

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия



Серия: Химия. Биология. Экология

2022

Том 22

Выпуск 1



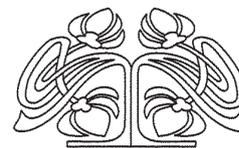
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 1

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



Научный журнал
2022 Том 22

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Тихомолова А. С., Майорова О. А., Егорова А. Ю. Синтез и особенности строения 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино) метилиден)-3Н-фуран-2-она

4

Лосева А. С., Комов Д. Н., Ламихова А. П., Казаринов И. А. Физико-химические свойства композитных сорбентов на основе бентонита, модифицированного пиролизным углеродом в условиях низкотемпературной каталитической карбонизации

9

Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К. Электроаналитические свойства планарных сенсоров в растворах амоксициллина

16

Меняйло И. Е., Пожаров М. В., Захарова Т. В., Кострицкий А. Ю., Демешко И. А. Оценка реакционной способности некоторых хроменопиразолов методами квантовой химии

26

Биология

Тучина Е. С. Некоторые аспекты антимикробного фотодинамического воздействия

33

Хох А. Н., Звягинцев В. Б. Особенности элементного состава древесины сосны обыкновенной в зависимости от условий местопроизрастания и фазы вегетации

47

Басалаева Д. Л., Никельшпарг М. И., Евстигнеева С. С., Глинская Е. В. Антагонистическая активность бактерий *Bacillus velezensis*

57

Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Кашлева А. И. Корреляционный анализ признаков, характеризующих урожайность и качество продукции представителей рода *Allium* (подрод *Cepa*)

64

Пикалова Е. В. Морфометрия и семенная продуктивность некоторых представителей семейства *Lamiaceae* участка лекарственных растений Ботанического сада Оренбургского государственного университета

74

Стариков В. П., Берников К. А., Бородин А. В., Наконечный Н. В., Сарапульцева Е. С., Петухов В. А. Сообщества мелких млекопитающих левобережья Средней Оби

82

Юдакова О. И., Кайбелева Э. И. Эволюционная роль апомиксиса: гипотеза С. С. Хохлова в свете современных данных

89

Экология

Дымнич А. С., Глинская Е. В. Видовой состав микроорганизмов трофической цепи: озимая рожь – злаковая тля

99

Приложения

Personalia

Рихтер Я. А., Рихтер Т. Я. К 150-летию академика А. А. Рихтера. Научно-педагогическая деятельность профессора А. А. Рихтера в Саратове

110

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: 1.4.2; 1.4.3; 1.4.4; 1.5.2; 1.5.9; 1.5.12; 1.5.14; 1.5.15).

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

Подписной индекс издания 36013. Подписку на печатные издания можно оформить в интернет-каталогах «Пресса России» (www.pressa-ri.ru), «Пресса по подписке» (www.akc.ru) и ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (ichbe.sgu.ru)

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

Малютина Елена Анатольевна

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 22.03.22.

Подписано в свет 31.03.22.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 13,72 (14,75).

Тираж 70 экз. Заказ 14-Т

Отпечатано в типографии
Саратовского университета.

Адрес типографии:
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2022



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

Tikhomolova A. S., Mayorova O. A., Egorova A. Yu. Synthesis and structural features of 5-(4-bromophenyl)-3-((6-amino-2-mercaptopyrimidine)-4-amino)methylidene)-3H-furan-2-one 4

Loseva A. S., Komov D. N., Lamikhova A. P., Kazarinov I. A. The study of the physic-chemical properties of bentonite-based composite sorbents modified with carbon under the conditions of catalytic carbonization 9

Kulapina E. G., Mursalov R. K. Electroanalytical properties of planar sensors in aqueous environments of amoxicillin 16

Menyailo I. E., Pozharov M. V., Zacharova T. V., Kostrickiy A. Yu., Demeshko I. A. Quantum chemical analysis of reactivity of several chromenopyrazoles 26

Biology

Tuchina E. S. Some aspects of antimicrobial photodynamic effects 33

Khokh A. N., Zviagintsev V. B. The characteristics of the elemental composition of the scots pine wood in accordance with the conditions of a growing site and a vegetation phase 47

Basalaeva D. L., Nikelshparg M. I., Evstigneeva S. S., Glinskaya E. V. Antagonistic activity of *Bacillus velezensis* 57

Ivanova M. I., Bukharov A. F., Kashleva A. I. Correlation analysis of traits characterizing the yield and product quality of representatives of the genus *Allium* (subgenus *Cepa*) 64

Pikalova E. V. Morphometry and seed productivity of some representatives of the Lamiaceae family of a plot of medicinal plants of the Botanical Garden of the Orenburg State University 74

Starikov V. P., Bernikov K. A., Borodin A. V., Nakonechny N. V., Sarapultseva E. S., Petukhov V. A. Communities of small mammals on the left bank of the Middle Ob 82

Yudakova O. I., Kaybeleva E. I. Evolutionary role of apomixis: S. S. Khokhlov's hypothesis in the light of modern data 89

Ecology

Dymnich A. S., Glinskaya E. V. Species composition of microorganisms of the trophic chain: Cereal plants – aphids 99

Appendices

Personalia

Richter Ya. A., Richter T. Ya. Professor A. A. Richter scientific and pedagogical activity in Saratov (150th anniversary of Academician Andrey Alexandrovich Richter) 110



**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

Горячева Ирина Юрьевна, 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)

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)

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 – Irina Yu. Goryacheva (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)

Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)

Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)

Elena I. Kulish (Ufa, Russia)

Georgiy V. Maksimov (Moscow, Russia)

Michail L. Oparin (Saratov, Russia)

Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

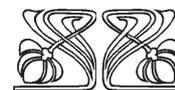
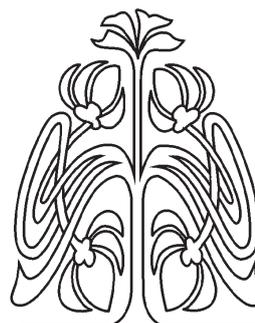
Gennady S. Rozenberg (Toliatty, Russia)

Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)

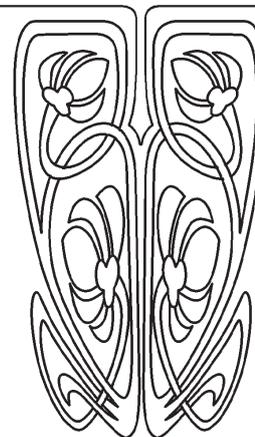
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)

Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)

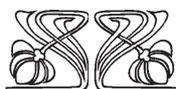
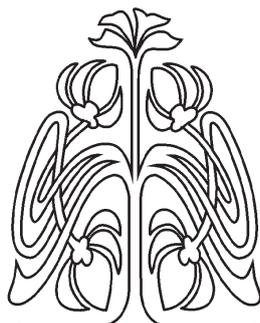


**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

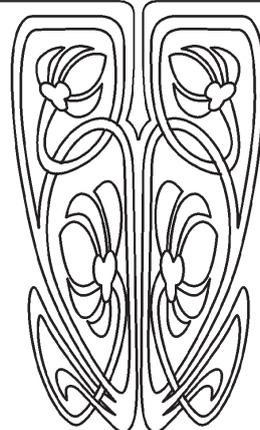




ХИМИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 4–8
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 4–8
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-4-8>

Научная статья
УДК 547.745:547.571

Синтез и особенности строения 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2- меркаптопиримидин)-4-амино)) метилен)-3Н-фуран-2-она

А. С. Тихомолова¹✉, О. А. Майорова², А. Ю. Егорова¹

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

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Россия, 410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, д. 13

Тихомолова Александра Сергеевна, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, bondartsova.alexandra@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8363-1910>

Майорова Оксана Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории биохимии ИБФРМ РАН, beloousova011@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6440-3947>

Егорова Алевтина Юрьевна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, yegorovaay@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4368-0021>

Аннотация. В данной работе показана возможность синтеза ранее неизвестного 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино))метилен)-3Н-фуран-2-она, содержащий фармакофорный пиримидиновый фрагмент, посредством четырехкомпонентной *one-pot* реакции малонитрила, как второй метиленактивной компоненты, тиомочевины, ортоэфира и 5-(4-бромфенил)-3Н-фуран-2-она, которая протекает в мягких условиях при термической активации реакционной смеси в среде изопропилового спирта. Ортоэфир как электрофильная частица позволяет внести в структуру дополнительный атом углерода. В роли аминокомпоненты выступал меркаптодиаминопиримидин, образующийся *in situ* в ходе превращения, конденсацией малонитрила и тиомочевины. Состав и строение продукта установлено с помощью методов элементного анализа, ИК- и комплексных данных ЯМР спектроскопии. Выявлено, что 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино))метилен)-3Н-фуран-2-он в матрице KBr и в растворе существует в виде смеси Z- и E-енаминов, с преобладанием E-конформера. Об этом свидетельствует дублирование сигналов в ЯМР ¹H спектре протонов экзоциклического и фуран-2-онового фрагментов и дублетов NH-протонов. Опираясь на полученные экспериментальные данные предложена схема образования целевой системы. Установлено, что реакция может протекать по двум равновероятным путям через этоксиметиленовое производное (путь А) либо с формированием этоксиминового интермедиата (путь В).

Ключевые слова: фуран-2(3Н)-оны, гетариламинометиленовые производные, одно-реакторные взаимодействия, физико-химические методы, спектроскопия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-60038.



Для цитирования: Тихомолова А. С., Майорова О. А., Егорова А. Ю. Синтез и особенности строения 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино)метилиден)-3Н-фуран-2-она // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 4–8. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-4-8>

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

Article

Synthesis and structural features of 5-(4-bromophenyl)-3-((6-amino-2-mercaptopyrimidine)-4-amino)methylidene)-3H-furan-2-one

A. S. Tikhomolova¹ ✉, O. A. Mayorova², A. Yu. Egorova¹

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

²Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

Alexandra S. Tikhomolova, bondartsova.alexandra@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8363-1910>

Oksana A. Mayorova, beloousova011@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6440-3947>

Alevtina Yu. Egorova, regorovaay@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4368-0021>

Abstract. This work shows the possibility of synthesizing previously unknown 5-(4-bromophenyl)-3-((6-amino-2-mercaptopyrimidine)-4-amino)methylidene)-3H-furan-2-one containing a pharmacophore pyrimidine fragment by four-component *one-pot* reaction of malononitrile as the second methylene active component, thiourea, orthoester and 5-(4-bromophenyl)-3H-furan-2-one, which proceeds under mild conditions during thermal activation of the reaction mixture in isopropyl alcohol. Orthoester, as an electrophilic particle, makes it possible to introduce an additional carbon atom into the structure. The amino component was mercaptodiaminopyrimidine, which is formed *in situ* during the transformation by the condensation of malononitrile and thiourea. The composition and structure of the product was established using the methods of elemental analysis, IR and complex NMR spectroscopy data. It has been revealed that 5-(4-bromophenyl)-3-((6-amino-2-mercaptopyrimidine)-4-amino)methylidene)-3H-furan-2-one in KBr matrix and in solution exists as a mixture Z- and E-enamines, with a predominance of the E-conformer. This is evidenced by the duplication of signals in the ¹H NMR spectrum of the protons of the exocyclic and furan-2-one fragments and doublets of NH-protons. Based on the experimental data obtained, a scheme for the formation of the target system is proposed. It has been found that the reaction can proceed along two equally probable pathways through the ethoxymethylene derivative (path A) or with the formation of an ethoxyimine intermediate (path B).

Keywords: furan-2(3H)-ones, hetarylaminomethylidene derivatives, one-pot interactions, physicochemical methods, spectroscopy

Acknowledgments: This work was carried out with the financial support of the RFBR, project No. 19-33-60038.

For citation: Tikhomolova A. S., Mayorova O. A., Egorova A. Yu. Synthesis and structural features of 5-(4-bromophenyl)-3-((6-amino-2-mercaptopyrimidine)-4-amino)methylidene)-3H-furan-2-one. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 4–8 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-4-8>

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

Введение

К перспективным и легкодоступным платформенным соединениям в органическом синтезе сложнопостроенных гетероциклических систем, обладающих широким спектром практического применения, можно отнести 3Н-фуран-2-оны и их производные. Они применяются как соединения для получения широкого ряда противоопухолевых средств [1–3], близких по строению природным аналогам, противовирусных [4] и противовоспалительных агентов [5].

В настоящее время одной из важнейших задач, стоящей перед органической химией, является разработка препаративных методик синтеза гибридных полигетероциклических структур, содержащих несколько фармакофорных составляющих. К такому классу соединений можно отнести енамины. Енаминовые системы обладают антипролиферативными свойствами в отношении линии раковых клеток вместе с ингибированием тирозинкиназ [6]. Также они являются подходящими ингибиторами MAO-B, что позволяет

снижать вероятность гипертонического криза и находят применение в профилактике болезни Паркинсона [7].

Таким образом, разработка методов и условий синтеза гетариламинометилиденовых производных, включающих 3Н-фуран-2-оновый каркас и обладающих высокой реакционной способностью, является актуальной задачей на сегодняшний день.

Настоящая работа посвящена синтезу гетариламинометилиден-3Н-фуран-2-ону и изучению строения полученной системы.

Материалы и методы

Элементный анализ проводился на CHNS анализаторе Elementar Vario Micro cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H (400 МГц) и ¹³C (100 МГц) регистрировались на спектрометре Varian 400 (Varian (Agilent), США) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Однородность соединений подтверждена



ли методом ТСХ на пластинках Alugram® Sil G UV254 (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия), элюент – этилацетат–гексан–хлороформ (2:2:1); проявляли в УФ (длина волны 254 нм).

5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино)-метилиден)-3Н-фуран-2-он (5)

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником Либиха, помещают 6 мл абсолютизированного изопропанола, 0.07 г (0,87 ммоль) малонитрила **1**, 0.07 г (0,87 ммоль) тиомочевины **2**, 2 мл триэтилформиата **4** и порционно в течение часа прибавляют 0,21 г (0,87 ммоль) 5-(4-бромфенил)-3Н-фуран-2-она **3**, реакционную смесь кипятят в течение 4 часов. Выпавшие коричневые кристаллы 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино)-метилиден)-3Н-фуран-2-она отфильтровывают, промывают сначала изопропиловым спиртом, затем хлороформом, сушат, получают 0.07 г (выход 33%). Тпл. 171–172°C. C₁₅H₁₁N₄O₂SBr. Вычислено: С 46.05%, Н 2.83%, N 14.32%, S 8.20%. Найдено: С 46.16%, Н 2.73%, N 14.11%, S 7.96%. ИК-спектр (KBr) ν, см⁻¹: 3230 (NH), 2665 (SH), 1758 (C=O), 1680 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.25 (с, 0.84H, NH₂), 2.79 (с, 0.92H, SH), 7.82–8.48 (м, 4H, Наром.), 7.16 (с, 0.20H, 4-H-Fu), 7.27 (с, 0.80H, 4-H-Fu), 8.62 (0.80H, H-6-Fu), 9.24

(0.20 H, 6-H-Fu), 10.30 (d, 0.20 H, NH), 11.23 (уш. с, 0.80 H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 79.59, 100.2 (3-Fu), 112 (4-Fu), 110.4 (4-Fu), 137.8 (6-Fu), 140.3 (6-Fu), 155.7 (C=N), 165.2 (C-NH₂), 171.2 (C=O), 179.3 (C-SH).

Результаты и их обсуждение

Ранее нами были разработаны и описаны методы и условия синтеза (ариламино)метилиден-3Н-фуран-2-онов на основе трехкомпонентной *one-pot* реакции 5-(4-R-фенил)-3Н-фуран-2-онов, ортоэфира и аминов ароматического ряда. На основе совокупности данных ЯМР спектроскопии было установлено, что полученные соединения образуются в виде Z- и E-изомеров [8,9].

В продолжение исследований с целью расширения методов конструирования сложных гетероциклических систем с набором различных фармакофорных фрагментов нами в четырехкомпонентную *one-pot* реакцию введена вторая метиленактивная компонента – малонитрил.

Так, нами предложен оптимальный способ синтеза енаминовой системы **5** на основе четырехкомпонентной реакции малонитрила **1**, тиомочевины **2**, 5-(4-бромфенил)-3Н-фуран-2-она **3**, ортоэфира **4** в условиях термической активации реакционной смеси в среде изопропилового спирта (рис. 1).

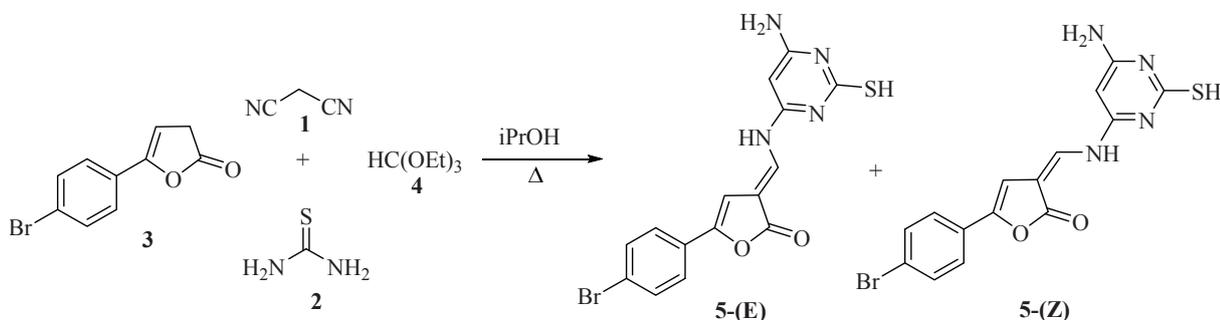


Рис. 1. Синтез 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино)-метилиден)-3Н-фуран-2-он 5
Fig. 1. Synthesis of 5-(4-bromophenyl)-3-((6-amino-2-mercaptopyrimidine)-4-amino)-methylidene)-3H-furan-2-one 5

Строение (меркаптопиримидин)амино-метилиден-3Н-фуран-2-она **5** установлено с помощью комплексных данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре основным полосам поглощения отвечают полосы поглощения NH-группы в области (3230–3210 см⁻¹), меркаптогруппы при (2665 см⁻¹), лактонного карбонила (1758 см⁻¹) и сложноэфирной функции (1680 см⁻¹). На основании ЯМР-спектроскопии показано, что полученное соединение существует в виде смеси E- и Z-изомеров. Доказательством этого служит дублирование сигналов в ЯМР ¹H спектре, заре-

гистрированного в DMSO-d₆, экзоциклических протонов при 8.62 м.д. и 9.24 м.д., синглетов винильных протонов фуран-2-онового фрагмента при 7.16 и 7.26 м.д. и дублетов NH-протонов при 10.30 и 11.23 м.д. для E- и Z-изомеров соответственно. Ключевыми сигналами также являются протоны меркаптогруппы, проявляющиеся при 2.79 м.д., и протоны NH₂ функции при 2.25 м.д. Опираясь на данные ЯМР ¹H спектра, установлено соотношение изомеров (меркаптопиримидин)аминометилиден-3Н-фуран-2-она E-(5) и Z-(5), составляющее E-(0.8) : Z-(0.2).



На основе полученных результатов можно предположить схему образования 5-(4-бромфенил)-3-((6-амино-2-меркаптопиримидин)-4-амино)метилен)-3Н-фуран-2-она **5**. На первом этапе происходит конденсация малононитрила **1** и тиомочевины **2** с образованием 2-меркапто-4,6-диаминопиримидина **6**, играющего роль амина в дальнейших превращениях. Второй этап превращения может протекать по двум равновероятным путям. По пути А первоначально происходит

конденсация бромфенил-3Н-фуран-2-она **3** и ортоэфира **4** с образованием этоксиметиленового производного **7**, которое далее вступает во взаимодействие с амином. Альтернативным механизмом может служить путь В, предполагающий первоначальное взаимодействие ортоэфира **4** и амина **6** с формированием промежуточного этоксиимина **8**, при дальнейшем взаимодействии с фураноном происходит отщепление этанола, что приводит к целевой структуре **5** (рис. 2).

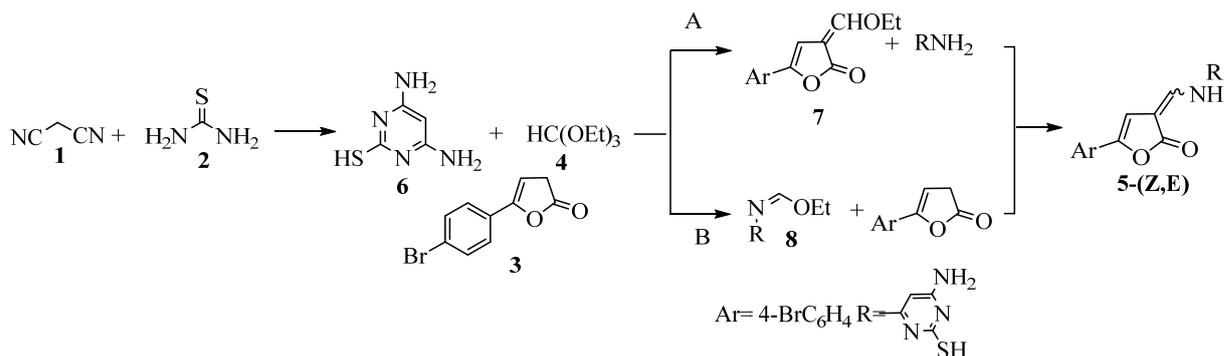


Рис. 2. Механизм образования целевой енаминовой системы 5
Fig. 2. The mechanism of formation of the target enamine system 5

Анализ экспериментальных данных показал, что в случае четырехкомпонентной реакции, в условиях которой происходит формирования *in situ* гетероциклического амина, сохраняется тенденция к образованию смеси E- и Z-изомеров с преобладанием E-конформера.

Таким образом, нами показана возможность 5-(4-бромфенил)-3Н-фуран-2-она генерировать многофункциональный субстрат – гетариламинометилен-3Н-фуран-2-он, содержащий фармакофорный пиримидиновый фрагмент, посредством четырехкомпонентной *one-pot* реакции с малононитрилом, тиомочевинной и ортоэфиром.

Список литературы

- Dong Y., Shi Q., Liu Y.-N., Wang X., Bastow K. F., Lee K.-H. Antitumor Agents. 266. Design, synthesis, and biological evaluation of novel 2-(furan-2-yl)naphthalen-1-ol derivatives as potent and selective antibreast cancer agents // J. Med. Chem. 2009. Vol. 52, № 11. P. 3586–3590. <https://doi.org/10.1021/jm9001567>
- Wellington K. W., Qwebani-Ogunleye T., Kolesnikova N. I., Brady, D., Koning C. B. de. One-Pot laccase-catalysed synthesis of 5,6-dihydroxylated benzo[b]furans and catechol derivatives, and their anticancer activity // Archiv Der Pharmazie. 2013. Vol. 346, № 4. P. 266–277. <https://doi.org/10.1002/ardp.201200413>
- Hashem A. I., Youssef A. S. A., Kandeel K. A., Abou-Elmagd W. S. I. Conversion of some 2(3H)-furanones

bearing a pyrazolyl group into other heterocyclic systems with a study of their antiviral activity // Eur. J. Med. Chem. 2007. Vol. 42, № 7. P. 934–939. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.12.032>

- Abou-Elmagd W. S. I., Hashem A. I. Synthesis and antitumor activity evaluation of some novel-fused and spiro heterocycles derived from a 2(3H)-furanone derivative // J. Heterocycl. Chem. 2015. Vol. 53, № 1. P. 202–208. <https://doi.org/10.1002/jhet.2401>
- Alam M. M., Husain A., Hasan S. M., Suruchi T. Synthesis and pharmacological evaluation of 2(3H)-furanones and 2(3H)-pyrrolones, combining analgesic and anti-inflammatory properties with reduced gastrointestinal toxicity and lipid peroxidation // Eur. J. Med. Chem. 2009. Vol. 44, № 6. P. 2636–2642. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.10.030>
- Mohareb R. M., Manhi F. M., Mahmoud M. A. A., Abdelwahab A. Uses of dimedone to synthesis pyrazole, isoxazole and thiophene derivatives with antiproliferative, tyrosine kinase and Pim-1 kinase inhibitions // Med. Chem. Res. 2020. Vol. 29. P. 1536–1551. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02579-4>
- Mpitimpiti A. N., Petzer J. P., Petzer A., Jordaan J. H. L., Lourens A. C. U. Synthesis and evaluation of chromone derivatives as inhibitors of monoamine oxidase // Molecular Diversity. 2019. Vol. 23, № 4. P. 897–913. <https://doi.org/10.1007/s11030-019-09917-8>
- Osipov A. K., Anis'kov A. A., Grinev V. S., Yegorova A. Y. Study of E/Z isomerization of (arylamino)methylidene-furan-2(3H)-ones by ¹H, ¹³C, ¹⁵N spectroscopy and DFT calculations in different solvents // Magnetic Resonance in Chemistry. 2017. Vol. 55, № 8. P. 730–737. <https://doi.org/10.1002/mrc.4583>



9. Осипов А. К., Аниськов А. А., Егорова А. Ю. Синтез и конфигурация (ариламино)метилен-3H-фуран-2-онов // Журн. орг. химии. 2017. Т. 53, вып. 2. Р. 219–222.

References

1. Dong Y., Shi Q., Liu Y.-N., Wang X., Bastow K. F., Lee K.-H. Antitumor Agents. 266. Design, synthesis, and biological evaluation of novel 2-(furan-2-yl)naphthalen-1-ol derivatives as potent and selective antibreast cancer agents. *J. Med. Chem.*, 2009, vol. 52, no. 11, pp. 3586–3590. <https://doi.org/10.1021/jm9001567>
2. Wellington K. W., Qwebani-Ogunleye T., Kolesnikova N. I., Brady D., Koning C. B. de. One-Pot laccase-catalysed synthesis of 5,6-dihydroxylated benzo[b]furans and catechol derivatives, and their anticancer activity. *Archiv Der Pharmazie*, 2013, vol. 346, no. 4, pp. 266–277. <https://doi.org/10.1002/ardp.201200413>
3. Hashem A. I., Youssef A. S. A., Kandeel K. A., Abou-Elmagd W. S. I. Conversion of some 2(3H)-furanones bearing a pyrazolyl group into other heterocyclic systems with a study of their antiviral activity. *Eur. J. Med. Chem.*, 2007, vol. 42, no. 7, pp. 934–939. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.12.032>
4. Abou-Elmagd W. S. I., Hashem A. I. Synthesis and Antitumor Activity Evaluation of Some Novel-Fused and Spiro Heterocycles Derived from a 2(3H)-Furanone Derivative. *J. Heterocycl. Chem.*, 2015, vol. 53, no. 1, pp. 202–208. <https://doi.org/10.1002/jhet.2401>
5. Alam M. M., Husain A., Hasan S. M., Suruchi T. Synthesis and pharmacological evaluation of 2(3H)-furanones and 2(3H)-pyrrolones, combining analgesic and anti-inflammatory properties with reduced gastrointestinal toxicity and lipid peroxidation. *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, vol. 44, no. 6, pp. 2636–2642. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.10.030>
6. Mohareb R. M., Manhi F. M., Mahmoud M. A. A., Abdelwahab A. Uses of dimedone to synthesis pyrazole, isoxazole and thiophene derivatives with antiproliferative, tyrosine kinase and Pim-1 kinase inhibitions. *Med. Chem. Res.*, 2020, vol. 29, pp. 1536–1551. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02579-4>
7. Mpitimpiti A. N., Petzer J. P., Petzer A., Jordaan J. H. L., Lourens A. C. U. Synthesis and evaluation of chromone derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Molecular Diversity*, 2019, vol. 23, no. 4, pp. 897–913. <https://doi.org/10.1007/s11030-019-09917-8>
8. Osipov A. K., Anis'kov A. A., Grinev V. S., Yegorova A. Y. Study of E/Z isomerization of (arylamino)methylidene-furan-2(3H)-ones by ^1H , ^{13}C , ^{15}N spectroscopy and DFT calculations in different solvents. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2017, vol. 55, no. 8, pp. 730–737. <https://doi.org/10.1002/mrc.4583>
9. Osipov A. K., Anis'kov A. A., Yegorova A. Y. Synthesis and configuration of (arylamino)methylidene-3H-furan-2-ones. *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, iss. 2, pp. 210–214 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/s1070428017020117>

Поступила в редакцию 16.11.21; одобрена после рецензирования 30.11.21; принята к публикации 02.12.21

The article was submitted 16.11.21; approved after reviewing 30.11.21 1; accepted for publication 02.12.21



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 9–15
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 9–15
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-9-15>

Научная статья
УДК 541.183

Физико-химические свойства композитных сорбентов на основе бентонита, модифицированного пиролизным углеродом в условиях низкотемпературной каталитической карбонизации



А. С. Лосева , Д. Н. Комов, А. П. Ламихова, И. А. Казаринов

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

Лосева Анна Сергеевна, аспирант кафедры физической химии Института химии, pymo4ka@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1830-5748>

Комов Дмитрий Николаевич, магистрант кафедры физической химии Института химии, omov-dnik@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6532-9534>

Ламихова Анна Павловна, магистрант кафедры физической химии Института химии, mireidrei@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2596-4725>

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

Аннотация. Исследованы структурные и сорбционные свойства композитных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированных соединениями углерода. Модифицирование исходного бентонита низкотемпературным (650°C) пиролизом сахарозы в присутствии солей металлов подгруппы железа приводит к существенному повышению удельной поверхности композитных сорбентов (до 275 м²/г), что обусловлено низкотемпературной каталитической графитизацией образующейся в процессе пиролиза углеродной фракции. Изучена сорбционная способность исследуемых наноструктурных композитных сорбентов по отношению к ионам никеля (II) и свинца (II). Наиболее высокие значения предельной адсорбции ионов никеля (II) и свинца (II) в нейтральных растворах (30–86 мг/г) были получены на композитных сорбентах, в которых введенный углерод претерпевал стадию низкотемпературной каталитической графитизации. Пиролизический способ введения углерода с одновременной его каталитической графитизацией в композитные сорбенты на основе бентонита является перспективным для дальнейшего совершенствования сорбентов на основе природных алюмосиликатов.

Ключевые слова: бентонит, композитный сорбент, адсорбция, удельная поверхность, каталитическая графитизация

Для цитирования: Лосева А. С., Комов Д. Н., Ламихова А. П., Казаринов И. А. Физико-химические свойства композитных сорбентов на основе бентонита, модифицированного пиролизным углеродом в условиях низкотемпературной каталитической карбонизации // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 9–15. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-9-15>

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

Article

The study of the physico-chemical properties of bentonite-based composite sorbents modified with carbon under the conditions of catalytic carbonization

A. S. Loseva , D. N. Komov, A. P. Lamikhova, I. A. Kazarinov

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

Anna S. Loseva, pymo4ka@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1830-5748>

Dmitry N. Komov, omov-dnik@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6532-9534>

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

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

Abstract. The structural and sorption properties of composite sorbents based on natural bentonite modified with carbon compounds have been investigated. Modification of the initial bentonite by low-temperature (650°C) pyrolysis of sucrose in the presence of metal salts of the iron subgroup leads to a significant increase in the specific surface area of composite sorbents (up to 275 m²/g), this is due



to low-temperature catalytic graphitization of the carbon fraction formed during pyrolysis. The sorption capacity of the investigated nanostructured composite sorbents with respect to nickel (II) and lead (II) ions has been studied. The highest values of the limiting adsorption of nickel (II) and lead (II) ions in neutral solutions (30–86 mg/g) were obtained on composite sorbents in which the introduced carbon underwent a stage of low-temperature catalytic graphitization. The pyrolytic method of introducing carbon with its simultaneous catalytic graphitization into composite sorbents based on bentonite is promising for the further improvement of sorbents based on natural aluminosilicates.

Keywords: bentonite, composite sorbent, adsorption, specific surface area, catalytic graphitization

For citation: Loseva A. S., Komov D. N., Lamikhova A. P., Kazarinov I. A. The study of the physic-chemical properties of bentonite-based composite sorbents modified with carbon under the conditions of catalytic carbonization. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 9–15 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-9-15>

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

Введение

Углеродные наноструктурные сорбенты на основе дисперсных алюмосиликатов и глин, модифицированных продуктами термического разложения различных органических прекурсоров, находят, наряду с активированными углями, все более широкое практическое применение [1–6]. Такие карбонизированные, или науглероженные, природные или искусственные материалы используются, например, при очистке жидких сред от органических веществ, катионов различных металлов, микроорганизмов, а также для других целей. Возможность использования углеродных наносорбентов на основе глин как высокоэффективных сорбентов и катализаторов обуславливает высокую научно-практическую заинтересованность в исследованиях таких материалов. Это относится и к изучению физико-химических свойств наноглесицикатных сорбентов, в частности, к исследованиям структурных особенностей и связанной с ними способности поглощать из жидких сред различные загрязняющие вещества. Поскольку углеродные наносорбенты на основе глин получают путем модифицирования поверхности высокодисперсных глинистых минералов продуктами разложения органических прекурсоров [4], то возможно управление свойствами получаемых нанопористых материалов за счет как особенностей глинистой матрицы, так и процесса термического разложения органического прекурсора. При этом можно регулировать физико-химические, в частности структурные, характеристики углеродных материалов, которые зависят от условий термического разложения прекурсора в реакционной смеси. Каталитические свойства поверхности алюмосиликатов также существенно влияют на структуру нанопористых углесицикатных сорбентов. В результате термической обработки в присутствии кислорода могут быть получены нанопористые материалы с высокими сорбционными свойствами [7]. При модифицировании алюмосиликатов продуктами термического разложения органических пре-

курсоров пористая структура неорганической матрицы транслируется на пористую структуру образующегося углерода с передачей ему наноразмерности. Однако полученные данные отличаются противоречивостью и требуют уточнения. С учетом возрастающего практического значения наносорбентов на основе термически обработанных и модифицированных углеродом алюмосиликатов актуальным является более детальное исследование строения и особенностей пористой структуры таких материалов.

Следует отметить, что низкотемпературный пиролиз органических прекурсоров не приводит к формированию углеродных фаз с высокой величиной удельной поверхности. Естественно, пиролиз необходимо проводить в условиях, при которых становится возможной графитизация образующихся углеродных продуктов. В обычных условиях это очень высокие температуры (выше 2000° С). В то же время известно, что в присутствии солей тяжелых металлов процесс графитизации можно осуществить и при температурах 700–1000° С. Нами предпринята попытка получения углеродных фаз с высокой удельной поверхностью пиролизом органических прекурсоров в присутствии солей кобальта, железа и др., которые могут служить катализатором процесса графитизации пиролитического углерода при не очень высоких температурах.

Целью данного исследования являлось получение композитных сорбентов на основе бентонита и углерода, введенного пиролизом сахарозы в условиях низкотемпературной каталитической графитизации.

Материалы и методы

Объекты исследования и методы их получения

Исходный порошок бентонита смешивался с сахарозой (1:4), с солями никеля, кобальта или железа (0,7 ммоль на 1 г бентонита) и дистиллированной водой до получения однородной массы. Полученную смесь ставили на сушку в муфельную печь при температуре 80°С на сутки.



Затем смесь отжигалась в атмосфере аргона при 650°C и промывалась водой от соли катализатора.

Исследовались следующие образцы сорбентов:

– природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) – образец 1;

– исходный бентонит, модифицированный пиролизным углеродом из сахарозы без присутствия катализатора: образец Carbon_1

– пиролизный углерод, полученный пиролизом сахарозы в присутствии катализатора азотнокислого кобальта (II) в отсутствие бентонита: образец Carbon_2.

– исходный бентонит, модифицированный пиролизным углеродом из сахарозы в присутствии солей никеля (II) (0,7 ммоль [Ni²⁺]/г бентонита): образцы Carbon_(Ni(NO₃)₂), Carbon_(NiSO₄), Carbon_(NiCl₂).

– исходный бентонит, модифицированный пиролизным углеродом из сахарозы в присутствии солей кобальта (II) (0,7 ммоль [Co²⁺]/г бентонита): образцы Carbon_(Co(NO₃)₂), Carbon_(CoSO₄), Carbon_(CoCl₂).

– исходный бентонит, модифицированный пиролизным углеродом из сахарозы в присутствии солей железа (III) (0,7 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита): образец Carbon_(FeCl₃),

– исходный бентонит, модифицированный пиролизным углеродом из сахарозы в присутствии солей железа (III) (0,7 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита), промытый 0,1н раствором NaOH после пиролиза: образец Carbon_(FeCl₃)_OH.

Методика изучения структурных характеристик сорбентов

Изучение пористой структуры образцов проводили на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США). Данный прибор позволяет измерять сорбцию различных газов твердофазными материалами, а программное обеспечение, поставляемое к прибору, используется для комплексной обработки экспериментальных данных.

Перед измерениями образцы предварительно дегазировались под вакуумом при температуре 300°C в течение 20 мин. Для измерения удельной поверхности твердых образцов использовался метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ). Для измерения объема пор и определения распределения пор по размерам использовался метод *Barrett–Joyner–Halenda* (ВЖН). В качестве исходных данных для расчетов по методу ВЖН используют десорбционную или адсорбционную ветвь изотермы в интервале давлений 0.967–0.4 P/P₀.

Методика проведения сорбционных экспериментов

Навески исследуемых образцов сорбентов массой 2 г заливали дистиллированной водой на 1 ч, затем декантировали и заливали 100 мл модельного раствора солей свинца (II) и никеля (II), выдерживая 2 ч до достижения равновесной концентрации в растворе. Затем отбирали пробы из средних слоёв раствора. Количественный анализ элементного состава пробы производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом калибровочных кривых.

Результаты и их обсуждение

Влияние природы аниона соли катализатора на процесс каталитической графитизации углерода

В табл. 1 приведены структурные характеристики композитных сорбентов на основе бентонита, модифицированных пиролизным углеродом ($t = 650^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора солей металлов подгруппы железа с различной природой анионов: нитраты, сульфаты, хлориды.

Как видно из данных табл. 1, модифицирование исходного бентонита низкотемпературным (650°C) пиролизом органических прекурсоров в присутствии солей подгруппы железа приводит к существенному повышению удельной поверхности сорбентов (до 275 м²/г) по сравнению с величиной удельной поверхности исходного бентонита (51 м²/г).

Анализ пористой структуры композитных сорбентов показал, что введение пиролизного углерода привело к существенному перераспределению размеров пор в сторону уменьшения: на долю пор с размерами в 1.5–4.0 нм приходится 63–66 %. В то же время введение углерода пиролизом сахарозы в отсутствие катализатора (образец Carbon_1) привело к значительному уменьшению удельной поверхности бентонита. Аналогичный результат получен и при проведении каталитического пиролиза сахарозы, но в отсутствие бентонита (образец Carbon_2). Анализ структурных характеристик образцов Carbon_1 и Carbon_2 показывает, что на процесс каталитической графитизации существенное влияние оказывает химический состав и структурная матрица бентонита. В его отсутствие пиролиз сахарозы и в присутствии катализатора не формирует углеродную фракцию с высокоразвитой поверхностью, и без катализатора не происходит процесс графитизации углерода.



