обладает средним-высоким уровнем фитоценологической пластичности признаков I_p (в среднем 0,56%), отражающей изменение средних значений морфологических параметров в разных условиях произрастания и являющейся



показателем адаптивности растений (табл. 2). Наиболее пластичными для вида являются высота побега и длина нижнего листа со значениями $I_p = 70\%$.

Общая индивидуальная изменчивость биометрических параметров *D. viridis*, характеризующая морфологическую гетерогенность

ЦП, имеет средний уровень варьирования ($CV_{cp} = 10,23-19,42\%$) (табл. 3). Межпопуляционная изменчивость параметров вида, характеризующая габитуальные отличия растений разных ЦП в неоднородных условиях среды, напротив, имеет высокий уровень ($CV_{x-cp} > 20\%$). При этом наиболее вариабельными являются ширина верхнего

Таблица 2 / Table 2

Фитоценотическая пластичность морфологических признаков *Dactylorhiza viridis*
Phytocenotic plasticity of *Dactylorhiza viridis* morphological characters

| ЦП / CP | Средние значения морфологических признаков, см / Average values of morphological characters, cm | | | | | | | | | | |
|---------|--|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI |
| 1 | 19,45 | 0,30 | 7,75 | 1,05 | 2,95 | 0,50 | 4,42 | 1,36 | 0,18 | 2,00 | 14,17 |
| 2 | 30,37 | 0,44 | 10,64 | 1,77 | 4,57 | 0,94 | 8,73 | 1,78 | 0,30 | 4,83 | 28,80 |
| 3 | 28,40 | 0,47 | 10,69 | 1,66 | 4,82 | 0,95 | 8,22 | 1,76 | 0,29 | 4,70 | 23,87 |
| 4 | 9,66 | 0,23 | 4,33 | 0,90 | 2,40 | 0,43 | 4,03 | 1,24 | 0,28 | 2,53 | 12,10 |
| 5 | 19,98 | 0,24 | 9,46 | 1,09 | 3,68 | 0,55 | 5,84 | 1,59 | 0,20 | 2,97 | 15,74 |
| 6 | 31,89 | 0,49 | 14,43 | 1,82 | 5,49 | 1,15 | 8,98 | 1,93 | 0,32 | 4,87 | 31,71 |
| 7 | 20,43 | 0,24 | 10,04 | 1,16 | 3,78 | 0,59 | 5,49 | 1,52 | 0,19 | 4,35 | 17,13 |
| I_p | 0,70 | 0,53 | 0,70 | 0,51 | 0,56 | 0,63 | 0,55 | 0,36 | 0,44 | 0,59 | 0,62 |

Примечание. ЦП – ценопуляции (1–7); I–XI – порядковый номер признака: высота побега и диаметр его основания (I и II, см), длина и ширина нижнего (III и IV, см) и верхнего (V и VI, см) листьев, высота и диаметр соцветия (VII и VIII, см), диаметр цветоноса (IX, см), число листьев (X, шт.), число цветков в соцветии (XI, шт.); I_p – показатель фитоценотической пластичности признака.

Note. CP – cenopopulations (1–7); I–XI – ordinal number of characters: the height of the shoot and diameter of its base (I and II, cm), the length and width of the lower (III and IV, cm) and the upper (V and VI, cm) leaves, the height and diameter of the inflorescence (VII and VIII, cm), the diameter of the peduncle (IX, cm), the number of leaves (X), the number of flowers in the inflorescence (XI); I_p – phytocenotic plasticity index.

Таблица 3 / Table 3

Коэффициенты изменчивости морфологических признаков *Dactylorhiza viridis*
Variation coefficients of *Dactylorhiza viridis* morphological characters

| ЦП / CP | Коэффициенты изменчивости морфологических признаков CV, % / Variation coefficients of morphological characters CV, % | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI |
| 1 | 12,78 | 9,39 | 15,65 | 17,70 | 15,39 | 20,88 | 11,47 | 9,67 | 8,27 | 0,00 | 12,31 |
| 2 | 12,32 | 18,04 | 21,70 | 18,09 | 13,27 | 36,41 | 16,51 | 14,46 | 12,37 | 16,38 | 25,18 |
| 3 | 8,20 | 11,09 | 12,49 | 11,21 | 10,83 | 21,97 | 16,24 | 12,22 | 9,26 | 12,60 | 22,86 |
| 4 | 23,17 | 13,65 | 24,44 | 15,88 | 13,13 | 10,09 | 14,37 | 4,37 | 10,57 | 30,63 | 18,33 |
| 5 | 13,23 | 10,75 | 17,92 | 12,52 | 12,36 | 15,68 | 16,39 | 7,29 | 10,30 | 22,15 | 19,61 |
| 6 | 14,01 | 16,94 | 20,07 | 16,59 | 18,74 | 23,90 | 17,61 | 16,39 | 12,35 | 18,16 | 19,27 |
| 7 | 8,57 | 7,50 | 13,04 | 6,96 | 9,40 | 12,87 | 10,66 | 7,21 | 10,55 | 18,32 | 18,38 |
| $CV_{cp}, \%$ | 13,18 | 12,48 | 17,90 | 14,14 | 13,30 | 20,26 | 14,75 | 10,23 | 10,52 | 16,89 | 19,42 |
| $CV_{x-cp}, \%$ | 33,71 | 34,61 | 34,65 | 30,02 | 28,41 | 45,22 | 34,21 | 18,52 | 28,54 | 34,36 | 43,95 |

Примечание. ЦП – ценопуляции (1–7); I–XI – порядковый номер признака (см. табл. 2); $CV_{cp}, \%$ – внутрипопуляционная (индивидуальная) изменчивость признака; $CV_{x-cp}, \%$ – межпопуляционная (внутривидовая) изменчивость признака.

Note. CP – cenopopulations (1–7); I–XI – ordinal number of characters (tabl. 2); $CV_{cp}, \%$ – individual variation of characters; $CV_{x-cp}, \%$ – interpopulation variation of the characters.



листа и число цветков в соцветии. Амплитуда межпопуляционной изменчивости морфологических параметров *D. viridis*, таким образом, значительно выше их внутривидового варьирования ($CV_{x-cp} > CV_{cp}$), что выявляет высокую степень зависимости биометрических признаков растений от влияния условий произрастания. Соответственно, значения морфологических параметров вида целесообразно использовать в качестве индикаторов соответствия среды его эколого-биологическим требованиям.

Эколого-ценотический градиент, характеризующий степень благоприятствования условий среды росту и развитию растений, формирует следующий ряд ЦП: ЦП6 ($IVC=1,18$) – ЦП2

(1,14) – ЦП3 (1,12) – ЦП7 (1,04) – ЦП5 (1,01) – ЦП1 (0,96) – ЦП4 (0,80). Наиболее приближенные к оптимальным для роста и развития *D. viridis* условия складываются в ненарушенных луговых фитоценозах (ЦП2, 3, 6: $IVC = 1,12-1,18$). Перевыпас скота и вытаптывание при рекреации, особенно на щебнистых склонах, приводят к угнетению роста и развития особей в ЦП1, 4, 5, 7 ($IVC=0,80-1,04$). Данный вывод подтверждают результаты однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA), показавшие, что средние значения всех, за исключением длины нижнего листа, анализируемых морфологических параметров растений достоверно отличаются в ЦП двух независимых групп (ЦП2, 3, 6 и ЦП1, 4, 5, 7) (табл. 4).

Таблица 4 / Table 4

Результаты однофакторного дисперсионного анализа морфологических признаков *Dactylorhiza viridis* двух независимых групп ценопопуляций
Results of One-Way Analysis of Variation of *Dactylorhiza viridis* morphological characters for two independent cenopopulations

| Параметр / Morphological character | SS Effect | df Effect | MS Effect | SS Error | df Error | MS Error | F | p |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-------|-------|
| Высота побега, см / Height of the shoot, cm | 282,63 | 1 | 282,63 | 86,07 | 5 | 17,21 | 16,42 | 0,010 |
| Диаметр основания побега, см / Diameter of shoot base, cm | 0,08 | 1 | 0,08 | 0,00 | 5 | 0,00 | 90,55 | 0,000 |
| Длина нижнего листа, см / Length of the lower leaves, cm | 27,77 | 1 | 27,77 | 29,23 | 5 | 5,85 | 4,75 | 0,081 |
| Ширина нижнего листа, см / Width of the lower leaves, cm | 0,84 | 1 | 0,84 | 0,05 | 5 | 0,01 | 84,68 | 0,000 |
| Длина верхнего листа, см / Length of the upper leaves, cm | 5,30 | 1 | 5,30 | 1,72 | 5 | 0,34 | 15,38 | 0,011 |
| Ширина верхнего листа, см / Width of the upper leaves, cm | 0,42 | 1 | 0,42 | 0,04 | 5 | 0,01 | 49,77 | 0,001 |
| Высота соцветия, см / Height of the inflorescence, cm | 23,45 | 1 | 23,45 | 2,51 | 5 | 0,50 | 46,69 | 0,001 |
| Диаметр соцветия, см / Diameter of the inflorescence, cm | 0,27 | 1 | 0,27 | 0,09 | 5 | 0,02 | 14,61 | 0,012 |
| Диаметр цветоноса, см / Diameter of the peduncle, cm | 0,01 | 1 | 0,01 | 0,01 | 5 | 0,00 | 10,49 | 0,023 |
| Число листьев, шт. / Number of leaves, pcs | 5,79 | 1 | 5,79 | 3,05 | 5 | 0,61 | 9,47 | 0,028 |
| Число цветков в соцветии, шт. / Number of flowers, pcs | 305,14 | 1 | 305,14 | 45,41 | 5 | 9,08 | 33,60 | 0,002 |

Примечание. SS Effect – сумма квадратов значений параметра, df Effect – число степеней свободы, MS Effect – средний квадрат значений параметра, SS Error – сумма квадратов ошибки, df Error – число степеней свободы ошибки, MS Error – средний квадрат ошибки, F – критерий Фишера, p – вероятность нулевой гипотезы; выделенные полужирным значения достоверны при уровне значимости $p < 0,05$.

Note. SS Effect – sum of squares, df Effect – degrees of freedom, MS Effect – Mean square, SS Error – sum of squares of error, df Error – degrees of freedom of error, MS Error – Mean square of error, F – Fisher criterion, p – probability of null hypothesis; values which are reliable at significance level $p < 0,05$, are given in italics print.