Таблица 1 / Table 1

Пористая структура композитных сорбентов на основе бентонита, модифицированных пиролизическим углеродом ($t = 650^\circ\text{C}$) в условиях каталитической карбонизации солями металлов подгруппы железа
Porous structure of composite sorbents based on bentonite modified with pyrolytic carbon ($t = 650^\circ\text{C}$) under conditions of catalytic carbonization with metal salts of the iron subgroup

Образец Sample	Удельная поверхность S , м ² /г Specific surface area S , м ² /g	Объем пор $V_{\text{пор}}$, см ³ /г Pore volume, см ³ /g	Распределение пор по радиусам, % Pore radial distribution, %			
			1.5 – 2.0 нм (nm)	2.0 – 4.0 нм (nm)	4.0-8.0 нм (nm)	10.0–52.0 нм (nm)
Образец 1 (бентонит) Sample 1 (bentonite)	51	0.061	9	21	21	49
Carbon_1	13	–	–	–	–	–
Carbon_2	4	–	–	–	–	–
Carbon_(Ni(NO ₃) ₂)	160	0.018	19	43	25	13
Carbon_(NiSO ₄)	176	0.020	19	44	24	13
Carbon_(NiCl ₂)	189	0.024	19	44	24	13
Carbon_(Co(NO ₃) ₂)	178	0.020	20	44	23	13
Carbon_(CoSO ₄)	198	0.025	21	44	22	13
Carbon_(CoCl ₂)	220	0.031	21	45	21	13
Carbon_(FeCl ₃)	252	0.040	21	45	22	12
Carbon_(FeCl ₃)_OH	275	0.045	21	45	22	12

Следует отметить, что природа аниона соли катализатора также влияет на величину удельной поверхности полученного сорбента. Так, в ряду анионов: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$ происходит увеличение удельной поверхности полученного композитного сорбента после каталитического пиролиза с использованием хлоридных солей никеля (II), кобальта (II), железа (III). Это, возможно, связано с термической устойчивостью данных солей. Так, соль азотнокислого кобальта (II) разлагается при 200–300°C с образованием CoO , NO_2 и O_2 . Образующийся кислород также пагубно влияет на процесс графитизации. Сернистый кобальт (II) разлагается уже при 600–700°C с образованием двойного оксида $(\text{CoCo}_2)\text{O}_4$, SO_2 и O_2 . Хлорид кобальта (II) плавится без разложения. Наибольшую величину удельной поверхности имеют композитные сорбенты, каталитическая графитизация углерода в которых происходила в присутствии хлоридов железа (образцы $\text{Carbon}_-(\text{FeCl}_3)$ и $\text{Carbon}_-(\text{FeCl}_3)\text{-OH}$).

Сорбционные свойства композитных сорбентов на основе бентонита и углерода, полученного в условиях каталитической графитизации

На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены изотермы адсорбции ионов свинца (II) и никеля (II) на исходном бентоните (образец 1) и на компо-

зитных сорбентах на основе бентонита и углерода, введенного пиролизическим методом, в котором в качестве катализатора использовались хлориды металлов подгруппы железа: $\text{Carbon}_-(\text{NiCl}_2)$, $\text{Carbon}_-(\text{CoCl}_2)$ и $\text{Carbon}_-(\text{FeCl}_3)$.

Как видно из приведенных рисунков, по типу полученные изотермы сорбции ионов металлов можно отнести к изотермам типа Ленгмюра:

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

где A – величина адсорбции; A_∞ – предельная величина адсорбции; K – константа адсорбционного равновесия; C_p – равновесная концентрация ионов металлов в растворе.

Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах (уравнение (2)) позволила оценить величину предельной сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов на основе бентонита, модифицированных углеродом:

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

Данные зависимости для исследуемых сорбентов приведены на рис. 3 и 4.

В табл. 2 приведены предельные значения адсорбции ионов свинца (II) и никеля (II)

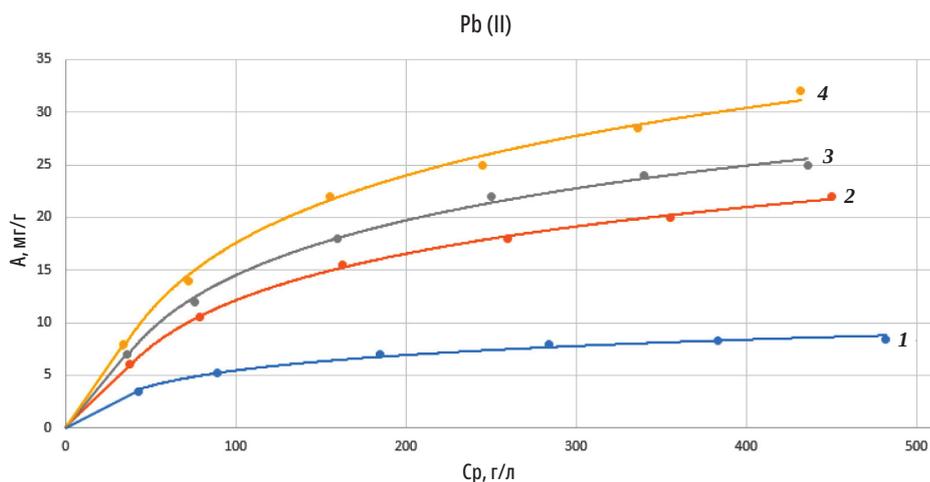


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов свинца (II) на исходном бентоните (1) и на композитных сорбентах на основе бентонита и углерода, введенного пиролитическим методом, в котором в качестве катализатора использовались хлориды металлов подгруппы железа:

2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃) (цвет online)

Fig. 1. Isotherms of adsorption of lead (II) ions on the initial bentonite (1) and on composite sorbents based on bentonite and carbon introduced by the pyrolytic method, in which metal chlorides of the iron subgroup were used as a catalyst: 2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃) (color online)

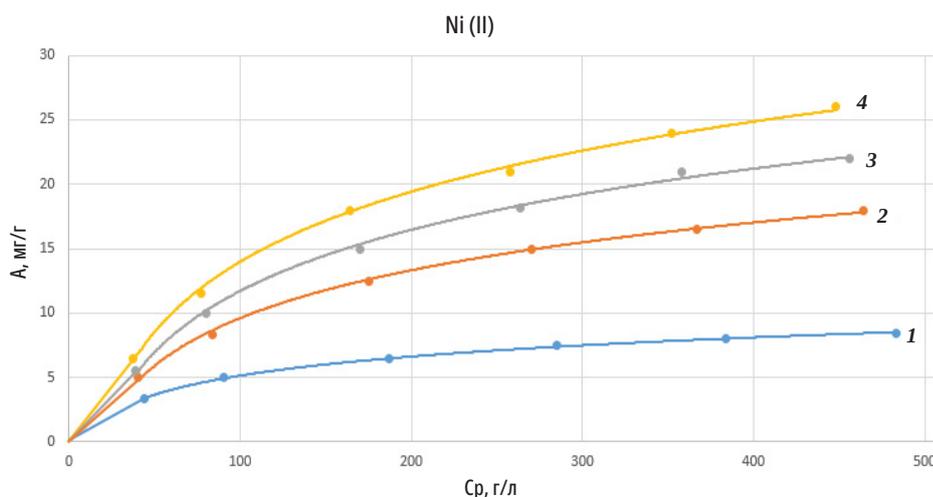


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) на исходном бентоните (1) и на композитных сорбентах на основе бентонита и углерода, введенного пиролитическим методом, в котором в качестве катализатора использовались хлориды металлов подгруппы железа:

2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃) (цвет online)

Fig. 2. Isotherms of adsorption of nickel (II) ions on the initial bentonite (1) and on composite sorbents based on bentonite and carbon introduced by the pyrolytic method, in which metal chlorides of the iron subgroup were used as a catalyst: 2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃) (color online)

композитными сорбентами на основе бентонита, модифицированными пиролитическим углеродом ($t = 650^\circ\text{C}$) в присутствии в качестве катализаторов солей металлов подгруппы железа. Как видно из данных табл. 2, использование технологии низкотемпературной каталитической графитизации

пиролитического углерода при создании композитных сорбентов на основе бентонита приводит к повышению сорбционных свойств сорбентов. В основном это связано с развитием поверхности сорбентов и повышением сорбционных свойств углеродной фракции.

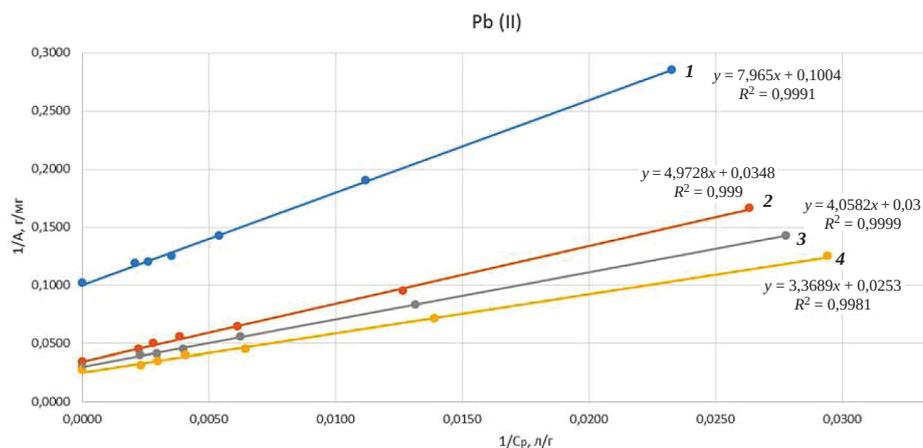


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов свинца (II) на исходном бентоните (1) и на композитных сорбентах на основе бентонита и углерода, введенного пиролитическим методом: 2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃), представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра (2) (цвет online)

Fig. 3. Isotherms of adsorption of lead (II) ions on the initial bentonite (1) and on composite sorbents based on bentonite and carbon introduced by the pyrolytic method: 2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃), presented in inverse coordinates in accordance with the Langmuir equation (2) (color online)

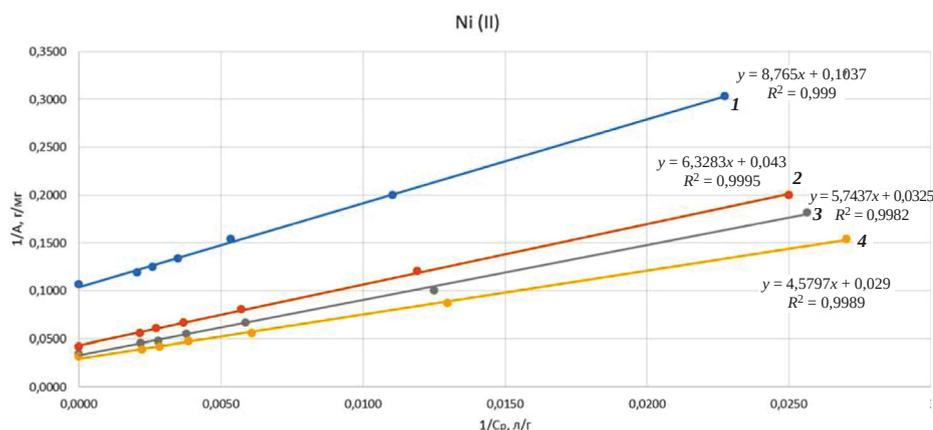


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) на исходном бентоните (1) и на композитных сорбентах на основе бентонита и углерода, введенного пиролитическим методом: 2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃), представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра (2) (цвет online)

Fig. 4. Isotherms of adsorption of nickel (II) ions on the initial bentonite (1) and on composite sorbents based on bentonite and carbon introduced by the pyrolytic method: 2 – Carbon_(NiCl₂); 3 – Carbon_(CoCl₂); 4 – Carbon_(FeCl₃), presented in inverse coordinates in accordance with the Langmuir equation (2) (color online)

Заключение

1. Изучены структурные и сорбционные свойства композитных сорбентов на основе бентонита, модифицированных пиролитическим углеродом, полученным в условиях каталитической карбонизации.

2. Показано, что модифицирование исходного бентонита низкотемпературным (650°C) пиролизом органических прекурсоров (сахароза) в присутствии солей металлов подгруппы железа приводит к существенному повышению удельной поверхности композитных сорбентов

(до 275 м²/г) и к существенному перераспределению размеров пор в сторону их уменьшения: на долю пор с размерами в 1.5–4.0 нм приходится 63–66%, что обусловлено низкотемпературной каталитической графитизацией образующейся в процессе пиролиза углеродной фракции.

3. Установлено, что природа аниона соли катализатора также влияет на величину удельной поверхности полученного сорбента. В ряду анионов NO₃⁻ < SO₄²⁻ < Cl⁻ происходит увеличение удельной поверхности полученного композитного сорбента после каталитического пиролиза с ис-



Таблица 2 / Table 2

Пределные значения адсорбции ионов свинца (II) и никеля (II) композитными сорбентами на основе бентонита, модифицированных пиролитическим углеродом ($t = 650^{\circ}\text{C}$) в условиях каталитической графитизации
Limit values of adsorption of lead (II) and nickel (II) ions by composite sorbents based on bentonite modified with pyrolytic carbon ($t = 650^{\circ}\text{C}$) under conditions of catalytic graphitization

Образцы сорбентов / Sorbent samples	Пределные значения адсорбции ионов, мг/г Limit values of ion adsorption, mg/g	
	Pb (II)	Ni (II)
Образец 1 (бентонит) / Sample 1 (bentonite)	9,9	9,6
Carbon_(Ni(NO ₃) ₂)	21	18
Carbon_(NiSO ₄)	24	22
Carbon_(NiCl ₂)	29	23
Carbon_(Co(NO ₃) ₂)	28	24
Carbon_(CoSO ₄)	30	26
Carbon_(CoCl ₂)	33	30
Carbon_(FeCl ₃)	38	34
Carbon_(FeCl ₃)_OH	39	37

пользованием солей никеля (II), кобальта (II), железа (II), что связано с более высокой термической устойчивостью хлоридов металлов.

4. Изучена сорбционная способность исследуемых наноструктурных композитных сорбентов по отношению к ионам никеля (II), свинца (II). Показано, что пиролитический способ введения углерода с одновременной его каталитической графитизацией в композитные сорбенты на основе бентонита приводит к существенному увеличению сорбционной активности сорбентов и является перспективным способом совершенствования природных сорбентов.

Список литературы

1. Ковзун И. Г. Межфазные взаимодействия в процессах образования щелочных силикатных и углесицикатных систем : дис. ... д-ра хим. наук. М., 1992. 346 с.
2. Дорошенко В. Е., Тарасевич Ю. И., Козуб Г. А. Сорбция фенола полусинтетическими и природными сорбентами // Химия и технология воды. 1995. Т. 17, № 3. С. 248–251.
3. Гончарук В. В., Соболева Н. Н., Носонович А. Н. Физико-химические аспекты проблемы загрязнения почв и гидросферы тяжелыми металлами // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11. С. 795–809.
4. Саранчук В. И., Ильяшев М. А., Ошовский В. В., Саранчук Е. В. Углерод: неизвестное об известном. Донецк : УК Центр, 2006. 400 с.
5. Стрелко В. В., Ставицкая С. С., Зажигалов В. А. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Киев : Наукова Думка, 2008. 304 с.
6. Паныко А. В., Ковзун И. Г., Ульберг З. Р. Использование нанопористых глин в качестве сорбентов для удаления фталатов из водных сред // Нанопористые материалы. 2009. № 2. С. 93–120.

7. Ханхасаева С. Ц., Бадмаева С. В., Дашиманжилова Э. Ц. Влияние модифицирования на структурные, кислотные и каталитические свойства природного слоистого алюмосиликата // Кинетика и катализ. 2004. Т. 5, № 5. С. 748–753.

References

1. Kovzun I. G. *Interphase interactions in the formation of alkaline silicate and carbon-silicate systems*. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow, 1992. 346 p. (in Russian).
2. Doroshenko V. E., Tarasevich Yu. I., Kozub G. A. Sorption of phenol by semi-synthetic and natural sorbents. *Chimiya i tehnologiya vody*, 1995, vol. 17, no. 3, pp. 248–251 (in Russian).
3. Goncharuk V. V., Soboleva N. N., Nosonovich A. N. Physicochemical aspects of the problem of soil and hydrosphere pollution with heavy metals. *Chemistry for Sustainable Development*, 2003, no. 11, pp. 795–809 (in Russian).
4. Saranchuk V. I., Il'yashev M. A., Oshovsrij V. V., Saranchuk E. V. *Uglerod: neizvestnoe ob izvestnom* [Carbon: The unknown about the known]. Donetsk, UK Zentr Publ., 2006. 400 p. (in Russian).
5. Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Zazhigalov V. A. *Selektivnaya sorbtziya i kataliz na aktivnykh uglyakh i neorganicheskikh ionotakh* [Selective sorption and catalysis on activated carbons and inorganic ion exchangers]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 2008. 304 p. (in Russian).
6. Pan'ko A. V., Kovzun I. G., Ul'berg Z. R. The use of nanoporous clays as sorbents for the removal of phthalates from aqueous media. *Nanoporous Materials*, 2009, no. 2, pp. 93–120 (in Russian).
7. Hanhasaeva S. C., Badmaeva S. V., Dashimanzhilova E. C. The effect of modification on the structural, acidic and catalytic properties of natural layered aluminosilicate. *Kinetics and Catalysis*, 2004, vol. 5, no. 5, pp. 748–753 (in Russian).

Поступила в редакцию 08.11.21; одобрена после рецензирования 25.11.21; принята к публикации 01.12.21
 The article was submitted 08.11.21; approved after reviewing 25.11.21; accepted for publication 01.12.21



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 16–25

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 16–25

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-16-25>

Научная статья
УДК 543: 615.33



Электроаналитические свойства планарных сенсоров в растворах амоксициллина

Е. Г. Кулапина, Р. К. Мурсалов ✉

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

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>

Мурсалов Руслан Кямранович, аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, ruslan.mursalov2011@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7754-5469>

Аннотация. Одними из широко применяемых антибиотиков пенициллинового ряда в медицине являются амоксициллин и амоксицилав – представители «защищенных» пенициллинов. Для контроля за содержанием данных антибиотиков применимы ВЭЖХ, спектрофотометрия, капиллярный электрофорез, которые длительны, требуют дорогостоящей аппаратуры, операторов и не применимы для экспрессного определения аминопенициллинов в биологических и лекарственных средах. Разработаны немодифицированные и модифицированные полианилином планарные потенциметрические сенсоры на основе ассоциатов диметилдистеарилламмония с комплексными соединениями серебро(I) – амоксициллин, определены их электрохимические и операционные характеристики: показано, что интервал линейности электродных функций составляет $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, угловой коэффициент – 50 ± 4 мВ/рС, предел обнаружения амоксициллина – $8 \cdot 10^{-5}$ М; срок службы сенсоров 1,5–2 мес. Для модифицированных полианилином планарных сенсоров в растворах амоксициллина регистрировались относительно высокие значения потенциала (около 400 мВ), что обусловлено синергетическим эффектом электропроводящих свойств углеродсодержащих чернил и полианилина.

Ключевые слова: планарные потенциметрические сенсоры, амоксициллин, амоксицилав

Для цитирования: Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К. Электроаналитические свойства планарных сенсоров в растворах амоксициллина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 16–25. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-16-25>

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

Article

Electroanalytical properties of planar sensors in aqueous environments of amoxicillin

E. G. Kulapina, R. K. Mursalov ✉

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

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

Ruslan K. Mursalov, ruslan.mursalov2011@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7754-5469>

Abstract. One of the widely used antibiotics of the penicillin series in medicine are amoxicillin and amoxiclav – the representatives of "protected" penicillins. To control the concentration of these antibiotics, HPLC, spectrophotometry, capillary electrophoresis are applicable, which are long-lasting, require expensive equipment, operators and are not applicable for the express determination of aminopenicillins in biological and medicinal aqueous. Unmodified and modified polyaniline planar potentiometric sensors based on dimethyldistearylammonium associates with silver (I) – amoxicillin complex compounds have been developed, their electrochemical and operational characteristics have been determined: it has been shown that the linearity interval of electrode function is $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ M, the angular coefficient is 50 ± 4 mV/pC, the detection limit of amoxicillin is $8 \cdot 10^{-5}$ M; the service life of sensors is 1,5–2 months. For polyaniline-modified planar sensors, relatively high potential values (about 400 mV) were recorded in amoxicillin aqueous, due to the synergistic effect of the electrically conductive properties of carbon-containing ink and polyaniline.

Keywords: planar potentiometric sensors, amoxicillin, amoxiclav

For citation: Kulapina E. G., Mursalov R. K. Electroanalytical properties of planar sensors in aqueous environments of amoxicillin. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 16–25 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-16-25>

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



Введение

Популярность антибиотиков привела к разделению их на отдельные классы, одним из которых являются β -лактамы антибиотиков, характеризующиеся наличием в структуре β -лактамного кольца [1]. Широкое применение антибиотиков привело к тому, что они стали занимать одно из важных мест в медицине. Антибиотики могут обладать токсическим действием, которое проявляется в форме поражений почек, печени, слухового нерва центральной нервной системы (ЦНС). Идентификация состава лекарств является многоплановой задачей. Одной из острых проблем аналитической химии, агрохимии, фармацевтической и пищевой промышленности, медицины является определение антибиотиков в разнообразных объектах вышеперечисленных областей [2].

Амоксициллин – один из наиболее распространенных β -лактамов антибиотиков с широким спектром антибактериальной активности, входит в перечень наиболее важных лекарств. Амоксициллин обеспечивает стабильно высокие концентрации препарата в крови и тканях, обладает наибольшей активностью в отношении типичных возбудителей бактериальных респираторных инфекций. Амоксициллин/клавулановая кислота (амоксиклав) – ингибиторозащищенный β -лактамовый антибиотик, также широко используется в клинической практике [3].

В литературе описываются различные методы определения β -лактамов в лекарственных и биологических средах: хроматографические [4] (жидкостная хроматография (ЖХ), хромато-масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез (КЭ)), спектроскопические и т.д. Из электрохимических методов широко применяют разновидности вольтамперометрии и потенциометрии [5]. Создаются тест-системы для определения амоксициллина в лекарственных объектах [6]. Для количественного определения амоксициллина в твердых лекарственных формах предложен метод ИК-фурье-спектроскопии [7].

Востребованность электрохимических методов анализа объясняется широким запросом на чувствительное определение лекарств в фармацевтических и биологических жидкостях, также обусловлена сравнительной дешевизной и относительно коротким временным диапазоном проводимого анализа [8, 9].

В последнее время для определения различных органических веществ используются планарные (*screen-printed*) сенсоры [10–18]. Планарные сенсоры предложены для определе-

ния цефалоспориновых антибиотиков [19, 20]. Планарные сенсоры обладают такими преимуществами, как миниатюризация, простота изготовления, возможностью проводить определение веществ в микрообъемах проб.

Для улучшения электроаналитических характеристик модифицируют поверхность сенсоров токопроводящими полимерами, наночастицами, углеродными нанотрубками и другими химическими реагентами [21–24].

Целью настоящей работы явилась оценка электроаналитических свойств немодифицированных и модифицированных полианилином (PANI) планарных потенциометрических сенсоров на основе ассоциатов диметилдистеариламмония (ДМДСА) с комплексными соединениями серебро(I)–амоксициллин ($\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}$), а также определение содержания антибиотиков в лекарственных препаратах.

Материалы и методы

В работе исследованы планарные потенциометрические немодифицированные и модифицированные сенсоры на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебро(I) – амоксициллин.

Названия и формулы используемых антибиотиков представлены на рис. 1–4.

Амоксициллин (Amox) – полусинтетический пенициллиновый антибиотик. Коммерческое название препарата «Амоксициллин», фирмы-производители: 1) АО «Биохимик», Саранск, Россия. Форма выпуска: таблетки (заявленное содержание активного вещества 500 мг); 2) Хемофарм А. Д. Вршац, Сербия. Форма выпуска: капсулы (заявленное содержание активного вещества 500 мг).

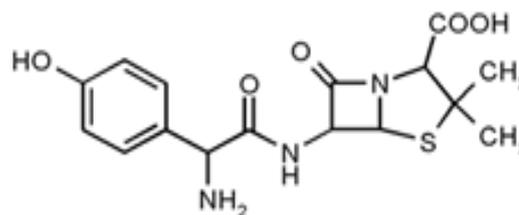


Рис. 1. Структурная формула амоксициллина
Fig. 1. Structural formula of amoxicillin

Амоксиклав (Amox/Clu) – комбинация амоксициллина и клавулановой кислоты. Коммерческое название препарата «Амоксиклав», фирма-производитель: Лек д.д., Любляна, Словения. Форма выпуска: порошок для приготовления суспензии (125 мг + 31,25 мг/5 мл).

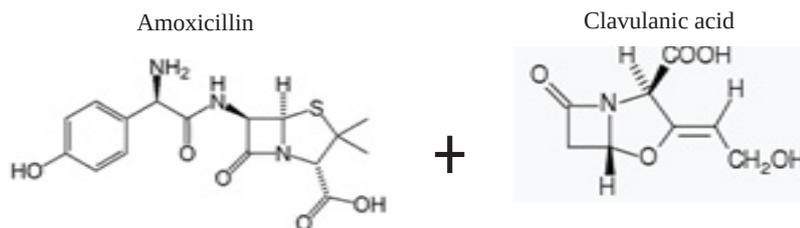


Рис. 2. Структурная формула амоксиклава
Fig. 2. Structural formula of amoxiclav

Растворы антибиотиков концентрации 0,01 М готовили растворением соответствующих навесок в дистиллированной воде; рабочие растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-6}$ М готовили последовательным разбавлением.

Раствор хлорида диметилдистеариламмония с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили по точной навеске препарата, и количественно переносили в делительную воронку, растворяли в 10 мл хлороформа.

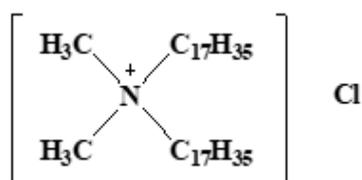


Рис. 3. Структурная формула диметилдистеариламмония хлорида
Fig. 3. Structural formula of dimethyl-distearyl ammonium chloride

В качестве модификаторов использованы полианилин (PANI) – коммерческий образец (эмeraldin, Турция, C_{PANI} 2%).

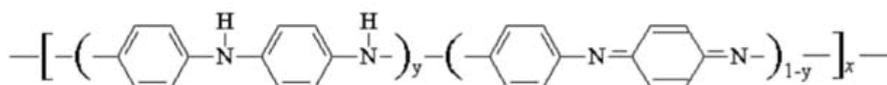


Рис. 4. Структурная формула полианилина (PANI)
Fig. 4. Structural formula of polyaniline (PANI)

В работе применяли 0,01 М растворы нитрата серебра, 0,1 М хлорида натрия.

Использовали весы аналитические AND Company Limited HR-250 A 252g /0,1 mg Япония, центрифугу Eppendorf Centrifuge 5430 R («Eppendorf», Германия). Вспомогательные вещества из препаратов на основе амоксициллина отделяли фильтрованием на обеззоленных фильтрах «Синяя лента».

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-

1800 в кварцевых кюветах $l=1$ см. Проводили фильтрование исходного 0,01 М водного раствора амоксициллина, последовательным разбавлением готовили исследуемые растворы 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 9×10^{-4} М.

Измерения ЭДС планарных сенсоров проводили с использованием элементов с переносом:

Ag, AgCl/KCl насыщ. // исследуемый раствор / углеродсодержащие чернила;

Ag, AgCl/KCl насыщ. // исследуемый раствор / модификатор / углеродсодержащие чернила.

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

ЭДС цепи измеряли с помощью иономер И-160 МП 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 проводили при скачкообразном изменении концентраций антибиотиков на порядок. Измерения проводили в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Контроль pH проводили на рНметре рХ 150 МП со стеклянным ЭСЛ-63-07 и хлоридсеребряным ЭВМ-1МЗ электродами, а также с помощью универсальных индикаторных бумаг.

Синтез ЭАВ осуществлялся в два этапа: 5 мл 0,01 М водного раствора амоксицил-

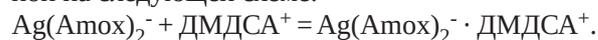


лина помещали в химический стакан, добавляли 5 мл 0,01 М раствора нитрата серебра и несколько капель раствора NaOH для создания щелочной среды с $pH \approx 8$. Смесь тщательно перемешивали.

В делительную воронку помещали 5 мл водного раствора комплексного соединения серебро (I) – амоксициллин и 5 мл 0,01 М раствора ДМДСА в хлороформе. Полученную смесь интенсивно встряхивали в течение двух часов. После этого хлороформный слой отделяли от водной фазы

в предварительно взвешенный бюкс и оставляли под тягой до полного испарения хлороформа.

Синтез электродноактивных веществ осуществляли по реакции соединения, представленной на следующей схеме:



Планарные сенсоры представляют собой подложку с графитовыми чернилами, содержащими электродноактивное вещество и токоотвод (рис. 5).

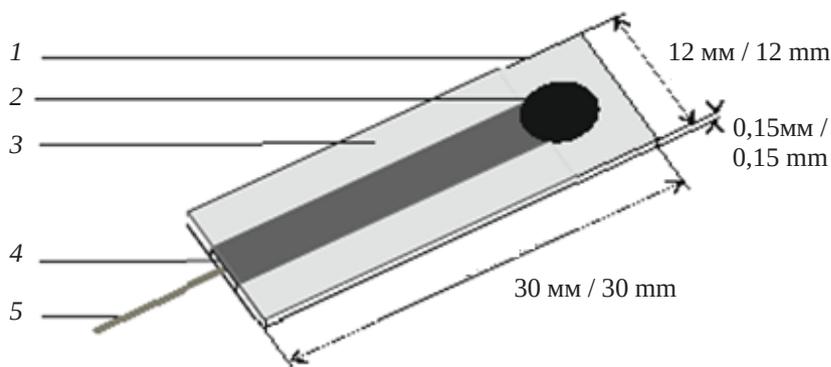


Рис. 5. Конструкция планарного сенсора: 1 – подложка на основе акрилового пластика; 2 – рабочая область; 3 – изоляционный слой; 4 – графитовые чернила; 5 – токоотвод

Fig. 5. Design of planar potentiometric sensor: 1 – acrylic plastic substrate; 2 – working area; 3 – insulation layer; 4 – carbon-based ink; 5 – conductor cable

Углеродсодержащие чернила готовили, помещая в стеклянный бюкс 0,5 г пластификатора – дибутилфталата, 0,3125 г порошка углерода, 0,0208 г электродноактивного вещества. Бюкс помещали на магнитную мешалку и при небольшом нагревании добавляли 2 мл растворителя (смесь ацетона и циклогексанона в соотношении 1:1) и постепенно 0,1667 г ПВХ. Смесь перемешивали до состояния полной гомогенизации.

Оптимальное соотношение компонентов углеродсодержащих чернил: 30–32% порошка углерода, 16–18% ПВХ, 48–50% пластификатора, 2% ЭАВ.

Результаты и их обсуждение

Амоксициллин – амфотерный антибиотик с карбоксильной и аминной группами. Спектрофотометрическим методом было исследовано поведение амоксициллина при различной кислотности среды (pH 2,5 – 12). Показано, что спектры поглощения различаются в зависимости от кислотности среды – происходит изменение оптических характеристик. Известно [25], что антибиотики с карбоксильными и аминными

группами могут 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.

На рис. 6 представлены спектры поглощения водных растворов амоксициллина при различных концентрациях.

Поскольку β -лактамы сенсоры чувствительны к анионным формам антибиотиков, исследование электроаналитических свойств для амоксициллина проводили в щелочной среде (pH 8).

Показано, что оптическая плотность исследуемых растворов при pH 5,0 ($\lambda_{max} = 272$ нм) изменяется согласно закону Бугера – Ламберта – Бера ($y = 618,42x + 0,0782$; $R^2 = 0,980$) (рис. 7).

Исследовано поведение амоксициллина во времени (рис. 8). Установлено, что водные растворы амоксициллина устойчивы в течение двух недель – λ_{max} , A_{max} не изменяются.

Проведено исследование поведения амоксициллина при различной кислотности среды. С этой целью к 1×10^{-3} М растворам амоксициллина добавляли 0,1 М NaOH и 0,1 М HCl (табл. 1).

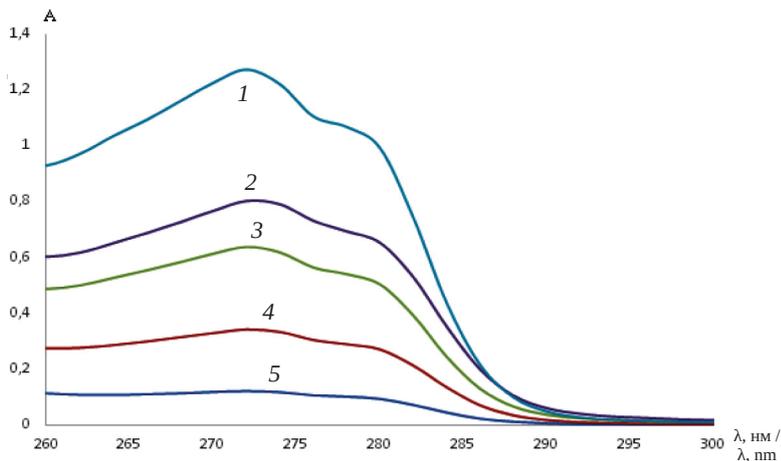


Рис. 6. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов амоксициллина при различных концентрациях, М: 2×10^{-3} (1), 1×10^{-3} (2), 9×10^{-4} (3), 5×10^{-4} (4), 1×10^{-4} (5) ($\lambda_{\max} = 272$ нм; pH = 5,0–5,5)

Fig. 6. Absorption spectra of freshly prepared aqueous environments of amoxicillin at various concentrations, M: 2×10^{-3} (1), 1×10^{-3} (2), 9×10^{-4} (3), 5×10^{-4} (4), 1×10^{-4} (5) ($\lambda_{\max} = 272$ nm; pH = 5,0–5,5)

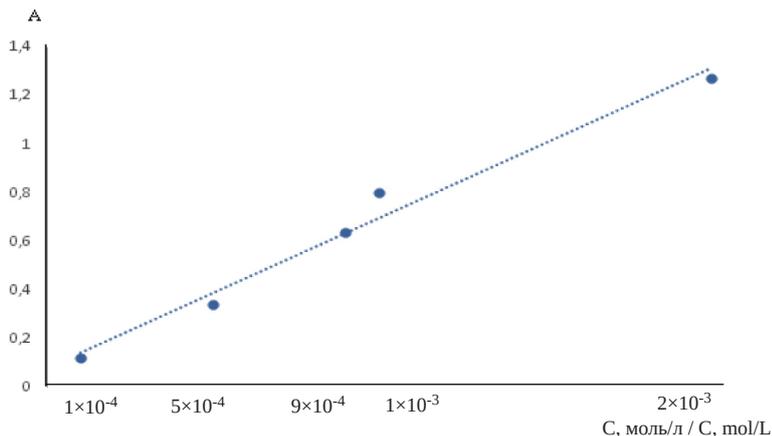


Рис. 7. Зависимость оптической плотности растворов амоксициллина от концентрации

Fig. 7. The dependence of the optical density of amoxicillin aqueous environments on the concentration

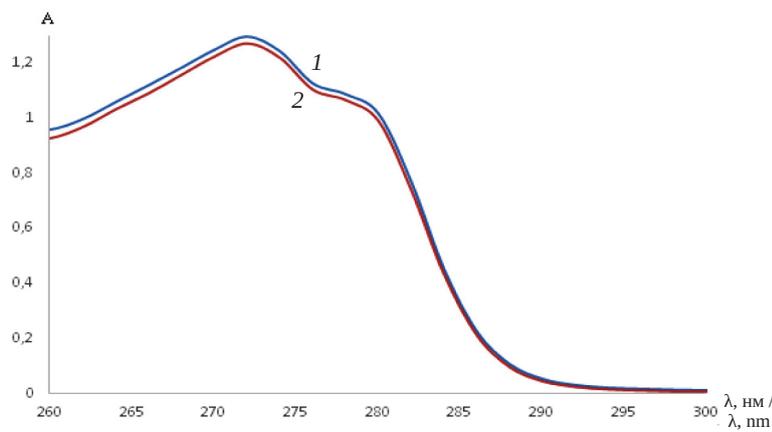


Рис. 8. Спектры поглощения 2×10^{-3} М растворов амоксициллина во времени: через 7 (1), 14 суток (2)

Fig. 8. Absorption spectra of 2×10^{-3} M aqueous environments of amoxicillin in time: after 7 (1), 14 days (2)



Таблица 1 / Table 1

Оптические характеристики 1×10^{-3} М растворов амоксициллина при различной кислотности среды
Optical characteristics of 1×10^{-3} M aqueous environments of amoxicillin at different acidity

pH	λ_{\max} , нм (nm)	A
12,0	290	0,881
5,0	272	0,802
2,5	272	0,641

Спектры поглощения амоксициллина при pH 2,5–12,0 различаются по своим оптическим свойствам.

Исследованы электродные свойства немодифицированных и модифицированных полианилином планарных сенсоров на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$ в серии растворов амоксициллина (рис. 9).

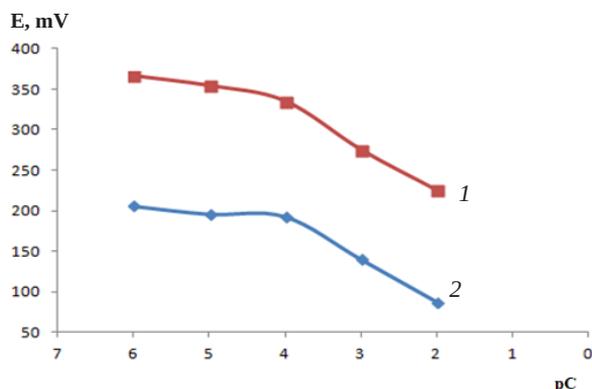


Рис. 9. Электродные функции модифицированного PANI (1) и немодифицированного (2) планарных сенсоров на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$ в растворах амоксициллина ($C_{\text{зав}} = 2\%$)

Fig. 9. Electrode functions of modified PANI (1) and unmodified (2) planar sensors based on $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$ in aqueous environments of amoxicillin ($C_{\text{eas}} = 2\%$)

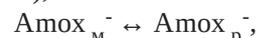
Для модифицированных полианилином планарных сенсоров в растворах амоксицил-

лина регистрировались относительно высокие значения потенциала (около 400 мВ), что обусловлено синергетическим эффектом электропроводящих свойств углеродсодержащих чернил и полианилина.

Из рис. 9 следует, что интервал линейности электродных функций в растворах амоксициллина составляет $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, угловой коэффициент – 50 мВ/рС, предел обнаружения – $8 \cdot 10^{-5}$ М.

Потенциал определяющей реакцией является реакция ионного обмена на границе раздела мембрана/раствор:

$\text{Ag}(\text{Amox})_2^- \cdot \text{DMDSA}^+ = \text{Ag}(\text{Amox})_2^- + \text{DMDSA}^+$
 (диссоциация ионообменника и комплекса в фазе мембраны),



$$\varphi = \text{const} - \nu \cdot \lg C_{\text{Amox}}$$

Показано, что величины ЭДС выше для растворов антибиотика без отделения вспомогательных веществ, что связано с влиянием матрицы на характер электродной функции.

Основные электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных планарных сенсоров на основе соединения $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$ в растворах амоксициллина представлены в табл. 2.

Установлено, что введение модификатора приводит к возрастанию угловых коэффициентов электродных функций, снижению времени отклика и дрейфа потенциала. Дрейф потенциала в водных растворах антибиотиков для модифицированных PANI сенсоров составил 2–4 мВ/сут. (табл. 2).