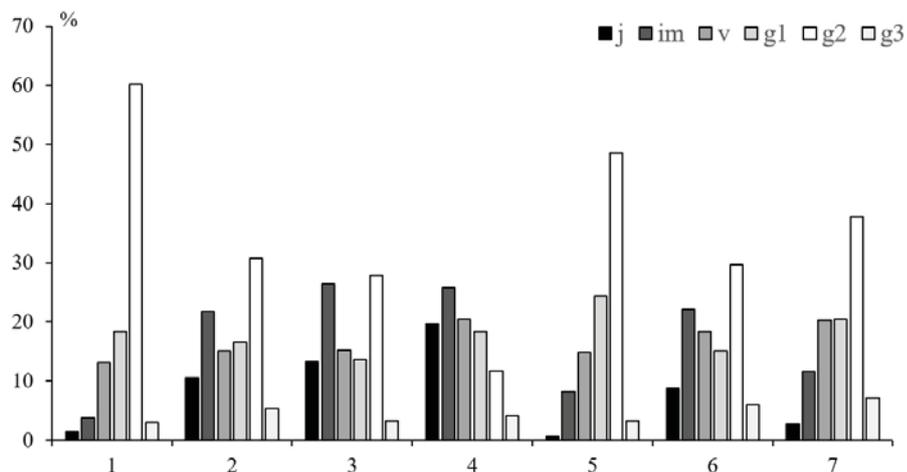


В большом жизненном цикле *D. viridis* выделены шесть возрастных состояний: ювенильные (j), имматурные (im), виргинильные (v), молодые, средневозрастные и старые генеративные (g1, g2, g3) растения. Численность протокормов с подземным образом жизни не изучали, особи постгенеративного онтогенетического периода в исследованных ЦП не выявлены. Ювенильные растения формируют один узкий желобчатый ассимилирующий лист длиной 4,5–7 см и шириной всего 0,07–0,12 см. Имматурные особи развивают килеватый линейный лист длиной 6,5–8,5 см при ширине 0,19–0,26 см. Виргинильные растения образуют два-три крупных ланцетных листьев с характерными для взрослых особей параметрами (длина 7,2–11,6 см, ширина 0,63–1,04 см). На данной стадии при материнском растении изредка образуется одновозрастная дочерняя особь. Молодые генеративные растения – некрупные особи высотой до 15–20 см при диаметре основания побега до 0,25–0,30 см с относительно немногочетковыми соцветиями (9–16 шт.). Для средневозрастных генеративных растений характерна максимальная для вида реализация ростового потенциала вегетативных (2–6 широколанцетных листьев, нижние из которых достигают длины до 19 см и ширины до 2,31 см) и генеративных (до 40–50 шт. цветков на цветоносе диаметром до 1,18 см) органов. Старые генеративные растения – особи с затухающей репродуктивной функцией, меньшими параметрами надземных вегетативных органов, соответствующими имматурным или виргинильным растениям. Отличительным признаком является наличие у основания побега

остатков цветоносов предыдущих генераций. Редкие случаи вегетативного размножения в генеративном периоде выражаются в образовании одновозрастного или омоложенного до виргинильного и имматурного состояния дочернего растения. Таким образом, для *D. viridis* на Центральном Кавказе характерен преимущественно семенной способ размножения, что свойственно и для других видов тубероидных орхидных [17]. Вклад в самоподдержание ЦП вегетативного размножения незначительный.

Базовый возрастной спектр *D. viridis*, позволяющий выделить общие закономерности, повторяющиеся в возрастной структуре отдельных ЦП, правосторонний. Характеризуется выраженным пиком на генеративной группе (57,97%) и относительно небольшой долей особей в каждой из возрастных групп прегенеративного периода: 8,14% ювенильных, 17,08% имматурных, 16,81% виргинильных растений. Соответственно, несмотря на различия в условиях произрастания конкретных ЦП, для *D. viridis* в целом характерна стабильно невысокая интенсивность семенного возобновления.

В то же время особенности возрастной структуры отдельных ЦП вида в значительной степени определяются степенью антропогенной нагрузки. Так, на ненарушенных лугах с проективным покрытием травостоя – 100% возрастные спектры молодой ЦП3 и зрелых ЦП2, 6 нормальные, с долей генеративных растений 44,8–52,6%, стабильным семенным возобновлением ($I_B = 2,13–3,53$) и достаточно высокой для вида плотностью особей (7,48–12,3 особ./м²) (рисунок, табл. 5).



Возрастные спектры ценопуляций *Dactylorhiza viridis*: j – ювенильные, im – имматурные, v – виргинильные, g – генеративные растения. По оси x – номера ценопуляций (1–7); по оси y – доля возрастной группы в спектре, %

Ontogenetic spectra of *Dactylorhiza viridis* ceno-populations: j – juvenile, im – immature, v – virginal, g – generative individuals. x-axis – ceno-populations numbers (1–7); y-axis – % of individuals in the spectrum



Таблица 5 / Table 5

Демографические показатели ценопопуляций *Dactylorhiza viridis*
Demographic indicators of *Dactylorhiza viridis* cenopopulations

| ЦП / CP | S, м ² | N, шт. | M, особ./м ² | I _B | Δ | ω | Тип ЦП / Type of CP |
|---------|-------------------|--------|-------------------------|----------------|------|------|---------------------|
| 1 | 240 | 249 | 1,04 | 0,17 | 0,58 | 0,88 | Стареющая / Aging |
| 2 | 360 | 4291 | 11,92 | 2,13 | 0,42 | 0,69 | Зрелая / Mature |
| 3 | 480 | 3590 | 7,48 | 3,53 | 0,34 | 0,52 | Молодая / Young |
| 4 | 380 | 10818 | 28,47 | 8,17 | 0,31 | 0,47 | Молодая / Young |
| 5 | 620 | 300 | 0,47 | 0,12 | 0,55 | 0,84 | Стареющая / Aging |
| 6 | 900 | 11070 | 12,30 | 2,34 | 0,40 | 0,65 | Зрелая / Mature |
| 7 | 600 | 1920 | 3,20 | 0,45 | 0,51 | 0,78 | Зрелая / Mature |

Примечание. S, N, M – площадь, численность, плотность ценопопуляций; I_B – индекс восстановления; Δ и ω – индексы возрастности и эффективности.

Note. S, N, M – area, amount, density of cenopopulations; I_B – index of renewal, Δ and ω – indices of age and efficiency.

При интенсивной рекреационной нагрузке на щебнистых склонах с разреженным травостоем в ЦП4 наблюдается выраженное накопление в возрастных спектрах молодых растений прегенеративного периода (66,9%). Интенсивное возобновление *D. viridis* (I_B = 8,17) и высокая приживаемость молодых особей на свободных микроучастках территории (несмотря на антропогенное воздействие) обуславливают максимальное повышение плотности и молодой тип ЦП4.

В составе мезофильных лугов, подверженных перевыпасу скота и вытаптыванию при рекреации, отмечено выраженное накопление в возрастных спектрах зрелой ЦП7 и стареющих ЦП1, 5 генеративных особей (65,4–81,6%). Низкая эффективность семенного возобновления (I_B всего 0,17–0,45), массовая гибель молодых растений под воздействием антропогенного фактора и в отсутствие незанятых микроучастков территории определяют минимальные показатели плотности и численности растений. Схожие результаты получены Е. А. Перебора для луговых фитоценозов плато Лагонаки, где в результате интенсивного выпаса скота растения *D. viridis* практически исчезли из травостоя [17].

Выводы

Для *D. viridis* в целом характерен средний уровень пластичности и высокая изменчивость морфологических признаков при изменении условий произрастания. Наиболее благоприятными для реализации ростовых потенциалов вида являются условия ненарушенных луговых фитоценозов; при усилении антропогенной нагрузки (рекреация, выпас скота) наблюдается снижение жизнеспособности ЦП, особенно выраженное при произрастании на щебнистых склонах.

Вегетативное размножение не вносит существенного вклада в самоподдержание и форми-

рование возрастной структуры ЦП вида. В составе ненарушенных фитоценозов с плотным травостоем для *D. viridis* характерно формирование правосторонних возрастных спектров, стабильное семенное возобновление и достаточно высокая плотность особей. Сочетание перевыпаса скота и высокой межвидовой конкуренции приводит к выраженному снижению плотности и эффективности возобновления ЦП, их направленному старению. В фитоценозах с разреженным растительным покровом (на щебнистых субстратах), несмотря на антропогенную нагрузку, наблюдается максимально эффективное семенное возобновление и высокая плотность ЦП.

Таким образом, при произрастании в условиях Центрального Кавказа *D. viridis* обладает SR-стратегией жизни: интенсификация процессов роста и поддержание стабильной плотности особей при высоком уровне межвидовой конкуренции с сохранением подчиненного положения в фитоценозе (фитоценотическая патиентность); интенсивное возобновление ЦП, способность захватывать незанятые территории с повышением средовлияния в условиях пониженного уровня межвидовой конкуренции (эксплерентность). Механизмы эффективной адаптации вида к воздействию одновременно высоких антропогенной нагрузки и межвидовой конкуренции в луговых экосистемах Центрального Кавказа не выявлены.

Список литературы

1. Вахрамеева М. Г. Онтогенез и динамика популяций *Dactylorhiza Fuchsii* (Orchidaceae) // Бот. журн. 2006. Т. 91, № 11. С. 1683–1695.
2. Стецук Н. П. Основные механизмы устойчивости ценопопуляций некоторых видов орхидных Южного Приуралья // Вестн. Оренбург. гос. ун-та. 2006. Т. 4. С. 93–96.