Для определения срока службы сенсоров снимали электродные функции в свежеприготовленных растворах амоксициллина на протяжении длительного времени (рис. 10). Срок службы сенсоров составил 1,5–2 мес.

Таблица 2 / Table 2

Электроаналитические характеристики планарных сенсоров в сериях растворов амоксициллина
 ($n = 3, P = 0,95$)
Electroanalytical characteristics of planar sensors in a series of amoxicillin aqueous environment
 ($n = 3, P = 0,95$)

Сенсор / Sensor	Интервал линейности Linearity interval, $E = f(C)$	$S \pm \Delta S$, мВ/рС mV/pC	C_{\min} , М	τ , с	ΔE , мВ/сут mV/day
Немодифицированный Unmodified	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	50 ± 3	$8 \cdot 10^{-5}$	20–25	5–7
Модифицированный PANI Modified PANI	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	51 ± 2	$8 \cdot 10^{-5}$	10–15	2–4

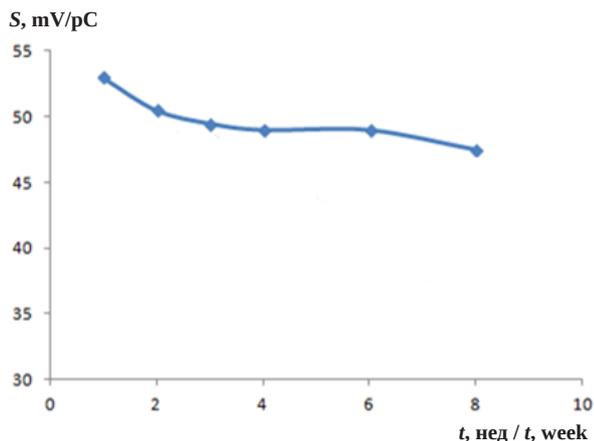


Рис. 10. Зависимость угловых коэффициентов электродных функций от времени планарных сенсоров на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$ в растворах амоксициллина
Fig. 10. The dependence of the angular coefficients of electrode functions on the time of planar sensors based on $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$ in aqueous environments of amoxicillin

Определение амоксициллина в лекарственных препаратах методом прямой потенциометрии. Исследованы электрохимические свойства планарных сенсоров в растворах просроченных препаратов на основе амоксициллина: «Амоксициллин» и «Амоксиклав» 2008 г. вып. (рис. 11).

Показано снижение угловых коэффициентов электродных функций в растворах просроченных препаратов в связи с уменьшением содержания действующего вещества.

Проведено определение амоксициллина в лекарственных препаратах методом добавок (МСД). Для применения МСД в настоящей работе выполнялись основополагающие факторы: наклон электродной функции имеет величину, близкую к

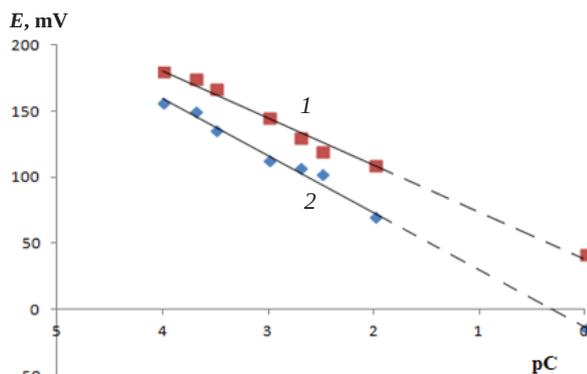


Рис. 11. Электродные функции планарных сенсоров в растворах просроченных препаратов: суспензии «Амоксиклав» (1) и «Амоксициллина» (2) 2008 г. вып.; ЭАВ: $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$
Fig. 11. Electrode functions of planar sensors in aqueous environments of expired medicines: suspension “Amoxiclav” (1) and “Amoxicillin” (2) 2008 release; EAS: $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{DMDSA}$

нёрнстовскому значению (см. рис. 11), $\text{pH} = \text{const}$, предварительное удаление мешающих вспомогательных веществ.

Расчет концентрации амоксициллина по методу добавок проводили по формуле [26]:

$$C_x = \left(\frac{C_s \cdot V_a}{V_0 + V_a} \right) \cdot \left(\frac{1}{10^{\Delta E/S}} - \frac{V_0}{V_0 + V_a} \right),$$

где C_x , C_s – концентрации анализируемого и стандартного растворов, V_a – объем добавленного стандартного раствора, V_0 – объем анализируемого раствора, S – угловой коэффициент электродной функции, ΔE – изменение ЭДС цепи.

Вводили добавку стандартного $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора амоксициллина к анализируемым растворам ($1 \cdot 10^{-3}$ М) амоксициллина, амоксиклава (табл. 3, 4).

Таблица 3 / Table 3

Основные экспериментальные данные при определении амоксициллина в просроченных препаратах при различных добавках
The main experimental data for the determination of amoxicillin in expired medicines with various additives

Антибиотик Antibiotic	Добавка / Additive		S, мВ/рС S, mV/pC	$y = a - bx$	Коэффициент корреляции, R^2 Coefficient of correlation, R^2
	C, М	V, мл / V, ml			
«Амоксициллин» “Amoxicillin”	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	44,5	$y = 39 - 44x$	0,998
		0,5	45,0	$y = 22 - 45x$	0,997
«Амоксиклав» “Amoxiclav”	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	43,0	$y = 7 - 43x$	0,993
		0,5	44,5	$y = -12 - 44x$	0,981

Таблица 4 / Table 4

Результаты определения амоксициллина в лекарственных препаратах ($n = 3$, $P = 0,95$)
The results of determination of amoxicillin in medicines ($n = 3$, $P = 0,95$)

Лекарственные препараты / Medicines	Содержание основного вещества / The content of the main substance, $w \pm \Delta w, \%$
«Амоксициллин» / “Amoxicillin”	$74,5 \pm 7,8$
«Амоксиклав» / “Amoxiclav”	$82,9 \pm 2,9$



Оптимальная концентрация вносимой добавки антибиотика составила 0,01 М, объем 1 мл. Проведено определение содержания основного вещества в просроченных лекарственных препаратах (см. табл. 4).

Заключение

Таким образом, в настоящей работе спектрофотометрическим методом изучено состояние амоксициллина при различной кислотности среды. Установлено, что уменьшение оптической плотности амоксициллина при рН 2,5 и ее возрастании в щелочной среде связано с наличием катионной, цвиттер- и анионной форм амоксициллина.

Оценены электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных полианилином планарных сенсоров на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебра (I) – амоксициллин в растворах амоксициллина: интервал линейности электродных функций составляет $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\min} 8 \cdot 10^{-5}$ М, срок службы 1,5–2 месяца. Угловые коэффициенты электродных функций, время отклика и дрейф потенциала 50 ± 3 мВ/рС, 20–25 с, 5–7 мВ/сут. для немодифицированных и 51 ± 2 мВ/рС, 10–15 с, 2–4 мВ/сут. – для модифицированных.

Определено содержание амоксициллина в лекарственных препаратах на основе амоксициллина.

Список литературы

1. Яковлев В. П., Яковлев С. В. Рациональная анти-микробная фармакотерапия. М. : Литтерра, 2007. 784 с.
2. Большаков Д. С., Амелин В. Г., Никешина Т. Б. Определение антибиотиков в лекарственных средах и биологических жидкостях методом капиллярного электрофореза // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 3. С. 227–245.
3. Дронов И. А. Применение амоксициллина / клавуланата в педиатрической практике: актуальные вопросы // РМЖ. 2015. № 18. С. 1091–1095.
4. Жаворонко И. Ю., Кудрикова Л. Е. Оценка пригодности ВЭЖХ методики для анализа таблеток «Амоксициллин» // Scientist. 2018. Т. 1, № 1. С. 11–15.
5. Кулапина О. И., Кулапина Е. Г. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах. Саратов : Саратовский источник, 2015. 91 с.
6. Маракаева А. В., Косырева И. В. Тест-определение амоксициллина в лекарственных препаратах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 146–151. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-146-151>
7. Сапон Е. С., Лугин В. Г. Разработка и валидация методики количественного определения амоксициллина в твердых лекарственных формах методом ИК-фурье-спектроскопии // Вестник ВГМУ. 2020. Т. 19, № 4. С. 98–106.
8. Damiani S., Schuster B. Electrochemical biosensors based on S-layer proteins // Sensors. 2020. Vol. 20, № 6. P. 1721.
9. Liu J., Li S., Lu Y., Low S. S., Li X., Zhu L., Cheng C., Xu G., Liu Q., Xu N., Men H. Salivary cortisol determination on smartphone-based differential pulse voltammetry system // Sensors. 2020. Vol. 20, № 5. P. 1422.
10. Tonello S., Sardini E., Serpelloni M., Abate G., Uberti D. Aerosol jet printed 3D electrochemical sensors for protein detection // Sensors. 2018. Vol. 18, № 11. P. 3719.
11. Gornall D. D., Collyer S. D., Higson S. P. J. Investigations into the use of screen-printed carbon electrodes as templates for electrochemical sensors and sonochemically fabricated microelectrode arrays // Sensor. Actuat. B-Chem. 2009. Vol. 141, № 2. P. 581–591.
12. Honeychurch K. C., Hart J. P. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants // Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22, № 7. P. 456–459.
13. Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates // Sensor. Actuat. B-Chem. 2015. № 210. P. 817–824.
14. Khaled E., Mohammed G. G., Awad T. Disposal screen-printed carbon paste electrodes for the potentiometric titration of surfactants // Sensor. Actuat. B-Chem. 2008. № 135. P. 74–80.
15. Mohammed G. G., Awad T. A., El-Shahat M. F., Al-Sabagh A. M., Migahed M. A., Khaled E. Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes // Anal. Chim. Acta. 2010. № 673. P. 79–87.
16. Mohammed G. G., Awad T. A., El-Shahat M. F., Al-Sabagh A. M., Migahed M. A. Novel screen-printed electrode for the determination of dodecyltrimethylammonium bromide in water samples // Drug Test. Anal. 2012. Vol. 4, № 12. P. 1009.
17. Ghaedi M., Montazerzohori M., Khodadoust S., Behfar M. Chemically Modified Multiwalled Carbon Nanotubes as Efficient Material for Construction of New Al (III) Ion Selective Carbon Paste Electrode // IEEE Sensors J. 2013. Vol. 13. P. 321–327.
18. Mohammed G. G., Nour El-Dien F. A., Frag E. Y. Z., Mohammed M. E.-B. In situ modified screen-printed and carbon paste ion selective electrodes for potentiometric determination of naphazoline hydrochloride in its formulation // J. Pharm. Anal. 2013. Vol. 3, № 5. P. 367–375.
19. Кулапина Е. Г., Тютликова М. С. Твердоконтактные и планарные сенсоры для определения цефотаксима в водных и биологических средах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 14–18. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-1-14-18>
20. Кулапина Е. Г., Чанина В. В. Экспрессное определение цефазолина в малых объемах проб с применением



планарных потенциометрических сенсоров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 4–10. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-4-10>

21. Зиятдинова Г. К., Захарова С. П., Зиганшина Э. Р., Будников Г. К. Вольтамперометрическое определение флавоноидов в лекарственном растительном сырье на электродах, модифицированных наночастицами диоксида церия и поверхностно-активными веществами // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74, № 8. С. 613–623.
22. Мохаммади С. З., Бейтоллахи Х., Моузави М. Определение гидроксилamina с использованием угольно-пастового электрода, модифицированного нанолитами оксида графена // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 4. С. 424–430.
23. Иванов А. Е., Зубов В. П. «Умные» полимеры как поверхностные модификаторы биоаналитических устройств и биоматериалов: теория и практика // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 6. С. 565–584.
24. Vidotti M., Torresi S. C., Kubota L. T. Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode // Sens. Actuators B. 2008. Vol. 135, № 1. P. 245–249.
25. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь : Твер. гос. ун-т, 2009. 104 с.
26. Белюстин А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения. СПб. : Лань, 2015. 336 с.

References

1. Yakovlev V. P., Yakovlev S. V. *Ratsional'naya antimikrobnaya farmakoterapiya* [Rational Antimicrobial Pharmacotherapy]. Moscow, Litterra Publ., 2007. 784 p. (in Russian).
2. Bol'shakov D. S., Amelin V. G., Nikeshina T. B. Determination of antibiotics in drugs and biological fluids using capillary electrophoresis. *J. Analyt. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 3, pp. 215–233 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1061934816010020>
3. Dronov I. A. The use of amoxicillin / clavulanate in pediatric practice: topical issues. *Russian Medical Journal*, 2015, no. 18, pp. 1091–1095 (in Russian).
4. Zhavoronko I. Yu., Kudrikova L. E. Assessment of the suitability of HPLC methods for the analysis of tablets "Amoxicillin". *Scientist*, 2018, vol. 1, no. 1, pp. 11–15 (in Russian).
5. Kulapina O. I., Kulapina E. G. *Antibakterial'naya terapiya. Sovremennyye metody opredeleniya antibiotikov v biologicheskikh i lekarstvennykh sredakh* [Antibacterial therapy. Modern methods of definition of antibiotics in medicinal and biological environments]. Saratov, Saratovskiy istochnik Publ., 2015. 91 p. (in Russian).
6. Marakaeva A. V., Kosyreva I. V. Test-determination of amoxicillin in medications. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 146–151 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-146-151>
7. Sapon E. S., Lugin V. G. The development and validation of the modality for quantitative amoxicillin assay in solid dosage forms by means of FTIR spectroscopy. *Vestnik VGMU*, 2020, vol. 19, no. 4, pp. 98–106 (in Russian). <https://doi.org/10.22263/2312-4156.2020.4.98>
8. Damiati S., Schuster B. Electrochemical biosensors based on S-layer proteins. *Sensors*, 2020, vol. 20, no. 6, pp. 1721.
9. Liu J., Li S., Lu Y., Low S.S., Li X., Zhu L., Cheng C., Xu G., Liu Q., Xu N., Men H. Salivary cortisol determination on smartphone-based differential pulse voltammetry system. *Sensors*, 2020, vol. 20, no. 5, pp. 1422.
10. Tonello S., Sardini E., Serpelloni M., Abate G., Uberti D. Aerosol jet printed 3D electrochemical sensors for protein detection. *Sensors*, 2018, vol. 18, no. 11, pp. 3719.
11. Gornall D. D., Collyer S. D., Higson S. P. J. Investigations into the use of screen-printed carbon electrodes as templates for electrochemical sensors and sonochemically fabricated microelectrode arrays. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2009, vol. 141, no. 2, pp. 581–591.
12. Honeychurch K. C., Hart J. P. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. *Trends Anal. Chem.*, 2003, vol. 22, no. 7, pp. 456–459.
13. Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2015, no. 210, pp. 817–824.
14. Khaled E., Mohammed G.G., Awad T. Disposal screen-printed carbon paste electrodes for the potentiometric titration of surfactants. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2008, no. 135, pp. 74–80.
15. Mohammed G. G., Awad T. A., El-Shahat M. F., Al-Sabagh A. M., Migahed M. A., Khaled E. Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-printed ion selective electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 2010, no. 673, pp. 79–87.
16. Mohammed G. G., Awad T. A., El-Shahat M. F., Al-Sabagh A. M., Migahed M. A. Novel screen-printed electrode for the determination of dodecyltrimethylammonium bromide in water samples. *Drug Test. Anal.*, 2012, vol. 4, no. 12, p. 1009.
17. Ghaedi M., Montazerzohori M., Khodadoust S., Behfar M. Chemically Modified Multiwalled Carbon Nanotubes as Efficient Material for Construction of New Al (III) Ion Selective Carbon Paste Electrode. *IEEE Sensors J.*, 2013, vol. 13, pp. 321–327.
18. Mohammed G. G., Nour El-Dien F. A., Frag E. Y. Z., Mohammed M. E.-B. In situ modified screen-printed and carbon paste ion selective electrodes for potentiometric determination of naphazoline hydrochloride in its formulation. *J. Pharm. Anal.*, 2013, vol. 3, no. 5, pp. 367–375.
19. Kulapina E. G., Tyutlikova M. S. The solid-state and planar sensors for the determination of cefotaxime in aqueous and biological fluids. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 14–18 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-1-14-18>



20. Kulapina E. G., Chanina V. V. Express method for cefazolin determination in small samples sensors planar potentiometric. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 4–10 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-4-10>
21. Ziyatdinova G. K., Zakharova S. P., Ziganshina E. R., Budnikov G. K. Voltammetric determination of flavonoids in medicinal plant materials using electrodes modified by cerium dioxide nanoparticles and surfactants. *J. Analyt. Chem.*, 2019, vol. 74, no. 8, pp. 816–824 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S106193481908015X>
22. Mohammadi S. Z., Beitollahi H., Mousavi M. Determination of hydroxylamine using a carbon paste electrode modified with graphene oxide nano sheets. *Russian J. of Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 374–379 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1023193517040097>
23. Ivanov A. E., Zubov V. P. Smart polymers as surface modifiers for bioanalytical devices and biomaterials: Theory and practice. *Russian Chem. Reviews*, 2016, vol. 85, no. 6, pp. 565–584 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4567>
24. Vidotti M., Torresi S. C., Kubota L. T. Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. *Sens. Actuators B*, 2008, vol. 135, no. 1, pp. 245–249.
25. Alekseev V. G. *Bioneorganicheskaya khimiya penitsillinov i tsefalosporinov* [Bioinorganic chemistry of penicillin and cephalosporin]. Tver, Tver. gos. un-t, 2009. 104 p. (in Russian).
26. Belyustin A. A. *Potenciometriya: fiziko-himicheskie osnovy i primeneniya* [Potentiometry: physico-chemical bases and applications]. St. Petersburg, Lan Publ., 2015. 336 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 27.10.21; одобрена после рецензирования 10.11.21; принята к публикации 12.11.21
The article was submitted 27.10.21; approved after reviewing 10.11.21; accepted for publication 12.11.21



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 26–32

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 26–32

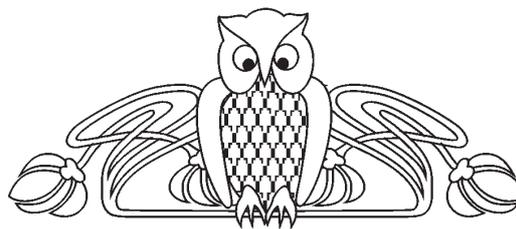
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-26-32>

Научная статья

УДК 544.15+544.183.25+547.772+547.814.1

Оценка реакционной способности некоторых хроменопиразолов методами квантовой химии



И. Е. Меняйло, М. В. Пожаров , Т. В. Захарова, А. Ю. Кострицкий, И. А. Демешко

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

Меняйло Илья Евгеньевич, студент 2-го курса Института химии, menyilo.ilya1997@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1884-006X>

Пожаров Михаил Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, pozharovmv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2914-7260>

Захарова Тамара Витальевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, zacharova_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5898-7299>

Кострицкий Александр Юрьевич, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, alexandrkostritskiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9154-3005>

Демешко Илья Александрович, студент 4-го курса Института химии, ilha.demeshko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0258-3321>

Аннотация. В статье приводятся результаты расчета индексов реакционной способности девяти замещенных хроменопиразолов, которые могут выступать в качестве лигандов для светоизлучающих комплексных соединений. Выбранные соединения содержат несколько потенциальных центров координации (атомы азота пиразольного цикла и атомы кислорода хроменового фрагмента), а также имеют дополнительные хромофорные группы, способствующие потенциальному переносу энергии возбуждения лигандов на ионы металла. Для расчетов использовалась программа Gamess Firefly v8.1.0 и базисный набор 6-311 G. Согласно результатам расчета, установлено, что у всех веществ наиболее вероятным центром нуклеофильной атаки является атом углерода хроменового цикла (C₇), а наиболее вероятными центрами электрофильных атак у веществ атомы углерода хроменового цикла (C₂) и карбамидной группы (C₂₇). Показано, что введение заместителей первого рода в хроменовый цикл, а также добавление заместителя второго рода (карбамидной и тиоамидной группы) в пиразольный фрагмент повышает электроноакцепторные и понижает электронодонорные свойства исследуемых молекул. Из исследованных соединений наилучшими электроноакцепторными свойствами обладает 5-гидрокси-3-(5-метил-5Н-пиразол-3-ил)-2Н-хромен-2-он, а наилучшими электронодонорными свойствами – 3-(5-метил-5Н-пиразол-3-ил)-2Н-хромен-2-он, который, вероятно, лучше всего подходит для создания высокоэффективных органических светоизлучающих диодов.

Ключевые слова: хроменопиразолы, неэмпирические методы расчёта, индексы реакционной способности, электронодонорные свойства

Для цитирования: Меняйло И. Е., Пожаров М. В., Захарова Т. В., Кострицкий А. Ю., Демешко И. А. Оценка реакционной способности некоторых хроменопиразолов методами квантовой химии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 26–32. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-26-32>

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

Article

Quantum chemical analysis of reactivity of several chromenopyrazoles

I. E. Menyailo, M. V. Pozharov , T. V. Zacharova, A. Yu. Kostrickiy, I. A. Demeshko

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

Ilya E. Menyailo, menyilo.ilya1997@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1884-006X>

Mikhail V. Pozharov, pozharovmv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2914-7260>

Tamara V. Zacharova, zacharova_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5898-7299>

Aleksandr Yu. Kostrickiy, alexandrkostritskiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9154-3005>

Ilya A. Demeshko, ilha.demeshko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0258-3321>



Abstract. The article presents the results of quantum chemical calculation of reactivity indices of nine substituted chromenopyrazoles that can be potentially used as ligands for light emitting complex compounds. The molecules chosen for our study contain several potential complexation centers (nitrogen atoms of pyrazol ring and oxygen atoms of chromene fragment) as well as additional chromophoric groups capable of facilitating the excitation energy transfer from ligand to central ion. The molecular geometry was optimized using Hartree-Fock method and 6-311 G basis set implemented in Firefly v. 8.1.0 software package. According to calculation results, the most probable center of nucleophilic attack is C₇ carbon atom of chromene fragment, while the most probable centers of electrophilic attack are C₃ carbon atom of chromene fragment and C₂₇ carbon atom of carbamid group. Addition of bromine and hydroxyl groups to chromene fragment as well as carbamid or thioamid group to pyrazol ring decreased the electron donor properties and increased the electron acceptor properties of studied molecules. 5-hydroxy-3-(5-methyl-5H-pyrazol-3-yl)-2H-chromene-2-one is the best electron acceptor while 3-(5-methyl-5H-pyrazol-3-yl)-2H-chromene-2-one is the best electron donor. The best candidate among studied compounds for electron-donor substances that can be used as a basis for efficient organic light-emitting diode is 3-(5-methyl-5H-pyrazol-3-yl)-2H-chromene-2-one.

Keywords: chromenopyrazoles, ab initio calculations, reactivity indices, electron donor properties

For citation: Menyailo I. E., Pozharov M. V., Zacharova T. V., Kostrickiy A. Yu., Demeshko I. A. Quantum chemical analysis of reactivity of several chromenopyrazoles. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 26–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-26-32>

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

Введение

Хромены – широкий класс гетероциклических соединений, содержащих два сопряженных шестичленных кольца и атом кислорода. Хромены встречаются в природе у растений семейств сельдереевых, рутовых, бобовых [1], кроме того, их получают синтетически из реакции салицилового альдегида с уксусным ангидридом. Хромены широко применяют в различных областях медицины, в частности, для создания противоопухолевых препаратов [2] и лекарств для борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями [1].

Пиразолы – класс гетероциклических соединений, содержащих два атома азота в гетероцикле. Пиразолы получают при взаимодействии 1,3-дикарбонильных соединений или их скрытых форм с гидразином или гидроксиламином в мягких условиях. Пиразолы применяют для создания антибактериальных препаратов [3] и твёрдого ракетного топлива [4].

Хроменопиразолы – это гетероциклические соединения, состоящие из хромена и пиразола, получение которых происходит в микроволновом реакторе, в растворе этанола при повышенном давлении (20 атм.) и повышенной температуре (160°).

В настоящее время идёт интенсивное изучение хроменопиразолов, что говорит об актуальности работы, так как они имеют большой спектр применения: их используют для создания непсихоактивных препаратов для борьбы с рассеянным склерозом [5], для создания противовирусных средств [6], противовоспалительных и обезболивающих препаратов [7]. Также хроменопиразолы используют в качестве электроноакцепторных ядер в органических диодах, полученные диоды имеют большой квантовый выход [8].

В данной работе представлены расчёты некоторых реакционных индексов хроменопиразолов, полученных с помощью неэмпирических методов расчёта. Выбор молекул был обусловлен тем, что подобные соединения могут использоваться для создания светоизлучающих комплексов, в том числе медицинского значения.

Материалы и методы

Для расчетов использовалась программа Gamess Firefly v8.1.0 [9,10] и базисный набор 6-311 G [11].

Исследуемые молекулы хроменопиразолов 1–9 представлены на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Значения сродства к электрону (СКЭ) и потенциала ионизации (ПИ) веществ были рассчитаны по следующим формулам:

$$\text{СКЭ} = E_{\text{ан}} - E_{\text{нейтр}}$$

$$\text{ПИ} = E_{\text{кат}} - E_{\text{нейтр}}$$

где $E_{\text{ан}}$ – энергия аниона, $E_{\text{нейтр}}$ – энергия нейтрально заряженной молекулы, $E_{\text{кат}}$ – энергия катиона.

Благодаря этим значениям можно предсказать электроноакцепторные и электронодонорные свойства соединений. Чем меньше величина ПИ, тем сильнее выражены электронодонорные свойства, а чем больше СКЭ, тем ярче выражены электроноакцепторные свойства. Рассчитанные значения энергии образования исследуемых хроменопиразолов, а также величины СКЭ и ПИ представлены в табл. 1.

Все значения энергии отрицательны, поэтому можно сказать, что исследуемые молекулы термодинамически устойчивы, а среди них наиболее устойчивым является соединение **6** (–3892,520 а.е.э.).

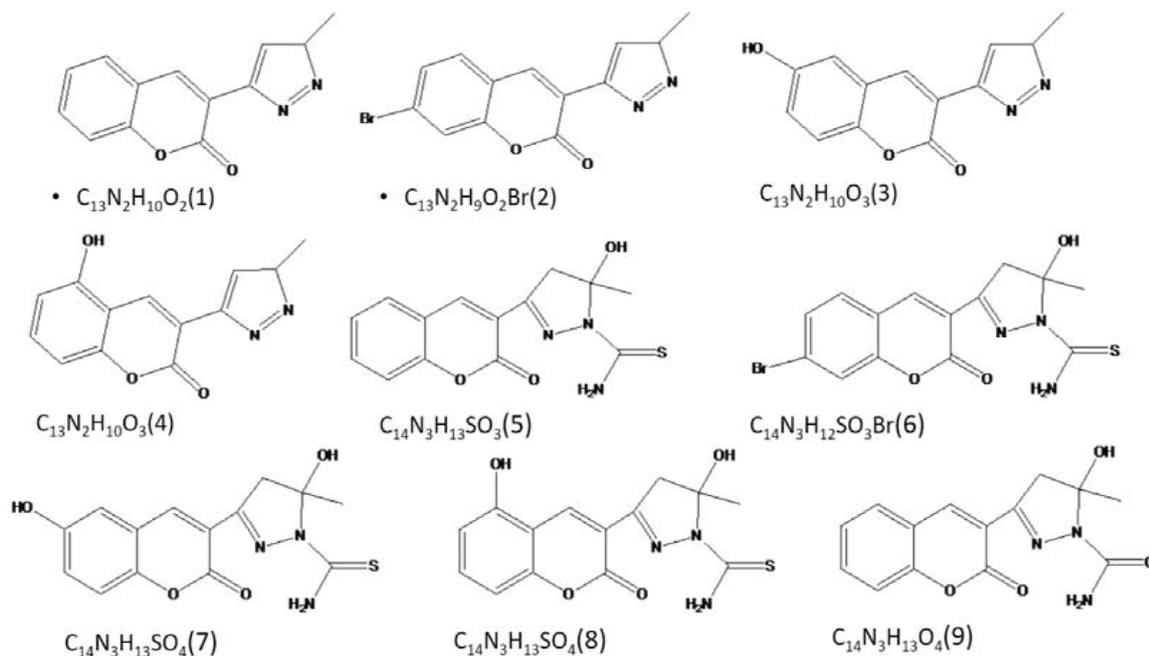


Рис. 1. Структура изучаемых молекул хроменопиразолов
Fig. 1. Structure of studied chromenopyrazole molecules

Таблица 1 / Table 1

Энергетические характеристики рассчитанных молекул
Formation energy, ionization potential and electron affinity of studied molecules

Соединение Compound	Энергия образования, а.е.э. Formation energy, Hartree	ПИ, эВ Ionization potential, eV	СКЭ, эВ Electron affinity, eV
1	-756,6000	-2,224	4,149
2	-3326,070	0,954	7,768
3	-831,5789	1,171	7,696
4	-831,5785	1,179	7,762
5	-1323,170	0,179	6,944
6	-3892,520	-0,086	107,7
7	-1398,030	0,091	7,824
8	-1398,020	0,067	7,000
9	-1000,540	0,487	8,480

Соединение **1** обладает слабыми электроноакцепторными свойствами (4,149 эВ), но значения ПИ и СКЭ говорят о том, что эта молекула электроноизбыточна, поэтому она может отдавать лишние электроны электрофилу, например иону металла, этим и объясняются его электронодонорные свойства.

Соединение **2** обладает более сильными электроноакцепторными свойствами (7,768 эВ), чем соединение **1**, это можно объяснить тем, что в его состав входит атом брома, что приводит к большей делокализации электронной плотности, вследствие этого молекула уже не будет также

хорошо отдавать электроны, как соединение **1**, а наоборот, будет стремиться присоединить себе электроны.

Введение группы -ОН в хромоновый фрагмент молекулы **3** так же приводит к делокализации, как и введение атома брома, в соединении **2**. В результате электроноакцепторные свойства будут выражены сильнее, а электронодонорные слабее.

Соединение **4** отличается от соединения **3** только расположением -ОН группы, и из табл. 1 видно, что это практически не влияет на рассматриваемые свойства.



Таким образом, согласно результатам расчетов добавление заместителя 1-го рода в хроменовую часть соединения **1** будет приводить к ослаблению электронодонорных свойств и увеличению электроноакцепторных свойств.

Судя по значениям ПИ и СКЭ, молекула соединения **5** обладает более сильными электроноакцепторными свойствами (6,944 эВ) и слабыми электронодонорными свойствами (0,179 эВ), чем молекула соединения **1** (4,149 и -2,224 эВ соответственно). Различия в свойствах между соединениями можно объяснить тем, что в соединении **5** есть больше донорных функциональных групп, что и приводит к большей делокализации электронной плотности по всей молекуле.

При введении атома брома в хроменовую часть молекулы **5** происходит перераспределение электронной плотности по всей молекуле, что приводит к её стабилизации. У соединения **6** наибольшее значение СКЭ (107,7 эВ) и отрицательное значение ПИ (-0,086 эВ), что также свидетельствует о стабильности молекулы. По сравнению с другими соединениями, молекула **6** должна быть самой устойчивой, что подтверждается значением энергии образования соединения (-3892,520 а.е.э.). Раз молекула стабильна, то она будет обладать слабыми электронодонорными и слабыми электроноакцепторными свойствами.

При введении группы -ОН в ароматическое кольцо хроменового фрагмента (**7** и **8**) также наблюдается повышение значения ПИ (0,091 эВ и 0,067 эВ) и уменьшение СКЭ (7,824 эВ и 7,000 эВ), однако в меньшей степени чем в молекуле **6**.

Соединение **9** обладает более сильными электроноакцепторными свойствами (8,944 эВ) и слабыми электронодонорными свойствами (0,487 эВ), чем соединение **5** (6,944 эВ и 0,179 эВ соответственно). Различия свойств объясняется тем, что в соединении **5** находится тиокарбонильная группа, а в соединении **9** – карбонильная группа. Оба заместителя являются заместителями 2-го рода, однако карбонильная группа будет сильнее оттягивать на себя электронную плотность, а значит соединение будет обладать более выраженными акцепторными свойствами и менее выраженными донорными свойствами по сравнению с соединением **5**.

Таким образом, добавление заместителя 1-го рода в хроменовую часть молекулы **5** приводит к большей стабилизации молекулы. Замена тиокарбамидной группы на более активный заместитель 2-го рода (карбамидную группу) уси-

ливает электроноакцепторные свойства и ослабляет электронодонорные свойства соединений.

Еще одним из широко используемых индексов реакционной способности веществ являются индексы Фукуи [12]. Они характеризуют склонность выбранного атома в составе соединения изменять свою электронную плотность. Чем больше значение индекса Фукуи, тем больше реакционная способность атома. Индексы Фукуи рассчитываются по следующим формулам:

$$f(+) = P(N + 1) - P(N),$$

$$f(-) = P(N) - P(N - 1),$$

где $P(N)$ – заселенность атома в нейтральной молекуле (кластере), а $P(N - 1)$ и $P(N + 1)$ заселенности атома в катионе и анионе молекулы (кластера) соответственно. Чем больше величина $f(+)$ для атома, тем большая вероятность нуклеофильной атаки со стороны контрагента. Чем больше величина $f(-)$ для атома, тем большая вероятность электрофильной атаки со стороны контрагента.

Для удобства описания индексов Фукуи рассчитанные соединения были разделены на две группы. Общее строение молекулы веществ первой группы (содержащих заместители только в хроменовом фрагменте) приведено на рис. 2. Рассчитанные значения индексов Фукуи для этих соединений приведены в табл. 2.

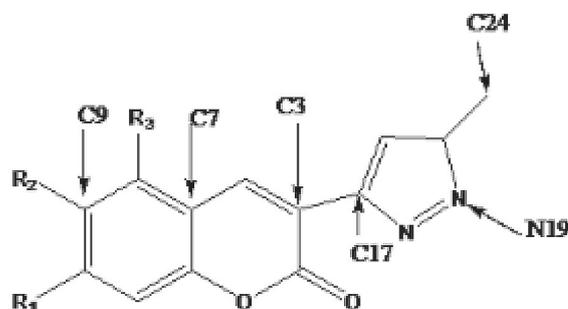


Рис. 2. Общее строение молекул хроменопиразолов первой группы ($R_1 = \text{H}$ (**1**, **3**, **4**); Br (**2**). $R_2 = \text{H}$ (**1,2,4**), OH (**3**). $R_3 = \text{H}$ (**1,2,3**), OH (**4**))

Fig. 2. Common structure of the first group of chromenopyrazoles ($R_1 = \text{H}$ (**1**, **3**, **4**); Br (**2**). $R_2 = \text{H}$ (**1,2,4**), OH (**3**). $R_3 = \text{H}$ (**1,2,3**), OH (**4**))

Согласно результатам расчета, в соединении **1** электрофильной атаке подвергаются атомы C_3 , C_7 , C_{24} и N_{19} , причем наиболее вероятной целью для электрофильных частиц является атом C_3 . В то же время нуклеофильная атака направляется на атомы C_7 , C_9 и C_{17} , причем вероятность атаки атома C_7 самая большая.



Таблица 2 / Table 2

Индексы Фукуи для соединений первой группы
Fukui indices for the first group of molecules

Атом Atom	Соединение Compound	$f(+)*1000$	$f(-)*1000$
C ₃	1	-82,00	38,32
	2	-82,27	40,52
	3	-85,87	39,52
	4	-83,17	38,26
C ₇	1	73,40	29,01
	2	66,66	31,42
	3	66,00	29,75
	4	83,94	25,14
C ₉	1	26,16	0,879
	2	23,33	-1,815
	3	9,552	-3,23
	4	14,47	-3,321
C ₁₇	1	21,21	-68,05
	2	20,71	-66,96
	3	21,27	-66,41
	4	23,1	-65,86
N ₁₉	1	-14,93	15,89
	2	-14,43	16,15
	3	-14,80	15,94
	4	-15,13	15,69
C ₂₄	1	6,12	29,28
	2	5,881	29,47
	3	6,076	29,54
	4	6,26	29,08

Для соединения **2** значения индексов $f(-)$ больше, чем у соединения **1** и, следовательно, атомы C₃, C₇, C₂₄ и N₁₉ будут больше подвергаться электрофильным атакам, в то время как значение индексов $f(+)$ меньше, таким образом, вероятность нуклеофильной атаки атомов C₇, C₉ и C₁₇ будет меньше, чем в соединении **1**.

В соединении **3** по сравнению со **2** изменение реакционной способности наблюдается только на атоме C₉, что объясняется его непосредственной связью с группой -ОН, поэтому он будет хуже подвергаться нуклеофильным атакам.

Вместе с тем для соединения **4** вероятность атаки на атом C₇ будет максимальной из-за отрицательного индуктивного эффекта группы -ОН, находящейся в орто-положении относительно атома C₇.

Общее строение молекулы веществ второй группы (содержащих заместителей по атому азота

пиразольного фрагмента) приведено на рис. 3. Рассчитанные значения индексов Фукуи для этих соединений приведены в табл. 3.

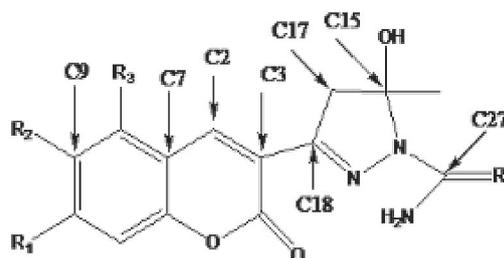


Рис. 3. Общее строение молекул хроменопиразолов второй группы (R₄ = S(5,6,7,8), O(9); R₁ = H(5, 7, 8, 9); Br(6). R₂ = H(5,6,8,9); OH(7). R₃ = H(5,6,7,9); OH(8))

Fig. 3. Common structure of the second group of chromenopyrazoles (R₄ = S(5,6,7,8), O(9); R₁ = H(5, 7, 8, 9); Br(6). R₂ = H(5,6,8,9); OH(7). R₃ = H(5,6,7,9); OH(8))

Таблица 3 / Table 3

Индексы Фукуи для второй группы веществ
Fukui indices for the second group of molecules

Атом Atom	Соединение Compound	$f(+)*1000$	$f(-)*1000$
C ₂	7	-130,1	32,78
C ₃	6	-63,78	48,02
	8	-63,97	33,90
C ₇	5	74,37	16,68
	6	73,19	29,21
	7	69,82	-60,37
	8	76,87	16,47
	9	73,27	-169,4
C ₉	5	21,04	0,323
	6	18,3	0,017
	8	12,40	-2,126
	9	22,31	-196,8
C ₁₅	5	3,274	53,46
	6	3,292	56,93
	9	7,502	80,28
C ₁₇	5	-897,1	915,9
	7	10,07	2,517
C ₁₈	7	11,07	23,50
C ₂₇	5	7,159	55,43
	6	7,765	79,42
	7	7,311	19,38
	8	7,277	59,93
O ₂₈	9	-36,07	435,9



Из-за введение в пиразольный фрагмент тиаамидной и гидроксильной групп вероятные центры электрофильных и нуклеофильных атак соединения **5** и соединения **1** будут отличаться. Для соединения **5** атомы C₇ и C₉ наиболее подвержены нуклеофильной атаке, в то время как электрофильной атаке наиболее подвержены атомы C₁₇, C₁₅ и C₂₇.