3. Перебора Е. А. Особенности развития некоторых тубероидных орхидных в условиях Северо-Западного Кавказа // Экол. вестн. Сев. Кавказа. 2008. Т. 4, № 2. С. 106 – 124.
4. Favre-Godal Q., Gourguillon L., Lordel-Madeleine S., Gindro K., Choisy P. Orchids and their mycorrhizal fungus: an insufficiently explored relationship // *Micorrhiza*. 2020. № 30. P. 5–22. DOI: 10.1007/s00572-020-00934-2
5. Fay M. F. Orchids conservation: how can we meet the challenges in the twenty-first century? // *Botanical Studies*. 2018. № 59. Article number 16. DOI: 10.1186/s40529-018-0232-z
6. Huda M. K., Wilcock C. C. Impact of floral traits on the reproductive success of epiphytic and terrestrial tropical orchids // *Oecologia*. 2008. № 154. P. 731–741 DOI: 10.1007/s00442-007-0870-4
7. Шхгапсоев С. Х. Орхидные Кабардино-Балкарии // Бюллетень ботанического сада им. И. С. Косенко. 1998. № 7. С. 12–14.
8. Шхгапсоев С. Х. Растительный покров Кабардино-Балкарии. Нальчик : Тетраграф, 2015. 350 с.
9. Работнов Т. А. Жизненный цикл многолетних травянистых растений в луговых ценозах // Тр. БИН АН СССР. Сер. Геоботаника. 1950. Вып. 6. С. 7–204.
10. Уранов А. А. Возрастной спектр фитоценопопуляций как функция времени и энергетических волновых процессов // Науч. докл. высшей школы. Биологические науки. 1975. Вып. 2. С. 7–34.
11. Животовский Л. А. Онтогенетические состояния, эффективная плотность и классификация популяций // *Экология*. 2001. Т. 32, № 1. С. 3–7.
12. Жукова Л. А. Популяционная жизнь луговых растений. Йошкар-Ола : РИИК «Ланар», 1995. 224 с.
13. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М. Адаптивный морфогенез и эколого-ценотические стратегии выживания травянистых растений // Методы популяционной биологии : материалы VII Всерос. популяционного семинара. Сыктывкар : Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук, 2004. С. 113–120.
14. Злобин Ю. А. Теория и практика оценки виталитетного состава ценопопуляций растений // Бот. журн. 1989. Т. 74, № 6. С. 769–781.
15. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М., Жирнова Т. В. Стратегии жизни ценопопуляции *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. на территории Башкирского государственного заповедника // Популяции в пространстве и времени : материалы VIII Всерос. популяционного семинара. Нижний Новгород, 2005. С. 85–98.
16. Зайцев Г. Н. Математика в экспериментальной биологии. М. : Наука, 1990. 296.
17. Перебора Е. А. Экология орхидных Северо-Западного Кавказа. Краснодар : КубГАУ, 2011. 441 с.
- species coenopopulations in the Southern Urals. *Vestnik Orenburg State University*, 2006, vol. 4, pp. 93–96 (in Russian).
3. Perebora E. A. Features of the development of some tuberoid orchids in the Northwest Caucasus. *Ecological Journal of North Caucasus*, 2008, vol. 4, no. 2, pp. 106–124 (in Russian).
4. Favre-Godal Q., Gourguillon L., Lordel-Madeleine S., Gindro K., Choisy P. Orchids and their mycorrhizal fungus: an insufficiently explored relationship. *Micorrhiza*, 2020, no. 30, pp. 5–22. DOI: 10.1007/s00572-020-00934-2
5. Fay M. F. Orchids conservation: how can we meet the challenges in the twenty-first century? *Botanical Studies*, 2018, no. 59, article number 16. DOI: 10.1186/s40529-018-0232-z
6. Huda M. K., Wilcock C. C. Impact of floral traits on the reproductive success of epiphytic and terrestrial tropical orchids. *Oecologia*, 2008, no. 154, pp. 731–741. DOI: 10.1007/s00442-007-0870-4
7. Shkhagapsoev S. Kh. Orchids of Kabardino-Balkaria. *Byulleten botanicheskogo sada im. I. S. Kosenko*, 1998, no. 7, pp. 12–14 (in Russian).
8. Shkhagapsoev S. Kh. *Rastitelnyy pokrov Kabardino-Balkarii* [Vegetation Cover of Kabardino-Balkaria]. Nalchik, Tetragraf Publ., 2015. 350 p. (in Russian).
9. Rabotnov T. A. The life cycle of perennial herbaceous plants in meadow cenoses. *Tr. BIN AN SSSR. Ser. 3. Geobotanika*, 1950, vol. 6, pp. 7–204 (in Russian).
10. Uranov A. A. The age range of phitopopulations as a function of time and energy wave processes. *Nauchnye doklady vysshei shkoly. Biologicheskie nauki*, 1975, no. 2, pp. 7–34 (in Russian).
11. Zhivotovski L. A. Ontogenetic state, effective density and classification of plant population. *Russian Journal Ecology*, 2001, vol. 32, no. 1, pp. 3–7 (in Russian). DOI: 10.1023/A:1009536128912
12. Zhukova L. A. *Populyatsionnaya zhizn' lygovykh rasteniy* [Population Lives of Meadow Plants]. Ioshkar-Ola, Lanar Publ., 1995. 224 p. (in Russian).
13. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M. Adaptive morphogenesis and eco-cenotic survival strategies of herbaceous plants. *Methods of population biology. Abstracts of the VII Russian population seminar*. Syktyvkar, Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2004, pp. 113–120 (in Russian).
14. Zlobin Y. A. Theory and practice of evaluation of vitality structure of plants cenopopulations. *Botanicheskii Zhurnal*, 1989, vol. 74, no. 6, pp. 769–781 (in Russian).
15. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M., Zhirnova T. V. Vital strategy of cenopopulations *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. on the territory of the Bashkir State Reserve. *Population in Space and Time. Abstracts of the VII Russian Population Seminar*. Nizhniy Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod Publ., 2005, pp. 85–98 (in Russian).
16. Zaytsev G. N. *Matematika v eksperimental'noy biologii* [Mathematics in Experimental Biology]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 296 p. (in Russian).
17. Perebora E. A. *Ekologiya orkhidnykh Severo-Zapadnogo Kavkaza* [Ecology of Orchids in the Northwest Caucasus]. Krasnodar, KubGAU Publ., 2011. 441 p. (in Russian).

References

1. Vakhrameeva M. G. Ontogenesis and populations dynamics of *Dactylorhiza Fuchsii* (Orchidaceae). *Botanicheskii Zhurnal*, 2006, vol. 91, no. 11, pp. 1683–1695 (in Russian).
2. Stecuk N. P. The main stability mechanisms of some orchid

Поступила в редакцию 12.05.2020, после рецензирования 21.09.2020, принята к публикации 28.09.2020
Received 12.05.2020, revised 21.09.2020, accepted 28.09.2020



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 228–234
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 228–234

Научная статья

УДК 556.531:556.551

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-228-234>

Первичная продукция планктона озера Кенон (Забайкальский край, Россия)



Г. Ц. Цыбекмитова

Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН (ИПРЭК СО РАН), Россия, 672014, г. Чита, ул. Недорезова, д. 16а

Цыбекмитова Гажит Цыбекмитовна, кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории водных экосистем, gazhit@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6034-820X>

Аннотация. Озеро Кенон – внутригородской природно-техногенный водоем амурского бассейна, имеющий рекреационное и рыбохозяйственное значение. Современное состояние озера обусловлено воздействием ТЭЦ-1, застроенных территорий, железно-дорожных и автомобильных магистралей, расположенных в пределах водосборной площади. С момента использования озера для технических целей теплоэнергетики существенно изменился гидрохимический состав воды. Трансформировался состав главных ионов – из гидрокарбонатно-натриевого в сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридный натриево-кальциево-магниевый. Происходит накопление тяжелых металлов в донных отложениях озера. Представленные в статье результаты основаны на материалах полевых исследований и на сравнительном анализе предшествующих публикаций. Первичную продукцию планктона в воде озера изучали методом «склянок» в кислородной модификации. За исследованное время в основном деструкция органического вещества в экосистеме оз. Кенон имеет тенденцию превышения над интенсивностью фотосинтеза, что согласуется с ранними исследованиями. В центральной зоне при полном смешивании водоема, как отмечено в июне 2015 г., как продукция, так и деструкция органического вещества уменьшаются ко дну водоема. При этом их скорости практически сравниваются в области прозрачности водной толщи. При дальнейшем увеличении прогрева водных масс (август 2015 г.) продукция превышает деструкцию органического вещества в верхних горизонтах воды. В силу сравнительно небольшого термального участка (10 % от площади водоема) в целом продукционно-деструкционные процессы в озере Кенон находятся в пределах экологической емкости экосистемы. Полученные A/R соотношения за продолжительный период исследований указывают, что экосистема справляется с воздействием техногенной нагрузки. **Ключевые слова:** первичная продукция планктона, озеро Кенон, природно-техногенный водоем, соотношения продукции и деструкции органического вещества

Благодарности: Исследование выполнено в рамках федеральной исследовательской программы (проект IX.137.1).

Для цитирования: Цыбекмитова Г. Ц. Первичная продукция планктона озера Кенон (Забайкальский край, Россия) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 228–234. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-228-234>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-228-234>

Phytoplankton primary production in the lake Kenon (Zabaykalsky krai, Russia)

G. Ts. Tsybekmitova

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of Russian Academy Science (INREC SB RAS), 16a Nedorezova St., Chita 672014, Russia

Gazhit Ts. Tsybekmitova, gazhit@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6034-820X>

Abstract. Located in the Amur watershed, Lake Kenon is an urban reservoir that hosts recreational and commercial fishery activity. The current status of the lake is connected with the Chita Thermal Power Plant No 1, the basin's human population, and the density of railways as well as highways within the basin. From the start of the thermal power plant's operation, the reservoir's ion composition significantly changed from largely sodium and bicarbonate species to sulfate, bicarbonate, chloride, sodium, calcium, and magnesium chemical species. Additionally, heavy metals have been accumulating in Kenon's sediment. The results presented in this article are based on field measurements and comparative analysis with previous studies. Primary production was calculated using a light-dark bottle method. During the study period, current evidence corroborated previous investigations that respiration and decomposition rates generally tend to exceed photosynthesis rates. As noted in June 2015, in the cent of the lake where complete mixing occurs, primary production as well as respiration decreases with depth in the water column. With increased warming since August 2015, primary production exceeded respiration in upper



layers. Considering the lake's relatively small area for thermal fluxes (10% of the lake's surface area), production-respiration processes are within Lake Kenon's ecological capacities. The observed photosynthesis-respiration ratios from long-term study suggest that the system is resilient to the current anthropogenic load.

Keywords: Phytoplankton primary production, Lake Kenon, natural and technogenic reservoir, photosynthesis-respiration ratios

Acknowledgments: The study is performed within the framework of the Federal research program (project IX.137.1).

For citation: Tsybekmitova G. Ts. Phytoplankton primary production in the lake Kenon (Zabaykalsky krai, Russia). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 228–234. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-228-234>

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

Озеро Кенон является пресноводным водоемом бассейна р. Амур (52°02'19" с.ш., 113°22'50" в.д.). Площадь водного зеркала – 16 км², средняя глубина – 4,4 м, наибольшая глубина – 6,8 м; площадь водосбора – 227 км² [1]. Современное состояние экосистемы оз. Кенон определяется комплексом природных и антропогенных факторов. В 1965 г. на его берегу была построена гидроэлектростанция, в последующем преобразованная в теплоэлектроцентраль (ТЭЦ-1), с тех пор вода оз. Кенон используется в производственных целях (охлаждение турбин, транспортировка золошлаковых отходов). За время эксплуатации ТЭЦ-1 фильтрационные воды золоотстойника с широким спектром тяжелых металлов загрязняют как водосбор оз. Кенон, так и прямым потоком поступают в водоём [2]. Среднегодовая минерализация воды в 1950-х гг. соответствовала 420 мг/л, а к настоящему времени увеличилась до 588 мг/л. В результате фильтрации техногенных вод золоотвала природный гидрокарбонатно-натриевый гидрохимический состав вод озера преобразовался в трехкомпонентный – сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридный натриево-кальциево-магниевый [3]. В донных отложениях оз. Кенон вблизи ТЭЦ-1 зарегистрированы наиболее высокие концентрации Zn, As, Mo, Pb, Cd [4]. В связи с использованием озера как водоема-охладителя ТЭЦ-1 изменился его естественный температурный режим. В месте сброса теплых вод образовался «термальный участок», не замерзающий в зимнее время [5]. Исследования 1972–1974 гг. [6] указывают, что зимой происходят значительные колебания концентрации минеральных форм биогенных веществ в связи с нарушением режима сезонных внутриводоемных процессов.

В то же время оз. Кенон является внутригородским водоемом. Экологическое состояние оз. Кенон имеет важное значение для рыбохозяйственного и рекреационного использования водоема, что, в свою очередь, зависит от функционирования водной экосистемы и сохранения биологического разнообразия. Техногенная нагрузка, кроме воздействий ТЭЦ-1, дополняется антропогенной нагрузкой от заселенных территорий,

железнодорожных и автомобильных магистралей, расположенных в пределах водосборной площади.

Начало изучения первичной продукции фитопланктона оз. Кенон положено гидробиологами Забайкальской комплексной экспедиции Лимнологического института Сибирского отделения Академии наук СССР (ЛИН СО АН СССР) под руководством Б. А. Шишкина в 1970–1972 гг. [7–9]. В последующем исследования проводились Читинским институтом природных ресурсов (ЧИПР) СО РАН [10, 11]. С 2010 г. и по настоящее время эпизодические рекогносцировочные исследования проводят сотрудники лаборатории водных экосистем ИПРЭК СО РАН.

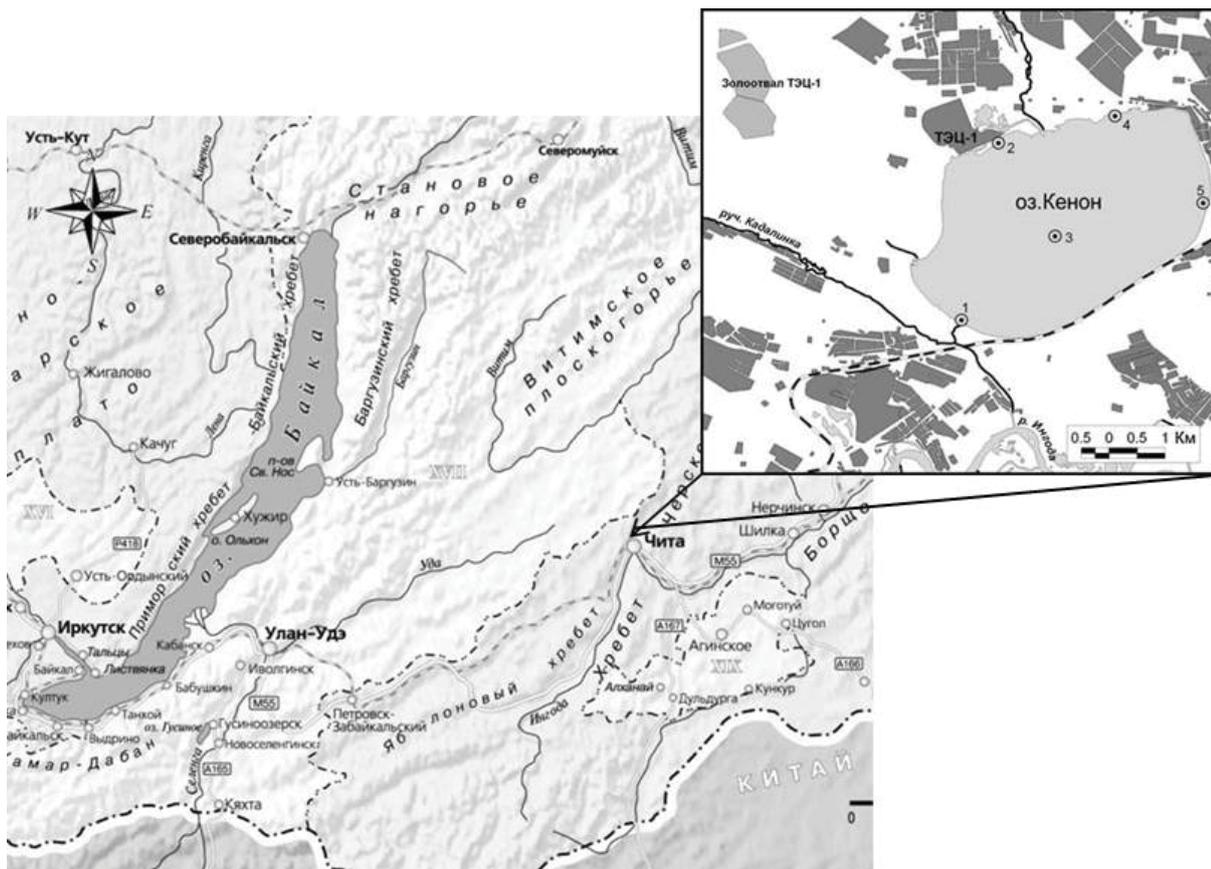
Оценка образования и разложения органического вещества в водных экосистемах, особенно с давлением антропогенной нагрузки, чрезвычайно важна. Изменения в структурно-функциональной организации водных экосистем могут привести к ослаблению процессов самоочищения, осадконакоплению и увеличению трофического статуса водоемов [12–14].

Цель работы – дать современную оценку первичной продукции планктона экосистемы оз. Кенон.

Материалы и методы

Представленные в статье материалы основаны на результатах полевых исследований 2015 и 2019 гг. Сбор материала проводили на постоянных станциях отбора проб (рисунок). Для этого на каждой станции придерживались следующей схемы горизонтальной съемки: поверхность – 0,5 прозрачности – прозрачность – дно. Так как водоем неглубокий, то 1,5 прозрачности практически соприкасается с дном. Отбор воды с каждого горизонта выполняли батометром Паталаса. Прозрачность воды учитывали с помощью диска Секки.

Первичную продукцию планктона в воде озера определяли методом «склянок» в кислородной модификации [15–17]. Для этого светлую и темную склянки экспонировали на определенном горизонте в течение 24 часов. Расчеты первичной продукции и деструкции органического вещества в водоеме проводили согласно [18], суточной



Район работ и точки постановки экспериментов в оз. Кенон: 1 – Кадалинка, 2 – ТЭЦ-1, 3 – центр, 4 – КСК, 5 – нефтебаза
The area of works and points of setting experiments in the Lake Kenon: 1 – Kadalinka, 2 – TPP-1, 3 – central, 4 – KSK, 5 – neftebaza

продукции – по [13]. Суммированием суточной продукции и деструкции отдельных станций определялась суммарная среднесуточная продукция и деструкция органического вещества всего водоема за определенный месяц.

Результаты и их обсуждение

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что деструкция органического вещества (ОВ) зачастую преобладает над интенсивностью фотосинтеза. В центральной зоне при полном смешивании водоема, как отмечено в июне 2015 г., как продукция, так и деструкция ОВ уменьшаются ко дну водоема.

При этом скорости фотосинтеза (A) и дыхания (R) практически сравниваются в области прозрачности водной толщи. При дальнейшем увеличении прогрева водных масс (август 2015 г.) $A > R$ в верхних горизонтах воды. Увеличение фотосинтетической активности синезеленых водорослей с возрастанием температуры выше 20°C показано в работе [19]. Отмеченные изменения в продукционно-деструкционных процессах в центральной

зоне оз. Кенон согласуются с результатами 1986 г. [10]. Воздействие ТЭЦ-1 в летнее время проявилось в августе 2015 г. в районе, приближенном к сбросу сточных вод (станция отбора проб «ТЭЦ»), когда была обнаружена минимальная продукция ОВ по сравнению с центральной зоной, где $A > R$ в поверхностном продуктивном горизонте водной толщи.

В литоральной зоне оз. Кенон (станция Кадалинка) в августе 2015 г. в поверхностных горизонтах водной толщи, так же как и в центральной зоне, продукция ОВ преобладала над его деструкцией. Летом 2019 г. в связи с засушливым периодом ТЭЦ-1 увеличил подкачку воды из р. Ингода. В результате глубина на постоянной центральной станции в 2019 г. по сравнению с 2015 г. увеличилась от 5,1 до 6,1 м. При этом произошло затопление прибрежной зоны водоема. Вследствие этого на станции «КСК» в 2019 г. как продукция, так и деструкция ОВ увеличиваются от поверхности к придонному слою водной толщи и на глубине устанавливается соотношение $A > R$, что связано со свойствами литоральных