Для соединения **6** из-за влияния атома Br наиболее вероятным центром электрофильной атаки станут атомы C₂₇, C₃ и C₁₅. Значения $f(+)$ почти не изменились и поэтому вероятные центры нуклеофильных атак остались теми же. Замена атома брома на группу -ОН приводит к значительному уменьшению вероятности электрофильной атаки на атоме C₂₇ в соединении **7**, но вместе с тем увеличивает вероятность электрофильной атаки по атомам C₂ и C₁₈. Атом C₉ также перестаёт быть наиболее вероятным центром нуклеофильной атаки из-за его связи с группой -ОН, однако вероятность нуклеофильной атаки увеличивается у атома C₁₇.

Изменение положения группы -ОН для соединения **8** делает вероятность атаки на атом C₇ максимальной из-за влияния группы -ОН, находящейся в орто-положении относительно атома C₇. Также атом C₂₇ становится наиболее вероятным центром электрофильной атаки, в отличие от соединения **7**. Замена тиаамидной группы на амидную приводит к изменению наиболее вероятного центра электрофильной атаки – им становится атом O₂₈, в отличие от соединения **5**, это можно объяснить тем, что кислород будет сильнее оттягивать на себя электронную плотность, чем сера. Вероятные центры нуклеофильных атак, в сравнении с соединением **5**, не изменятся.

Выводы

На основании расчетов индексов реакционной способности Фукуи установлены места предполагаемых нуклеофильных и электрофильных атак молекул девяти замещенных хроменопиразолов. Согласно результатам расчетов, у всех молекул чаще всего нуклеофильным атакам подвергается атом C₇, а электрофильным – атомы C₃ и C₂₇.

Соединение **4** обладает наилучшими электроноакцепторными, а соединение **1** – наилучшими электронодонорными свойствами среди рассчитанных молекул. Для создания органического диода лучше всего использовать соединения с хорошими электронодонорными свойствами, среди всех изученных веществ лучше всего подходит соединение **1**.

Согласно результатам расчетов потенциала ионизации и сродства к электрону, добавление заместителя первого рода (-Br, -ОН) в хроменовую часть соединения **1** будет приводить к ослаблению электронодонорных свойств и увеличению электроноакцепторных свойств. Добавление заместителя первого рода в хроменовую часть молекулы **5** будет способствовать большей стабилизации молекулы. Замена карбамидной группы на более сильный заместитель второго рода будет приводить к усилению электроноакцепторных свойств и ослаблению электронодонорных свойств молекулы.

Список литературы

1. Абышев А. З., Нгуен К. Б. Природные ковалентно комбинированные производные 2Н-1-бензопиран-2-она // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. Вып. 2. С. 226–234.
2. Магедов И. В., Евдокимов Н. М., Пржевальский Н. М. Новые мультикомпонентные методы синтеза соединений с противораковой активностью // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2009. № 1. С. 115–127.
3. Персидская Д. И., Поваров И. Г., Ефимов В. В., Любашкин А. В., Субоч Г. А., Товбис М. С. Синтез 4-амино-3-метоксиметил-5-(4-хлорфенил)-1Н-пиразола и его сульфонилирование // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2018. Т. 11, № 3. С. 369–376. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0083>
4. Ефимов В. В., Андреева А. В., Любашкин А. В., Товбис М. С. Синтез новых производных пиразола // Решетневские чтения. 2016. Т. 2. С. 334–336.
5. Cumella J., Hernandez-Folgado L., Giron R., Sanchez E., Morales P., Hurst D.P., Gomez-Canas M., Gomez-Ruis M., Pinto D. C.G.A., Goya P., Reggio P. H., Martin M. I., Fernandez-Ruis J., Silva A. M. S., Jagerovic N. Chromenopyrazoles: non-psychoactive and selective CB1 cannabinoid agonists with peripheral antinociceptive properties // Chem. Med. Chem. 2012. Vol. 5, iss. 7, no. 3, pp. 452–463. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100568>
6. Bakthadoss M., Agarwa V. Synthesis of Highly Functionalized Tricyclic Chromenopyrazole Frameworks via Intramolecular Azomethine Imine 1,3-Dipolar Cycloaddition (IAIDC) // Chemistry Select. 2018. Vol. 3, iss. 24. P. 6960–6964. <https://doi.org/10.1002/slct.201801269>
7. Singh S., Oyagawa C. R. M., Macdonald C., Grimsey N. L., Glass M., Vernall A. J. Chromenopyrazole-based High Affinity, Selective Fluorescent Ligands for Cannabinoid Type 2 Receptor // ACS Med. Chem. Lett. 2019. Vol. 10, iss. 2. P. 209–214. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.8b00597>
8. Godumala M., Yoon J., Lee C., Jeong J-E., Park S., Woo H. Y., Cho M. J., Choi D. H. Chromenopyrazole-based bipolar host materials for solution-processable thermally activated delayed fluorescence OLEDs exhibit



- ing high efficiency and low roll-off // *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55. P. 12952–12955. <https://doi.org/10.1039/C9CC05983K>
9. Alex A. Granovsky. Firefly version 8. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 18.03.2021).
10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. P. 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
12. Крылов Е. Н., Вирзум Л. В., Смелова Т. В., Иванова Ю. М. Функция Фукуи как индекс реакционной способности монозамещенных бензола в реакции ароматического нитрования // *Химия и химическая технология.* 2012. Т. 55, № 2. С. 37–43.
- Ruis M., Pinto D. C.G.A., Goya P., Reggio P. H., Martin M. I., Fernandez-Ruis J., Silva A. M. S., Jagerovic N. Chromenopyrazoles: non-psychoactive and selective CB1 cannabinoid agonists with peripheral antinociceptive properties. *Chem. Med. Chem.*, 2012, vol. 5, iss. 7, no. 3, pp. 452–463. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100568>
6. Bakhthadoss M., Agarwal V. Synthesis of Highly Functionalized Tricyclic Chromenopyrazole Frameworks via Intramolecular Azomethine Imine 1,3-Dipolar Cycloaddition (IAIDC). *Chemistry Select*, 2018, vol. 3, iss. 24, pp. 6960–6964. <https://doi.org/10.1002/slct.201801269>
7. Singh S., Oyagawa C. R. M., Macdonald C., Grimsey N. L., Glass M., Vernall A. J. Chromenopyrazole-based High Affinity, Selective Fluorescent Ligands for Cannabinoid Type 2 Receptor. *ACS Med. Chem. Lett.*, 2019, vol. 10, iss. 2, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.8b00597>
8. Godumala M., Yoon J., Lee C., Jeong J-E, Park S., Woo H. Y., Cho M. J., Choi D. H. Chromenopyrazole-based bipolar host materials for solution-processable thermally activated delayed fluorescence OLEDs exhibiting high efficiency and low roll-off. *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, pp. 12952–12955. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C9CC05983K>
9. Alex A. Granovsky. Firefly version 8. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed 18 March 2021).
10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, pp. 650–729. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
12. Krylov E. N., Virzum L. V., Smelova T. V., Ivanova Yu. M. Fukui function as a reactivity index of benzene monoderivatives engaging in aromatic nitration. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 55, no. 2, pp. 37–43 (in Russian).

References

1. Abyshev A. Z., Nguen C. B. Natural covalently combined derivatives of 2H-benzopyran-2-one. *Drug Development and Registration*, 2017, iss. 2, pp. 226–234 (in Russian).
2. Magedov I. V., Evdokimov N. M., Przhevalsky N. M. Novel multicomponent methods of synthesis of anticarcinogenic compounds. *Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy*, 2009, no. 1, pp. 115–127 (in Russian).
3. Persidskaya D. I., Povarov I. G., Efimov V. V., Lyubyashkin A. V., Suboch G. A., Tovbis M. S. Synthesis and sulphonylation of 4-amino-3-methoxymethyl-5-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazole. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2018, vol. 11, no. 3, pp. 369–376 (in Russian). <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0083>
4. Efimov V. V., Andreeva A. V., Lyubyashkin A. V., Tovbis M. S. Synthesis of new pyrazole derivatives. *Reshetnyovskie Chteniya [Reshetnev Readings]*, 2016, vol. 2, pp. 334–336 (in Russian).
5. Cumella J., Hernandez-Folgado L., Giron R., Sanchez E., Morales P., Hurst D. P., Gomez-Canas M., Gomez-

Поступила в редакцию 20.10.21; одобрена после рецензирования 25.11.21; принята к публикации 04.12.21
The article was submitted 20.10.21; approved after reviewing 25.11.21; accepted for publication 04.12.21



БИОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 33–46
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 33–46
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-33-46>

Научная статья
УДК 577.344.3:579.61:666.1.056

Некоторые аспекты антимикробного фотодинамического воздействия

Е. С. Тучина

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

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

Аннотация. Антимикробная фототерапия является альтернативным методом борьбы с клинически значимыми микроорганизмами, ассоциированными с поражениями кожи, слизистых оболочек ротовой полости, дыхательного, желудочно-кишечного и урогенитального трактов. Метод использует нетоксичные красители, называемые фотосенсибилизаторами, молекулы которых могут возбуждаться безвредным видимым светом с образованием активных форм кислорода. Многочисленные исследования метода *in vitro* и *in vivo* продемонстрировали уничтожение микроорганизмов или существенное сокращение их численности. Активные формы кислорода продуцируются при фотоактивации и атакуют такие мишени, как белки, липиды и нуклеиновые кислоты, присутствующие внутри микробных клеток. Обзор суммирует современные данные по антимикробному фотовоздействию.

Ключевые слова: фотодинамическая терапия, фотодинамическое воздействие, фотосенсибилизаторы, порфирины, УФИ, микроорганизмы

Для цитирования: Тучина Е. С. Некоторые аспекты антимикробного фотодинамического воздействия // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 33–46. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-33-46>

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

Article

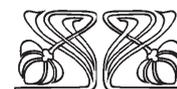
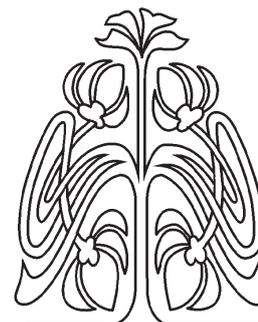
Some aspects of antimicrobial photodynamic effects

E. S. Tuchina

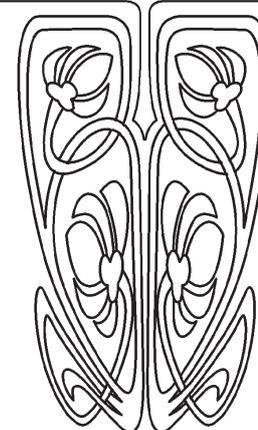
Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

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

Abstract. Antimicrobial phototherapy is an alternative method for combating clinically significant microorganisms associated with lesions of the skin, mucous membranes of the oral cavity, respiratory, gastrointestinal and urogenital tracts. The method uses non-toxic dyes called photosensitizers, molecules that can be excited by harmless visible light to form reactive oxygen species. Numerous studies of the method *in vitro* and *in vivo* have demonstrated the destruction of microorganisms or a significant reduction in their number. Reactive oxygen



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





species are produced upon photoactivation and attack targets such as proteins, lipids, and nucleic acids present inside microbial cells. This review is intended to highlight current data on antimicrobial photoexposure.

Keywords: photodynamic therapy, photodynamic action, photosensitizers, porphyrins, UV, microorganisms

For citation: Tuchina E. S. Some aspects of antimicrobial photodynamic effects. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 33–46 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-33-46>

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

Введение

Антимикробная фототерапия (АФТ) – метод лечения инфекционных воспалительных заболеваний кожных покровов и слизистых оболочек организма человека и животных. Возникший по классической схеме «свет + фотосенсибилизатор», метод претерпел за много десятков лет ряд модификаций [1–8]. В настоящее время для инактивации патогенов используются фотодинамическое воздействие (ФДВ), фотокаталитическое воздействие (ФКВ) и фототермическое воздействие (ФТВ), которые отличаются типом используемого светочувствительного агента и оптимальным для него источником излучения [9].

Фотоактивные вещества – фотосенсибилизаторы (ФС) – представляют собой хромофоры эндогенной или экзогенной природы. Наличие эндогенных ФС в клетках большинства патогенных микроорганизмов позволяет использовать для их инактивации оптическое излучение с определенной длиной волны. При этом на практике возможно добиться дополнительных физиологических эффектов. Например, ультрафиолетовое излучение (УФ) с оптимизированными для клинической практики параметрами способно не только разрушить бактериальные клетки, но и усилить качество местного иммунного ответа [6, 7]. Красное и инфракрасное (ИК НИЛИ) лазерное излучение обладает противовоспалительным действием в отношении тканей макроорганизма [1, 3, 7]. Фотодинамическое повреждение носит локальный характер, а бактерицидное действие ограничивается зоной облучения сенсibilизированных тканей.

Основным преимуществом АФТ является то, что микроорганизмы не могут противостоять такому типу воздействия из-за множества и разнообразия мишеней в их клетках [4, 6, 7, 10–12]. С высокой эффективностью методом АФТ повреждаются и уничтожаются не только бактериальные клетки, но и клетки дрожжеподобных грибов, вирусные частицы. Изучение возможностей АФТ стало приоритетным для расширения противовирусных мер в отношении SARS-Covid-19 [13, 14].

Ультрафиолетовое и синее излучение при АФТ

Одним из естественных противомикробных факторов является солнечный свет. Сейчас хорошо известно, что основная роль принадлежит УФ-части видимого спектра [15]. УФ-спектр делят на три области: УФ-А (320–380 нм), УФ-В (290–320 нм) и УФ-С (190–290 нм). Поверхности Земли в составе солнечного света достигает УФ с длинами волн 290–380 нм, что соответствует УФ-А. Лишь небольшая часть солнечного света находится в диапазоне УФ-В, но именно эта область является губительной для большей части живых клеток. УФ-С отсутствует в солнечном свете, но чаще всего используется в лабораторных исследованиях для разработки методов дезинфекции [15–21].

В течение нескольких десятилетий ученые пытались определить, как соответствующие компоненты солнечного света (УФ-С, УФ-В, УФ-А и видимый свет > 400 нм) влияют на клетки патогенов. Повреждающее действие УФ и синего излучения на микроорганизмы определяется двумя типами механизмов: 1) фотоповреждением нуклеиновых кислот; 2) образованием АФК и свободных радикалов [22].

Принято считать, что УФ-С и УФ-В являются прямыми мутагенами по отношению к ДНК, тогда как УФ-А и видимый свет вызывают образование свободных радикалов, которые опосредованно приводят к гибели клеток [15, 17, 20].

ДНК имеет максимум поглощения при 260 нм, что соответствует области УФ-С [22], но спектр поглощения макромолекулы частично расположен в области УФ-В (до 300 нм). Негативное влияние УФ на ДНК связано с образованием димеров циклобутанпиримидина и фотопродуктов пиримидин-пиримидона [15]. УФ может возбуждать остатки тимоина, естественным образом присутствующие в бактериальных тРНК, что приводит к фотоперекрестному связыванию тРНК и, в конечном итоге, к остановке роста клетки. Нарушения в структуре нуклеиновых оснований приводят к мутациям, от незначительных до летальных.

Эволюционно в клетках возникли механизмы, обеспечивающие защиту нуклеиновых



кислот от фотоповреждений. Чувствительность к УФ зависит от фазы роста клетки: в фазе покоя выше вероятность сохранения жизнеспособности [21].

Первая линия защиты представлена пигментами – каротиноидами, меланином, скиптонемином и др. Как акцепторы света они обеспечивают безопасное перераспределение квантовой энергии внутри клетки [23–29]. Еще один действенный механизм предотвращения повреждений – работа осмопротекторов. Идентифицировано пять генов, обеспечивающих устойчивость *Escherichia coli* к УФ [24].

Распространенная гипотеза состоит в том, что синий свет с длинами волн 400–470 нм (СИ) возбуждает в микробных клетках естественные эндогенные фотосенсибилизаторы (порфирины и/или флавины, не содержащие железа), которые входят в систему защиты от активных форм кислорода (АФК), генерируемых под действием излучения. Взаимодействие энергии излучения с фотоакцепторными молекулами является частью клеточной реакции на стресс и призвано обеспечивать фотозащитную роль.

Метод АФТ использует эндогенные фотоакцепторы как мишени для создания избыточного количества АФК, что ведет к гибели бактериальных клеток. Исследования показали, что СИ инактивирует широкий спектр патогенных микроорганизмов, независимо от их профиля лекарственной устойчивости, включая грам-отрицательные бактерии, грамположительные бактерии, дрожжеподобные и плесневые грибки, как во взвешях, так и в форме биопленок [22–29].

Предлагаемый механизм действия СИ на микробные клетки включает естественное накопление фотоактивированных порфиринов (уропорфирин, копропорфирин, протопорфирин), не содержащих ионов металлов. Эти вещества, поглощающие свет в полосе Соре (405–420 нм), переходят в триплетное состояние [30]. Синглетный кислород, образующийся во время этого процесса, быстро вступает в реакцию с широким спектром клеточных макромолекул и повреждает белки, липиды, ДНК и РНК. Fila [27] и его коллеги впервые сообщили, что летальное воздействие СИ (405 нм) инактивировало многие факторы вирулентности *Pseudomonas aeruginosa*, включая факторы детерминации.

Было показано, что длины волн 450–470 нм также могут вызывать инактивацию микроорганизмов, хотя и не так эффективно, как 405 нм. Флавины являются основными эндогенными ФС в этой области. Длины волн 450–470 нм могут быть предпочтительными для клинического

применения из-за большей глубины проникновения в ткани и более низкого оптического поглощения крови [22–35].

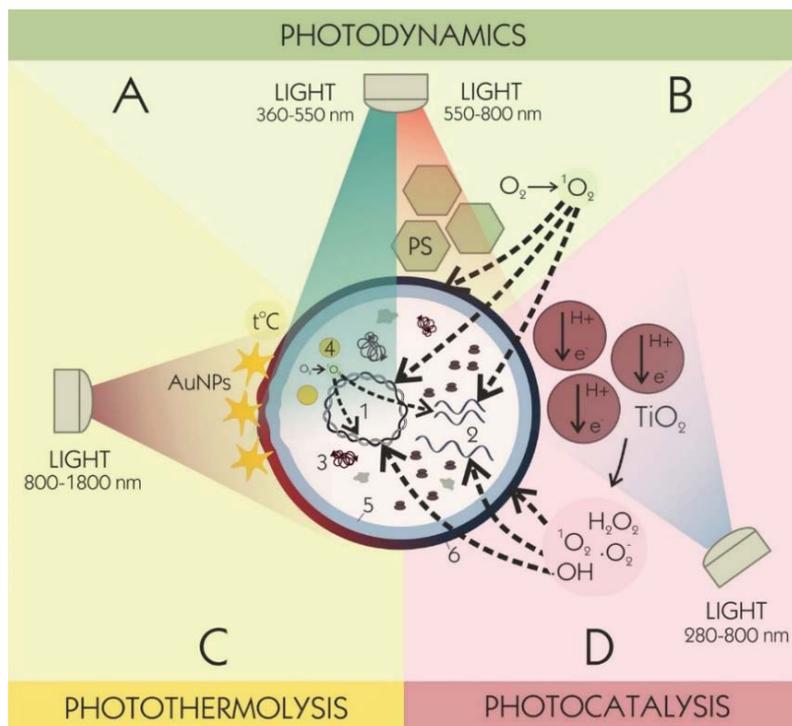
Повреждающие механизмы фотохимических реакций

Метод ФДВ основан на световой активации ФС, поглощающих оптическое излучение с длиной волны 360–800 нм, что приводит к образованию АФК и свободных радикалов (СР). Излучение видимого спектра взаимодействует с молекулами-акцепторами внутри клетки – порфиринами, каротиноидами, цитохромами, провоцируя переход молекулярного кислорода в синглетное состояние. Короткоживущие АФК влияют на другие компоненты клетки, в первую очередь повреждая нуклеиновые кислоты и ферменты, участвующие в их репарации (рисунков, А). Реагируя с большинством макромолекул и клеточных компонентов (мембран, белков, ДНК, РНК, липидов, сахаров и т.д.), АФК вызывают окислительные процессы и повреждения, ведущие к гибели клеток.

Возбужденная светом внеклеточная молекула ФС либо непосредственно вступает в окислительно-восстановительные реакции с образованием промежуточных радикальных продуктов, которые затем взаимодействуют с кислородом (фотохимические реакции I типа), либо передает избыточную энергию молекуле кислорода, которая затем переходит в возбужденное синглетное состояние (фотохимические реакции типа II).

Фотохимические реакции I типа стартуют в результате переноса электрона от возбужденного триплетного ФС к окружающим его биомолекулам. Затем следует активация триплетного состояния кислорода и генерация таких СР, как супероксид анион-радикал, гидроксил-радикалы или перекись водорода. При этом основную разрушительную силу для бактериальных клеток несут именно гидроксил-радикалы, обладающие хорошей проникаемостью через биологические мембраны.

Фотохимические реакции типа II реализуются при переносе энергии между триплетным возбужденным состоянием ФС и основным триплетным состоянием кислорода, в результате которого образуется высокотоксичный синглетный кислород. Объектами окисления, в первую очередь, становятся ароматические и серосодержащие аминокислоты в составе мембранных белков, азотистые основания нуклеиновых кислот, а также ненасыщенные липиды мембран [5, 36–39].



Три типа фотоиндуцированного повреждения бактериальной клетки: А – фотодинамика с использованием эндогенных фотосенсибилизаторов; В – фотодинамика с использованием экзогенных фотосенсибилизаторов; С – фототермолиз с использованием наночастиц плазмонного резонанса; D – фотокатализ с использованием полупроводников на основе оксидов металлов. На схеме: 1 – ДНК; 2 – матричная РНК; 3 – внутриклеточные белки; 4 – внутриклеточные порфирины/флавины/флавопротеины; 5 – цитоплазматическая мембрана; 6 – клеточная стенка [35] (цвет online)

Three types of photoinduced bacterial cell damage: A – photodynamics using endogenous photosensitizers; B – photodynamics using exogenous photosensitizers; C – photothermolysis using plasmon resonance nanoparticles; D – photocatalysis using semiconductors based on metal oxides. On the diagram: 1 – DNA; 2 – messenger RNA; 3 – intracellular proteins; 4 – intracellular porphyrins / flavins / flavoproteins; 5 – cytoplasmic membrane; 6 – cell wall [35] (color online)

Синглетный кислород в настоящее время считается основным цитотоксическим агентом, определяющим развитие фотодинамического эффекта и вызывающим гибель клеток при ФДВ. Молекула кислорода, переходящая при реакции фотовозбуждения в синглетное состояние, чрезвычайно активна: типичные реакции с органическими молекулами приводят к образованию диоксиэтанов, гидропероксидов и циклических эндопероксидов.

Порфирины как эндогенные фотосенсибилизаторы

Порфирины – это тетрапиррольные соединения, которые биосинтезируются из 5-аминолевулиновой кислоты и являются предшественниками гема, не содержащими железа

[40]. Это наиболее распространенные пигменты в природе, из которых получают некоторые ксантеновые красители. В бактериальных клетках порфирины также синтезируются путем преобразования заряженной глутамил-тРНК в 5-аминолевулиновую кислоту. Как эндогенные фотосенсибилизаторы, эти вещества обладают фотодинамической активностью и собственной флуоресценцией [41], что активно используется в различной клинической практике.

Краснофлуоресцентные порфирины обнаружены во многих типах клинических микроорганизмов и позволяют проводить диагностику инфекционных заболеваний [42]. Облучение таких микроорганизмов ультрафиолетом или фиолетовым светом приводит к образованию красной флуоресценции в длинноволновой об-



ласти спектра [43]. Это явление отсутствует у некоторых родов бактерий, таких как *Streptococcus* и *Enterococcus*, поскольку они не способны синтезировать гем [44].

Установлено, что такие порфирины, как протопорфирин, уропорфирин и копропорфирин обладают фотодинамической активностью, генерируя активные формы кислорода, окисляя биомолекулы (белки, липиды, нуклеиновые кислоты) и тем самым приводя к инактивации клетки [45]. Степень поражения напрямую зависит от количества порфиринов в клетке [46].

В клинической практике искусственно синтезированные производные порфиринов широко применяются для фототерапии онкологических заболеваний [47]. Кроме того, экзогенные порфирины опробованы для лечения бактериальных инфекций, в том числе для антибактериального воздействия на устойчивые к антибиотикам штаммы [48]. Основная мишень в этом случае – клеточная мембрана микроорганизмов. Экспериментальные данные показывают, что действие порфиринов на мембрану вызывает угнетение дыхания и утечку ионов калия, а также диссипацию потенциала цитоплазматической мембраны. Аналогичные механизмы показаны для эритроцитов, для которых характерна утечка ионов калия и гемолиз в результате фотодинамического действия порфиринов [49].

АФТ с порфиринами в качестве фотоактивных агентов также используется для лечения кожных заболеваний, таких как акне, псориаз и лейшманиоз [50]. Лечение акне с помощью оптического излучения связано с противомикробным действием на *Cutibacterium acnes* за счет 5-аминолевулиновой кислоты как фотоакцептора. Этот метод борьбы с угревой сыпью имеет ряд преимуществ, так как не вызывает раздражения кожи и устойчивости у микроорганизмов, в отличие от многих применяемых антибиотиков [51, 52].

В целом эффективность использования эндогенных и экзогенных порфиринов для инактивации микроорганизмов была показана для многих штаммов бактерий, таких как *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, *Streptococcus agalactia*, *Mycobacterium tuberculosis* [51–55] и многих других.

Другие экзогенные фотосенсибилизаторы

Ненасыщенные органические молекулы с поглощением в видимой и ближней инфракрасной областях обычно действуют как внеклеточные ФС, обеспечивая хорошее проникновение света в ткани [12, 56]. Первым фотосенсибилизатором

был акридиновый оранжевый, эта группа фотоактивных агентов включает макроциклы тетрапиррола, такие как порфирины, хлорины, бактериохлорины и синтетические фталоцианины. Также используется ряд непиррольных красителей и природных соединений, таких как метиленовый синий (МВ), толуидиновый синий (ТВ), бенгальский розовый (РВ). На сегодняшний день такие фотосенсибилизаторы, как НрD (производное гематопорфирина), фотофрин, РРІХ (протопорфирин ІХ), вертепорфин (производное бензопорфирина), радахлорин (теперь бремехлорин), фуллерен, темофоскан (метрагидроксифенилхлорин) получили клиническое одобрение [1–3, 6, 8, 11].

Большинство используемых в настоящее время экзогенных ФС действуют по механизму типа II (см. рисунок, В). Принято считать, что дегенеративные процессы в клетках и тканях связаны с активностью синглетного кислорода. Высокий квантовый выход этих радикалов является основным требованием для ФС [1, 5, 7]. Другими важными свойствами являются поглощение света с определенной длиной волны, фотостабильность, биосовместимость, растворимость в воде, быстрое выведение из организма [42].

Связывание молекул ФС с бактериальной клеткой происходит за счет электростатического притяжения, водородных связей или ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При облучении это приводит к повреждению белков и липидов клеточной стенки и мембраны (см. рисунок, В). Последующее проникновение ФС в цитоплазму вызывает повреждение внутриклеточных компонентов, таких как цитоплазматические белки, митохондриальные мембраны или ДНК [12]. Химические красители (МВ, ICG, РРІХ и др.) и их модификации с наночастицами (углерод, серебро, золото) могут действовать как фотосенсибилизаторы [36–39].

Первой мишенью для запуска фотохимических процессов является клеточная стенка и цитоплазматическая мембрана, с которыми связывается молекула ФС [8]. Структура и геометрия поверхности клетки, с одной стороны, химическая природа и заряд ФС – с другой, приводят к тому, что разные микробные клетки проявляют разную чувствительность к АФТ. Нейтральный и отрицательно заряженный ФС более эффективно взаимодействуют с грамположительными бактериями и дрожжевыми клетками. Дополнительный отрицательно заряженный слой ЛПС у грамотрицательных бактерий затрудняет взаимодействие с ФС [8–11]. Для



эффективной АФТ грамотрицательных микроорганизмов необходимо создание положительно заряженных ФС или конъюгация уже известных с положительно заряженными молекулами [55].

Поскольку в основе ФДВ как метода направленного уничтожения опухолей или патогенных микроорганизмов лежит комбинация «свет + ФС», существует огромное количество данных о различных экзогенных ФС и их эффективности [1–7, 40–41]. Порфирины и HpD считаются ФС первого поколения [41]. Эти вещества характеризуются высоким квантовым выходом АФК, но они поглощают излучение в УФ или синей части спектра, что препятствует их широкому применению в глубоких тканях макроорганизма.

Искусственно синтезированные вещества второго поколения (5-аминолевулиновая кислота, производные хлорина е6, цианины и фталоцианины, фенотиазины) стали более продвинутой группой ФС. Различные их модификации в течение нескольких десятилетий использовались для ФДВ на опухолевые ткани и для лечения воспалительных заболеваний бактериальной природы [5–8, 22–25].

Создание ФС третьего поколения стало возможным за счет сопряжения или встраивания ФС в наноструктуры. Использование НЧ позволило избирательно доставлять ФС к клеткам-мишеням. В частности, эта система позволяет более эффективно использовать ИК НИЛИ [45–47].

Следующее поколение ФС включает пористые носители (мезопористый кремнезем и металлоорганические каркасы), которые могут включать большое количество молекул сенсбилизатора [9, 48, 15, 49–52].

Фотодинамическое воздействие *in vitro*

За последние тридцать лет накоплен большой объем информации о чувствительности микроорганизмов к действию оптического излучения [1–12]. Начальный этап исследований обычно связан с оценкой эффективности *in vitro*. Это позволяет с уверенностью утверждать, разрушаются ли бактериальные клетки определенной комбинацией «излучение + фотоактивный агент», но не дает представления о том, как эта комбинация проявит себя в медицинской практике [7, 57].

Для тестирования в большинстве случаев используются три модельных микроорганизма – *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *S. mutans* [2, 4, 8, 11, 36–39]. Главный мотив, который заставляет ученых и клиницистов вновь и вновь возвращаться к *S. aureus* как модельному объекту, – его

присутствие во многих биотопах человеческого тела. Типичный представитель микробиоты кожи, рта и слизистых оболочек *S. aureus* при малейшем нарушении баланса начинает активно размножаться, провоцируя развитие воспалительных процессов. Горизонтальный перенос генетического материала с участием плазмид обеспечивает быстрый и неконтролируемый рост устойчивости к антибиотикам [58]. Пример метициллин-резистентного *S. aureus* (MRSA) показывает, сколько исследований по влиянию оптического излучения на клинически значимые штаммы накоплено до наших дней [1–12, 36–39, 49, 59].

Наиболее стабильные результаты дает ФДВ с использованием метиленового синего или синтетических производных порфиринов, при этом количество бактерий уменьшается на 2–3 log КОЕ [59, 60]. Но эффективность метода увеличивается, если использовать комбинацию фотодинамических красителей и наночастиц. Каждый из фотоактивных агентов, запуская свой собственный механизм (фотодинамический / фототермический / фотокаталитический), способствует антимикробному действию [60, 61].

Синергетическое действие фото процессов

Как сказано выше, использование нескольких типов фотоактивных агентов позволяет вовлечь в процесс деструкции клеток микроорганизмов не только фотодинамические, но и фототермические, фотокаталитические процессы (см. рисунок).

Фототермическое действие, которое характеризуется повышением локальной температуры вблизи клеток патогенов примерно до 50 °С, может быть достигнуто различными способами: 1) за счет поглощения интенсивного света непосредственно клеточными компонентами; 2) за счет поглощения излучения красителями, такими как ICG, берлинская лазурь или различными типами металлических наночастиц [9, 60–69]. Из-за сильного резонансного поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне (800–1800 нм) для этих целей широко используются плазмонные наночастицы, такие как золотые наносферы, наностержни, наноклетки и нанозвезды (см. рисунок, С).

Взаимодействие наночастиц золота с липидами биологических мембран приводит к локальному нагреву в результате поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Фототермическое преобразование с применением ППР использует разницу в скоростях термической



релаксации между липидами и окружающими молекулами воды, что приводит к мгновенному «кипению» липидных компонентов и разрушению мембран (см. рисунок, С) [62–68].

Фотохимические реакции характеризуют не только фотодинамический, но и фотокаталитический (с участием металлического катализатора) процесс. В ходе ФКВ задействованы не отдельные молекулы ФС, а вся кристаллическая решетка полупроводника. На поверхности полупроводникового металла (чаще всего говорят о наночастицах TiO_2 , но это могут быть и другие металлы, такие как Zn, Cu, Al, Ag) происходят окислительно-восстановительные реакции (см. рисунок, D). При этом основной токсический эффект связан с окислительной способностью перекиси водорода, которая активно взаимодействует с белками и липидами цитоплазматической мембраны [68–74]. Иницилирующим действием является образование электронно-дырочных пар, а результатом – образование супероксид-аниона и гидроксильного радикала. Следует отметить, что время жизни фотогенерируемых зарядов в этом случае на два порядка больше (10^{-7} с против 10^{-9} для ФДВ), что свидетельствует о большей окислительной способности. Кристаллическая модификация материала и удельная поверхность способствуют эффективности фотокатализа [9, 69, 70].

В настоящее время фотокатализаторы находят свое применение не только для очистки объектов окружающей среды от нежелательного загрязнения, но и все чаще используются в биомедицине (биосенсорика, биоимиджинг, тераностика, доставка лекарств) [72]. Четвертое поколение ФС основано на металлоорганических каркасах, состоящих из полупроводников для повышения противоопухолевой и антимикробной активности [38, 72].

В своих исследованиях мы использовали различные комбинации «фотосенсибилизатор + фотокатализатор», «фотосенсибилизатор + плазмонные частицы». Полученные данные подтверждают синергетический эффект [73–76] двух независимых фото процессов. Преимуществом комбинированных фотоактивных агентов является возможность использования широкополосных источников излучения, поскольку каждый из компонентов, возбуждаемых светом, будет работать на определенной длине волны.

Фотокаталитическая активность полупроводников зависит от многих факторов, в том числе формы и химического состава. Было показано, что иерархическая структура композитов, пред-

ставленная сеткой из наноприлл, способствует значительному повышению антимикробной активности за счет оптимальной рекомбинации электронов в зоне проводимости, а также за счет предотвращения агрегации полученных структур [31, 71–74].

Заключение

Стремительное распространение антибиотико-устойчивых штаммов бактерий и инертных в окружающей среде вирусных частиц диктуют новые требования к методам их нейтрализации. Любое совершенствование антибиотических препаратов рано или поздно приводит к бактериальной устойчивости, что свидетельствует о необходимости новых, альтернативных подходов, не влекущих за собой развитие резистентности.

Технологии на основе света обладают очевидным широким спектром активности по сравнению со стандартными химиотерапевтическими противомикробными препаратами и обычными дезинфицирующими средствами, незначительным появлением резистентности и способностью модулировать иммунный ответ хозяина.

ФДВ основано на фотохимических реакциях, катализатором которых является кислород, активированный эндогенным или экзогенным фотосенсибилизатором под действием излучения. Инактивация микроорганизмов с помощью УФ является устоявшейся практикой во многих областях медицины и производства. Известно, что светодиодное излучение синего спектра имеет схожий с УФ бактерицидный эффект. Характерным является тот факт, что дальняя область синего спектра оказывает значительно меньшее негативное воздействие на клетки макроорганизма.

Одним из ключевых условий успешного применения ФДВ является правильный подбор светочувствительного агента – фотосенсибилизатора. Активное развитие нанотехнологий привело к разработке фотосенсибилизаторов нового поколения, отличающихся большим выходом синглетного кислорода и более высокими уровнями образования АФК.

Накопленный к сегодняшнему дню объем данных по многообразию схем и веществ для ФДВ, по реакциям как патогенных микроорганизмов, так и представителей нормальной микрофлоры организма человека и животных, может стать основой для разработки комплексного подхода, обеспечивающего эффективное уничтожение бактерий и не формирующего резистентности.



Список литературы

1. Liu Y., Qin R., Zaat S. A. J., Breukink E., Heger M. Antibacterial photodynamic therapy: overview of a promising approach to fight antibiotic-resistant bacterial infections // *J. of Clinical and Translational Research*. 2015. Vol. 1. P. 140–167. <https://dx.doi.org/10.18053/jctres.201503.002>
2. Mahmoudi H., Bahador A., Pourhajibagher M., Alikhani M. Y. Antimicrobial photodynamic therapy: An effective alternative approach to control bacterial infections // *J. Lasers Med. Sci.* 2018. Vol. 9. P. 154–162. <https://doi.org/10.15171/jlms.2018.29>
3. Muehler D., Rupp C. M., Keceli S., Brochhausen C., Siegmund H., Maisch T., Hiller K.-A., Buchalla W., Cieplik F. Insights into mechanisms of antimicrobial photodynamic action toward biofilms using phenalen-1-one derivatives as photosensitizers // *Front. Microbiol.* 2020. Vol. 11. P. 589364–73. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.589364>
4. Dai T., Huang Y. Y., Hamblin M. R. Photodynamic therapy for localized infections – state of the art // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 2009. Vol. 6. P. 170–188. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2009.10.008>
5. Rosa L. P., Silva F. C. da. Antimicrobial photodynamic therapy: a new therapeutic option to combat infections // *J. Med. Microb. Diagn.* 2014. Vol. 3 P. 100158–64. <https://doi.org/10.4172/2161-0703.1000158>
6. Hamblin M. R. Antimicrobial photodynamic inactivation: a bright new technique to kill resistant microbes // *Curr. Opin. Microbiol.* 2016. Vol. 33. P. 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2016.06.008>
7. Cieplik F., Deng D., Crielaard W., Buchalla W., Hellwig E., Al-Ahmad A., Maisch T. Antimicrobial photodynamic therapy – what we know and what we don't // *Critical Reviews in Microbiology*. 2018. Vol. 44. P. 571–589. <https://doi.org/10.1080/1040841X.2018.1467876>
8. Hu X., Huang Y. Y., Wang Y., Wang X., Hamblin M. R. Antimicrobial photodynamic therapy to control clinically relevant biofilm infections // *Frontiers in Microbiology*. 2018. Vol. 9. P. 1299–1307. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01299>
9. Feng Y., Liu L., Zhang J., Aslan H., Dong M. Photoactive antimicrobial nanomaterials // *J. Mater. Chem. B*. 2017. Vol. 5. P. 8631–8652. <https://doi.org/10.1039/C7TB01860F>
10. Reginato E., Wolf P., Hamblin M. R. Immune response after photodynamic therapy increases anti-cancer and anti-bacterial effects // *World J. Immunol.* 2014. Vol. 4. P. 1–11. <https://doi.org/10.5411/wji.v4.i1>
11. Gwynne P. J., Gallagher M. P. Light as a Broad-Spectrum Antimicrobial // *Front. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 119–128. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00119>
12. Nakonechny F., Nisnevitch M. Chapter 7 in *Microorganisms // Aspects of Photodynamic Inactivation of Bacteria*. IntechOpen, 2019. P. 131–144. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89523>
13. Rezaie A., Leite G. G. S., Melmed G. Y., Mathur R., Villanueva-Millan M. J., Parodi G. Ultraviolet A light effectively reduces bacteria and viruses including coronavirus // *PLoS ONE*. 2020. Vol. 15. P. 199–207. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236199>
14. Dias L. D., Bagnato V. S. An update on clinical photodynamic therapy for fighting respiratory tract infections: a promising tool against COVID-19 and its co-infections // *Laser Phys. Lett.* 2020. Vol. 17. P. 083001. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab95a9>
15. Rupel K., Zupin L., Ottaviani G., Bertani I., Martinelli V., Porrelli D., Vodret S., Vuerich R., Passos da Silva D., Bussani R., Crovella S., Parsek M., Venturi V., Di Lenarda R., Biasotto M., Zacchigna S. Blue laser light inhibits biofilm formation in vitro and in vivo by inducing oxidative stress // *Biofilms and Microbiomes*. 2019. Vol. 5. P. 29–40. <https://doi.org/10.1038/s41522-019-0102-9>
16. Mofidi A. A., Rochelle P. A., Chou C. I., Mehta H. M., Verne L., Linden K. G. Bacterial Survival After Ultraviolet Light Disinfection: Resistance, Regrowth and Repair // *Am. Water Work. Assoc. Annu. Conf. Exhib.* 2002. Vol. 1. P. 1–11.
17. Welch D., Buonanno M., Veljko G., Shuryak I., Crickmore C., Bigelow A. W., Randers-Pehrson G., Johnson G. W., Brenner D. J. Far-UVC light: A new tool to control the spread of airborne-mediated microbial diseases // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 2752. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21058-w>
18. Cheng Y., Chen H., Sánchez Basurto L. A., Protasenko V. V., Bharadwaj S., Islam M., Moraru C. I. Inactivation of *Listeria* and *E. coli* by Deep-UV LED: Effect of substrate conditions on inactivation kinetics // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. P. 3411. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60459-8>
19. Monsalves M. T., Ollivet-Besson G. P., Amenabar M. J., Blamey J. M. Isolation of a psychrotolerant and UV-C-resistant bacterium from elephant island, antarctica with a highly thermoactive and thermostable catalase // *Microorganisms*. 2020. Vol. 9. P. 95.
20. Biasin M., Bianco A., Pareschi G., Cavalleri A., Cavatorra C., Fenizia C., Galli P., Lessio L., Lualdi M., Tombetti E., Ambrosi A., Redaelli E. M. A., Saulle I., Trabattoni D., Zanutta A., Clerici M. UV-C irradiation is highly effective in inactivating SARS-CoV-2 replication // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. P. 6260. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85425-w>
21. Coohill T. P., Sagripanti J.-L. Overview of the Inactivation by 254 nm Ultraviolet Radiation of Bacteria with Particular Relevance to Biodefense // *Photochemistry and Photobiology*. 2008. Vol. 84. P. 1084–1090.
22. Dai T. The antimicrobial effect of blue light: What are behind? // *Virulence*. 2017. Vol. 8. P. 649–652. <https://doi.org/10.1080/21505594.2016.1276691>
23. Ferrer-Espada R., Liu X., Goh X. S., Dai T. Antimicrobial Blue Light Inactivation of Polymicrobial Biofilms // *Frontiers in Microbiology*. 2019. Vol. 10. P. 721. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00721>
24. Alcántara-Díaz D., Breña-Valle M., Serment-Guerrero J. Divergent adaptation of *Escherichia coli* to cyclic ultraviolet light exposures // *Mutagenesis*. 2004. Vol. 19. P. 349–361.