Первичная продукция планктона и разложение органического вещества в экосистеме оз. Кенон
Primary plankton production and respiration in the ecosystem of the Lake Kenon

| Наименование станций, горизонт, м / Name stations, horizon, m | Дата отбора пробы / Sampling date | Т, °С | Продукция, мгО ₂ /л·сутки / Production, mg O ₂ l ⁻¹ d ⁻¹ | Деструкция, мгО ₂ /л·сутки / Respiration, mg O ₂ l ⁻¹ d ⁻¹ | A/R | |
|---|---|------------|---|---|------|------|
| | | | A | R | | |
| Центр, глубина 5.1 м / Central, depth 5.1 m | 0 | 25.04.2013 | 0.4 | 0.11 | 0.34 | 0.19 |
| | 3.2* | | 3.6 | 0.11 | 0.46 | |
| | 5.0 | | 3.8 | 0 | 0.35 | |
| | 0 | 04.06.2015 | 14.6 | 0.35 | 1.30 | 0.17 |
| | 4.5* | | 14.6 | 0.10 | 0.90 | |
| | 5.0 | | 14.6 | 0.05 | 0.80 | |
| | 0 | 05.08.2015 | 21.4 | 1.84 | 1.71 | 0.58 |
| | 3.0* | | 21.2 | 0.22 | 1.06 | |
| | 5.0 | | 21.0 | 0 | 0.76 | |
| Центр, глубина 6.4 м / Central, depth 6.4 m | 0 | 03.08.2019 | 21.5 | 1.10 | 1.10 | 0.46 |
| | 4.5* | | 21.5 | 0.22 | 1.10 | |
| | 6/0 | | 21.0 | 0 | 0.66 | |
| ТЭЦ, глубина 4.0 м / TRP, depth 4.0 m | 0 | 04.06.2015 | 14.6 | 0.05 | 1.25 | 0.06 |
| | 3.9 | | 14.6 | 0.1 | 1.20 | |
| | 0 | 05.08.2015 | 23.1 | 0.05 | 1.06 | |
| | 3.9 | | 21.8 | 0 | 0.11 | |
| Кадалинка, глубина 3.1 м / Kadalinka, depth 3.1 m | 0 | 04.06.2015 | 14.7 | 0.15 | 1.30 | 0.12 |
| | 3.0 | | 14.7 | 0.3 | 2.40 | |
| | 0 | 05.08.2015 | 22.5 | 1.73 | 0.98 | 0.87 |
| | 3.0 | | 21.0 | -0.11 | 1.08 | |
| КСК, глубина 4.0 м / KSK, depth 4.0 m | 0 | 03.08.2019 | 22.0 | 0.11 | 0.88 | 1.11 |
| | 3.8 | | 21.5 | 2.09 | 1.10 | |

Примечание: * – область прозрачности, измеренная по диску Секки; A – продукция, R – деструкция.

Note: * – area of transparency, measured by the Secchi disk; A – production, R – respiration.

зон. Литоральная зона водоемов, являясь границей сред «вода–суша», выступает в качестве экологического барьера, преобразовывая влияние внешних факторов за счет высокой биологической продуктивности [20]. Отличительной особенностью ситуации 2019 г. в оз. Кенон является то, что ОВ не поступали извне, а представляли процессы, происходящие внутри водоема за счет разложения растительности затопленной прибрежной зоны.

Очень важным для оценки самоочищения водоемов является значение отношения скорости продукции к скорости деструкции ОВ. Если это отношение <1, считается, что система способна к самоочищению и справляется с оказываемыми на нее нагрузками; если >1, то система продуцирует ОВ больше, чем способна его разложить [21]. Исследования оз. Кенон в 2015 и в 2019 гг. показали, что в зависимости A/R в основном нет



положительного баланса. В 2019 г. на станции отбора проб «КСК» соотношение A/R имеет положительный баланс (1,11), что свидетельствует о поступлении в водоем растворенного органического вещества с затопленных территорий береговой зоны.

Сравнительная характеристика соотношений A/R за различные периоды исследований представлена в табл. 2.

В 1970–72 гг. в центре озера продукция OB составляла 122–178 гС/м³ и соотношение A/R соответствовало 0,75 [7, 8, 22]. Последующие исследования показали, что за период с 1970 по 1986 г. произошла интенсификация процессов образования OB в 2,6 раза. Деструкция возросла в 5 раз, но в целом увеличение продукционно-деструкционных процессов не привело к положительному балансу [11].

Таблица 2 / Table 2

Отношения продукции к деструкции в летние месяцы
The relationship of photosynthesis-respiration ratios in the summer months

| Годы / Years | A/R | Авторы / Authors |
|--------------|-----------|--|
| 1970–1972 | 0.75 | Шишкин и др., 1972, Шишкин, Локоть, 1973 / Shishkin et al., 1972, Shishkin, Lokot', 1972 |
| 1970–1986 | 0.25–0.45 | Оглы, 1998 / Ogly, 1998 |
| 2010 | 0.15–0.45 | Наши данные / Our data |
| 2015 | 0.12–0.58 | Наши данные / Our data |
| 2019 | 0.46–1.11 | Наши данные / Our data |

Исследования ИПРЭК СО РАН, проведенные в летний период 2010 г., показали, что самая высокая продукция OB отмечалась в августе и составляла 255 гС/м³. В этот период наивысшие значения фотосинтеза отмечались в поверхностных пробах (0,4–0,7 мгО₂/л·сут).

Соотношения A/R , полученные в результате исследований 2015 и 2019 гг., находятся в пределах ранее полученных результатов. Положительное соотношение A/R в литоральной зоне оз. Кенон (КСК) в августе 2019 г. явилось результатом воздействия ТЭЦ-1 для регулирования уровня водоема. В целом отношение A/R в пределах экологической емкости водоема.

Заключение

За исследованное время деструкционные процессы в оз. Кенон имеют тенденцию превышения над интенсивностью фотосинтеза. В целом продукционно-деструкционные процессы в озере Кенон в пределах экологической емкости экосистемы. Работа [22, с. 36] показывает, что «ежегодное эвтрофирующее влияние ГРЭС на озеро, по-видимому, невелико в силу сравнительно небольших размеров термального участка (менее 10 % площади озера), но при длительной эксплуатации озера может оказать существенное отрицательное влияние на качество вод. В связи с этим разработка способов снижения ПП озера является весьма актуальной». Проведенный сравнительный анализ отношений A/R за продолжительный период времени подтверждает выводы

Б. А. Шишкина [23] о сравнительно небольшом термальном влиянии ТЭЦ-1. Полученные отношения $A/R < 1$ указывают на то, что система способна к самоочищению и справляется с оказываемыми на нее нагрузками. Лишь в августе 2019 г. данное соотношение в литоральной зоне озера составило >1 вследствие интенсивного процесса подкачки воды и искусственного поднятия уровня водоема. Следовательно, соблюдение уровня режима озера необходимо проводить равномерно, а не скачкообразно, чтобы не допустить массового поступления в водоем продуктов разложения прибрежной растительности.

Список литературы

1. Чечель А. П., Цыганок В. И. Физико-географические условия и уровень режим оз. Кенон // Экология городского водоема / отв. ред. О. М. Кожова, М. Ц. Итигилова. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1998. С. 5–13.
2. Цыбекмитова Г. Ц. Качество фильтрационных вод золошлакоотвала ТЭЦ-1 и возможные пути их поступления в оз. Кенон (Забайкальский край) // Вода: химия и экология. 2016. № 2. С. 11–17.
3. Усманова Л. И. Гидрогеохимическая характеристика вод зоны влияния гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 // Успехи современного естествознания. 2019. № 11. С. 166–172.
4. Tsybekmitova G. Ts., Kuklin A. P., Tsyganok V. I. Heavy metals in bottom sediments of Lake Kenon (The Trans-Baikal Territory, Russia) // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2019. Vol. 103, № 3, iss. 2. P. 286–291. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02645-7>



5. Экология городского водоема / О. М. Кожова, М. Ц. Итигилова. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1998. 260 с.
6. Иванов А. В., Трофимова Л. Н. Гидрохимия озер Центрального Забайкалья. Владивосток : Дальневост. кн. изд-во, 1982. 140 с.
7. Шишкин Б. А. Региональные особенности озерных экосистем Забайкалья. СПб. : Изд-во Зоол. ин-та РАН, 1993. 113 с.
8. Шишкин Б. А., Локоть Л. И. Режим биогенных элементов и продукция фитопланктона озера Кенон // Лимнологические исследования в Забайкалье / отв. ред. А. И. Сидиков, Б. А. Шишкин. Чита : Ред.-изд. сектор Забайкальского филиала геогр. о-ва СССР, 1973. С. 29–48.
9. Шишкин Б. А., Мизандронцев И. В., Курбатова Г. П., Лейбович Л. З., Береза Е. Ф. Основные черты гидрохимического режима озера Кенон // Лимнологические исследования в Забайкалье / отв. ред. А. И. Сидиков, Б. А. Шишкин. Чита : Ред.-изд. сектор Забайкальского филиала геогр. о-ва СССР, 1973. С. 13–27.
10. Оглы З. П. Водоросли внутриконтинентальных водных экосистем: состав, структура и функционирование (на примере Восточного Забайкалья) : автореф. ... д-ра биол. наук. Улан-Удэ, 2009. 42 с.
11. Оглы З. П. Фитопланктон и первичная продукция // Экология городского водоема / отв. ред. О. М. Кожова, М. Ц. Итигилова. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1998. С. 44–68.
12. Винберг Г. Г. Первичная продукция водоемов. Минск : Изд-во АН БССР, 1960. 329 с.
13. Бульон В. В. Первичная продукция и трофическая классификация водоемов // Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов : сб. ст. / отв. ред. И. Л. Пырина. СПб. : Гидрометеоздат, 1993. С. 147–157.
14. Mineeva N. M., Bikbulatova E. M. The contribution of primary production to the overall organic matter pool in Volga reservoirs // Water Resources. 2008. Vol. 35, № 5. P. 562–569. <https://doi.org/10.1134/S0097807808050072>
15. Винберг Г. Г. Опыт изучения фотосинтеза и дыхания в водной массе озера. К вопросу о балансе органического вещества. Сообщение 1 // Тр. лимнол. ст. в Косине. Минск : Изд-во Белорус. ун-та, 1934. Т. 18. С. 5–24.
16. Бульон В. В. Первичная продукция планктона внутренних водоемов. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1983. 150 с.
17. Алимов А. Ф., Богатов В. В., Голубков С. М. Продукционная гидробиология. СПб. : Наука, 2013. 339 с.
18. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Фитопланктон и его продукция / сост. Г. М. Лаврентьева. Л. : Гидрометеоздат, 1984. 32 с.
19. Belova S. L., Kremenetskaya E. R. The effect of water level variations on production-destruction processes in the Mozhaisk Reservoir // Water Resources. 2010. Vol. 37, № 6. P. 807–816. <https://doi.org/10.1134/S0097807810060060>
20. Курашов Е. А., Распопов И. М., Андроникова И. Н. Введение. Литоральная зона // Литоральная зона Ладозского озера / под ред. Е. А. Курашова. СПб. : Нестор-История, 2011. С. 10–19.
21. Одум Ю. П. Основы экологии. М. : Мир, 1975. 740 с.
22. Шишкин Б. А., Стиглазова Г. Н., Локоть Л. И. Первичная продукция озера Кенон // Термический режим и биология озера Кенон (водоема-охладителя Читинской ГРЭС) / отв. ред. А. И. Сизиков, Б. А. Шишкин. Чита : Ред.-изд. сектор Забайкальского филиала Геогр. об-ва СССР, 1972. С. 24–37.
23. Шишкин Б. А. Место подледного периода в годовом режиме биогенных элементов озера Кенон – водоема-охладителя Читинской ГРЭС. Чита : Ред.-изд. сектор Забайкальского филиала Геогр. о-ва СССР, 1972. С. 12–23.