25. Maclean M., MacGregor S. J., Anderson J. G., Woolsey G. A. The role of oxygen in the visible-light inactivation of *Staphylococcus aureus* // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2008. Vol. 92. P. 180–185.
26. Korchenova M. V., Tuchina E. S., Shvayko V. Yu., Gulkhandanyan A. G., Zakoyan A. A., Kazaryan R. K., Gulkhandanyan G. V., Dzhararov B. M., Tuchin V. V. Photodynamic effect of radiation with the wavelength 405 nm on the cells of microorganisms sensitised by metalloporphyrin compounds // *Quantum Electron.* 2016. Vol. 46. P. 521–527.
27. Fila G., Kawiak A., Grinholc M. S. Blue light treatment of *Pseudomonas aeruginosa*: Strong bactericidal activity, synergism with antibiotics and inactivation of virulence factors // *Virulence.* 2016. Vol. 1. P. 1–21. <https://doi.org/10.1080/21505594.2016.1250995>
28. Gasperini A. E., Sanchez S., Doiron A. L., Lyles M., Guy G. K. Non-ionising UV light increases the optical density of hygroscopic self assembled DNA crystal films // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06884-8>
29. Lamprecht-Grandío M., Cortesão M., Mirete S., de la Cámara M. B., de Figueras C. G., Pérez-Pantoja D., White J. J., Farías M.E., Rosselló-Móra R., González-Pastor J. E. Novel Genes Involved in Resistance to both Ultraviolet Radiation and Perchlorate from the Metagenomes of Hypersaline Environments // *Front. Microbiol.* 2020. Vol. 11. P. 1–13.
30. Kvam E., Benner K. Mechanistic insights into UV-A mediated bacterial disinfection via endogenous photosensitizers // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2020. Vol. 209. P. 111899. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111899>
31. Mohl M., Dombovari A., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A.P., Rautio A.-R., Sarkar A., Mikkola J.P., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepsyk A., Kukovec A., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Titania nanofibers in gypsum composites: An antibacterial and cytotoxicology study // *J. Mater. Chem. B.* 2014. Vol. 2. P. 1307–1316.
32. Rezaie A., Leite G. G. S., Melmed G.Y., Mathur R., Villanueva-Millan M.J., Parodi G., Sin J., Germano G. F., Morales W., Weitsman S., Kim S. Y., Park J. H., Sakhaie S., Pimentel M. Ultraviolet A light effectively reduces bacteria and viruses including coronavirus // *PLoS ONE.* 2020. Vol. 15. P. 1–10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236199>
33. Tenkumo T., Ishiyama K., Prymak O., Nakamura K., Shirato M., Ogawa T., Miyashita M., Takahashi M., Epple M., Kanno T., Sasaki K. Bactericidal activity and recovery effect of hydroxyl radicals generated by ultraviolet irradiation and silver ion application on an infected titanium surface // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. P. 8553. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65411-4>
34. Hoenes K., Bauer R., Meurle T., Spellerberg B., Hessling M. Inactivation Effect of Violet and Blue Light on ESKAPE Pathogens and Closely Related Non-pathogenic Bacterial Species – A Promising Tool Against Antibiotic-Sensitive and Antibiotic-Resistant Microorganisms // *Front. Microbiol.* 2021. Vol. 11. P. 612367. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.612367>
35. Tuchin V. V., Genina E. A., Tuchina E. S., Svetlakova A. V., Svenskaya Y. I. Optical clearing of tissues: Issues of antimicrobial phototherapy and drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews.* 2022. Vol. 180. P. 114037. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.114037>
36. Ma W., Wang T., Zang L., Jiang Z., Zhang Z., Bi L., Cao W. Bactericidal effects of hematoporphyrin monomethyl ether-mediated blue-light photodynamic therapy against *Staphylococcus aureus* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2019. Vol. 18. P. 92–97.
37. Seeger M. G., Ries A. S., Gressler L. T., Botton S. A., Iglesias B. A., Cargnelutti J. F. In vitro antimicrobial photodynamic therapy using tetra-cationic porphyrins against multidrug-resistant bacteria isolated from canine otitis // *Photodiagnos. Photodyn. Ther.* 2020. Vol. 32. P. 101982. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101982>
38. Klausen M., Uccuncu M., Bradley M. Design of Photosensitizing Agents for Targeted Antimicrobial Photodynamic Therapy // *Molecules.* 2020. Vol. 25. P. 5239. <https://doi.org/10.3390/molecules25225239>
39. Waldmann I., Schmid T., Prinza J., Mühleisen B., Zbinden R., Imhof L., Achermann Y. Photodynamic therapy improves skin antiseptics as a prevention strategy in arthroplasty procedures: A pilot study // *Photodiagnos. Photodyn. Ther.* 2020. Vol. 31. P. 101941. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101941>
40. Luksiene Z., Zukauskas A. Prospects of photosensitization in control of pathogenic and harmful microorganisms // *J. Appl. Microbiol.* 2009. Vol. 107. P. 1415–21.
41. Hill R., Rennie M. Y., Douglas J. Using bacterial fluorescence imaging and antimicrobial stewardship to guide wound management practices: A case series // *Ostomy Wound Manage.* 2018. Vol. 64. P. 18–29.
42. Hurley C. M., McClusky P., Sugrue R. M., Clover J. A., Kelly J. E. Efficacy of a bacterial fluorescence imaging device in an outpatient wound care clinic: A pilot study // *J. Wound Care.* 2019. Vol. 28. P. 438–443. <https://doi.org/10.12968/jowc.2019.28.7.438>
43. Rennie M. Y., Dunham D., Lindvere-Teene L., Raizman R., Hill R., Linden R. Understanding real-time fluorescence signals from bacteria and wound tissues observed with the MolecuLight i:X™ // *Diagnostics.* 2019. Vol. 9. P. 1–12.
44. Alves E., Faustino M. A. F., Neves M. G., Cunha A., Tome J., Almeida A. An insight on bacterial cellular targets of photodynamic inactivation // *Future Med. Chem.* 2014. Vol. 6. P. 141–164. <https://doi.org/10.4155/fmc.13.211>
45. Thadani H., Deacon A., Peters T. Diagnosis and management of porphyria // *Br. Med. J.* 2000. Vol. 320. P. 1647–51. <https://doi.org/10.1136/bmj.320.7250.1647>
46. Kępczyński M., Pandian R. P., Smith K. M., Ehrenberg B. Do liposome-binding constants of porphyrins correlate with their measured and predicted partitioning between octanol and water // *J. Photochem. Photobiol.* 2002. Vol. 76. P. 127–134.
47. Almeida J., Tomé J. P., Neves M. G., Tomé A. C., Cavaleiro J. A., Cunha A., Costa L., Faustino M. A.,



- Almeida A. Photodynamic inactivation of multidrug-resistant bacteria in hospital wastewaters: influence of residual antibiotics // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2014. Vol. 13. P. 626–635.
48. Kato H., Komagoe K., Inoue T., Masuda K., Katsu T. Structure–activity relationship of porphyrin- induced photoinactivation with membrane function in bacteria and erythrocytes // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. Vol. 17. P. 954–963. <https://doi.org/10.1039/C8PP00092A>
49. Annunzio S. R. de, Costa N. C. S., Mezzina R. D., Graminha M. A. S., Fontana C. R. Chlorin, Phthalocyanine, and Porphyrin Types Derivatives in Phototreatment of Cutaneous Manifestations: A Review // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20. P. 3861. <https://doi.org/10.3390/ijms20163861>
50. Linkner R. V., Jim O. S., Haddican M., Singer G., Shim-Chang H. Evaluating the Efficacy of Photodynamic Therapy with 20% Aminolevulinic Acid and Microdermabrasion as a Combination Treatment Regimen for Acne Scarring: A Split-face, Randomized, Double-blind Pilot Study // *J. Clin. Aesthet. Dermatol.* 2014. Vol. 7. P. 32–41.
51. Shleeva M., Savitsky A., Kaprelyants A. Photoinactivation of mycobacteria to combat infection diseases: current state and perspectives // *Applied Microbiology and Biotechnology.* 2021. Vol. 105. P. 4099. <https://doi.org/10.1007/s00253-021-11349-0>
52. Wang T., Wu L., Wang Y., Song J., Zhang F., Hexy X. Z. Aminolevulinic acid ethosome-mediated photodynamic therapy against acne: *in vitro* and *in vivo* analyses // *Drug Delivery and Translational Research.* 2021. Vol. 12. P. 325–332. <https://doi.org/10.1007/s13346-021-00942-5>
53. Wu M.-F., Deichelbohrer M., Tschernig T., Laschke M. W., Szentmary N., Hüttenberger D., Foth H.-J., Seitz B., Bischoff M. Chlorin e6 mediated photodynamic inactivation for multidrug resistant *Pseudomonas aeruginosa* keratitis in mice *in vivo* // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 7. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep44537>
54. Petrov P. O., Tuchina E. S., Kulikova M. V., Kochubey V. I., Tuchin V. V. Comparison of the efficiency of titanium(IV) and iron(III) oxide nanoparticles as mediators in suppression of bacterial growth by radiation of a blue (405 nm) light-emitting diode // *Opt. Spectrosc.* 2013. Vol. 115. P. 161–165. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13080158>
55. Barroso R. A., Navarro R., Tim C. R., de P. Ramos L., de Oliveira L. D., Araki Â. T., Fernandes K. G. C., Macedo D., Assis L. Antimicrobial photodynamic therapy against *Propionibacterium acnes* biofilms using hypericin (*Hypericum perforatum*) photosensitizer: *in vitro* study // *Lasers Med. Sci.* 2020. Vol. 36. P. 1235–1240. <https://doi.org/10.1007/s10103-020-03163-3>
56. Dascalu (Rusu) L. M., Moldovan M., Prodan D., Ciotlaus I., Popescu V., Baldea I., Carpa R., Sava S., Chifor R., Badea M. E. Assessment and Characterization of Some New Photosensitizers for Antimicrobial Photodynamic Therapy (aPDT) // *Materials.* 2020. Vol. 13. P. 3012. <https://doi.org/10.3390/ma13133012>
57. Dharmaratne P., Wong R. C. H., Wang J., Lo P. C., Wang B., Chan B. C. L., Lau K.-M., Lau C. B. S., Fung K. P., Ip M., Ng D. K. P. Synthesis and In Vitro Photodynamic Activity of Cationic Boron Dipyrromethene-Based Photosensitizers Against Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* // *Biomedicines.* 2020. Vol. 8. P. 140. <https://doi.org/10.3390/biomedicines8060140>.
58. Palavecino C. E., Pérez C., Zuñiga T. Chapter in Photodynamic Therapy – From Basic Science to Clinical Research // *Photodynamic Treatment of Staphylococcus aureus Infections.* IntechOpen, 2021. P. 1–21. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95455>
59. Grinholc M., Szramka B., Kurlenda J., Graczyk A., Bielawski K. P. Bactericidal effect of photodynamic inactivation against methicillin-resistant and methicillin-susceptible *Staphylococcus aureus* is strain-dependent // *J. of Photochem. Photobiol. B.* 2007. Vol. 90. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2007.11.002>
60. Shabangu S. M., Babu B., Soy R. C., Oyim J., Amuhaya E., Nyokong T. Susceptibility of *Staphylococcus aureus* to porphyrin-silver nanoparticle mediated photodynamic antimicrobial chemotherapy // *Photodiagn. Photodyn. Ther.* 2020. Vol. 30. P. 101647. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2020.117158>
61. Oliveira L., Tuchin V. V. The Optical Clearing Method: A New Tool for Clinical Practice and Biomedical Engineering. Basel : Springer Nature Switzerland AG, 2019. 177 p.
62. Zhao Y., Tian Y., Cui Y., Liu W., Ma W., Jiang X. Small Molecule-Capped Gold Nanoparticles as Potent Antibacterial Agents That Target Gram-Negative Bacteria // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 12349–12356.
63. Tuchina E. S., Ratto F., Khlebtsov B. N., Centi S., Matteini P., Rossi F., Fusi F., Khlebtsov N. G., Pini R., Tuchin V. V. Combined near infrared photothermolysis and photodynamic therapy by association of gold nanoparticles and an organic dye // *Proc. SPIE 7911: Plasmonics in Biology and Medicine.* 2011. VIII. P. 79111C. <https://doi.org/10.1117/12.875122>
64. Rout B., Liu C.-H., Wu W.-C. Photosensitizer in lipid nanoparticle: a nano-scaled approach to antibacterial function // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 7892. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07444-w>
65. Su C., Huang K., Li H.-H., Lu Y.-G., Zheng D.-L. Antibacterial Properties of Functionalized Gold Nanoparticles and Their Application in Oral Biology // *Journal of Nanomaterials.* 2020. P. 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/5616379>
66. Maliszewska I., Wanarska E., Thompson A. C., Samuel I. D. W., Matczyszyn K. Biogenic Gold Nanoparticles Decrease Methylene Blue Photobleaching and Enhance Antimicrobial Photodynamic Therapy // *Molecules.* 2021. Vol. 26. P. 623. <https://doi.org/10.3390/molecules26030623>
67. Khlebtsov B. N., Tuchina E. S., Tuchin V. V., Khlebtsov N. G. Multifunctional Au nanoclusters for targeted bioimaging and enhanced photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // *RSC Advances.* 2015. Vol. 5. P. 61639–61649.
68. Bucharskaya A., Maslyakova G., Terentyuk G., Yakunin A., Avetisyan Y., Bibikova O., Tuchina E., Khlebtsov B., Khlebtsov N., Tuchin V. Towards effective photothermal/



- photodynamic treatment using plasmonic gold nanoparticles (Review) // *Int. J. Mol. Sci.* 2016. Vol. 17. P. 1295. <https://doi.org/10.3390/ijms17081295>
69. Abrahamse H., Hamblin M. R. New photosensitizers for photodynamic therapy // *Biochem. J.* 2016. Vol. 473. P. 347–364. <https://doi.org/10.1042/BJ20150942>
 70. Sarkar A., Shchukarev A., Leino A.-R., Kordas K., Mikkola J.-P., Petrov P. O., Tuchina E. S., Popov A. P., Darvin M. E., Meinke M., Lademann J., Tuchin V. V. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: Effect of thermal annealing under various gaseous atmospheres // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23. P. 1–8.
 71. Mohl M., Dombvari A., Rautio A.-R., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A. P., Sarkar A., Mikkola J.-P., Valtanen A., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepskiy A., Kukovec A., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Gypsum-titanium fiber nanocomposites for indoor antimicrobial coatings // *J. Mat. Chem.* 2014. Vol. 2. P. 1307–1316.
 72. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future? // *Int. J. Nanomed.* 2017. Vol. 12. P. 1227–1249. <https://doi.org/10.2147/IJN.S121956>
 73. Lad V. N., Murthy Z. V. P. Advanced materials for photocatalytic applications: The challenge ahead // *Handbook of Smart Photocatalytic Materials*. Elsevier, 2020. P. 3–8.
 74. Tuchina E. S., Tuchin V. V. TiO₂ nanoparticle enhanced photodynamic inhibition of Pathogens // *Laser Phys. Lett.* 2010. Vol. 7. P. 1–6. <https://doi.org/10.1002/lapl.201010030>
 75. Tuchina E. S., Tuchin V. V. Photodynamic/photocatalytic effects on microorganisms processed by nanodyes // *Proc. SPIE 7576: Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications II*. 2010. P. 75761-8.
 76. Khlebtsov B. N., Tuchina E. S., Khanadeev V. A., Panfilova E. V., Petrov P. O., Tuchin V. V., Khlebtsov N. G. Enhanced photoinactivation of *Staphylococcus aureus* with nanocomposites containing plasmonic particles and hematoporphyrin // *J. Biophotonics*. 2013. Vol. 6. P. 338–351. <https://doi.org/10.1002/jbio.201200079>
- References**
1. Liu Y., Qin R., Zaat S. A. J., Breukink E., Heger M. Antibacterial photodynamic therapy: overview of a promising approach to fight antibiotic-resistant bacterial infections. *J. of Clinical and Translational Research*, 2015, vol. 1, pp. 140–167. <https://dx.doi.org/10.18053/jctres.201503.002>
 2. Mahmoudi H., Bahador A., Pourhajibagher M., Alikhani M. Y. Antimicrobial photodynamic therapy: An effective alternative approach to control bacterial infections. *J. Lasers Med. Sci.*, 2018, vol. 9, pp. 154–162. <https://doi.org/10.15171/jlms.2018.29>
 3. Muehler D., Rupp C. M., Keceli S., Brochhausen C., Siegmund H., Maisch T., Hiller K.-A., Buchalla W., Cieplik F. Insights into mechanisms of antimicrobial photodynamic action toward biofilms using phenalen-1-one derivatives as photosensitizers. *Front. Microbiol.*, 2020, vol. 11, pp. 589364-73. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.589364>
 4. Dai T., Huang Y. Y., Hamblin M. R. Photodynamic therapy for localized infections – state of the art. *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 2009, vol. 6, pp. 170–188. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2009.10.008>
 5. Rosa L. P., Silva F. C. da. Antimicrobial photodynamic therapy: a new therapeutic option to combat infections. *J. Med. Microb. Diagn.*, 2014, vol. 3, pp. 100158-64. <https://doi.org/10.4172/2161-0703.1000158>
 6. Hamblin M. R. Antimicrobial photodynamic inactivation: a bright new technique to kill resistant microbes. *Curr. Opin. Microbiol.*, 2016, vol. 33, pp. 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2016.06.008>
 7. Cieplik F., Deng D., Crielaard W., Buchalla W., Hellwig E., Al-Ahmad A., Maisch T. Antimicrobial photodynamic therapy – what we know and what we don't. *Critical Reviews in Microbiology*, 2018, vol. 44, pp. 571–589. <https://doi.org/10.1080/1040841X.2018.1467876>
 8. Hu X., Huang Y. Y., Wang Y., Wang X., Hamblin M. R. Antimicrobial photodynamic therapy to control clinically relevant biofilm infections. *Frontiers in Microbiology*, 2018, vol. 9, pp. 1299–1307. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01299>
 9. Feng Y., Liu L., Zhang J., Aslan H., Dong M., Photoactive antimicrobial nanomaterials. *J. Mater. Chem. B*, 2017, vol. 5, pp. 8631–8652. <https://doi.org/10.1039/C7TB01860F>
 10. Reginato E., Wolf P., Hamblin M. R. Immune response after photodynamic therapy increases anti-cancer and anti-bacterial effects. *World J. Immunol.*, 2014, vol. 4, pp. 1–11. <https://doi.org/10.5411/wji.v4.i1>
 11. Gwynne P. J., Gallagher M. P. Light as a Broad-Spectrum Antimicrobial. *Front. Microbiol.*, 2018, vol. 9, pp. 119–128. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00119>
 12. Nakonechny F., Nisnevitch M. Chapter 7 in *Microorganisms*. In: *Aspects of Photodynamic Inactivation of Bacteria*. IntechOpen, 2019, pp. 131–144. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89523>
 13. Rezaie A., Leite G. G. S., Melmed G. Y., Mathur R., Villanueva-Millan M. J., Parodi G. Ultraviolet A light effectively reduces bacteria and viruses including coronavirus. *PLoS ONE*, 2020, vol. 15, pp. 199–207. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236199>
 14. Dias L. D., Bagnato V. S. An update on clinical photodynamic therapy for fighting respiratory tract infections: a promising tool against COVID-19 and its co-infections. *Laser Phys. Lett.*, 2020, vol. 17, pp. 083001. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab95a9>
 15. Rupel K., Zupin L., Ottaviani G., Bertani I., Martinelli V., Porrelli D., Vodret S., Vuerich R., Passos da Silva D., Busani R., Crovella S., Parsek M., Venturi V., Di Lenarda R., Biasotto M., Zacchigna S. Blue laser light inhibits biofilm formation in vitro and in vivo by inducing oxidative stress. *Biofilms and Microbiomes*, 2019, vol. 5, pp. 29–40. <https://doi.org/10.1038/s41522-019-0102-9>



16. Mofidi A. A., Rochelle P. A., Chou C. I., Mehta H. M., Verne L., Linden K. G. Bacterial Survival After Ultraviolet Light Disinfection: Resistance, Regrowth and Repair. *Am. Water Work. Assoc. Annu. Conf. Exhib.*, 2002, vol. 1, pp. 1–11.
17. Welch D., Buonanno M., Veljko G., Shuryak I., Crickmore C., Bigelow A. W., Randers-Pehrson G., Johnson G. W., Brenner D. J. Far-UVC light: A new tool to control the spread of airborne-mediated microbial diseases. *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, pp. 2752. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21058-w>
18. Cheng Y., Chen H., Sánchez Basurto L. A., Protasenko V. V., Bharadwaj S., Islam M., Moraru C. I. Inactivation of *Listeria* and *E. coli* by Deep-UV LED: Effect of substrate conditions on inactivation kinetics. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, pp. 3411. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60459-8>
19. Monsalves M. T., Ollivet-Besson G. P., Amenabar M. J., Blamey J. M. Isolation of a psychrotolerant and UV-C-resistant bacterium from elephant island, antarctica with a highly thermoactive and thermostable catalase. *Microorganisms*, 2020, vol. 9, pp. 95.
20. Biasin M., Bianco A., Pareschi G., Cavalleri A., Cavatorta C., Fenizia C., Galli P., Lessio L., Lualdi M., Tombetti E., Ambrosi A., Redaelli E. M. A., Saulle I., Trabattoni D., Zanutta A., Clerici M. UV-C irradiation is highly effective in inactivating SARS-CoV-2 replication. *Sci. Rep.*, 2021, vol. 11, pp. 6260. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85425-w>
21. Coohill T. P., Sagripanti J.-L. Overview of the Inactivation by 254 nm Ultraviolet Radiation of Bacteria with Particular Relevance to Biodefense. *Photochemistry and Photobiology*, 2008, vol. 84, pp. 1084–1090.
22. Dai T. The antimicrobial effect of blue light: What are behind? *Virulence*, 2017, vol. 8, pp. 649–652. <https://doi.org/10.1080/21505594.2016.1276691>
23. Ferrer-Espada R., Liu X., Goh X. S., Dai T. Antimicrobial Blue Light Inactivation of Polymicrobial Biofilms. *Frontiers in Microbiology*, 2019, vol. 10, pp. 721. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00721>
24. Alcántara-Díaz D., Breña-Valle M., Serment-Guerrero J. Divergent adaptation of *Escherichia coli* to cyclic ultraviolet light exposures. *Mutagenesis*, 2004, vol. 19, pp. 349 – 361.
25. Maclean M., MacGregor S. J., Anderson J. G., Woolsey G. A. The role of oxygen in the visible-light inactivation of *Staphylococcus aureus*. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2008, vol. 92, pp. 180–185.
26. Korchenova M. V., Tuchina E. S., Shvayko V. Yu., Gulkhandanyan A. G., Zakoyan A. A., Kazaryan R. K., Gulkhandanyan G. V., Dzhagarov B. M., Tuchin V. V. Photodynamic effect of radiation with the wavelength 405 nm on the cells of microorganisms sensitised by metalloporphyrin compounds. *Quantum Electron.*, 2016, vol. 46, pp. 521–527.
27. Fila G., Kawiak A., Grinholc M. S. Blue light treatment of *Pseudomonas aeruginosa*: Strong bactericidal activity, synergism with antibiotics and inactivation of virulence factors. *Virulence*, 2016, vol. 1, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1080/21505594.2016.1250995>
28. Gasperini A. E., Sanchez S., Doiron A. L., Lyles M., Guy G. K. Non-ionising UV light increases the optical density of hygroscopic self assembled DNA crystal films. *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06884-8>
29. Lamprecht-Grandío M., Cortesão M., Mirete S., Cámara M. B. de la, Figueras C. G. de, Pérez-Pantoja D., White J. J., Farías M. E., Rosselló-Móra R., González-Pastor J. E. Novel Genes Involved in Resistance to both Ultraviolet Radiation and Perchlorate from the Metagenomes of Hypersaline Environments. *Front. Microbiol.*, 2020, vol. 11, pp. 1–13.
30. Kvam E., Benner K. Mechanistic insights into UV-A mediated bacterial disinfection via endogenous photosensitizers. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2020, vol. 209, pp. 111899. <https://doi.org/10.1016/j.jphoto-biol.2020.111899>
31. Mohl M., Dombovari A., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A. P., Rautio A.-R., Sarkar A., Mikkola J. P., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepsky A., Kukovec A., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Titania nanofibers in gypsum composites: an antibacterial and cytotoxicology study. *J. Mater. Chem. B*, 2014, vol. 2, pp. 1307–1316.
32. Rezaie A., Leite G. G. S., Melmed G. Y., Mathur R., Villanueva-Millan M. J., Parodi G., Sin J., Germano G. F., Morales W., Weitsman S., Kim S. Y., Park J. H., Sakhaine S., Pimentel M. Ultraviolet A light effectively reduces bacteria and viruses including coronavirus. *PLoS ONE*, 2020, vol. 15, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236199>
33. Tenkumo T., Ishiyama K., Prymak O., Nakamura K., Shirato M., Ogawa T., Miyashita M., Takahashi M., Epple M., Kanno T., Sasaki K. Bactericidal activity and recovery effect of hydroxyl radicals generated by ultraviolet irradiation and silver ion application on an infected titanium surface. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, pp. 8553. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65411-4>
34. Hoenes K., Bauer R., Meurle T., Spellerberg B., Hesslering M. Inactivation Effect of Violet and Blue Light on ESKAPE Pathogens and Closely Related Non-pathogenic Bacterial Species – A Promising Tool Against Antibiotic-Sensitive and Antibiotic-Resistant Microorganisms. *Front. Microbiol.*, 2021, vol. 11, pp. 612367. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.612367>
35. Tuchin V. V., Genina E. A., Tuchina E. S., Svetlako-va A. V., Svenskaya Y. I. Optical clearing of tissues: Issues of antimicrobial phototherapy and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2022, vol. 180, pp. 114037. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.114037>
36. Ma W., Wang T., Zang L., Jiang Z., Zhang Z., Bi L., Cao W. Bactericidal effects of hematoporphyrin monomethyl ether-mediated blue-light photodynamic therapy against *Staphylococcus aureus*. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019, vol. 18, pp. 92–97.
37. Seeger M. G., Ries A. S., Gressler L. T., Botton S. A., Iglesias B. A., Cargnelutti J. F. In vitro antimicrobial photodynamic therapy using tetra-cationic porphyrins against multidrug-resistant bacteria isolated from canine otitis. *Photodiagnos. Photodyn. Ther.*, 2020, vol. 32, pp. 101982. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101982>



38. Klausen M., Uccuncu M., Bradley M. Design of Photosensitizing Agents for Targeted Antimicrobial Photodynamic Therapy. *Molecules*, 2020, vol. 25, pp. 5239. <https://doi.org/10.3390/molecules25225239>
39. Waldmanna I., Schmidb T., Prinza J., Mühleisenc B., Zbindenb R., Imhofc L., Achermanna Y. Photodynamic therapy improves skin antiseptics as a prevention strategy in arthroplasty procedures: A pilot study. *Photodiagnos. Photodyn. Ther.*, 2020, vol. 31, pp. 101941. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101941>
40. Luksiene Z., Zukauskas A. Prospects of photosensitization in control of pathogenic and harmful microorganisms. *J. Appl. Microbiol.*, 2009, vol. 107, pp. 1415–21.
41. Hill R., Rennie M.Y., Douglas J. Using bacterial fluorescence imaging and antimicrobial stewardship to guide wound management practices: A case series. *Ostomy Wound Manage*, 2018, vol. 64, pp. 18–29.
42. Hurley C. M., McClusky P., Sugrue R. M., Clover J. A., Kelly J. E. Efficacy of a bacterial fluorescence imaging device in an outpatient wound care clinic: A pilot study. *J. Wound Care*, 2019, vol. 28, pp. 438–443. <https://doi.org/10.12968/jowc.2019.28.7.438>.
43. Rennie M. Y., Dunham D., Lindvere-Teene L., Raizman R., Hill R., Linden R. Understanding real-time fluorescence signals from bacteria and wound tissues observed with the MolecuLighti:X™. *Diagnostics*, 2019, vol. 9, pp. 1–12.
44. Alves E., Faustino M. A. F., Neves M. G., Cunha A., Tome J., Almeida A. An insight on bacterial cellular targets of photodynamic inactivation. *Future Med. Chem.*, 2014, vol. 6, pp. 141–164. <https://doi.org/10.4155/fmc.13.211>
45. Thadani H., Deacon A., Peters T. Diagnosis and management of porphyria. *Br. Med. J.*, 2000, vol. 320, pp. 1647–51. <https://doi.org/10.1136/bmj.320.7250.1647>
46. Kępczyński M., Pandian R. P., Smith K. M., Ehrenberg B. Do liposome-binding constants of porphyrins correlate with their measured and predicted partitioning between octanol and water. *J. Photochem. Photobiol.*, 2002, vol. 76, pp. 127–134.
47. Almeida J., Tomé J. P., Neves M. G., Tomé A. C., Cavaleiro J. A., Cunha Â., Costa L., Faustino M. A., Almeida A. Photodynamic inactivation of multidrug-resistant bacteria in hospital waste waters: influence of residual antibiotics. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, vol. 13, pp. 626–635.
48. Kato H., Komagoe K., Inoue T., Masuda K., Katsu T. Structure–activity relationship of porphyrin-induced photoinactivation with membrane function in bacteria and erythrocytes. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018, vol. 17, pp. 954–963. <https://doi.org/10.1039/C8PP00092A>
49. Annunzio S. R. de, Costa N. C. S., Mezzina R. D., Graminha M. A. S., Fontana C. R. Chlorin, Phthalocyanine, and Porphyrin Types Derivatives in Phototreatment of Cutaneous Manifestations: A Review. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, pp. 3861. <https://doi.org/10.3390/ijms20163861>
50. Linkner R. V., Jim O. S., Haddican M., Singer G., Shim-Chang H. Evaluating the Efficacy of Photodynamic Therapy with 20% Aminolevulinic Acid and Microdermabrasion as a Combination Treatment Regimen for Acne Scarring: A Split-face, Randomized, Double-blind Pilot Study. *J. Clin. Aesthet. Dermatol.*, 2014, vol. 7, pp. 32–41.
51. Shleeva M., Savitsky A., Kaprelyants A. Photoinactivation of mycobacteria to combat infection diseases: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, vol. 105, pp. 4099. <https://doi.org/10.1007/s00253-021-11349-0>
52. Wang T., Wu L., Wang Y., Song J., Zhang F., Hexy X. Z. Aminolevulinic acid-mediated photodynamic therapy against acne: *in vitro* and *in vivo* analyses. *Drug Delivery and Translational Research*, 2021, vol. 12, pp. 325–332. <https://doi.org/10.1007/s13346-021-00942-5>
53. Wu M.-F., Deichelbohrer M., Tschernig T., Laschke M. W., Szentmary N., Hüttenberger D., Foth H.-J., Seitz B., Bischoff M. Chlorin e6 mediated photodynamic inactivation for multidrug resistant *Pseudomonas aeruginosa* keratitis in mice *in vivo*. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 7, pp. 1. <https://doi.org/10.1038/srep44537>
54. Petrov P. O., Tuchina E. S., Kulikova M. V., Kochubey V. I., Tuchin V. V. Comparison of the efficiency of titanium(IV) and iron(III) oxide nanoparticles as mediators in suppression of bacterial growth by radiation of a blue (405 nm) light-emitting diode. *Opt. Spectrosc.*, 2013, vol. 115, pp. 161–165. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13080158>
55. Barroso R. A., Navarro R., Tim C. R., P. Ramos L. de, Oliveira L.D. de, Araki Â. T., Fernandes K. G. C., Macedo D., Assis L. Antimicrobial photodynamic therapy against *Propionibacterium acnes* biofilms using hypericin (*Hypericum perforatum*) photosensitizer: *in vitro* study. *Lasers Med. Sci.*, 2020, vol. 36, pp. 1235–1240. <https://doi.org/10.1007/s10103-020-03163-3>
56. Dascalu (Rusu) L. M., Moldovan M., Prodan D., Ciotlaus I., Popescu V., Baldea I., Carpa R., Sava S., Chifor R., Badea M. E. Assessment and Characterization of Some New Photosensitizers for Antimicrobial Photodynamic Therapy (aPDT). *Materials*, 2020, vol. 13, pp. 3012. <https://doi.org/10.3390/ma13133012>
57. Dharmaratne P., Wong R. C. H., Wang J., Lo P. C., Wang B., Chan B. C. L., Lau K.-M., Lau C. B. S., Fung K. P., Ip M., Ng D. K. P. Synthesis and *In Vitro* Photodynamic Activity of Cationic Boron Dipyrromethene-Based Photosensitizers Against Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus*. *Biomedicines*, 2020, vol. 8, pp. 140. <https://doi.org/10.3390/biomedicines8060140>.
58. Palavecino C. E., Pérez C., Zuñiga T. Chapter in Photodynamic Therapy – From Basic Science to Clinical Research. In: *Photodynamic Treatment of Staphylococcus aureus Infections*. Intech Open, 2021, pp. 1–21. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95455>
59. Grinholc M., Szramka B., Kurlenda J., Graczyk A., Bielawski K. P. Bactericidal effect of photodynamic inactivation against methicillin-resistant and methicillin-susceptible *Staphylococcus aureus* is strain-dependent. *J. of Photochem. Photobiol. B*, 2007, vol. 90, pp. 57. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2007.11.002>
60. Shabangu S. M., Babu B., Soy R. C., Oyim J., Amuhaya E., Nyokong T. Susceptibility of *Staphylococcus aureus* to porphyrin-silver nanoparticle mediated photodynamic antimicrobial chemotherapy. *Photodiagnos. Photodyn. Ther.*, 2020, vol. 30, pp. 101647. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117158>



61. Oliveira L., Tuchin V. V. *The Optical Clearing Method: A New Tool for Clinical Practice and Biomedical Engineering*. Springer Nature Switzerland AG, Basel, 2019. 177 p.
62. Zhao Y., Tian Y., Cui Y., Liu W., Ma W., Jiang X. Small Molecule-Capped Gold Nanoparticles as Potent Antibacterial Agents That Target Gram-Negative Bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, pp. 12349–12356.
63. Tuchina E. S., Ratto F., Khlebtsov B. N., Centi S., Matteini P., Rossi F., Fusi F., Khlebtsov N. G., Pini R., Tuchin V. V. Combined near infrared photothermolysis and photodynamic therapy by association of gold nanoparticles and an organic dye. *Proc. SPIE 7911: Plasmonics in Biology and Medicine*, 2011, VIII, pp. 79111C. <https://doi.org/10.1117/12.875122>
64. Rout B., Liu C.-H., Wu W.-C. Photosensitizer in lipid nanoparticle: a nano-scaled approach to antibacterial function. *Sci. Reports*, 2017, vol. 7, pp. 7892. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07444-w>
65. Su C., Huang K., Li H.-H., Lu Y.-G., Zheng D.-L. Antibacterial Properties of Functionalized Gold Nanoparticles and Their Application in Oral Biology. *Journal of Nanomaterials*, 2020, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/5616379>
66. Maliszewska I., Wanarska E., Thompson A. C., Samuel I. D.W., Matczyszyn K. Biogenic Gold Nanoparticles Decrease Methylene Blue Photobleaching and Enhance Antimicrobial Photodynamic Therapy. *Molecules*, 2021, vol. 26, pp. 623. <https://doi.org/10.3390/molecules26030623>
67. Khlebtsov B. N., Tuchina E. S., Tuchin V. V., Khlebtsov N. G. Multifunctional Au nanoclusters for targeted bioimaging and enhanced photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus*. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 61639–61649.
68. Bucharskaya A., Maslyakova G., Terentyuk G., Yakunin A., Avetisyan Y., Bibikova O., Tuchina E., Khlebtsov B., Khlebtsov N., Tuchin V. Towards effective photothermal/ photodynamic treatment using plasmonic gold nanoparticles (Review). *Int. J. Mol. Sci.*, 2016, vol. 17, pp. 1295. <https://doi.org/10.3390/ijms17081295>
69. Abrahamse H., Hamblin M. R. New photosensitizers for photodynamic therapy. *Biochem. J.*, 2016, vol. 473, pp. 347–364. <https://doi.org/10.1042/BJ20150942>
70. Sarkar A., Shchukarev A., Leino A.-R., Kordas K., Mikkola J.-P., Petrov P. O., Tuchina E. S., Popov A. P., Darvin M. E., Meinke M., Lademann J., Tuchin V. V. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: Effect of thermal annealing under various gaseous atmospheres. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, pp. 1–8.
71. Mohl M., Dombovari A., Rautio A.-R., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A. P., Sarkar A., Mikkola J.-P., Valtanen A., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepskyi A., Kukovec A., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Gypsum-titania fiber nanocomposites for indoor antimicrobial coatings. *J. Mat. Chem.*, 2014, vol. 2, pp. 1307–1316.
72. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future? *Int. J. Nanomed.*, 2017, vol. 12, pp. 1227–1249. <https://doi.org/10.2147/IJN.S121956>
73. Lad V. N., Murthy Z. V. P. Advanced materials for photocatalytic applications: The challenge ahead. In: *Handbook of Smart Photocatalytic Materials*. Elsevier, 2020, pp. 3–8.
74. Tuchina E. S., Tuchin V. V. TiO₂ nanoparticle enhanced photodynamic inhibition of Pathogens. *Laser Phys. Lett.*, 2010, vol. 7, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1002/lapl.201010030>
75. Tuchina E. S., Tuchin V. V. Photodynamic/photocatalytic effects on microorganisms processed by nanodyes. *Proc. SPIE 7576: Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications II*, 2010, pp. 75761-8.
76. Khlebtsov B. N., Tuchina E. S., Khanadeev V. A., Panfilova E. V., Petrov P. O., Tuchin V. V., Khlebtsov N. G. Enhanced photoinactivation of *Staphylococcus aureus* with nanocomposites containing plasmonic particles and hematoporphyrin. *J. Biophotonics*, 2013, vol. 6, pp. 338–351. <https://doi.org/10.1002/jbio.201200079>

Поступила в редакцию 02.10.21; одобрена после рецензирования 15.10.21; принята к публикации 17.10.21
The article was submitted 02.10.21; approved after reviewing 15.10.21; accepted for publication 17.10.21

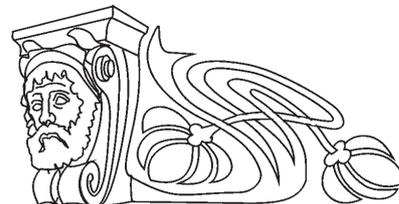


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 47–56
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 47–56
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-47-56>

Научная статья
УДК 581.5+574.24+630.181

Особенности элементного состава древесины сосны обыкновенной в зависимости от условий местопроизрастания и фазы вегетации



А. Н. Хох¹✉, В. Б. Звягинцев²

¹Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, Беларусь, 22011, г. Минск, ул. Филимонова, д. 25

²Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13А

Хох Анна Николаевна, заведующий лабораторией исследования материалов, веществ и изделий научного отдела технических, криминалистических и специальных исследований, 1ann1hoh@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4633-0163>

Звягинцев Вячеслав Борисович, кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой лесозащиты и древесиноведения, mycolog@tut.by, <https://orcid.org/0000-0002-2530-4655>

Аннотация. Формирование элементного состава растений является динамическим процессом, на который влияет большое количество одновременно действующих генетических и экологических факторов, и их приоритетность меняется в зависимости от условий и состояния окружающей среды. Цель работы заключалась в изучении особенностей накопления 8 химических элементов в древесине сосны обыкновенной под влиянием сезонной и экологической изменчивости. Объектами исследования являлись старовозрастные древостои, произрастающие на территории Березинского биосферного заповедника. Всего в разных типах леса было заложено 7 временных пробных площадей. Количественное содержание элементов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра ElvaX. Общей чертой для всех изученных типов леса в начале и к концу вегетационного периода является увеличение концентрации Mn и Cu в древесине. По содержанию данных элементов можно судить о сезонных различиях в исследуемых образцах для всех участков леса с условиями роста, близкими к изученным типам леса. Независимо от сезона отбора образцов при переходе от сухих к полувлажным и влажным условиям роста в древесине наблюдается уменьшение концентрации Ca и K и увеличение концентрации Sr и Zn. Дополнительными дифференцирующими элементами при исследовании экологической изменчивости древесины являются Rb, Sr и Pb. Полученные данные могут использоваться как справочные сведения в исследованиях, направленных на установление групповой принадлежности в криминалистических исследованиях при решении экспертных задач о времени и месте заготовки древесины сосны обыкновенной

Ключевые слова: сосна обыкновенная, древесина, элементный состав, рентгенофлуоресцентный анализ, экологические факторы, вегетационный период

Благодарности: Работа выполнена в рамках задания 3.2.01 «Разработка новых подходов к судебно-экспертному исследованию объектов растительного происхождения» по государственной программе научных исследований «Информатика, космос и безопасность», подпрограмма «Научное обеспечение безопасности человека, общества и государства» (№ госрегистрации 20160444).

Для цитирования: Хох А. Н., Звягинцев В. Б. Особенности элементного состава древесины сосны обыкновенной в зависимости от условий местопроизрастания и фазы вегетации // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 47–56. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-47-56>

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

Article

The characteristics of the elemental composition of the scots pine wood in accordance with the conditions of a growing site and a vegetation phase

A. N. Khokh¹✉, V. B. Zviagintsev²

¹Scientific and Practical Centre of The State Forensic Examination Committee of The Republic of Belarus, 25 Philimonova St., Minsk 220114, Belarus

²Belarusian State Technological University, 13A Sverdlova St., Minsk 220006, Belarus

Anna N. Khokh, 1ann1hoh@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4633-0163>

Vyacheslav B. Zviagintsev, mycolog@tut.by, <https://orcid.org/0000-0002-2530-4655>



Abstract. The formation of the elemental composition of plants is a dynamic process, which is affected by a large number of concurrent genetic and environmental factors, and their significance varies according to the conditions and the state of the environment. The goal of the work was to study the characteristics of the accumulation of 8 chemical elements in Scots pine wood under the influence of seasonal and ecological variability. The objects of our research were old-growth forest stands on the territory of the Berezinsky Biosphere Reserve. In total, 7 temporary sample plots were laid in different types of forest. The quantitative content of elements was determined using an energy-dispersive X-ray fluorescent spectrometer ElvaX. Research indicated that a common feature for all the studied types of forest by the end of a vegetation season is an increase in the concentration of Mn and Cu in wood. Consequently, they give an indication of the seasonal differences in the wood samples for all forest plots with growing conditions close to the studied forest types. Regardless of sampling season, a decrease in the concentration of Ca and K and an increase in the concentration of Sr and Zn are observed in wood during the transition from dry to semi-moist and moist growing conditions. The additional differentiating elements in the study of the ecological variability of wood are the following: Rb, Sr and Pb. The obtained data can be used as reference or indicative information in studies aimed at solving problems to explore opportunities for narrowing the group affiliation while clarifying the temporal parameters of the objects and their attitude to a particular plot

Keywords: Scots Pine, microelement composition, X-ray fluorescence analysis, environmental factors, vegetation period

Acknowledgements: This work was carried out as part of the task 3.2.01 "The development of new approaches to the forensic investigation of objects of vegetable origin" under the state program of scientific researches, "The Computer Science, Space and Security", the subprogram "The scientific support of forensic activity and protection from emergencies" (State registration number 20160444).

For citation: Khokh A. N., Zviagintsev V. B. The characteristics of the elemental composition of the scots pine wood in accordance with the conditions of a growing site and a vegetation phase. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 47–56. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-47-56>

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

Введение

Древесные растения являются важнейшим звеном биогеохимического круговорота веществ в природе. Анализ зарубежной и отечественной литературы свидетельствует о том, что вопросы, связанные с содержанием макро- и микроэлементов в древесине и их ролью в функционировании растительных организмов, достаточно широко изучены, однако у специалистов по этому поводу нет единого мнения. Ряд авторов считают, что все элементы участвуют в жизненных процессах [1, 2], другие указывают на то, что для нормальной жизнедеятельности растений необходимы лишь те из них, функции которых незаменимы [3, 4]. Некоторые исследователи полагают, что каждый вид растения, в независимости от условий произрастания, характеризуется относительно постоянным количеством элементов [5, 6]; по мнению других – их содержание является динамическим процессом, на который влияет большое количество одновременно действующих генетических и экологических факторов, и их приоритетность меняется в зависимости от состояния окружающей среды [7, 8]. Большое количество работ посвящены изучению связи элементного состава древесины с уровнем загрязнения окружающей среды [9–11], в меньшей степени изучены вопросы, связанные с вариационностью химического состава растений, определяемой условиями биогеоценозов и фазой вегетации [12–14].

В лесах Республики Беларусь самой распространенной лесообразующей древесной породой является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.). Сосна – это эвритоп с очень широким географическим и экологическим ареалом. Благодаря низкой

требовательности к богатству и влажности почвы леса этой формации занимают широкий эдафический ареал и способны формировать сомкнутые насаждения в условиях, экстремальных для других лесообразующих пород, благодаря чему сосняки характеризуются почти равномерным распределением по всей территории Беларуси [15].

Цель данного исследования заключалась в проведении сравнительного анализа содержания ряда элементов в древесине сосны из разных типов леса в зависимости от условий обитания (биогеоценоза) и фазы вегетации деревьев. Наша рабочая гипотеза заключается в том, что изменчивость элементного состава растений определяется богатством почв и способностью усвоения микроэлементов растениями, напрямую зависящей от гидрологического режима в месте произрастания.

Материалы и методы

Объектами исследования являлись хвойные фитоценозы сосны обыкновенной, произрастающие на территории государственного природоохранного учреждения «Березинский биосферный заповедник» (54°41,336' с.ш., 28°18,790' в.д.). Минимальное антропогенное воздействие и разнообразие типов леса делают эту территорию наиболее подходящей для проведения исследований экологической направленности.

Закладка временных пробных площадей (далее – ВПП) проводилась с учетом фитоценотической типичности (статистической однородности) насаждения в соответствии с принятыми в лесной таксации методикам [16]. Всего было заложено 7 ВПП в следующих типах леса: вересковом (*Pinetum cladinosum*), мшистом (*Pinetum*



pleurozium), орляковом (*Pinetum pteridiosum*), кисличном (*Pinetum oxalidosum*), долгомошном (*Pinetum polytrichosum*), багульниковом (*Pinetum ledosum*) и сфагновом (*Pinetum sphagnosum*). У всех деревьев на пробной площади измеряли диаметр стволов на высоте 1.3 м и общую высоту. Каждому дереву присваивался класс Крафта.

Схема расположения объектов исследования приведена на рис. 1.

Краткая характеристика исследованных древостоев приведена в табл. 1.

На каждой пробной площади у 20 деревьев возрастным буром «Haglof» с противоположных сторон перпендикулярно продольной оси ствола на высоте 1.0 – 1.3 м от поверхности земли отбирались буровые керны (по 2 с одного дерева): один – в конце апреля, второй – в начале сентября, т.е. ориентировочно отбор образцов приурочен к началу и к концу вегетационного периода развития деревьев. Всего в совокупности у 140 деревьев отобрано 280 кернов.

Чтобы избежать загрязнения древесины металлами, из которых изготовлен бур (для производства буров используется закаленная сталь, содержащая большие количества хрома, примеси никеля и др. цветных металлов), наружная поверхность керна срезалась ножом с керамическим лезвием и зачищалась с помощью гравера с насадкой из карбида вольфрама.



Рис. 1. Расположение объектов исследования
Fig. 1. The location of research object

Таблица 1 / Table 1

Таксационные показатели древостоев сосны обыкновенной на временных пробных площадях ($M_x \pm m_x$)
Inventory data of Scots pine stands on temporary sample plots ($M_x \pm m_x$)

№ ВПП / No. temporary sample plots	Лесничество / Forestry	Тип леса / Forest type	Средний диаметр, см / Average-diameter, cm	Средняя высота, м / Average height, m	ТУМ / SPT	Состав древостоя / Stand composition	Средний возраст, лет / Average age, year	Класс бонитета / Quality class
1	Домжерицкое / Domzheritskoe	<i>P. cladinosum</i>	28.0±0.9	20.1±0.7	A2	10C+Б/10Pn+B	90	II
2	Крайцевское / Kraitsevskoe	<i>P. pleurozium</i>	26.0±0.8	23.9±0.7	A2	10C/10Pn	105	I
3	Березинское / Berezinskoe	<i>P. pteridiosum</i>	27.5±0.8	26.0±0.8	B2	10C+E, Б/10Pn+P,B	120	I
4	Березинское / Berezinskoe	<i>P. oxalidosum</i>	40.5±1.4	34.0±1.2	C2	10C+E, Б/10Pn+P,B type	120	I
5	Домжерицкое / Domzheritskoe	<i>P. polytrichosum</i>	28.2±0.8	22.1±0.7	A4	10C+E, Б/10Pn+P,B	110	II
6	Домжерицкое / Domzheritskoe	<i>P. ledosum</i>	20.0±0.7	17.5±0.6	A5	10C+Б/10Pn+B	95	V
7	Домжерицкое / Domzheritskoe	<i>P. sphagnosum</i>	13.5±0.6	12.7±0.4	A5	10C/10Pn	120	V6

Примечание. M_x – среднее арифметическое значение; m_x – ошибка среднего; ТУМ – тип условий местопроизрастания.

Note. M_x – the arithmetic mean; m_x – the standard error of the mean; SPC – the site productivity type.



Впоследствии годичные слои 20 последних лет кернов измельчались до мелкодисперсного состояния, отбиралась навеска массой 2–3 г, которая помещалась в фарфоровый тигель и проводилось озоление путем прокаливания в муфельной печи при температуре 600°C в течение 4 часов. Далее зольные остатки перетирались в агатовой ступке, после чего на специальной пресс-форме из карбида вольфрама формировались «таблетки» диаметром 13 мм, толщиной около 1 мм для проведения измерений. Такой выбор годичных слоев был обусловлен тем, что они, как правило, относятся к заболонной части ствола дерева, которая транспортирует воду и активно участвует в росте и развитии древесного растения, в то время как ядровая древесина, по сути, находится в законсервированном состоянии и не участвует в активном текущем метаболизме дерева [17].

Определение содержания ряда элементов проводилось на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре СЕР-01 с родиевой (Rh) рентгеновской трубкой (ElvaX, Украина).

Для каждой пробы проводились 2 параллельных измерения интенсивности характеристического излучения и пика обратного рассеивания. Спектрограммы обрабатывались в программе «Elvatech MCA Software». Все операции расчетов при измерениях проводились в автоматическом режиме. Результаты измерений массовой доли химических элементов в пробах и их статистические погрешности экспортировались в файл формата .txt и сохранялись.

Статистическая обработка материалов исследования проводилась с использованием статистических пакетов Microsoft Excel v.10.0, SPSS v.20.0 и The Unscrambler X v.10.4.1. Полученные данные обрабатывались с помощью непараметрических методов (из-за малого объема выборок, характеризующихся разными законами распределения). При сравнении содержания элементов весной и осенью в пределах одной пробной площади использовался W-критерий Вилкоксона, а при сравнении пробных площадей между собой – H-критерий дисперсионного анализа Краскела – Уоллиса. Различия считались достоверными при $p < 0.05$. Для оценки взаимосвязей количественных различий в содержании микроэлементов с типом местообитания применялся метод главных компонент (*principal component analysis* – PCA).

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены усредненные данные о содержании элементов в древесине сосны, а также коэффициенты вариации (CV, %), рассчи-

танные с учетом количественных измерений элементного состава древесины у всех 20 деревьев на каждой из семи пробных площадей в весенний и осенний периоды вегетации.

Рассчитанные из данных в табл. 2 средние коэффициенты вариации исследуемых элементов в 14 выборках (7 для весны и 7 для осени) для каждой ВПП показывают, что особенно велика индивидуальная изменчивость рубидия, меди, кальция и марганца – 32.90, 29.34, 23.57 и 23.53% соответственно. В наименьшей степени индивидуальная изменчивость выражена для цинка – 16.18% и калия – 17.74%. Принято считать, что, если значение коэффициента вариации менее 33%, то совокупность данных является однородной, если более 33%, то – неоднородной [18]. В целом, чем меньше значение коэффициента вариации, тем однороднее совокупность по изучаемому признаку и типичнее средняя. Из данного критерия следует, что физиологическая реакция всех 20 деревьев, отобранных на каждой из ВПП, выглядит синхронизированной и выровненной (коэффициенты вариации < 33%). Тем не менее, анализируя весь комплекс исследованных признаков (т.е. всю совокупность элементов), можно оценить данные в экологическом отношении, т.е. определить взаимосвязи вариации микроэлементов с типом местообитания дерева.

Также полученные данные позволяют рассмотреть уровень сезонной изменчивости, представляющей собой одну из разновидностей временной изменчивости для многолетних растений. По нашим данным, с учетом средних значений содержания элементов в древесине в начале и к концу вегетационного периода видно, что для всех исследованных типов леса отмечается уменьшение содержания в древесине меди примерно в 1.4 раза, увеличение содержания марганца – в 1.2 раза. Для остальных элементов однозначные закономерности сезонной изменчивости выявлены не были.

Экологическая изменчивость, определяемая биогеоценотическими условиями, в проводимом исследовании изучалась отдельно для весеннего и осеннего периодов. Данные табл. 2 свидетельствуют, что критерий Краскела – Уоллиса статистически значим для всех 8 исследованных элементов ($p < 0.05$), причем для 13 из 14 полученных значений уровень значимости составил $p < 0.001$.

Многомерные массивы стандартизированных данных для каждой ВПП и всех исследованных элементов (стандартизация нужна для того, чтобы размерность данных и их варибельность не влияла на результаты анализа) были



Таблица 2 / Table 2

Показатели изменчивости элементного состава древесины
The indicators of the elemental composition of the wood

Элемент, мг/кг / Element, mg / kg	ВПП №1 / TSP №1		ВПП №2 / TSP №2		ВПП №3 / TSP №3		ВПП №4 / TSP №4		ВПП №5 / TSP №5		ВПП №6 / TSP №6		ВПП №7 / TSP №7		p-value (ЭИ, осень) / (EI autumn)
	Весна / Spring	Осень / Autumn	Весна / Spring	Осень / Autumn	Весна / Spring	Осень / Autumn	Весна / Spring	Осень / Autumn	Весна / Spring	Осень / Autumn	Весна / Spring	Осень / Autumn	Весна / Spring	Осень / Autumn	
Ca	M_x 665.7	735.3	649.8	660.2	729.5	701.3	517.9	536.5	642.6	662.6	493.0	502.9	253.3	277.9	2.4×10^{-10}
	CV (%)	23.0	23.4	17.4	23.6	23.8	26.8	21.7	25.0	18.2	23.9	21.6	24.1	23.5	9.8×10^{-11}
	p-value (СИ)	0.06	0.33		0.15		0.35		0.41		0.43		0.10		
Cu	M_x	2.4	2.4	3	2.4	3.1	1.5	2.6	2.4	3.1	2.3	3.0	2.0	3.2	
	CV (%)	26.7	27.4	29.9	27.1	26	24.6	32.1	36.7	24.6	32.4	35.1	28.9	32.1	0.09
	p-value (СИ)	0.06	0.006		0.004		0.05		0.02		0.005		0.0002		
K	M_x	670.8	652.0	728.7	676.1	648.1	620.4	682.1	496.1	462.6	485.1	480.6	305.9	275.1	1.5×10^{-11}
	CV (%)	18.6	15.3	19.1	17.9	17.1	17.4	15.6	13.9	14.0	12.5	13.4	27.3	27.4	
	p-value (СИ)	0.38	0.11		0.38		0.39		0.04		0.37		0.09		
Mn	M_x	29.8	40.4	47.0	57.2	67.9	77.0	64.9	49.6	55.5	54.6	60.5	32.9	44.3	2.7×10^{-13}
	CV (%)	23.6	17.9	27.9	22.3	22.9	24.3	24.8	18.3	19.7	18.9	25.8	35.9	30.1	1.1×10^{-12}
	p-value (СИ)	5.4×10^{-5}	0.01		0.04		0.01		0.05		0.04		0.01		
Pb	M_x	-	-	0.7	0.8	-	-	0.6	0.7	0.8	0.9	0.8	2.3	2.1	2.9×10^{-11}
	CV (%)	-	-	37.2	36.1	-	-	34.8	28.0	14.8	14.4	15.8	16.1	15.7	
	p-value (СИ)	-	0.19		-		0.08		0.17		0.27		0.09		
Rb	M_x	-	-	0.6	0.7	-	-	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	2.1	2.3	4.8×10^{-8}
	CV (%)	-	-	31.0	37.7	-	-	32.6	33.3	30.3	32.1	33.5	33.8	34.4	
	p-value (СИ)	-	-		-		0.09		0.04		-				
Sr	M_x	1.1	1.1	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.7	1.9	1.8	3.8	3.0	1.1×10^{-15}
	CV (%)	12.1	14.2	14.3	16.7	15.6	16.7	20.6	31.5	33.8	20.8	19.0	27.7	26.0	1.3×10^{-13}
	p-value (СИ)	0.48	0.05		0.18		0.33		0.48		0.23		0.01		
Zn	M_x	4.2	4.8	10.9	10.7	10.6	10.8	9.8	9.4	9.4	10.8	11.3	18.2	19.3	1.5×10^{-19}
	CV (%)	13.7	17.0	13.8	11.2	16.3	14.3	15.9	26.6	19.9	15.2	12.5	15.9	15.8	2.1×10^{-20}
	p-value (СИ)	0.06	0.01		0.33		0.40		0.31		0.19		0.05		

Примечание. M_x – the arithmetic mean; СИ – сезонная изменчивость; ЭИ – экологическая изменчивость.
Note. M_x – the arithmetic mean; SI – the seasonal variability; EI – the ecological variability.



проанализированы с помощью метода главных компонент *PCA* (*principal component analysis*). *PCA* выполняет простое геометрическое представление объектов и переменных в пространстве меньшей размерности. Полученные результаты представлены на графиках *PCA*-счетов: для начала вегетационного периода (апрель, рис. 2) и для окончания (сентябрь, рис. 3). Для весенне-

го периода первая главная компонента описывает 81% общей дисперсии, для осеннего – 90%.

В результате установлено, что как весной, так и осенью деревья с ВПП № 1–7 формируют четыре обособленных кластера. В обоих случаях (весной и осенью) индивидуальные кластеры формируют деревья из вересковых (ВПП № 1) и сфагновых (ВПП № 7) типов леса,

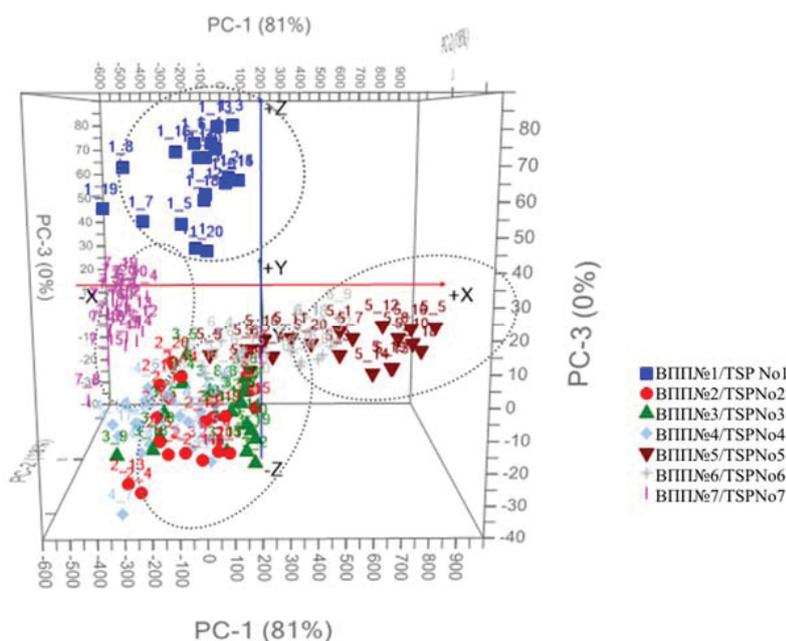


Рис. 2. График *PCA*-счетов для исследованных ВПП – весна (цвет online)
Fig. 2. The *PCA* scores for surveyed plots – spring (color online)

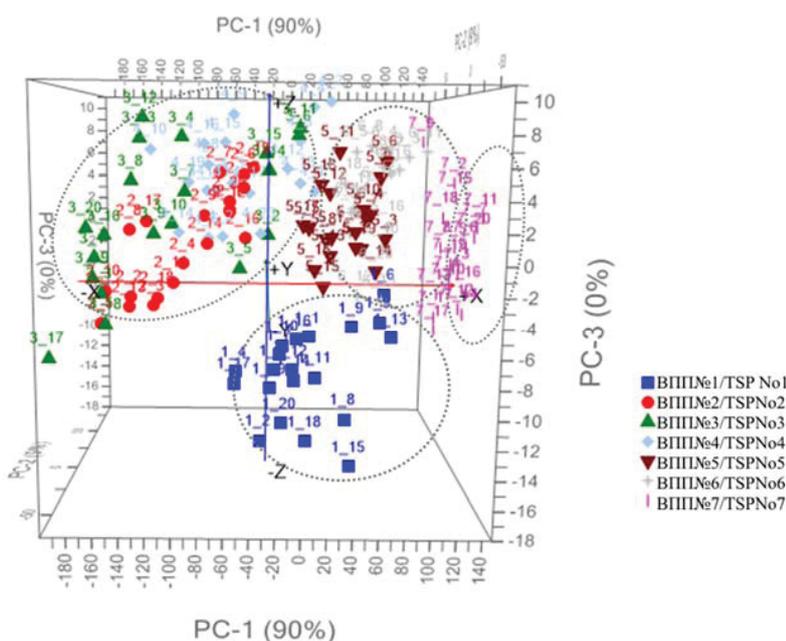


Рис. 3. График *PCA*-счетов для исследованных образцов – осень (цвет online)
Fig. 3. The *PCA* scores for surveyed plots – autumn (color online)



в один кластер попадают сосны из долгомошного (ВПП №5) и багульникового (ВПП №6) лесов, а деревья из мшистых, орляковых и кисличных сосняков по исследованным параметрам не различаются и образуют единый четвертый кластер (ВПП № 2–4 соответственно). Таким образом, анализ совокупности сведений об элементном составе древесины выявляет некоторые взаимосвязи содержания элементов с особенностями фитоценозов, что может быть использовано для отождествления участка местности, на котором выросли растения (установление источника происхождения растений по типу леса).

Для оценки степени влияния вариабельности каждого элемента на распределение деревьев по ВПП в пространстве главных компонент и опре-

деления наиболее информативных параметров проведен анализ нагрузок на первую и вторую главные компоненты. Результаты приведены на рис. 4 (весна) и рис. 5 (осень) в виде графиков (далее – ГК).

Анализ изменчивости содержания элементов на ГК-1 и ГК-2 показал, что для весеннего периода наиболее информативными (вариабельными) являются три элемента (Ca, K, и Rb) из 8 изученных; вариабельность их содержания в большей степени отвечает за разделение всех ВПП на кластеры. Для осеннего периода наибольшее значение имеет вариабельность Ca, K и Zn.

Полученные данные свидетельствуют о том, что экологическая изменчивость содержания ряда элементов в древесине сосны варьируется

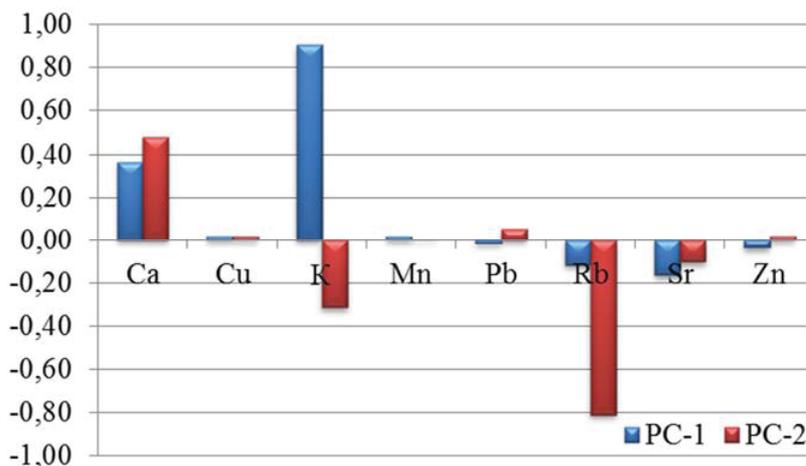


Рис. 4. График нагрузок на первую и вторую главные компоненты (весна) (цвет online)

Fig. 4. The load plot for the first and second main components (spring) (color online)

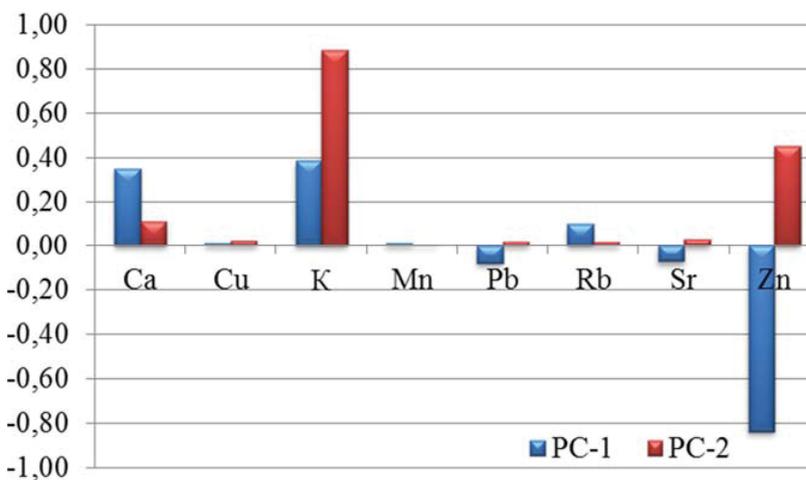


Рис. 5. График нагрузок на первую и вторую главные компоненты (осень) (цвет online)

Fig. 5. The load plot for the first and second main components (autumn) (color online)



в широких пределах. Значимость данных различий для 7 элементов подтверждается статистическими расчетами. Таким образом, помимо общеклиматических факторов, конкретные биогеоценотические условия произрастания, в том числе почвенно-гидрологические, существенно влияют на биохимические процессы, протекающие в растениях, что находит отражение и в элементном составе, различия которого могут быть значительными даже в пределах недалеко расположенных участков.

Исследованные в данной работе опытные объекты описывают практически весь спектр естественных сосновых лесов, встречающихся на территории Беларуси (за исключением сосняков лишайниковых). В рядах влажности и богатства почв все пробные площади расположены в пределах треугольника, в вершинах которого лежат сосняк вересковый (бедные сухие почвы), сосняк сфагновый (верховые болота с избыточным увлажнением) и сосняк кисличный (богатые почвы оптимального увлажнения).

Следует отметить, что в методическом отношении выводы об экологически обусловленной изменчивости элементного состава растений могут считаться достоверными лишь в том случае, если доказано, что установленные различия превышают те, которые могут быть вызваны сезонной изменчивостью. В связи с этим изучение сезонной изменчивости элементного состава древесины имеет важное научное и практическое значение.

В наших исследованиях сравнение сезонной и экологической изменчивости элементного состава древесины сосны по всем исследуемым элементам, за исключением бора и магния, показало четкую прослеживающуюся зависимость: экологическая изменчивость больше сезонной (см. значения *p*-value в табл. 2).

В научной литературе имеются сведения о том, что изменения в сезонном характере распределения ряда элементов в хвойных растениях связаны с прохождением ими определенных фенологических фаз, а активность работы ассимиляционного аппарата во многом определяется присутствием в его структурных компонентах элементов минерального питания [19, 20].

В целом рассмотрение экологической изменчивости состава древесины сосны с учетом условий увлажнения при постепенном переходе от сухих к свежим и влажным условиям роста выявляет определенную тенденцию изменения в содержании элементов. Так, в условиях возрастания влажности наблюдается уменьшение содержания Са и К, что может быть следствием

бедности питательного субстрата либо невозможности усвоения элементов корнями вследствие застойного увлажнения на болоте. Нашими исследованиями показано, что параллельно уменьшению содержания Са и К происходит довольно резкое увеличение содержания цинка. В весенних и осенних образцах наивысший уровень цинка отмечается в древесине сосен, произрастающих в условиях застойного увлажнения, что, вероятно, можно объяснить ролью этого элемента в выработке устойчивости деревьев к грибным заболеваниям [21].

Таким образом, на основании проведенного анализа вариабельности содержания элементов в древесине методом главных компонент среди временных пробных площадей № 1–7 выявлены 4 однородные группы, одинаковые как в весенний, так и в осенний период. Ранее нами проведен сравнительный анализ древесно-кольцевых хронологий [22] в аналогичных выборках сосны обыкновенной с добавлением 8-й группы – сосняка лишайникового, который выявил дифференциацию сосняков на 3 группы:

1) группа 1 – сосняки, произрастающие на почвах неустойчивого и нормального увлажнения (сосняки лишайниковые, брусничные, вересковые, мшистые, орляковые, кисличные и свежие черничные);

2) группа 2 – сосняки, произрастающие на почвах избыточного увлажнения (сосняки багульниковые и долгомошные);

3) группа 3 – сосняки, произрастающие на верховых болотах (осоково-сфагновые и сфагновые).

Установленная методом древесно-кольцевых хронологий дифференциация сосняков во многом схожа по составу с кластерами, выявленными анализом содержания элементов в древесине методом главных компонент (см. рис. 4, 5). Отличия заключаются лишь в том, что по результатам данного исследования сосняк вересковый выделился в отдельный кластер. Такое совпадение результатов, полученных двумя различными методами, не случайно, поскольку два из трех наиболее вариабельных элементов в данном исследовании – Са и К – представляют составные части минерального питания растения (макроэлементы), которые во многом определяют развитие древесно-кольцевых структур древесины сосны.

По результатам исследования содержания различных элементов в древесине сосны показана связь их вариабельности с типом местообитания, что позволяет использовать химический состав ксилемы сосны обыкновенной как индикатор условий произрастания вида.



Выводы

Выполненные экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. В каждом изученном типе леса четко просматриваются особенности накопления отдельных элементов в древесине сосны.

2. На всех исследуемых временных пробных площадях подтверждена достоверность сезонных изменений содержания марганца и меди в древесине. Таким образом, данные элементы являются основными сезонными определяющими (дифференцирующими) элементами. Количественное определение содержания марганца и меди в древесине сосны позволяет судить о сезонных различиях в исследуемых образцах для всех участков леса с условиями роста, близкими к изученным типам леса.

3. Вне зависимости от фазы вегетации при переходе от сухих к свежим и влажным условиям роста в древесине сосны обыкновенной выявляется уменьшение концентрации Са (в 2.6 раза), К (в 2.3 раза), а также увеличение концентрации Sr (в 3 раза) и Zn (в 3.5 раза). Полученные данные являются важными отличительными признаками для сходных лесорастительных условий в рассматриваемом регионе.

4. Выявленные закономерности накопления элементов древесиной сосны могут иметь практическое значение в судебно-экспертной практике в случае проведения сравнительных исследований в целях установления места произрастания (фитоценоза, типа леса) деревьев или их дифференциации по данному критерию.