References

1. Chechel' A. P., Tsyganok V. I. Physical and geographical conditions and level regime of the Lake Kenon. In: *Ekologiya gorodskogo vodoema*, отв. ред. О. М. Кожова, М. Ц. Итигилова [O. M. Kozhova, M. Ts. Itigilova, eds. Ecology of an Urban Reservoir]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 1998, pp. 5–13 (in Russian).
2. Tsybekmitova G. Ts. Filtration water quality of ash dump TPP-1 and possible ways of their stream into the Lake Kenon (Zabaikalsky Krai). *Water: Chemistry and Ecology*, 2016, no. 2, pp. 11–17 (in Russian).
3. Usmanova L. I. Hidrogeochemical characteristics of the waters of influenced zone of the Chita TPP-1 ash dump. *Advances in Current Natural Sciences*, 2019, no. 11, pp. 166–172 (in Russian).
4. Tsybekmitova G. Ts., Kuklin A. P., Tsyganok V. I. Heavy metals in bottom sediments of Lake Kenon (The Transbaikalian Territory, Russia). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, vol. 103, no. 3, iss. 2, pp. 286–291. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02645-7>
5. *Ekologiya gorodskogo vodoema*, отв. ред. О. М. Кожова, М. Ц. Итигилова. [O. M. Kozhova, M. Ts. Itigilova, eds. Ecology of an Urban Reservoir]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 1998. 260 p. (in Russian).
6. Ivanov A. V., Trofimova L. N. *Gidrohimiya ozer Central'nogo Zabajkal'ya* [Hydrochemistry of Lakes in Central Transbaikalia]. Vladivostok, Dal'nevostochnoe knizhnoe izd-vo, 1982. 140 p. (in Russian).
7. Shishkin B. A. *Regional'nye osobennosti ozernykh ekosistem Zabajkal'ya* [Regional Features of Lake Ecosystems in Transbaikalia]. Dis. Dr. Sci. (Biol.). Saint Petersburg, Izd-vo Zool. in-ta RAN, 1993. 113 p. (in Russian).
8. Shishkin B. A., Lokot' L. I. Regime of biogenic elements and phytoplankton production of Lake Kenon. In: *Limnologicheskie issledovaniya v Zabajkal'e* [Limnological Research in Transbaikalia]. Chita, Redakcionno-izdatel'skij sektor Zabajkal'skogo filiala geograficheskogo obshchestva SSSR, 1973, pp. 29–48 (in Russian).
9. Shishkin B. A., Mizandroncev I. V., Kurbatova G. P., Lejbovich L. Z., Berеза E. F. The main features of the hydrochemical regime of Lake Kenon. In: *Limnologicheskie issledovaniya v Zabajkal'e* [Limnological Research



- in Transbaikalia]. Chita, Redakcionno-izdatel'skij sektor Zabajkal'skogo filiala geograficheskogo obshchestva SSSR, 1973, pp. 13–27 (in Russian).
10. Ogly Z. P. *Vodorosli vnutrikontinental'nyh vodnyh ekosistem: sostav, struktura i funkcionirovanie (na primere Vostochnogo Zabajkal'ya)* [Algae of Intracontinental Aquatic Ecosystems: Composition, Structure and Functioning (on the Example of Eastern Transbaikalia)]. Thesis Diss. Sci. (Biol.). Ulan-Ude, 2009. 42 p. (in Russian).
 11. Ogly Z. P. Phytoplankton and primary production. In: *Ekologiya gorodskogo vodoema, otv. red. O. M. Kozhova, M. Ts. Itigilova* [O. M. Kozhova, M. Ts. Itigilova, eds. Ecology of an Urban Reservoir]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 1998, pp. 44–68 (in Russian).
 12. Vinberg G. G. *Pervichnaya produkcija vodoemov* [Primary Production in Water Bodies]. Minsk, Izd-vo AN BSSR, 1960. 329 p. (in Russian).
 13. Bul'on V. V. Primary production and trophic classification of reservoirs. In: *Metodicheskie voprosy izucheniya pervichnoj produkcii planktona vnutrennih vodoemov: sb. st., otv. red. I. L. Pyrina* [I. L. Pyrina, ed. Methodological Problems of Studying the Primary Production of Plankton Inland Waters: Coll. Arts.]. Saint Petersburg, Gidrometeoizdat Publ., 1993, pp. 147–157 (in Russian).
 14. Mineeva N. M., Bikbulatova E. M. The contribution of primary production to the overall organic matter pool in Volga reservoirs. *Water Resources*, 2008, vol. 35, no. 5, pp. 562–569. <https://doi.org/10.1134/S0097807808050072>
 15. Vinberg G. G. Experience in studying photosynthesis and respiration in the water mass of the lake. On the question of the balance of organic matter. Message 1. *Trudy limnologicheskoy stancii v Kosine* [Proceedings of the Limnological Station in Kosin]. Minsk, Izd-vo Belorus. un-ta, 1934, vol. 18, pp. 5–24 (in Russian).
 16. Bul'on V. V. *Pervichnaya produkcija planktona vnutrennih vodoemov* [Primary Production of Plankton of the Inland Water]. Leningrad, Nauka Publ., Leningradskoe otdelenie, 1983. 150 p. (in Russian).
 17. Alimov A. F., Bogatov V. V., Golubkov S. M. *Produkcionnaya gidrobiologiya* [Production Hydrobiology]. Saint Petersburg, Nauka Publ., 2013. 339 p. (in Russian).
 18. *Metodicheskie rekomendacii po sboru i obrabotke materialov pri gidrobiologicheskikh issledovaniyah na presnovodnyh vodoemah. Fitoplankton i ego produkcija, sost. G. M. Lavrenteva* [G. M. Lavrenteva, comp. Methodical Recommendations for the Collection and Processing of Materials for Hydrobiological Research in Freshwater Reservoirs. Phytoplankton and Its Productions]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1984, pp. 17–19 (in Russian).
 19. Belova S. L., Kremenetskaya E. R. The effect of water level variations on production-destruction processes in the Mozhaik Reservoir. *Water Resour.*, 2010, vol. 37, no. 6, pp. 807–816. <https://doi.org/10.1134/S0097807810060060>
 20. Kurashov E. A., Raspopov I. M., Andronikova I. N. Introduction. Littoral zone. In: *Litoral'naya zona Ladozhskogo ozera, pod. red. E. A. Kurashovoy* [E. A. Kurashova, ed. Littoral Zone of the Lake Ladoga]. Saint Petersburg, Nestor-Istoriya Publ., 2011, pp. 10–19 (in Russian).
 21. Odum Yu. P. *Osnovy ekologii* [Fundamentals of the Ecology]. Moscow, Mir Publ., 1975. 740 p. (in Russian).
 22. Shishkin B. A., Spiglazova G. N., Lokot' L. I. Primary production of the Lake Kenon. In: *Termicheskiy rezhim i biologiya ozera Kenon (vodoema-ohladiatelya Chitinskoj GRES), otv. red. A. I. Sizikov, V. A. Shishkin* [A. I. Sizikov, V. A. Shishkin, eds. Thermal Regime and Biology of Lake Kenon (Cooling Pond of the Chita State District Power Plant)]. Chita, Redakcionno-izdatel'skij sektor Zabajkal'skogo filiala geograficheskogo obshchestva SSSR, 1972, pp. 24–37 (in Russian).
 23. Shishkin B. A. *Mesto podlednogo perioda v godovom rezhime biogennyh elementov ozera Kenon – vodoema-ohladiatelya Chitinskoj GRES* [Place of the under-ice period in the annual regime of nutrients of Lake Kenon – cooling pond of the Chita State District Power Plant]. Chita, Redakcionno-izdatel'skij sektor Zabajkal'skogo filiala geograficheskogo obshchestva SSSR, 1972, pp. 12–23 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.05.2020, после рецензирования 25.08.20, принята к публикации 01.09.20
Received 21.05.2020, revised 25.08.20, accepted 01.09.20

PERSONALIA

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 235–240

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 235–240

Научная статья

УДК 57.02 + 929

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-235-240>

Наука – это высший пилотаж интуиции на стыке искусства и логики: посвящается памяти доктора биологических наук, профессора Татьяны Григорьевны Анищенко

О. В. Семячкина-Глушковская¹, Н. Б. Игошева², Т. А. Якушева³,
О. А. Климова⁴, М. А. Мусина⁵, Д. С. Леонтьев⁶, Т. Д. Искра¹,
Е. И. Саранцева¹, Е. Ю. Лыкова¹✉

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

²Кембриджский Центр клинических исследований, Адденбрукский госпиталь, Кембридж, Кембриджшир, CB2 0QQ, Великобритания

³Вашингтонский университет и медицинская школа, штат Сент-Луис, Миссури, 660 Южный Евклид проспект, Миссури, США

⁴ООО «Б. Браун Медикал», Россия, 191040, г. Санкт-Петербург, ул. Пушкинская, д. 10

⁵ООО «МСД Фармасьютикалс», Россия, 119021, г. Москва, ул. Тимура Фрунзе, д. 11, стр. 1

⁶ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, г. Москва, ул. Погодинская, д. 10, стр. 1

Семячкина-Глушковская Оксана Валерьевна, доктор биологических наук, заведующая кафедрой физиологии человека и животных, доцент, glushkovskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-7513>

Игошева Наталья Борисовна, доктор биологических наук, специалист по стандартам клинических исследований, nigosheva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1530-7879>

Якушева Татьяна Александровна, кандидат биологических наук, доцент факультета отоларингологии, yakushevata@wustl.edu, <https://orcid.org/0000-0003-2085-6511>

Климова Оксана Анатольевна, кандидат биологических наук, продакт-менеджер, klimova_oksana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9116-3056>

Мусина Мария Алексеевна, кандидат биологических наук, медицинский советник, musinama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8660-4686>

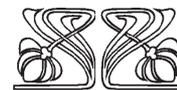
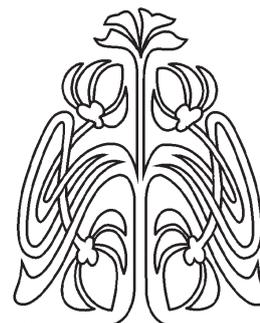
Леонтьев Данила Сергеевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории разработки методов геной терапии, <https://orcid.org/0000-0001-7761-9870>

Искра Татьяна Дмитриевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, tata-isk@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1895-8159>

Саранцева Елена Ивановна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, sophora68@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3507-7708>

Лыкова Екатерина Юрьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, ekaterina_lykova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7285-7025>

Аннотация. Статья посвящена светлой памяти Анищенко Татьяны Григорьевны, доктора биологических наук, профессора, занимающей должность заведующего кафедрой физиологии человека и животных биологического факультета СГУ с 1995 по 2015 г. Это взгляд назад в воспоминаниях ее учеников и послание для новых поколений о больших перспективах в получении золотого билета в жизнь и в мир науки. Каждый из учеников Татьяны



ПРИЛОЖЕНИЯ





Григорьевны является ярким примером успеха, который кроется в познаниях, в первую очередь, самого себя, и через эти уроки в поиске новых возможностей и целей в жизни. Наука – это высший пилотаж интуиции на стыке искусства и логики, компромисса полетов фантазии и четких фактов. Эти уникальные инструменты заложены в лучших традициях школы физиологии человека и животных.

Ключевые слова: школа, физиология человека и животных, стресс, методы нелинейного анализа, сердечно-сосудистая система, половые и возрастные различия

Для цитирования: Семьякина-Глушковская О. В., Игошева Н. Б., Якушева Т. А., Климова О. А., Мусина М. А., Леонтьев Д. С., Искра Т. Д., Саранцева Е. И., Лыкова Е. Ю. Наука – это высший пилотаж интуиции на стыке искусства и логики: посвящается памяти доктора биологических наук, профессора Татьяны Григорьевны Анищенко // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 235–240. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-235-240>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-235-240>

Science is the highest pilotage of intuition at the junction of art and logic: dedicated to the memory of Doctor of Biological Sciences, Professor Anischenko Tatiana Grigorievna

O. V. Semyachkina-Glushkovskaya¹, N. B. Igosheva², T. A. Yakusheva³, O. A. Klimova⁴, M. A. Musina⁵, D. S. Leontiev⁶, T. D. Iskra¹, E. I. Sarantseva¹, E. Yu. Lykova¹

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

²Clinical Trials Officer, Cambridge Clinical Trials Unit, Addenbrooke's Hospital, Hills Road, Cambridge, Cambridgeshire, CB2 0QQ, UK

³Washington University School of Medicine in St. Louis, 660 South Euclid Ave, Missouri, USA

⁴B. Braun Sharing Expertise, 10 Pushkinskaya St., St.-Petersburg 191040, Russia

⁵MSD Pharmaceuticals, 11, bld. 1 Timura Frunze St., Moscow 119021, Russia

⁶Laboratory for the Development of Gene Therapy Methods, Centre for Strategic Planning of FMBA of Russia, 10, bld. 1 Pogodinskaya St., Moscow, Russia

Oxana V. Semyachkina-Glushkovskaya, glushkovskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-7513>

Natalya B. Igosheva, nigosheva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1530-7879>

Tatiana A. Yakusheva, yakushevat@wustl.edu, <https://orcid.org/0000-0003-2085-6511>

Oksana A. Klimova, klimova_oksana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9116-3056>

Maria A. Musina, musinama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8660-4686>

Danila S. Leontiev, <https://orcid.org/0000-0001-7761-9870>

Tatiana D. Iskra, tata-isk@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1895-8159>

Elena I. Sarantseva, sophora68@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3507-7708>

Ekaterina Yu. Lykova, eckaterina_lykova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7285-7025>

Abstract. The article is dedicated to the blessed memory of Tatyana Grigorievna Anischenko, Doctor of Biological Sciences, professor, who used to hold the position of head of the Department of Human and Animal Physiology of the Biological Faculty of the Saratov State University from 1995 to 2015. This is a look back at the memories of some of her students and a message for new generations about great prospects in obtaining a golden ticket to life and the wonderful world of science. Tatiana Grigorievna's students are a great example of success, which lies in the knowledge, first of all, of oneself, and through these lessons, a successful search for new opportunities and goals in life. Science is the pilotage guiding light of intuition at the intersection of art and logic, a compromise of flights of fantasy and clear facts. These unique instruments are based on the best traditions of the school of human and animal physiology.

Keywords: school, human and animal physiology, stress, methods of nonlinear analysis, cardiovascular system, sex and age differences

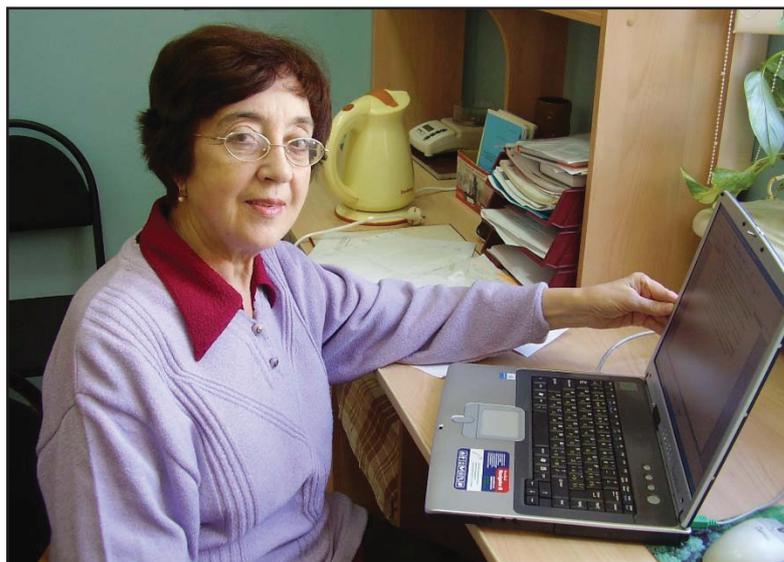
For citation: Semyachkina-Glushkovskaya O. V., Igosheva N. B., Yakusheva T. A., Klimova O. A., Musina M. A., Leontiev D. S., Iskra T. D., Sarantseva E. I., Lykova E. Yu. Science is the highest pilotage of intuition at the junction of art and logic: dedicated to the memory of Doctor of Biological Sciences, Professor Anischenko Tatiana Grigorievna. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 235–240. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-235-240>

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

Статья посвящается памяти Анищенко Татьяны Григорьевны, заведующей кафедрой физиологии человека и животных биологического факультета с 1995 по 2015 г. В этом послании отражается неиссякаемая энергия жизни, которая оборвалась 30 января 2021 г. в сердце Татьяны

Григорьевны, но которая ростками проросла в ее учениках и успешном продолжении развития традиций школы физиологии человека и животных.

Такое популярное слово «стресс», каждый в жизни с ним встречается, но до сих пор не разработан наиболее эффективный алгоритм, как



можно управлять этой сложной многоуровневой реакцией. Волшебной «таблетки» от стресса нет, ведь эта реакция была выработана в ходе эволюции для отбора и выживания сильнейших. Татьяна Григорьевна Анищенко продолжила школу Павла Абрамовича Вундера и в дальнейшем развила свой подход к пониманию проблемы стресса с позиций индивидуальных и гендерных различий в устойчивости к стресс-индуцированным заболеваниям. Ее научная школа впитала в себя традиции находить ответы на самые трудные научные вопросы в искусстве: слышать свой внутренний мир, открывать новые грани интуиции, находить компромисс между фантазиями и строгой логикой, черпать новые идеи в музыке и литературе, быть как бабочки легкими в решениях и твердыми как сталь в своей вере в научные идеи.

Татьяна Григорьевна – ученый, который относится к элите российской науки. Свои знания, опыт и этический подход к научному мировоззрению она щедро передавала своим ученикам. Вместе с мужем, Вадимом Семёновичем Анищенко, Татьяна Григорьевна открывает новое направление в работе кафедры физиологии человека и животных. Это стало возможным благодаря появлению крупного международного проекта CRDF, который заложил начало инновационным исследованиям на стыке физиологии и физики. Были разработаны и успешно применены на практике пионерские методы анализа сердечно-сосудистой системы, основанные на нелинейном анализе ритма сердца и артериального давления. Впервые в мире были разработаны технологии, позволяющие предсказывать риск развития инфаркта миокарда у пациентов

с артериальной гипертензией на основании изучения структуры сигналов кровяного давления и ритма сердца. Эти исследования проводились в тесном сотрудничестве с учеными-коллегами из Европы и Америки и заложили основу для будущих кандидатских и докторских работ, которые были успешно защищены учениками Татьяны Григорьевны.

Наталья Борисовна Игошева – первая «ласточка» научной школы Татьяны Григорьевны, которая продолжила изучение механизмов влияния



стресса и питания во время пренатального развития на предрасположенность к сердечно-сосудистым и метаболическим нарушениям в зрелом возрасте с учетом индивидуальных и гендерных особенностей в Имперском Колледже в Лондоне.

Сегодня Наталья Борисовна является специалистом по обеспечению качества проведения клинических исследований в соответствии с международными регуляторными требованиями и стандартами.

Наталья Борисовна вспоминает: «Мое знакомство с Татьяной Григорьевной началось в 1988 г., когда я была студенткой 3-го курса и пришла на кафедру физиологии человека и животных для прохождения специализации. Достаточно было одной беседы с Татьяной Григорьевной, чтобы я сразу увлеклась темой ее научной работы,



которую мне посчастливилось в дальнейшем дополнить и развить своими собственными исследованиями. С особой теплотой и признательностью я вспоминаю наше общение и годы совместной работы на кафедре.

Татьяна Григорьевна была ярким представителем вузовской интеллигенции. Ей были присущи высокая общая культура, блестящая эрудиция и полная самоотдача в работе.

Глубокие и многоуровневые исследования, проводимые Татьяной Григорьевной по изучению механизмов половых различий в стресс-реактивности и стресс-устойчивости, внесли несомненный вклад в этот очень важный с практической и теоретической точек зрения раздел физиологии человека и животных. Татьяна Григорьевна была добрым, внимательным, отзывчивым и очень мудрым педагогом, воспитавшим сотни студентов, которые спустя многие годы помнят её лекции и занятия. Она обладала широким кругозором и глубокими познаниями в области литературы, искусства и музыки. Ее лекции по физиологии мозга и высшей нервной деятельности приходили послушать студенты из других вузов, настолько они были живыми и увлекательными. В своих лекциях Татьяна Григорьевна часто использовала примеры из отечественной и зарубежной литературы, чтобы проиллюстрировать «сухие» научные факты.