Список литературы

1. Ильин В. Б., Сысо А. И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
2. Raskin I., Kumar P. N., Dushenkov S., Salt D. E. Bioconcentration of heavy metals by plants // *Current Opinion in Biotechnology*. 1994. Vol. 5, № 3. P. 285–290.
3. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / пер. с англ. М. : Мир, 1989. 439 с.
4. Nakabayashi R., Saito K. Integrated metabolomics for abiotic stress responses in plants // *Current Opinion in Plant Biology*. 2015. Vol. 24. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2015.01.003>
5. Towett E. K., Shepherd K. D., Lee Drake B. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: Quantification under different analytical parameters // *X-Ray Spectrometry*. 2016. Vol. 45, № 2. P. 117–124. <https://doi.org/10.1002/xrs.2678>
6. Kumar V., Sharma A., Bhardwaj R., Thukral A. K. Elemental composition of plants and multivariate analysis // *National Academy Science Letters*. 2019. Vol. 42, № 1. P. 45–50. <https://doi.org/10.1007/s40009-018-0715-1>
7. Han W. X., Fang J. Y., Reich P.B., Ian Woodward F., Wang, Z. H. Biogeography and variability of eleven mineral elements in plant leaves across gradients of climate, soil and plant functional type in China // *Ecology Letters*. 2011. Vol. 14, № 8. P. 788–796. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2011.01641.x>
8. Ji H., Wen J., Du B., Sun N., Berg B., Liu C. Comparison of the nutrient resorption stoichiometry of *Quercus variabilis* Blume growing in two sites contrasting in soil phosphorus content // *Annals of Forest Science*. 2018. Vol. 75, № 2. P. 59. <https://doi.org/10.1007/s13595-018-0727-5>
9. Linnik V. G., Minkina T. M., Bauer T. V., Saveliev A. A., Mandzhiyeva S. S. Geochemical assessment and spatial analysis of heavy metals pollution around coal-fired power station // *Environmental Geochemistry and Health*. 2019. Vol. 42, № 2. P. 4087–4100. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00361-z>
10. Turkyilmaz A., Sevik H., Isinkaralar K., Cetin M. Use of tree rings as a bioindicator to observe atmospheric heavy metal deposition // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26, № 5. P. 5122–5130. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3962-2>
11. Goyal D., Yadav A., Prasad M., Singh T. B., Shrivastav P., Ali A., Mishra S. Effect of Heavy Metals on Plant Growth: An Overview // *Contaminants in Agriculture*. Cham. : Springer, 2020. P. 79–101. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27583.87204>
12. Сухарева Т. А. Сезонная динамика химического состава хвои ели сибирской на Кольском полуострове // *Лесоведение*. 2014. № 2. С. 27–37.
13. Zribi I., Ghezal N., Sbair H., Richard G., Fauconnier M. L., Haouala R. Biochemical composition of Tunisian *Nigella sativa* L. at different growth stages and assessment of the phytotoxic potential of its organic fractions // *Plant Biosystems – An International Journal Dealing with All Aspects of Plant Biology*. 2019. Vol. 153, № 2. P. 205–212. <https://doi.org/10.1080/11263504.2018.1454530>
14. Habashi H., Moslehi M., Shabani E., Pypker T., Rahmani R. Chemical content and seasonal variation of throughfall and litterflow under individual trees in the Hyrcanian forests of Iran // *Journal of Sustainable Forestry*. 2019. Vol. 38, № 2. P. 183–197. <https://doi.org/10.1080/10549811.2018.1554496>
15. Юркевич И. Д., Ловчий Н. Ф. Сосновые леса Белоруссии (типы, ассоциации, продуктивность). Минск : Наука и техника, 1984. 123 с.
16. Мелехов И. С. Лесоведение : учебник для вузов. 3-е изд., стер. М. : МГУЛ, 2005. 324 с.
17. Силкин П. П. Методы многопараметрического анализа структуры годичных колец хвойных. Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2010. 335 с.
18. Miller J., Miller J. C. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. USA : Pearson Education, 2018. 297 p.
19. Balzano A., De Micco, V. Ćufar, K. De Luis M., Gričar J. Intra-seasonal trends in phloem traits in *Pinus* spp. from drought-prone environments // *IAWA Journal*. 2020. Vol. 41, № 2. P. 219–235. <https://doi.org/10.1163/22941932-00002112>



20. Прокушкин С. Г. Минеральное питание сосны : (на холодных почвах). Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1982. 190 с.
 21. Cabot C., Martos S., Llugany M., Gallego B., Tolrà R., Poschenrieder C. A role for zinc in plant defense against pathogens and herbivore // *Frontiers in Plant Science*. 2019. Vol. 10. P. 67–74. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.01171>
 22. Хох А. Н., Ермохин М. В. Установление места происхождения лесоматериалов из древесины сосны дендрохронологическим методом // *Криміналістичний вісник*. 2019. Т. 32, № 2. С. 67–74.
- ## References
1. Il'in V. B., Syso A. I. *Mikroelementy i tyazhelye metally v pochvakh i rasteniyakh Novosibirskoi oblasti* [Microelements and heavy metals in soils and plants of Novosibirsk region]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 2001. 229 p. (in Russian).
 2. Raskin I., Kumar P. N., Dushenkov S., Salt D. E. Bioconcentration of heavy metals by plants. *Current Opinion in Biotechnology*, 1994, vol. 5, no. 3, pp. 285–290.
 3. Kabata-Pendias A., Pendias Kh. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh* [Trace elements in soils and plants]. Moscow, Mir Publ., 1989. 439 p. (in Russian).
 4. Nakabayashi R., Saito K. Integrated metabolomics for abiotic stress responses in plants. *Current Opinion in Plant Biology*, 2015, vol. 24, pp. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2015.01.003>
 5. Towett E. K., Shepherd K. D., Lee Drake B. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: Quantification under different analytical parameters. *X-Ray Spectrometry*, 2016, vol. 45, no. 2, pp. 117–124. <https://doi.org/10.1002/xrs.2678>
 6. Kumar V., Sharma A., Bhardwaj R., Thukral A. K. Elemental composition of plants and multivariate analysis. *National Academy Science Letters*, 2019, vol. 42, no. 1, pp. 45–50. <https://doi.org/10.1007/s40009-018-0715-1>
 7. Han W. X., Fang J. Y., Reich P. B., Ian Woodward F., Wang Z. H. Biogeography and variability of eleven mineral elements in plant leaves across gradients of climate, soil and plant functional type in China. *Ecology Letters*, 2011, vol. 14, no. 8, pp. 788–796. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2011.01641.x>
 8. Ji H., Wen J., Du B., Sun N., Berg B., Liu C. Comparison of the nutrient resorption stoichiometry of *Quercus variabilis* Blume growing in two sites contrasting in soil phosphorus content. *Annals of Forest Science*, 2018, vol. 75, no. 2, pp. 59. <https://doi.org/10.1007/s13595-018-0727-5>
 9. Linnik V. G., Minkina T. M., Bauer T. V., Saveliev A. A., Mandzhiyeva S. S. Geochemical assessment and spatial analysis of heavy metals pollution around coal-fired power station. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, vol. 42, no. 2, pp. 4087–4100. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00361-z>
 10. Turkyilmaz A., Sevik H., Isinkaralar K., Cetin M. Use of tree rings as a bioindicator to observe atmospheric heavy metal deposition. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, no. 5, pp. 5122–5130. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3962-2>
 11. Goyal D., Yadav A., Prasad M., Singh T. B., Shrivastav P., Ali A., Mishra S. Effect of Heavy Metals on Plant Growth: An Overview. In: *Contaminants in Agriculture*. Springer, Cham, 2020, pp. 79–101. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27583.87204>
 12. Sukhareva T. A. Seasonal dynamics of siberian spruce foliage chemistry in kola peninsula. *Russian Journal of Forest Science*, 2014, no. 2, pp. 27–37 (in Russian).
 13. Zribi I., Ghezal N., Sbair H., Richard G., Fauconnier M. L., Haouala R. Biochemical composition of Tunisian *Nigella sativa* L. at different growth stages and assessment of the phytotoxic potential of its organic fractions. *Plant Biosystems – An International Journal Dealing With All Aspects of Plant Biology*, 2019, vol. 153, no. 2, pp. 205–212. <https://doi.org/10.1080/11263504.2018.1454530>
 14. Habashi H., Moslehi M., Shabani E., Pypker T., Rahmani R. Chemical content and seasonal variation of throughfall and litterflow under individual trees in the Hyrcanian forests of Iran. *Journal of Sustainable Forestry*, 2019, vol. 38, no. 2, pp. 183–197. <https://doi.org/10.1080/10549811.2018.1554496>
 15. Yurkevich I. D., Lovchik N. F. *Sosnovye lesa Belorussii* [Pine Forests of Belarus]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1984. 123 p. (in Russian).
 16. Melekhov I. S. *Lesovodstvo* [Forestry]. 3rd ed., ster. Moscow, MGUL Publ., 2005. 324 p. (in Russian).
 17. Silkin P. P. *Metody mnogoparametricheskogo analiza struktury godichnykh kolets khvoynykh* [The Methods of Multiparameter Analysis of the Structure of Annual Rings of Conifers]. Krasnoyarsk, Sibirskiy federal'nyi universitet Publ., 2015. 335 p. (in Russian).
 18. Miller J., Miller J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. USA, Pearson Education, 2018. 297 p.
 19. Balzano A., De Micco, V. Čufar, K. De Luis M., Gričar J. Intra-seasonal trends in phloem traits in *Pinus* spp. from drought-prone environments. *IAWA Journal*, 2020, vol. 41, no. 2, pp. 219–235. <https://doi.org/10.1163/22941932-00002112>
 20. Prokushkin S. G. *Mineral'noe pitanie sosny (na kholodnykh pochvakh)* [Mineral nutrition of pine (on cold soils)]. Novosibirsk, Nauka, Sibirskoe otdelenie Publ., 1982. 190 p. (in Russian).
 21. Cabot C., Martos S., Llugany M., Gallego B., Tolrà R., Poschenrieder C. A role for zinc in plant defense against pathogens and herbivore. *Frontiers in Plant Science*, 2019, vol. 10, pp. 67–74. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.01171>
 22. Khokh A. N., Ermokhin M. V. The determination of pine timber place of origin by using dendrochronological method. *Forensic Bulletin*, 2019, vol. 32, no. 2, pp. 67–74 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.06.21; одобрена после рецензирования 26.06.21; принята к публикации 29.06.21
The article was submitted 22.06.21; approved after reviewing 26.06.21; accepted for publication 29.06.21

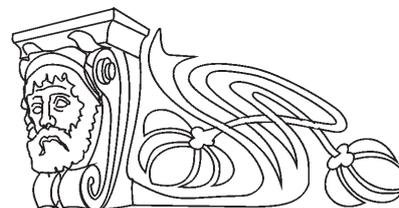


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 57–63
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 57–63
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-57-63>

Научная статья
УДК 579.64:632

Антагонистическая активность бактерий *Bacillus velezensis*



Д. Л. Басалаева¹✉, М. И. Никельшпарг¹, С. С. Евстигнеева², Е. В. Глинская¹

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

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ «Саратовский научный центр РАН», Россия, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, д. 13

Басалаева Дарья Леонидовна, студент биологического факультета, dbasalaewa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7228-6552>

Никельшпарг Матвей Ильич, студент биологического факультета, matveynikel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7197-7175>

Евстигнеева Стелла Сергеевна, младший научный сотрудник лаборатории биохимии, stels20295@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6789-7324>

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Аннотация. Для борьбы с фитопатогенными бактериями и грибами разработано большое количество синтетических пестицидов, однако их использование экономически невыгодно и вредит окружающей среде. Целью настоящего исследования являлась оценка антагонистических свойств бактерий *Bacillus velezensis* HR13 по отношению к культурам фитопатогенных бактерий и грибов, а также способности к продукции циклических липопептидов, которые обладают противомикробной активностью. Показано, что штамм *B. velezensis* HR13 оказывает выраженное антагонистическое действие в отношении грибов – возбудителей инфекций растений: *Absidia corymbifera*, *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. tubingensis*, *Fusarium oxysporum*, *F. equiseti*, *Phoma fungicola*, *Rhizopus* sp. Штамм *B. velezensis* HR13 не проявляет антагонизма по отношению к фитопатогенным грамотрицательным бактериям рода *Pseudomonas*. Проведена характеристика полученных циклических липопептидов методами тонкослойной хроматографии и Фурье-ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: *Bacillus velezensis*, антагонистическая активность, циклические липопептиды

Для цитирования: Басалаева Д. Л., Никельшпарг М. И., Евстигнеева С. С., Глинская Е. В. Антагонистическая активность бактерий *Bacillus velezensis* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 57–63. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-57-63>

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

Article

Antagonistic activity of *Bacillus velezensis*

D. L. Basalaeva¹✉, M. I. Nikelshparg¹, S. S. Evstigneeva², E. V. Glinskaya¹

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

²Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Saratov Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences (IBPPM RAS), 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

Daria L. Basalaeva, dbasalaewa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7228-6552>

Matvey I. Nikelshparg, matveynikel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7197-7175>

Stella S. Evstigneeva, stels20295@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6789-7324>

Elena V. Glinskaya, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Abstract. A large number of synthetic pesticides have been developed to combat phytopathogenic bacteria and fungi, but their use is economically unprofitable and harms the environment. The aim of this study was to evaluate the antagonistic properties of *Bacillus velezensis* HR13 bacteria in relation to cultures of phytopathogenic bacteria and fungi, as well as the ability to produce cyclic lipopeptides, which have antimicrobial activity. It is shown that strain *B. velezensis* HR13 has a pronounced antagonistic effect against fungi that cause plant infections: *Absidia corymbifera*, *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. tubingensis*, *Fusarium oxysporum*, *F. equiseti*, *Phoma fungicola*, *Rhizopus* sp. The strain *B. velezensis* HR13 does not show antagonism to phytopathogenic gram-negative bacteria of the genus *Pseudomonas*. A preparation of cyclic lipopeptide surfactin was obtained by thin-layer chromatography and Fourier-transform infrared spectroscopy.

Keywords: *Bacillus velezensis*, antagonistic activity, cyclic lipopeptides



For citation: Basalaeva D. L., Nikelshparg M. I., Evstigneeva S. S., Glinskaya E. V. Antagonistic activity of *Bacillus velezensis*. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 57–63 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-57-63>

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

Введение

Растения часто поражаются грибковыми и бактериальными инфекциями. Для борьбы с широким спектром возбудителей заболеваний растений разработаны специальные вещества – пестициды, однако их использование экономически невыгодно для сельского хозяйства и подчас губительно для окружающей среды. В связи с негативными последствиями использования синтетических пестицидов актуальной стала проблема разработки доступных и экологически безопасных эффективных биопрепаратов, направленных на предотвращение инфицирования растений фитопатогенными агентами.

Современная биотехнология ориентирована на создание микробных препаратов на основе бактерий рода *Bacillus*, которые известны своей способностью к подавлению роста фитопатогенных бактерий и грибов посредством продукции антимикробных соединений. Поскольку представители рода *Bacillus* характеризуются широким распространением, устойчивостью к негативным воздействиям среды, способностью утилизировать разнообразие источники углерода и азота и т.д., биопрепараты на их основе являются наиболее перспективными для повсеместного внедрения в сельское хозяйство [1].

В отрасли растениеводства бактерии *B. velezensis* являются биоконтролирующими организмами по отношению к плесневым грибам, поражающим растущие растения. По литературным данным, бактерии вида *B. velezensis* обладают антагонистическими свойствами по отношению к культурам *Botrytis cinerea*, *Pythium*, *Phytophthora*, *Sclerotinia*, *Penicillium* и *Alternaria alternata*, *Macrophomina phaseolina*, *Rhizoctonia solani*, а также к таким условно-патогенным бактериям, как *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* и некоторым штаммам *Escherichia coli* [2, 3].

Виды рода *Bacillus* известны способностью к синтезу огромного пула веществ, обладающих антимикробной активностью. Все эти вещества относятся к разным классам, имеют различное строение и механизмы действия. Общей чертой подобных соединений является подавляющее действие по отношению к различным бактериям, грибам, вирусам или простейшим. В исследованиях последних лет были получены данные о виде *B. velezensis*, отдельные штаммы которого продуцируют аминокликозиды,

экзополисахариды, фунгицидные антибиотики, циклотетрапептиды, циклические липопептиды и другие вторичные метаболиты, эффективные по отношению к различным патогенным микроорганизмам, в частности, по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Alternaria panax*, *Clostridium coccodes*, *Fusarium oxysporum*, *Merizocera oryzae*, *Phytophthora capsici* и многим другим [4].

Основную фракцию антимикробных веществ составляют циклические липопептиды – нерибосомально синтезируемые производные [5, 6]. К наиболее изученным циклическим липопептидам относятся сурфактин, итурин, фенгицин, бацилломицин и микосубтилин. Липопептиды привлекают внимание исследователей тем, что помимо антимикробной активности они обладают также противовирусными и противоопухолевыми свойствами и устойчивостью к высоким температурам [7].

Материалы и методы

Исследования проводились в 2019–2021 гг. на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (СГУ).

Объектом исследований являлся штамм *Bacillus velezensis* HR13, выделенный с поверхности листьев ястребинки могучей *Hieracium robustum* Fr. s. L., 1848 [8].

В качестве тест-культур в экспериментах по определению антагонистической активности были использованы грамотрицательные бактерии *Pseudomonas aeruginosa* V-31, *P. fluorescens* T-283, *P. putida* TSH-18, а также фитопатогенные грибы *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. tubingensis*, *Fusarium oxysporum*, *F. tricinctum*, *F. equiseti*, *Phoma fungicola* и *Rhizopus* sp. из коллекции кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета СГУ.

Культивирование бактерий осуществляли на плотной и жидкой среде ГРМ, а тест-культуры грибов культивировали на среде PDA.

Определение антагонистической активности исследуемых бактерий проводили методом агаровых блоков [9]. Исследуемый штамм и тест-культуры бактерий выращивали на плотной среде ГРМ при температуре 37 °С в течение 24–48 ч, а культуры грибов – на плотной среде PDA при температуре 28 °С в течение 4–5 сут. Из исследу-



емых тест-культур готовили взвеси в стерильной дистиллированной воде по стандарту мутности 10 ЕД и проводили посев газоном по 100 мкл взвеси каждой тест-культуры на поверхность среды. Далее вырезали агаровые блоки, которые с помощью стерильного скальпеля раскладывали на чашки Петри с газонами бактерий и грибов. Раскладывали по 3 блока на каждую чашку Петри на равном расстоянии друг от друга, плотно прижимая к поверхности среды. Посевы тест-культур бактерий инкубировали при 37 °С 24–48 ч, а посевы грибов – при 28 °С 3–5 сут. По окончании времени инкубации измеряли диаметры зон ингибирования роста тест-культур в миллиметрах (мм).

Для получения циклических липопептидов бактерии культивировали в жидкой питательной среде Ленди следующего состава: (рН 7,0–7,4) (г/л): глюкоза – 30,0; глутаминовая кислота – 5,0; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0,5; KCl – 0,5; KH_2PO_4 – 1,0; $MnSO_4$ – 0,005; дрожжевой экстракт – 1,0; $CuSO_4 \times 5H_2O$ – 0,00016, $FeSO_4 \times 7H_2O$ – 0,00015 на протяжении 48 ч при температуре 30 °С, после чего подвергали центрифугированию при 4400 об/мин в течение 30 мин. Культуральную жидкость обрабатывали 10 % HCl до значений рН 2,0, помещали в холодильник на ночь и затем центрифугировали (4400 об/мин, 30 мин). К сформированным осадкам добавляли метанол, встряхивали до полной гомогенизации и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 1,5 ч. Полученный раствор центрифугировали (4400 об/мин, 30 мин) и собирали отдельно метанольный экстракт. Подобную процедуру обработки культуральной жидкости повторяли трижды. Объединенные метанольные экстракты концентрировали на ротационном испарителе [10]. В качестве контроля нами была использована чистая среда Ленди без бактерий, из которой с использованием вышеуказанных операций также были получены метанольные экстракты.

Для проведения тонкослойной хроматографии с экстрактами циклических липопептидов из культуральной жидкости бактерий использовали пластины с силикагелем ALUGRAM Xtra-sheets SIL G/UV254 с размером 5 × 20 см и толщиной слоя 0,2 мм («Macherey-Nagel», Германия). Система растворителей имела следующий состав: хлороформ, метанол и аммиак с соотношением 16,25 : 6,25 : 1 соответственно. Результаты разделения компонентов исследуемых экстрактов оценивали при УФ-облучении [11]. Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются подвижностью R_f – относительной скоростью пере-

мещения компонентов в тонком слое. Величину R_f рассчитывали исходя из экспериментальных данных по формуле:

$$R_f = l_i / L,$$

где l_i – расстояние от стартовой линии до центра пятна, L – расстояние, пройденное растворителем от стартовой линии до границы фронта растворителя [12].

Для регистрации ИК-фурье-спектров экстракты липопептидов лиофильно высушивали. Полученные образцы тщательно гомогенизировали с навеской КВг в агаровой ступке и формировали таблетки под прессом с помощью пресс-формы, оснащенной мембранным насосом. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре, снабженным поглотителем паров воды и углекислого газа, в режиме пропускания, суммируя и усредняя не менее 64 отдельных сканов с разрешением 4 cm^{-1} . Управление спектрометром и обработку спектров осуществляли с помощью программы OMNIC (версия 8.2.0.387).

Эксперименты проводили в трех биологических и трех аналитических повторностях. Результаты экспериментов подвергали статистической обработке. Данные представлены в виде средних значений, доверительные интервалы определяли для 95% уровня значимости.

Результаты и их обсуждение

В результате определения антагонистической активности было выяснено, что исследуемый штамм не подавлял рост грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* V-31, *P. fluorescens* T-283, *P. putida* TSH-18, а также грибов *F. tricinctum*. Исследуемый штамм *B. velezensis* HR13 проявлял ярко выраженные ингибирующие свойства по отношению к культурам *Absidia corymbifera*, *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. tubingensis*, *Fusarium oxysporum*, *F. equiseti*, *Phoma fungicola*, *Rhizopus* sp. (рис. 1).

Количественная оценка ингибирования роста тест-культур бактериями штамма *B. velezensis* HR13 свидетельствовала о том, что антагонистический эффект в наибольшей степени проявлялся в случае культур *F. oxysporum* и *A. flavus* – 32 и 29 мм, соответственно (таблица).

Полученные результаты указывают на избирательное действие бактерий *B. velezensis* HR13 по отношению к различным бактериальным и грибным культурам. Как оказалось, данный штамм не подавляет рост грамотрицательных бактерий. Этот факт может быть обусловлен механизмом действия антибиотиков, продуцируемых *B. velezensis* HR13, который, вероятно, направлен на повреждение клеточ-

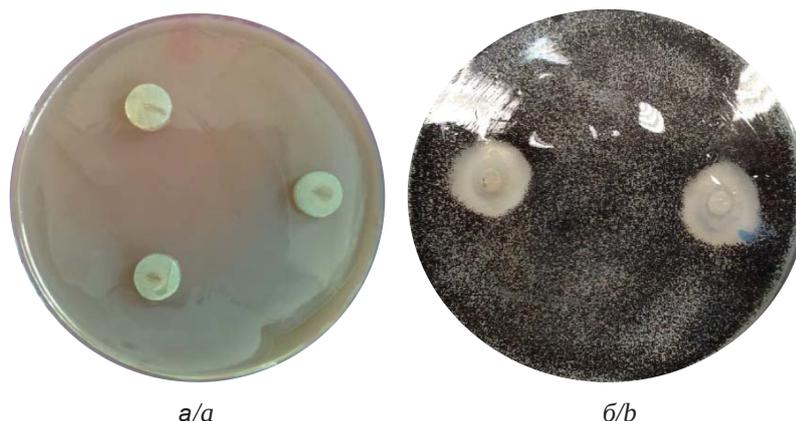


Рис. 1. Антагонизм бактерий *B. velezensis* HR13 в отношении к тест-культурам бактерий и грибов: а – *P. putida* TSH-18; б – *A. niger*
 Fig. 1. Antagonism of bacteria *B. velezensis* HR13 in relation to test cultures of bacteria and fungi: а – *P. putida* TSH-18; б – *A. niger*

Диаметр зоны подавления ($M \pm m, p < 0,05$) бактериями *B. velezensis* 13 тест-культур бактерий и грибов

Table. The diameter of the suppression zone ($M \pm m, p < 0,05$) by bacteria *B. velezensis* 13 test cultures of bacteria and fungi

Тест-культура / Test culture	Диаметр зоны ингибирования роста, мм / Diameter of the growth inhibition zone, mm
<i>P. aeruginosa</i> V-31	0
<i>P. fluorescens</i> T-283	0
<i>P. putida</i> TSH-18	0
<i>Aspergillus flavus</i>	29,1 ± 4,6
<i>A. niger</i>	18,2 ± 2,8
<i>A. tubingensis</i>	25,0 ± 5,7
<i>Fusarium oxysporum</i>	32,1 ± 5,5
<i>F. tricinctum</i>	0
<i>F. equiseti</i>	18,3 ± 3,3
<i>Phoma fungicola</i>	21,7 ± 3,3
<i>Rhizopus</i> sp.	15,8 ± 4,9

ной стенки грамположительных бактерий. Поскольку бактерии *B. velezensis* HR13 не влияют на рост гриба *F. tricinctum*, который поражает различные сельскохозяйственные культуры, вызывая фузариоз, применение данного штамма для борьбы с этим фитопатогенным грибом будет неэффективным [13].

Таким образом, исследуемый штамм бактерий *B. velezensis* HR13 может быть использован в составе различных биопрепаратов в качестве агента биологического контроля ряда

патогенных грибов, вызывающих заболевания сельскохозяйственных культур.

Поскольку для ранее изученных штаммов бактерий *B. velezensis* была продемонстрирована продукция сурфактинов [4, 14], нами был выполнен поиск веществ липопептидной природы в культуральной жидкости штамма *B. velezensis* HR13. В соответствии с методикой выделения сурфактинов были получены метанольные экстракты, компоненты которых разделяли методом ТСХ. В качестве контрольного образца был использован метанольный экстракт, полученный из питательной среды Ленди без бактерий. В результате разделения исследуемого экстракта на хроматограмме были обнаружены три фракции с различными значениями R_f : 0,16; 0,32; 0,47. В случае вытяжки из чистой среды Ленди соединений липопептидной природы обнаружить не удалось, что служит подтверждением микробного происхождения выявленных фракций в изучаемом экстракте. В работе [12] были представлены значения R_f сурфактина бактерий *B. subtilis* ИБ-17 и коммерческого стандарта («Sigma», США), которые составляли 0,184. Поскольку на величину R_f влияют качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, природа растворителей, постановка эксперимента, в частности способ нанесения пробы и метод детектирования, не исключено, что полученная нами фракция с $R_f = 0,16$ соответствует циклическому липопептиду сурфактину. Наличие двух дополнительных фракций в исследуемом образце может быть обусловлено присутствием нескольких изоформ выделенного липопептида, либо следствием его недостаточной очистки от других компонентов, отличных по строению от сурфактинов (рис. 2).

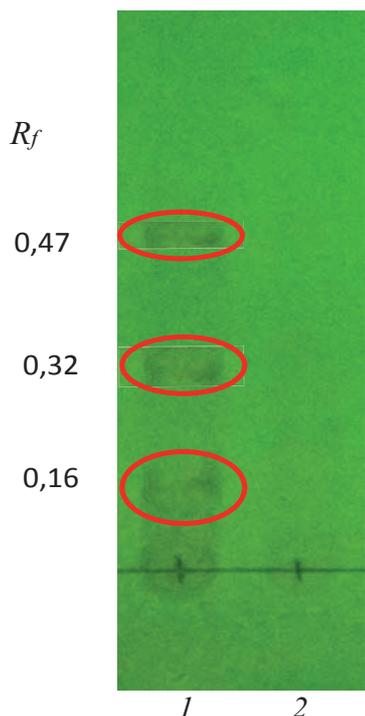


Рис. 2. Результаты ТСХ экстракта из культуральной жидкости бактерий *B. velezensis* HR13 (1) и вытяжки из чистой среды Ленди (2)

Fig. 2. Results of TLC extract from the culture fluid of bacteria *B. velezensis* HR13 (1) and extracts from the pure medium of Lendi (2)

Для уточнения природы соединений, которые удалось обнаружить с помощью ТСХ в лиофильно высушенных метанольных экстрактах, полученных из культуральной жидкости *B. velezensis* HR13, нами была проведена ИК-спектроскопия. Полученный ИК-спектр выявил наличие полос поглощения, характерных для пептидов при 3305 см^{-1} (валентные колебания связи N–H), при 1643 см^{-1} (амид I) и при 1548 см^{-1} (амид II) (рис. 3). Присутствие валентных колебаний связи C=O при 1727 см^{-1} , вероятно, обусловлено дикарбоновыми аминокислотами (аспарагиновой и/или глутаминовой кислотами) в составе сурфактинов. Полосы поглощения при $2956\text{--}2924$ и 2869 см^{-1} (валентные колебания связи C–H), а также при 1463 и 1377 см^{-1} (деформационные колебания групп --CH_3 и $\text{--CH}_2\text{--}$) указывают на наличие алифатических цепей, которые выступают как структурная основа липопептидов. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтвердили предположение о возможной липопептидной структуре веществ, продуцируемых исследуемым штаммом в культуральную жидкость.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемый штамм *B. velezensis* HR13 продуцирует соединения липопептидной природы.

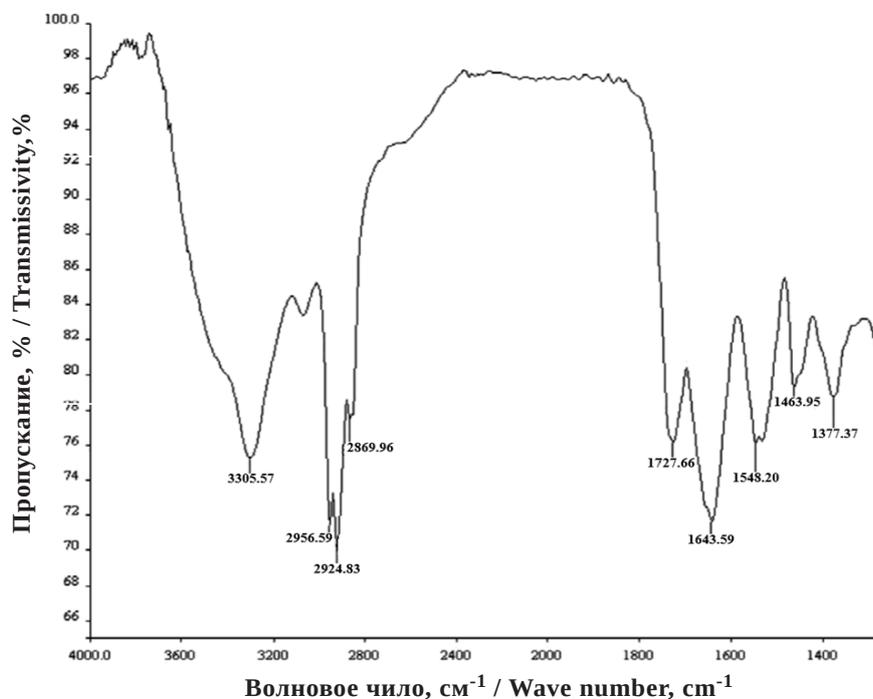


Рис. 3. ИК-фурье-спектр экстракта, полученного из культуральной жидкости бактерий *B. velezensis* HR13

Fig. 3. The IR-Fourier spectrum of the extract obtained from the culture fluid of bacteria *B. velezensis* HR13



Заключение

Результаты исследований впервые показали, что штамм *B. velezensis* HR13 оказывает выраженное антагонистическое действие в отношении ряда возбудителей инфекций растений: *Absidia corymbifera*, *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. tubingensis*, *Fusarium oxysporum*, *F. equiseti*, *Phoma fungicola*, *Rhizopus* sp.

Штамм *B. velezensis* HR13 не проявляет антагонизма по отношению к грамотрицательным бактериям и не влияет на рост гриба возбудителя фузариоза *F. tricinctum*, который поражает различные сельскохозяйственные культуры.

С использованием тонкослойной хроматографии и фурье-ИК-спектроскопии был фракционирован и охарактеризован образец циклического липопептида бактерий *B. velezensis* HR13, структура которого в настоящее время проходит стадию изучения. Перспективным вектором использования подобного липопептида может служить разработка на его основе антимикробных препаратов широкого спектра внедрения.

Список литературы

1. Teixeira G. M., Mosela M., Nicoletto M. L. A., Ribeiro R. A., Hungria A. S., Goncales L. S. A., Pereira U. P., Oliveira A. G. de. Genomic insight into the antifungal activity and plant growth-promoting ability in *Bacillus velezensis* CMRP 4490 // *Front Microbiol.* 2021. № 11. P. 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.618415>
2. Roh J. Y., Liu Q., Choi J. Y., Wang Y., Shim H. J., Xu H. G., Choi G. J., Kim J. C., Je Y. H. Construction of a recombinant *Bacillus velezensis* strain as an integrated control agent against plant diseases and insect pests // *J. Microbiol. Biotechnol.* 2009. № 19 (10). P. 1223–1229. <https://doi.org/10.4014/jmb.0902.065>
3. Lim S. M., Yoon M. Y., Choi G. J., Choi Y. H., Jang K. S., Shin T. S., Park H. W., Yu N. H., Kim Y. H., Kim J. C. Diffusible and volatile antifungal compounds produced by an antagonistic *Bacillus velezensis* G341 against various phytopathogenic fungi // *Plant Pathol. J.* 2017. № 33 (5). P. 488–498. <https://doi.org/10.5423/PPJ.OA.04.2017.0073>
4. Идиятов И. И., Валиуллин Л. Р., Галлямова С. Р., Бирюля В. В., Никитин А. И. Поиск антагониста микромицета *Fusarium sporotrichioides* // *Аграрный вестник Урала.* 2018. № 3 (170). С. 10–20.
5. Romero D., Vincente A. de, Rakotoaly R. H., Dufour S. E., Veening J. W., Arrebola E., Carorla F. M., Kuipers O. P., Paquot M., Pérez-García A. The iturin and fengycin families of lipopeptides are key factors in antagonism of *Bacillus subtilis* toward *Podosphaera fusca* // *Mol. Plant Microbe Interact.* 2007. № 20. P. 430–440. <https://doi.org/10.1094/MPMI-20-4-0430>

6. Ongena M., Jasques P. *Bacillus* lipopeptides: versatile weapons for plant disease biocontrol // *Trends Microbiol.* 2008. № 16 (3). P. 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2007.12.009>
7. Мелентьев А. И., Кузьмина Л. Ю., Курченко В. П. Циклические липопептиды – перспективный биотехнологический продукт // *Перспективы и проблемы развития биотехнологии в рамках единого экономического пространства стран Содружества : материалы междунар. науч. конф. Минск : РИВШ, 2005. С. 140–141.*
8. Басалаева Д. Л., Шестакова А. С., Никельшпарг М. И., Глинская Е. В. Антагонистические свойства бактерий *Bacillus velezensis* // *Живые системы – 2019 : сборник научных статей.* Саратов : Амирит, 2019. С. 171–173.
9. Иркитова А. Н., Каган Я. Р., Соколова Г. Г. Сравнительный анализ методов определения антагонистической активности молочнокислых бактерий // *Известия Алтайского государственного университета.* 2012. № 3-1 (75). С. 41–44.
10. Chen L., Chong X. Y., Zhang Y. Y., Lv Y. Y., Hu Y. S. Genome shuffling of *Bacillus velezensis* for enhanced surfactin production and variation analysis // *Curr. Microbiol.* 2020. № 77 (1). P. 71–78. <https://doi.org/10.1007/s00284-019-01807-4>
11. Яковлева О. В. Аэробные спорообразующие бактерии рода *Bacillus* Cohn продуценты поверхностно активных веществ : дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2004. 117 с.
12. Гиндуллина Т. М., Дубова Д. М. Хроматографические методы анализа. Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2010. 80 с.
13. Басалаева Д. Л., Евстигнеева С. С., Никельшпарг М. И., Глинская Е. В. *Bacillus velezensis* – перспективный агент в борьбе с возбудителями болезней растений // *Исследования молодых учёных в биологии и экологии – 2021 : сборник научных статей.* Саратов : Амирит, 2021. С. 32–33.
14. Adeniji A. A., Aremu O. S., Babalola O. O. Selecting lipopeptide-producing, *Fusarium*-suppressing *Bacillus* spp.: Metabolomic and genomic probing of *Bacillus velezensis* NWUMFkBS 10.5 // *Microbiology Open.* 2019. № 8 (6). P. 1–21. <https://doi.org/10.1002/mbo3.742>

References

1. Teixeira G. M., Mosela M., Nicoletto M. L. A., Ribeiro R. A., Hungria A. S., Goncales L. S. A., Pereira U. P., Oliveira A. G. de. Genomic insight into the antifungal activity and plant growth-promoting ability in *Bacillus velezensis* CMRP 4490. *Front Microbiol.*, 2021, no. 11, pp. 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.618415>
2. Roh J. Y., Liu Q., Choi J. Y., Wang Y., Shim H. J., Xu H. G., Choi G. J., Kim J. C., Je Y. H. Construction of a recombinant *Bacillus velezensis* strain as an integrated control agent against plant diseases and insect pests. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, no. 19 (10), pp. 1223–1229. <https://doi.org/10.4014/jmb.0902.065>



3. Lim S. M., Yoon M. Y., Choi G. J., Choi Y. H., Jang K. S., Shin T. S., Park H. W., Yu N. H., Kim Y. H., Kim J. C. Diffusible and volatile antifungal compounds produced by an antagonistic *Bacillus velezensis* G341 against various phytopathogenic fungi. *Plant Pathol. J.*, 2017, no. 33 (5), pp. 488–498. <https://doi.org/10.5423/PPJ.OA.04.2017.0073>
4. Idiyatov I. I., Valiullin L. R., Gallyamova S. R., Biryulya V. V., Nikitin A. I. Antifungal activity of *Fusarium sporotrichioides* antagonists. *Agrarnyi vestnik Urala*, 2018, no. 3 (170), pp. 10–20 (in Russian).
5. Romero D., Vincente A. de, Rakotoaly R. H., Dufour S. E., Veening J. W., Arrebola E., Carorla F. M., Kuipers O. P., Paquot M., Pérez-García A. The iturin and fengycin families of lipopeptides are key factors in antagonism of *Bacillus subtilis* toward *Podosphaera fusca*. *Mol. Plant Microbe Interact.*, 2007, no. 20, pp. 430–440. <https://doi.org/10.1094/MPMI-20-4-0430>
6. Ongena M., Jasques P. *Bacillus* lipopeptides: versatile weapons for plant disease biocontrol. *Trends Microbiol.*, 2008, no. 16 (3), pp. 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2007.12.009>
7. Melent'ev A. I., Kuz'mina L. Iu., Kurchenko V. P. Cyclic lipopeptides are a promising biotechnological product. In: *Prospects and problems of biotechnology development within the common economic space of the Commonwealth countries: materials of the sci. conf.* Minsk, RIVSh Publ., pp. 140–141 (in Russian).
8. Basalaeva D. L., Shestakova A. S., Nikelshparg M. I., Glinskaya E. V. The antagonistic properties of *Bacillus velezensis*. In: *Zhivyye sistemy – 2019: sbornik nauchnykh statey* [Living systems – 2019: collection of scientific articles]. Saratov, Amirit Publ., 2019, pp. 171–173 (in Russian).
9. Irkitova A. N., Kagan Ja. R., Sokolova G. G. Comparative analysis of the methods to define antagonistic activity of lactic bacteria. *Izvestiia Altai State University*, 2012, no. 3-1 (75), pp. 41–44 (in Russian).
10. Chen L., Chong X. Y., Zhang Y. Y., Lv Y. Y., Hu Y. S. Genome shuffling of *Bacillus velezensis* for enhanced surfactin production and variation analysis. *Curr. Microbiol.*, 2020, no. 77 (1), pp. 71–78. <https://doi.org/10.1007/s00284-019-01807-4>
11. Yakovleva O. V. *Aerobic spore-forming bacteria of the genus Bacillus Cohn producers of surfactants*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Ufa, 2004. 117 p. (in Russian).
12. Gindullina T. M., Dubova D. M. *Khromatograficheskie metody analiza* [Chromatographic methods of analysis]. Tomsk, Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010. 80 p. (in Russian).
13. Basalaeva D. L., Evstigneeva S. S., Nikelshparg M. I., Glinskaya E. V. *Bacillus velezensis* – is a promising agent in the fight against plant pathogens. In: *Issledovaniia molodykh uchenykh v biologii i ekologii – 2021: sbornik nauchnykh statei* [Research of young scientists in biology and ecology – 2021: collection of scientific articles]. Saratov, Amirit Publ., 2021, pp. 32–33 (in Russian).
14. Adeniji A. A., Aremu O. S., Babalola O. O. Selecting lipopeptide-producing, *Fusarium*-suppressing *Bacillus* spp.: Metabolomic and genomic probing of *Bacillus velezensis* NWUMFkBS 10.5. *Microbiology Open*, 2019, no. 8 (6), pp. 1–21. <https://doi.org/10.1002/mbo3.742>

Поступила в редакцию 02.09.21; одобрена после рецензирования 06.10.21; принята к публикации 22.10.21
 The article was submitted 02.09.21; approved after reviewing 06.10.21; accepted for publication 22.10.21



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 64–73

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 64–73

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-64-73>

Научная статья

УДК 631.527.5

Корреляционный анализ признаков, характеризующих урожайность и качество продукции представителей рода *Allium* (подрод *Сера*)



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

Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр овощеводства», Россия, 140153, Московская область, Раменский район, д. Веряя, стр. 500

Иванова Мария Ивановна, доктор сельскохозяйственных наук, профессор РАН, главный научный сотрудник отдела селекции и семеноводства, ivanova_170@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7326-2157>

Бухаров Александр Федорович, доктор сельскохозяйственных наук, главный научный сотрудник отдела селекции и семеноводства, afb56@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1910-5390>

Кашлева Анна Ивановна, кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник отдела селекции и семеноводства, vniioh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1968-5954>

Аннотация. В условиях Московской области изучено 10 образцов представителей рода *Allium* L., в том числе: *A. altaicum* Pall. (л. алтайский), *A. fistulosum* L. (л. батун), *A. galanthum* Kar. & Kir. (л. молочнокветковый), *A. oschaninii* O. Fedtsch. (л. Ошанина) *A. pskemense* V. Fedtsch. (л. пскемский) из секции *Сера* (Mill.) Prokh.; *A. altynolicum* N. Friesen (л. алтынкольский), *A. ledebourianum* Schult. & Schult. f. (л. Ледебур), *A. oliganthum* Kar. & Kir. (л. малоцветковый), *A. schoenoprasum* L. (л. шнитт) из секции *Schoenoprasum* Dum.; *A. komarovianum* Vved. (л. Комаровского) из секции *Sacculiferum* P. P. Gritz. Представленное исследование запланировано для определения корреляции между различными признаками, способствующими повышению урожайности и накоплению биологически активных соединений в листьях. У этих образцов проанализированы морфологические признаки (высота растения, число листьев на растении, число побегов на растении, длина листа, ширина листа и общая урожайность листьев) и биохимические показатели (сухое вещество, нитраты, аскорбиновая кислота, моносахара, хлорофилл, каротин, флавоноиды, гидроксикоричные кислоты). Дисперсионный анализ показал значительные различия между тестируемыми генотипами по всем изучаемым параметрам, а именно фенотипические, биохимические и урожайные признаки. Взаимосвязь между параметрами оценивали с помощью коэффициента Пирсона. Выявлена тесная положительная связь между числом побегов и числом листьев на растении (0,964), шириной листа и общей урожайностью (0,818), содержанием хлорофилла и общей урожайностью (0,608), содержанием хлорофилла и каротина (0,841), длиной листа и содержанием гидроксикоричных кислот (0,859), содержанием сухих веществ и аскорбиновой кислоты (0,756). Выявленные закономерности представляют интерес для построения модели сортов и использования в селекции.