Будучи мягким и сдержанным по характеру человеком, Татьяна Григорьевна проявляла твердость и отвагу, когда дело касалось ее научных интересов. Я помню, каких трудов и здоровья стоила Татьяне Григорьевне защита докторской диссертации в научном Совете при НИИ нормальной физиологии им. П. К. Анохина, которым руководил ученик П. К. Анохина К. В. Судаков. Этот Ученый совет отличался особой строгостью и взыскательностью по отношению к докторантам. Но Татьяна Григорьевна твердо решила защищаться в этом Совете, несмотря на его репутацию и отсутствие поддержки со стороны каких-либо московских научных организаций. Преодолев все трудности, она блестяще защитила докторскую диссертацию и была удостоена самых высоких оценок со стороны корифеев отечественной физиологической науки, таких как К. В. Судаков и Ф. З. Меерсон.

Татьяна Григорьевна часто любила повторять: «дорогу осилит идущий!» и «под лежачий камень вода не течет». На примере своей жизни она раз за разом доказывала правильность этих изречений. Эти высказывания стали и моим девизом, которому я стараюсь следовать по жизни. Для меня Татьяна Григорьевна навсегда останется тем глав-

ным, знаковым человеком в моей жизни, который оказал большое влияние на мое становление не только как ученого, но и как личности».

Второй «ласточкой» стала **Татьяна Александровна Якушева**. Она получила свой «билет» в



рамках гранта CRDF, благодаря которому начала научную карьеру в Вашингтонском университете Сент-Луиса штата Миссури в США. Америка преподнесла для нее суровые уроки стойкости и смелости, которые Татьяна достойно выдержала. Сегодня Татьяна является

руководителем лаборатории в Вашингтонском университете по изучению вестибулярных и зрительных функций мозга, где используют традиционные методы нейрофизиологии в сочетании с математическими моделями.

Татьяна Александровна вспоминает: «В жизни каждого есть люди, которые оказывали заметное, подчас решающее, влияние на формирование характера и мировоззрения. Иногда воздействие такой личности продолжается годы. Иногда – целую жизнь. Именно таким человеком в моей жизни является Татьяна Григорьевна – уникальный человек, талантливый учёный и учитель. Татьяна Григорьевна – пример настоящего ученого, сочетающего традиции фундаментальной науки и инновационные методики. Научно-педагогическая деятельность Татьяны Григорьевны внесла значимый вклад в развитие современной научной школы по изучению физиологии стресса в России. Её неутомимая энергия и организаторский талант, высокий профессионализм руководителя, ученого и педагога, умение создать творческую атмосферу в коллективе, принципиальность и требовательность к себе и людям всегда вызывали глубокое уважение её учеников и коллег. Я всегда хотела стать врачом, поэтому, обучаясь на биологическом факультете СГУ, в выборе кафедры физиологии и животных я не сомневалась ни секунды. Я сразу погрузилась в научную атмосферу кафедры, основным направлением которой являлось изучение реакций организма на стресс. Татьяна Григорьевна была руководителем моей дипломной работы и уже тогда я восхищалась ее неутомимой энергией, мудростью и любовью к науке. Я защитила диплом, но тогда у меня не было мыслей о поступлении



в аспирантуру и продолжении научной работы. Я всегда буду вспоминать тот звонок от Татьяны Григорьевны с предложением ставки ассистента на кафедре и возможностью поступления в аспирантуру. На тот момент я уже работала в экологическом комитете Саратова и понимала, что это не мой путь. Поэтому, когда поступило предложение от Татьяны Григорьевны, я согласилась, не раздумывая. Я поняла, что наука – это то, чему я хочу посвятить свою жизнь. Признаюсь честно, я не была легким аспирантом. Очень часто мы спорили с Татьяной Григорьевной, и мне хотелось делать то, что я считала нужным. Сейчас, спустя много лет, когда я уже сама являюсь руководителем лаборатории, я понимаю насколько мудрым, чутким, проницательным человеком и руководителем была Татьяна Григорьевна. Она предоставляла мне максимальную свободу, при этом умело направляла и помогала мне максимально раскрыть свой потенциал. Татьяна Григорьевна была прогрессивным ученым и своим примером показывала нам, что в науке очень важно сотрудничество и обмен знаниями. Именно поэтому ее сотрудничество с кафедрой физического факультета СГУ под руководством Вадима Семёновича Анищенко было очень успешным и позволило нам выйти на новый уровень, а также привлечь на кафедру новых студентов и аспирантов. Татьяна Григорьевна – очень сильный человек и всегда учила нас не сдаваться, уметь преодолевать любые трудности. Я всегда с улыбкой вспоминаю свою первую зарубежную поездку в Данию в 1999 г. на конференцию вместе с Татьяной Григорьевной и Вадимом Семёновичем. В один из дней неожиданно руководители предложили молодым ученым выступить с докладами. Я не готовилась заранее к докладу. Татьяна Григорьевна и Вадим Семёнович тогда сказали мне: «Вот тебе пленки, маркер, у тебя одна ночь на подготовку. Ты знаешь свою работу и сможешь это сделать». Мне было очень страшно, так как я никогда не делала доклад на английском. У меня тряслись ноги, руки, дрожал голос, но я все сделала. Именно этот неоценимый опыт, преодоление страха, вера в свои силы помогли мне в дальнейшей жизни и научной работе уже в США. Великолепные лекции Татьяна Григорьевны по физиологии мозга повлияли на мой дальнейший выбор научной работы в США в нейробиологии. Невозможно описать все воспоминания, связанные с Татьяной Григорьевной и все те чувства благодарности, которые у меня в душе. Одно из самых главных качеств, которое Татьяна Григорьевна воспитала во мне – это любовь к науке. Все то, чему меня на-

учила Татьяна Григорьевна, я стараюсь передать уже своим студентам, следующему поколению учёных. Татьяна Григорьевна воспитала много талантливых учеников, и я счастлива, что моя родная кафедра физиологии и животных продолжает свой успешный путь под руководством ее воспитанника – Оксаны Валерьевны Семякиной-Глушковской. Я хочу закончить словами, с которыми согласятся все ее ученики: «Дорогая, Татьяна Григорьевна, мы вас очень любим, уважаем и гордимся тем, что нам посчастливилось встретить вас на жизненном пути и быть вашими учениками».

Последними учениками Татьяны Григорьевны были сразу три «звездочки», которые продолжили научный путь в крупных медицинских и фармацевтических компаниях – Оксана Анатольевна Климова, Мария Алексеевна Мусина (Семенова) и Данила Сергеевич Леонтьев.

Оксана Анатольевна Климова вспоминает: «Не хотелось бы написать банальные и пустые слова о замечательном человеке. Мы так часто на страницах Интернета видим слова “удивительный человек”, что перестали удивляться. А Татьяна Григорьевна была действительно удивительной. Редкое сочетание ума, бесконечных знаний, интеллигентности, красоты и чуткости. И великий дар лектора. Невозможно было пропустить ее лекцию, невозможно было не слушать и не слышать. Думаю, моя любовь к физиологии и мой путь к диссертации начались на самой первой ее лекции. Физиология захватывала ум полностью, на все полтора часа лекции, сложные физиологические процессы поддавались пониманию легко, пазлы складывались, и хотелось ещё слушать, ещё больше знать и понимать. Она умела рассказывать просто о сложном. И когда я уже писала диссертацию, и она правила и перечеркивала, не было чувства удрученности, потому что даже перечеркивала она с пониманием и чувством уважения. Я не работаю в науке, но я ни одного дня в своей жизни не пожалела о выбранной специальности. Я с гордостью говорю о своем образовании, и каждый день в работе и жизни, мне нужны мои знания. И я знаю, за всем этим стоит и она тоже...»





«Татьяна Григорьевна была Учителем с большой буквы, другом и наставником своим ученикам, – добавляет **Мария Алексеевна Мусина (Семенова)**.



– Своим личным примером, терпеливо, день за днем Татьяна Григорьевна учила нас научному подходу, методам исследования, основам преподавательского мастерства, а прежде всего – умению мыслить научно, постоянно развиваться и не останавливаться на достигнутом. Объединив под своим руководством научный коллектив, Татьяна Григорьевна не только смогла продолжить традиции кафедры, но и сумела сделать специальность “физиология человека и животных” одной из самых перспективных и динамично развивающихся. Спустя годы становится особенно ясным то неоценимое влияние, которое оказали Татьяна Григорьевна как личность и ее Школа, сделав нас профессионалами, умеющими достигать целей и любящими свою профессию».

Данила Сергеевич Леонтьев вспоминает: «Не будет преувеличением сказать, что дар, полученный от моего Учителя, я несу с собой всю жизнь, каждый день, опираясь на него в своей работе. Это именно дар, потому что отдельное знание может устареть, но взгляд ученого – никогда. Именно от Татьяны Григорьевны я получил это умение, инструмент познания, позволивший мне стать тем, кем я с детства хотел – ученым.



Поступила в редакцию 01.03.2021, после рецензирования 02.03.2021, принята к публикации 03.03.2021
Received 01.03.2021, revised 02.03.2021, accepted 03.03.2021

Я, как и наверное каждый студент Татьяны Григорьевны, с благодарностью помню ее яркие лекции, подаваемые с высочайшим профессионализмом и неизменно блестящим языком – каждая из них была ярким рассказом о физиологии, где было место и эмоциям и академической науке.

С материнским терпением она обучала нас видеть в серых цифрах закономерности функционирования живого, грамотно планировать эксперименты вместо импульсивной проверки внезапных идей, доносить результаты до аудитории так, чтобы было понятно даже неподготовленному слушателю.

Для меня весь этот опыт и дни, проведенные под наставничеством дорогой и любимой Татьяны Григорьевны, одновременно и бесценны и бесмертны».

Сегодня заведующим кафедрой физиологии человека и животных является доктор биологических наук **Оксана Валерьевна Семячкина-Глушкова**. Она ученица Татьяны Григорьевны и с честью продолжает ее путь. Спустя 7 лет на кафедре снова золотой век: крупные научные проекты, прогрессивные изменения в инфраструктуре кафедры физиологии человека и животных, появление вивария международного уровня и высоких технологий для прижизненного изучения физиологии живых организмов, продуктивные международные связи и новые молодые специалисты с большими возможностями в науке и жизни.



Традиции школы Татьяны Григорьевны достойно продолжают в памяти и делах ее учеников во всех уголках мира благодаря их тесной связи и поддержке. Появление новых «ласточек», новых юных дарований и новых путей в жизнь является надежным гарантом успеха школы физиологии человека и животных и ее будущего развития.