Ключевые слова: *Allium*, морфология, биохимия, коэффициент корреляции, селекция, урожайность

Благодарности. Статья выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ FNRN-2019-0064 «Сформировать генетические коллекции представителей рода *Allium* L. по признакам, обладающих зимостойкостью, ранним и дружным отращиванием листьев, устойчивые к пероноспорозу и ржавчине в условиях Нечерноземной зоны РФ».

Для цитирования: Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Кашлева А. И. Корреляционный анализ признаков, характеризующих урожайность и качество продукции представителей рода *Allium* (подрод *Сера*) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 64–73. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-64-73>

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

Article

Correlation analysis of traits characterizing the yield and product quality of representatives of the genus *Allium* (subgenus *Сера*)

М. И. Иванова ✉, А. Ф. Bukharov, А. I. Kashleva

All-Russian Scientific Research Institute of Vegetable Growing – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Scientific Center of Vegetable Growing”, bldg. 500, village Vereya, Ramensky district, Moscow region 140153, Russia

Mariya I. Ivanova, ivanova_170@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7326-2157>

Alexander F. Bukharov, afb56@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1910-5390>

Anna I. Kashleva, vniioh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1968-5954>



Abstract. In the conditions of the Moscow region, 10 samples of representatives of the genus *Allium* L. were studied, including: *A. altaicum* Pall., *A. fistulosum* L., *A. galanthum* Kar. & Kir., *A. oschaninii* O. Fedtsch., *A. pskemense* B. Fedtsch from the section *Cepa* (Mill.) Prokh.; *A. altynolicum* N. Friesen, *A. ledebourianum* Schult. & Schult. f., *A. oliganthum* Kar. & Kir., *A. schoenoprasum* L. from the section *Schoenoprasum* Dum.; *A. komarovianum* Vved. from the section *Sacculiferum* P. P. Gritz. The presented study is planned to determine the correlation between various traits that contribute to an increase in yield and the accumulation of biologically active compounds in leaves. These samples analyzed morphological characteristics (plant height, number of leaves per plant, number of shoots per plant, leaf length, leaf width and total leaf yield) and biochemical parameters (dry matter, nitrates, ascorbic acid, monosaccharides, chlorophyll, carotene, flavanoids, hydroxycinnamic acids). Analysis of variance showed significant differences between the tested genotypes for all studied parameters, namely phenotypic, biochemical and yield traits. The relationship between the parameters was assessed using the Pearson coefficient. A close positive relationship was found between the number of shoots and the number of leaves per plant (0.964), leaf width and total yield (0.818), chlorophyll content and total yield (0.608), chlorophyll and carotene content (0.841), leaf length and hydroxycinnamic acid content (0.859), dry matter content and ascorbic acid (0.756). The revealed patterns are of interest for constructing a model of varieties and use in breeding.

Keywords: *Allium*, morphology, biochemistry, correlation coefficient, selection, yield

Acknowledgements: The article was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation FNRN-2019-0064 "To form genetic collections of representatives of the genus *Allium* L. according to traits that have winter hardiness, early and friendly growth of leaves, resistant to peronosporosis and rust in the non-chernozem zone of the Russian Federation".

For citation: Ivanova M. I., Bukharov A. F., Kashleva A. I. Correlation analysis of traits characterizing the yield and product quality of representatives of the genus *Allium* (subgenus *Cepa*). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 64–73 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-64-73>

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

Введение

Род *Allium* (семейство Amaryllidaceae) – один из крупнейших родов однодольных, включающий около 1200 видов, представляет собой экономически важную группу культур, возделываемых во всем мире для использования в качестве овощей и специй, такие как лук репчатый (*Allium cepa*), шалот (*A. cepa* группа *aggregatum*), батун (*A. fistulosum*), чеснок (*A. sativum*), шнитт (*A. schoenoprasum*), лук китайский (*A. tuberosum*) и лук-порей (*A. porrum*) [1]. Виды *Allium* произрастают в северном полушарии, в основном в семиаридных регионах Северной Америки, Европы, Северной Африки и Азии, регионах с разнообразными экологическими зонами. Результаты последних классификаций предлагают 15 подродов и 56 секций для *Allium* [2]. Биоактивные соединения *Allium* в основном включают сероорганические соединения, полифенолы, пищевые волокна и сапонины. Продемонстрировано, что флавоноиды, особенно флавонолы, обладают антиоксидантной, противоопухолевой, гиполипидемической, антидиабетической, кардиопротекторной, нейропротекторной и антимикробной активностями [3–5].

Виды *Allium* обладают различными физиологическими и морфологическими признаками [6, 7]. Ресурсы *Allium* в России являются потенциальным источником генов для расширения генетической базы сельскохозяйственных культур [8, 9]. Однако несбалансированный отбор селекционерами и фермерами привел к потере многих полезных агрономических свойств луковых культур [10, 11].

Для всестороннего понимания селекционерами и исследователями генетического фона коллекции *Allium* и упрощения выбора целевых

образцов, особенно с высоким урожаем и содержанием биологически активных соединений, необходимо проводить корреляционный анализ между количественными и качественными признаками на малоиспользуемых луковых культурах.

Материалы и методы

В связи с исследованием и поддержанием зародышевой плазмы во ВНИИО – филиале ФГБНУ ФНЦО (Московская область, N 55°36' E 38°1') создана коллекция *Allium* L. из 12 подродов, 34 секций, 80 видов *ex situ*: семян и «живые» коллекции в количестве 250 образцов отечественной и иностранной селекции, а также из различных ботанических садов РФ.

Всего *ex situ* исследовано 7 качественных и 6 количественных морфологических признаков 10 видов *Allium* (подрод *Cepa*). Объектами исследования служили растения 5-го года жизни. На каждом участке случайным образом выбирали по десять растений для морфометрического анализа. Проанализированы количественные признаки, включая высоту растения (см), число листьев на растении (шт.), число побегов на растении (шт.), длину листа (см), ширину листа (см) и общую урожайность листьев (кг/м²). Наблюдения регистрировали для всех признаков в трех повторностях для каждого исследуемого параметра. Для определения биохимического состава (сухие вещества, нитраты, аскорбиновая кислота, моносахара, хлорофилл, каротин, флавоноиды, гидроксикоричные кислоты) были использованы образцы свежих листьев сразу после первой срезки.

Содержание сухих веществ, моносахаров, витамина С, нитратов и каротина определяли по общепринятым методикам [12].



Определение суммы гидроксикоричных кислот (ГКК) проводили при длине волны 328 нм. Долю определяемого компонента устанавливали по формуле:

$$X_{\text{ГКК}} = D \cdot V \cdot p / (m \cdot 507), \quad (1)$$

где D – оптическая плотность; V – объем экстракта, мл (100 мл); p – разведение (в 10 раз); m – масса навески, г; величина 507 – удельный показатель поглощения гидроксикоричных кислот в растворах.

Определение суммы флавоноидов проводили в спиртовых экстрактах. Оптическую плотность

измеряли при $\lambda = 338$ нм. Содержание (в %) суммы флавоноидов устанавливали по формуле:

$$X = D \cdot 100 / (m \cdot 353), \quad (2)$$

где D – оптическая плотность раствора; m – масса навески, г; 100 – объем мерной колбы, мл; 353 – удельный показатель поглощения.

Список изученных видов *Allium* L. пищевого направления представлен согласно стандартам, принятым в базе данных International Plant Names Index (IPNI) или The Plant List (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Комплекс видов рода *Allium* L. (подрод *Cepa*) из биокolleкции ВНИИО – филиал ФГБНУ ФНЦО
Complex of species of the genus *Allium* L. (subgenus *Cepa*) from the biological collection of VNIIO – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution FNTSO

Подрод Subgenus	Секция Section	Вид / Species	
		латинское название / latin name	русское название / russian name
<i>Cepa</i>	<i>Cepa</i> (Mill.) Prokh.	<i>A. altaicum</i> Pall.	Л. алтайский
		<i>A. fistulosum</i> L.	Л. батун
		<i>A. galanthum</i> Kar. & Kir.	Л. молочнокветковый
		<i>A. oschaninii</i> O. Fedtsch.	Л. Ошанина
		<i>A. pskemense</i> B. Fedtsch.	Л. пскемский
	<i>Schoenoprasum</i> Dum.	<i>A. altynolicum</i> N. Friesen	Л. алтынкольский
		<i>A. ledebourianum</i> Schult. & Schult. f.	Л. Ледебур
		<i>A. oliganthum</i> Kar. & Kir.	Л. малоцветковый
		<i>A. schoenoprasum</i> L.	Л. шнитт
	<i>Sacculiferum</i> P. P. Gritz.	<i>A. komarovianum</i> Vved.	Л. Комаровского

Дисперсионный анализ

Дисперсионный анализ показал значительные различия между тестируемыми генотипами по всем изучаемым параметрам: фенотипическим, биохимическим и урожайным. Исследования показали, что сумма квадратов отклонений от среднего, обусловленная генотипами, оказалась высокозначимой для всех исследуемых признаков (табл. 2).

Это свидетельствует о наличии существенных различий изменчивости среди генотипов по урожайности листьев и ее составляющим признакам. Значительная средняя сумма квадратов, обусловленная урожайностью листьев и морфологическими признаками, показала наличие выраженной варибельности в материале, изучаемом для улучшения различных признаков. Эти данные в целом согласуются с выводами предыдущих исследователей [13–15] по *Allium*.

Биохимический анализ

К пищевым растениям, богатым компонентами антиоксидантной защиты, относят луки

многолетние, все многообразие дикорастущих видов которых остается невостребованным современной медициной, что, по-видимому, обусловлено слабой изученностью их химического состава [16]. В группе исследованных луковых культур содержание сухих веществ варьировало от 9,3 (*A. ledebourianum*) до 17,9 (*A. altynolicum*), среднее значение составляло 13,6 %; нитратов – от 111 (*A. altaicum* и *A. fistulosum*) до 237 (*A. ledebourianum*), среднее значение равно 177,6 мг/кг сырой массы; моносахаров – от 2,6 (*A. oschaninii*, *A. altynolicum*, *A. ledebourianum*) до 3,8 (*A. altaicum*), среднее значение равно 3,0 % сырой массы; аскорбиновой кислоты – от 119,2 (*A. pskemense*) до 128,8 (*A. altynolicum*), среднее значение равно 123,5 мг% сырой массы; хлорофилла от 138 (*A. pskemense*) до 287 (*A. komarovianum*) мг/100 г сухой массы, среднее значение равно 209,7 мг%; каротина – от 14,5 (*A. pskemense*) до 29,1 (*A. galanthum*), среднее значение равно 21,4 мг/кг сырой массы; гидроксикоричных

Дисперсионный анализ морфологических и биохимических признаков у малоиспользуемых и культивируемых *Allium L.* (подрод *Cepa*)
Analysis of variance of morphological and biochemical characters in underutilized and cultivated *Allium L.* (subgenus *Cepa*)

Показатель / Indicator	Средняя сумма квадратов Average sum of squares			F _Ф
	повторность repetition	генотип genotype	ошибка error	
	df = 3	df = 9	df = 27	
Морфологические показатели / Morphological indicators				
Высота растения, см / Plant height, cm	32,72	165,77*	12,27	13,51
Число побегов на растении, шт. / The number of shoots per plant, pcs.	22,71	231,65*	13,44	17,24
Число листьев на растении, шт. / The number of leaves per plant, pcs.	32,54	209,34*	15,16	13,81
Длина листа, см / Sheet length, cm	23,89	185,56*	12,15	15,27
Ширина листа, см / Sheet width, cm	0,098	2,77 **	0,033	83,94
Урожайность, кг/м ² / Productivity, kg/m ²	0,32	13,54*	0,52	26,04
Химические показатели / Chemical indicators				
Сухие вещества, % / Dry matter, %	0,56	12,34*	1,53	8,07
Нитраты, мг/кг / Nitrates, mg/kg	98,67	134,65*	19,78	6,81
Моносахара, % / Monosugar, %	0,25	9,41**	0,11	85,55
Аскорбиновая кислота, мг% / Ascorbic acid, mg%	2,98	128,79**	5,22	24,65
Хлорофилл, мг /100 г / Chlorophyll, mg/100 g	34,21	358,4*	21,37	16,77
Каротин, мг/кг / Carotene, mg/kg	18,23	138,54*	9,67	14,33
Гидроксикоричные кислоты, 10 ⁻³ % / Hydroxycinnamic acids, 10 ⁻³ %	3,76	76,51*	3,48	21,98
Флавоноиды, 10 ⁻³ % / Flavonoids, 10 ⁻³ %	1,78	31,83*	1,32	24,11

Примечание / Note. F₀₅ = 6,0, F₀₁ = 27,34.

кислот – от 169,8 × 10⁻³ (*A. oliganthum*) до 174,0 × 10⁻³ (*A. altynolicum*), среднее значение равно 172,1 × 10⁻³% сухой массы; флавоноидов – от 289,8 × 10⁻³ (*A. oliganthum*) до 302,5 × 10⁻³ (*A. oschaninii*), среднее значение равно 294,2 × 10⁻³% сухой массы (табл. 3). Исследованных представителей рода *Allium L.* можно рассматривать как потенциальные источники биологически активных соединений.

Структура урожая и общая урожайность

Высота растения перед срезкой варьировала от 42,2 (*A. galanthum*) до 56,6 (*A. fistulosum*), в среднем – 49,5 см; число побегов – от 3,4 (*A. komarovianum*) до 84,3 (*A. schoenoprasum*), в среднем – 17,0 шт./растение; число листьев – от 14,2 (*A. komarovianum*) до 501,7 (*A. schoenoprasum*), в среднем – 83,0 шт./растение; длина листа – от 25,1 (*A. oliganthum*) до 47,3 (*A. schoenoprasum*), в среднем – 35,4 см; ширина листа – от 0,3 (*A. oliganthum*) до 2,1 (*A. fistulosum*), в среднем – 1,2 см (табл. 4).

Растения 5-го года жизни сформировали урожайность листьев за 3 срезки от 4,1

(*A. komarovianum*) до 7,8 (*A. pskemense*), в среднем – 5,8 кг/м².

Корреляционный анализ урожайности и морфологических и биохимических признаков

Анализ коэффициента корреляции позволяет установить взаимосвязь между различными характеристиками растений. Оценка генотипических и фенотипических корреляций между признаками помогает инициировать селекционные программы. Если корреляция между двумя признаками положительная и значимая, улучшение одного признака окажет значительное влияние на другой признак.

С целью определения взаимосвязи между признаками коэффициент корреляции оценивали между урожайностью и ее признаками на генотипическом и фенотипическом уровнях (табл. 5).

Выявлена тесная положительная связь между числом побегов и числом листьев на растении (0,964), шириной листа и общей урожайностью (0,818), содержанием хлорофилла и каротина



Таблица 3 / Table 3

Биохимические показатели представителей рода *Allium* L. (подрод *Sera*) из биокolleкции ВНИИО – филиал ФГБНУ ФНЦО
Biochemical parameters of representatives of the genus *Allium* L. (subgenus *Sera*) from the biocollection of VNIIO –
branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution FNTSO

Представитель вида Representative of the species	Сухие вещества, % Dry matter, %	Нитраты, мг/кг сырого вещества Nitrates, mg/kg (wet matter)	Моносахара, % (сырое вещество) Monosugar, % (raw matter)	Аскорбиновая кислота, мг% (сырое вещество) Ascorbic acid, mg% (raw matter)	Хлорофилл, мг/100 г (сухое вещество) Chlorophyll, mg/100 g (dry matter)	Каротин, мг/кг (сырое вещество) Carotene, mg/kg (raw matter)	Гидроксикоричные кислоты, 10 ⁻³ % (сухое вещество) Hydroxycinnamic acids, 10 ⁻³ % (dry matter)	Флавоноиды, 10 ⁻³ % (сухое вещество) Flavonoids, 10 ⁻³ % (dry matter)
<i>A. altaicum</i>	11,6	111	3,8	122,6	139	19,9	172,5	293,6
<i>A. fistulosum</i>	17,3	111	2,8	127,9	197	24,4	172,4	293,2
<i>A. galanthum</i>	12,8	215	3,4	124,8	283	29,1	172,3	294,1
<i>A. oschaninii</i>	13,9	178	2,6	122,9	146	16,8	172,6	302,5
<i>A. pskemense</i>	11,7	170	2,7	119,2	138	14,5	172,2	292,9
<i>A. atyncolicum</i>	17,9	169	2,6	128,8	252	23,7	174,0	295,2
<i>A. ledebourianum</i>	9,3	237	2,6	121,1	233	21,2	170,6	293,8
<i>A. oliganthum</i>	11,9	187	2,7	122,4	218	19,6	169,8	289,8
<i>A. schoenoprasum</i>	13,6	200	2,8	123,6	204	18,4	173,0	294,6
<i>A. komarovianum</i>	16,3	198	3,7	121,9	287	26,4	171,4	292,1
Среднее / Mean	13,6	177,6	3,0	123,5	209,7	21,4	172,1	294,2
НСР ₀₅ / LSD ₅₀	1,20	4,30	0,23	2,21	4,46	3,01	1,80	1,11

Таблица 4 / Table 4

Структура урожая *Allium* L. (подрод *Sera*) в фазу потребительской спелости в условиях Московской области
The structure of the yield of *Allium* L. (subgenus *Sera*) in the phase of consumer ripeness in the conditions of the Moscow region

Представитель вида Representative of the species	Высота растения, см Plant height, cm	Число побегов на растении, шт. The number of shoots per plant, pcs.	Число листьев на растении, шт. The number of leaves per plant, pcs.	Длина листа, см Sheet length, cm	Ширина листа, см Sheet width, cm	Урожайность, кг/м ² Productivity, kg/m ²
<i>A. altaicum</i>	49,2	12,2	45,8	41,1	1,5	6,4
<i>A. fistulosum</i>	56,6	9,4	33,2	34,1	2,1	7,7
<i>A. galanthum</i>	42,2	8,6	38,0	30,1	1,7	6,1
<i>A. oschaninii</i>	43,0	4,6	19,8	34,9	1,6	6,4
<i>A. pskemense</i>	49,6	3,8	25,4	36,4	1,8	7,8
<i>A. atyncolicum</i>	48,8	25,6	47,0	45,3	0,8	5,7
<i>A. ledebourianum</i>	47,1	14,7	88,2	26,4	0,5	4,5
<i>A. oliganthum</i>	49,2	3,6	16,3	25,1	0,3	4,2
<i>A. schoenoprasum</i>	49,5	84,3	501,7	47,3	0,4	5,5
<i>A. komarovianum</i>	50,1	3,4	14,2	33,2	1,1	4,1
Среднее / Mean	48,5	17,0	83,0	35,4	1,2	5,8
НСР ₀₅ / LSD ₅₀	3,38	3,54	3,76	3,37	0,18	0,70



Таблица 5 / Table 5

Корреляционный анализ урожайности и различных изучаемых морфологических и биохимических признаков *Allium* (подрод *Sera*)
Correlation analysis of yield and various studied morphological and biochemical characteristics of *Allium* (subgenus *Sera*)

Показатель Representative	Морфометрические показатели								Количественное содержание										
	Число побегов на растении, шт. The number of shoots per plant, pcs.	Число листьев на растении, шт. The number of leaves per plant, pcs.	Длина листа, см Sheet length, cm	Ширина листа, см Sheet width, cm	Урожайность, кг/м ² Productivity, kg/m ²	Сухие вещества, % Dry matter, %	Нитраты, мг/кг Nitrates, mg/kg	Моносахара, % Monosugar, %	Аскорбиновая кислота, мг/% Ascorbic acid, mg%	Хлорофилл, мг/100 г Chlorophyll, mg/100 g	Каротин, мг/кг Carotene, mg/kg	Гидроксикоричные кислоты, 10 ⁻³ % Hydroxycinnamic acids, 10 ⁻³ %	Гидроксикоричные кислоты, 10 ⁻³ % Hydroxycinnamic acids, 10 ⁻³ %	Каротин, мг/кг Carotene, mg/kg	Моносахара, % Monosugar, %	Аскорбиновая кислота, мг/% Ascorbic acid, mg%	Хлорофилл, мг/100 г Chlorophyll, mg/100 g	Каротин, мг/кг Carotene, mg/kg	Гидроксикоричные кислоты, 10 ⁻³ % Hydroxycinnamic acids, 10 ⁻³ %
Высота растения, см Plant height, cm	0,094	0,071	0,178	0,090	0,221	0,405	-0,585	-0,032	0,256	-0,119	-0,018	-0,510							
Число побегов на растении, шт. The number of shoots per plant, pcs.	1	0,964	0,669	-0,471	-0,093	0,069	0,166	-0,174	0,181	0,026	-0,158	0,068							
Число листьев на растении, шт. The number of leaves per plant, pcs.		1	0,552	-0,456	-0,110	-0,063	0,229	-0,150	0,016	-0,021	-0,219	0,044							
Длина листа, см Sheet length, cm			1	0,014	0,323	0,426	-0,366	0,045	0,347	-0,249	-0,205	0,279							
Ширина листа, см Sheet width, cm				1	0,818	0,239	-0,557	0,259	0,125	-0,332	0,109	0,268							
Урожайность, кг/м ² Productivity, kg/m ²					1	0,160	-0,627	-0,124	0,180	0,608	-0,265	0,283							
Сухие вещества, % Dry matter, %						1	-0,376	0,017	0,756	0,308	0,419	0,127							
Нитраты, мг/кг Nitrates, mg/kg							1	-0,209	-0,352	0,554	0,137	0,007							
Моносахара, % Monosugar, %								1	-0,120	0,205	0,469	-0,266							
Аскорбиновая кислота, мг/% Ascorbic acid, mg%									1	0,326	0,531	0,128							
Хлорофилл, мг/100 г Chlorophyll, mg/100 g										1	0,841	-0,336							
Каротин, мг/кг Carotene, mg/kg											1	-0,252							
Гидроксикоричные кислоты, 10 ⁻³ % Hydroxycinnamic acids, 10 ⁻³ %												0,504							



(0,841), длиной листа и содержанием гидрокси-коричных кислот (0,859), содержанием сухих веществ и аскорбиновой кислотой (0,756).

Средняя положительная связь установлена между числом побегов и длиной листа (0,669), числом листьев и длиной листа (0,552), содержанием нитратов и хлорофилла (0,554), содержанием аскорбиновой кислоты и каротина (0,531), между общей урожайностью и содержанием хлорофилла (0,608), общей урожайностью и содержанием гидрокси-коричных кислот (0,543), содержанием сухих веществ и гидрокси-коричных кислот (0,559), содержанием аскорбиновой кислоты и гидрокси-коричных кислот (0,561), содержанием флавоноидов и гидрокси-коричных кислот (0,504).

Отмечена средняя отрицательная связь между содержанием нитратов и высотой растения (-0,585), шириной листа (-0,557) и общей урожайностью (-0,627). Установлена средняя отрицательная связь между высотой растения и содержанием флавоноидов (-0,510).

Результаты и их обсуждение

В ранее проведенных исследованиях [17] высота растений *A. tuberosum*, *A. angulosum*, *A. chinense* и *A. macranthum* в значительной степени и положительно коррелировала с длиной листа (0,86), шириной листа (0,718) и общей урожайностью (0,45). Отмечена значительная отрицательная связь между высотой растения и числом листьев на растении (-0,382), содержанием пировиноградной кислоты (-0,24), содержанием растворимых сухих веществ (-0,329) и наличием аллицина (-0,293). Установлена высокая значимая, но отрицательная связь между высотой растения и содержанием фенола (-0,578) и флавоноидов (-0,506). В наших исследованиях у десяти изученных видов *Allium* (подрод *Cepa*) наблюдалась слабая связь между высотой растения и общей урожайностью (0,221) и средняя отрицательная – между высотой растения и содержанием нитратов (-0,585) и концентрацией флавоноидов (-0,510).

Выявлена тесная положительная связь между числом листьев и числом побегов (0,964), средняя – между числом листьев и длиной листа (0,552), слабая – между числом листьев и содержанием нитратов (0,229), между числом листьев и концентрацией гидрокси-коричных кислот (0,265); слабая отрицательная – между числом листьев и шириной листа (-0,456), между числом листьев и содержанием каротинов (-0,219). В исследованиях других авторов установлена тесная отрицательная связь между числом листьев и

шириной листа (-0,475), длиной листа (-0,276), содержанием фенолов (0,279), содержанием флавоноидов (0,273), концентрацией пировиноградной кислоты (0,177) [17].

Установлена тесная положительная связь между длиной листа и концентрацией гидрокси-коричных кислот (0,859); слабая положительная – между длиной листа и общей урожайностью (0,323), содержанием сухих веществ (0,426), аскорбиновой кислоты (0,347) и флавоноидов (0,279); слабая отрицательная – между длиной листа и содержанием нитратов (-0,366), хлорофилла (-0,249) и каротина (-0,219). В предыдущих исследованиях наблюдали высокую достоверную положительную связь между длиной листа и шириной листа (0,764), общей урожайностью (0,636); высокую значимую отрицательную связь между длиной листа и содержанием фенолов (-0,717), флавоноидов (-0,492), растворимых сухих веществ (-0,518), аллицина (-0,333); отрицательную слабую связь между длиной листа и концентрацией пировиноградной кислоты (-0,285) [17].

Отмечена тесная положительная связь между шириной листа и общей урожайностью (0,818); слабая положительная – между шириной листа и содержанием сухих веществ (0,239), моносахаров (0,259), гидрокси-коричных кислот (0,351) и флавоноидов (0,268); средняя отрицательная – между шириной листа и содержанием нитратов (-0,557); слабая отрицательная – между шириной листа и содержанием хлорофилла (-0,332). В аналогичных исследованиях [17] ширина листа показала значительную положительную связь с общим урожаем (0,427), в то время как обнаружена значимая отрицательная связь с содержанием фенолов (-0,647), флавоноидов (-0,386), растворимых сухих веществ (-0,437), пировиноградной кислоты (-0,21), аллицина (-0,207).

Между общей урожайностью листьев и концентрацией гидрокси-коричных кислот (0,543) и хлорофиллов (0,608) наблюдалась средняя положительная связь; между урожайностью листьев и содержанием флавоноидов (0,283) – слабая положительная связь. Между общей урожайностью листьев и содержанием нитратов (-0,627), хлорофилла (-0,608) отмечена средняя отрицательная связь, слабая – каротином (-0,265). В исследованиях других авторов общая урожайность листьев показала значительную отрицательную связь между содержанием фенолов (-0,629), растворимых сухих веществ (-0,688), аллицина (-0,312) и концентрацией пировиноградной кислоты (-0,267). Между тем урожайность имела значимую положительную



связь с содержанием серы (0,371) [17]. Аналогичные результаты получены в исследованиях на чесноке [18, 19]. Более ранние полученные данные подтвердили достоверную положительную связь между урожайностью и высотой растения, массой луковицы, диаметром луковицы, массой зубков [20]; высотой растения, массой луковицы и числом зубков на луковицу [21]; массой луковицы, диаметром луковицы и высотой растения чеснока [22]. В другом исследовании наблюдали значимую положительную связь между урожайностью и массой луковиц ($r = 0,99$), диаметром луковиц ($r = 0,73$), высотой луковиц ($r = 0,53$), числом зубков ($r = 0,52$), шириной листа ($r = 0,52$). Выявлена положительная слабая связь между диаметром ложного стебля и содержанием аллицина ($r = 0,23$) [23].

Таким образом, у 10 изученных видов *Allium* (подрод *Cepa*) более высокие корреляции установлены между урожайностью и шириной листа, числом листьев и числом монокарпических побегов, содержанием сухих веществ и аскорбиновой кислоты, содержанием хлорофиллов и каротина, длиной листа и концентрацией гидроксикоричных кислот. В конечном счете это дает возможность формализации ключевых этапов построения перспективных моделей растений видов *Allium* при использовании различных селекционных индексов и маркеров, что позволит повысить эффективность отбора по селекционируемому признаку посредством введения информации о других признаках.

Заключение

Представители рода *Allium* – в основном многолетние растения, имеющие широкую амплитуду экологической валентности в отношении условий произрастания, относящиеся к разным жизненным формам, обладающие размерной, морфологической, ритмологической, временной поливариантностью онтогенеза, поливариантностью способов размножения и т.д. Знание взаимосвязи между урожаем и составляющими его компонентами позволит повысить эффективность выполнения селекционных программ за счет использования соответствующих статистических показателей. С помощью корреляционного анализа можно получать значительный объем данных для различных видов лука, что поможет понять ключевые особенности луковых культур, такие как урожайность и содержание биологически активных веществ. Полученные в ходе исследований данные показали, что каждый из изученных видов *Allium* характеризуется своей специфичной системой взаимосвязей признаков.

Можно сделать вывод, что признаки «ширина листа» и «содержание хлорофилла» могут рассматриваться как критерии отбора для повышения урожайности, а «длина листа» – для накопления в них гидроксикоричных кислот. При установлении корреляции между признаками обнаруживается связь, определяющая влияние одного признака на другой, с одной стороны, с другой – создается база для прогноза результатов отбора и оптимизации селекционного процесса. Эти подходы приведут к разработке новых стратегий селекции для улучшения рода *Allium*. Такая информация в конечном итоге поможет ускорить выращивание луковых культур.

Список литературы

1. Teshika J. D., Zakariyyah A. M., Zaynab T., Zengin G., Rengasamy K. R., Pandian S. K., Fawzi M. M. Traditional and modern uses of onion bulb (*Allium cepa* L.) : A systematic review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2019. № 59. P. 39–70.
2. Brullo S., Brullo C., Cambria S., del Galdo G. G., Salmeri C. *Allium albanicum* (Amaryllidaceae), a new species from Balkans and its relationships with *A. meteoricum* Heldr. & Hausskn. ex Halácsy // PhytoKeys. 2019. № 119. P. 117–136. <https://doi.org/10.3897/phytokeys.119.30790>
3. Kothari D., Lee W.-D., Kim S.-K. *Allium* Flavonols: Health Benefits, Molecular Targets, and Bioavailability // Antioxidants. 2020. № 9. P. 888. <https://doi.org/10.3390/antiox9090888>
4. Dabeek W. M., Kovicich N., Walsh C., Ventura Marra M. Characterization and Quantification of Major Flavonol Glycosides in Ramps (*Allium tricoccum*) // Molecules. 2019. № 24. P. 3281.
5. Poojary M. M., Putnik P., Kovačević D.B., Barba F. J., Lorenzo J. M., Dias D. A., Shpigelman A. Stability and extraction of bioactive sulfur compounds from *Allium* genus processed by traditional and innovative technologies // J. Food Compos. Anal. 2017. № 61. P. 28–39.
6. Putnik P., Gabrič D., Roohinejad S., Barba F. J., Granato D., Mallikarjunan K., Lorenzo J. M., Kovačević D. B. An overview of organosulfur compounds from *Allium* spp.: From processing and preservation to evaluation of their bioavailability, antimicrobial, and anti-inflammatory properties // Food Chem. 2019. № 276. P. 680–691.
7. Солдатенко А. В., Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Кашлева А. И., Балеев Д. Н., Разин О. А. Зимостойкость представителей рода *Allium* L. в условиях Московской области в зависимости от степени суровости зимнего периода // Овощи России. 2018. № 3. С. 22–26. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2018-3-22-26>
8. Солдатенко А. В., Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Кашлева А. И., Середин Т. М. Перспективы введения в культуру дикорастущих видов рода *Allium* L. пищевого направления // Овощи России. 2021. № 1. С. 20–32. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2021-1-20-32>



9. Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Балеев Д. Н., Бухарова А. Р., Кашлева А. И., Середин Т. М., Разин О. А. Биохимический состав листьев видов *Allium* L. в условиях Московской области // Достижения науки и техники АПК. 2019. № 33 (5). С. 47–50. <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2019-10511>
10. Khandagale K., Krishna R., Roylawar P., Ade A.B., Benke A., Shinde B., Singh M., Gawande S. J., Rai A. Omics approaches in *Allium* research: Progress and way ahead // PeerJ. 2020. Vol. 8. P. e9824. <https://doi.org/10.7717/peerj.9824>
11. Abdelrahman M., Hirata S., Ito S.-I., Yamauchi N., Shigyo M. Compartmentation and localization of bioactive metabolites in different organs of *Allium roylei* // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2014. № 7. P. 1112–1122.
12. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Ярош Н. П., Луковникова Г. А. Методы биохимического исследования растений. Л. : Колос, 1972. 456 с.
13. Gedam P. A., Thangasamy A., Shirsat D. V., Ghosh S., Bhagat K. P., Sogam O. A., Gupta A. J., Mahajan V., Soumia P. S., Salunkhe V. N., Khade Y. P., Gawande S. J., Hanjagi P. S., Ramakrishnan R. S., Singh M. Screening of Onion (*Allium cepa* L.) Genotypes for Drought Tolerance Using Physiological and Yield Based Indices Through Multivariate Analysis // Front. Plant Sci. 2021. 09 February. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.600371>
14. Pujar U. U., Jagadeesha R. C., Gangadharappa P. M., Chavan M. L., Shankarappa S., Jayappa J. Assessment of Genetic Variability in Onion (*Allium cepa* L.) Genotypes // Ind. J. Pure App. Biosci. 2019. № 7 (6). P. 152–156. <https://dx.doi.org/10.18782/2582-2845.7889>
15. Jafari S., Hassandokht M. R., Taheri M., Kashi A. Genetic Diversity and Taxonomic Studies of *Allium akaka* and *Allium elburzense* Native to Iran Using Morphological Characters // Journal of Horticultural Research. 2017. № 25 (1). P. 99–115.
16. Ширшова Т. И., Бешлей И. В., Голубкина Н. А., Голубев Ф. В., Клюйков Е. В., Черемушкина В. А. Эссенциальные микронутриенты – компоненты антиоксидантной защиты в некоторых видах рода *Allium* // Овощи России. 2019. № 1. С. 68–79. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-1-68-79>
17. Rathore N., Gayen R., Mahajan V., Thangasamy A., Ghodke P. Studies on leaf yield and association analysis in underutilized and cultivated *Allium* species // International Journal of Chemical Studies. 2020. № 8 (3). P. 57–61. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i3a.9467>
18. Shri Dhar. Genetic variability and character association in garlic. Progressive Horticulture. 34 (1) : 88–91. Fluids // J. Agric. Food Chem. 2002. № 43. P. 2332–2338.
19. Agrawal A., Tiwari R. S. Character association and path analysis in garlic (*Allium sativum* L.) // Vegetable Science. 2009. № 36 (1). P. 69–73.
20. Kalloo G., Pandey V. C., Lal S., Pandita M. L. Correlation and path analysis Studies in Garlic (*Allium sativum* L.) // Haryana Journal of Horticultural Science. 1982. № 11. P. 97–101.
21. Lokhande G. D., Pawar B. B. Correlation studies in garlic // Journal of Maharashtra Agriculture University. 1988. № 13 (1). P. 110–111.
22. Sharma D. P., Verma B. K., Mehta A. K., Shrivastava R. K. Correlation and path analysis in garlic (*Allium sativum* L.) // Harayana J. Hort. Sci. 1998. № 27 (4). C. 277–280.
23. Wang H., Li X., Shen D., Oiu Y., Song J. Diversity evaluation of morphological traits and allicin content in garlic (*Allium sativum* L.) from China // Euphytica. 2014. № 198. P. 243–254. <https://doi.org/10.1007/s10681-014-1097-1>

References

1. Teshika J. D., Zakariyyah A. M., Zaynab T., Zengin G., Rengasamy K. R., Pandian S. K., Fawzi M. M. Traditional and modern uses of onion bulb (*Allium cepa* L.): A systematic review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2019, no. 59, pp. 39–70.
2. Brullo S., Brullo C., Cambria S., del Galdo G.G., Salmeri C. *Allium albanicum* (Amaryllidaceae), a new species from Balkans and its relationships with *A. meteoricum* Heldr. & Hausskn. ex Halácsy. *PhytoKeys*, 2019, no. 119, pp. 117–136. <https://doi.org/10.3897/phytokeys.119.30790>
3. Kothari D., Lee W.-D., Kim S.-K. *Allium* Flavonols: Health Benefits, Molecular Targets, and Bioavailability. *Antioxidants*, 2020, no. 9, pp. 888. <https://doi.org/10.3390/antiox9090888>
4. Dabeek W. M., Kovinich N., Walsh C., Ventura Marra M. Characterization and Quantification of Major Flavonol Glycosides in Ramps (*Allium tricoccum*). *Molecules*, 2019, no. 24, pp. 3281.
5. Poojary M. M., Putnik P., Kovačević D.B., Barba F. J., Lorenzo J. M., Dias D. A., Shpigelman A. Stability and extraction of bioactive sulfur compounds from *Allium* genus processed by traditional and innovative technologies. *J. Food Compos. Anal.*, 2017, no. 61, pp. 28–39.
6. Putnik P., Gabrič D., Roohinejad S., Barba F. J., Granato D., Mallikarjunan K., Lorenzo J. M., Kovačević D. B. An overview of organosulfur compounds from *Allium* spp.: From processing and preservation to evaluation of their bioavailability, antimicrobial, and anti-inflammatory properties. *Food Chem.*, 2019, no. 276, pp. 680–691.
7. Soldatenko A. V., Ivanova M. I., Buharov A. F., Kashleva A. I., Baleev D. N., Razin O. A. Winter hardiness of representatives of the genus *Allium* L. in the conditions of the Moscow region, depending on the severity of the winter period. *Vegetable Crops of Russia*, 2018, no. 3, pp. 22–26 (in Russian). <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2018-3-22-26>
8. Soldatenko A. V., Ivanova M. I., Buharov A. F., Kashleva A. I., Seredin T. M. Prospects for the introduction of wild-growing species of the genus *Allium* L. into the culture of the food direction. *Vegetable Crops of Russia*, 2021, no. 1, pp. 20–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2021-1-20-32>



9. Ivanova M. I., Buharov A. F., Baleev D. N., Buharova A. R., Kashleva A. I., Seredin T. M., Razin O. A. Biochemical composition of leaves of *Allium* L. species in the conditions of the Moscow region. *Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex*, 2019, no. 33 (5), pp. 47–50 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2019-10511>
10. Khandagale K., Krishna R., Roylawar P., Ade A. B., Benke A., Shinde B., Singh M., Gawande S. J., Rai A. Omics approaches in *Allium* research: Progress and way ahead. *PeerJ*, 2020, vol. 8, pp. e9824. <https://doi.org/10.7717/peerj.9824>
11. Abdelrahman M., Hirata S., Ito S.-I., Yamauchi N., Shigyo M. Compartmentation and localization of bioactive metabolites in different organs of *Allium roylei*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2014, no. 7, pp. 1112–1122.
12. Ermakov A. I., Arasimovich V. V., Smirnova-Ikonnikova M. I., Jarosh N. P., Lukovnikova G. A. *Metody biohimicheskogo issledovaniya rastenii* [Methods of Biochemical Research of Plants]. Leningrad, Kolos Publ., 1972. 456 p. (in Russian).
13. Gedam P. A., Thangasamy A., Shirsat D. V., Ghosh S., Bhagat K. P., Sogam O. A., Gupta A. J., Mahajan V., Soumia P. S., Salunkhe V. N., Khade Y. P., Gawande S. J., Hanjagi P. S., Ramakrishnan R. S., Singh M. Screening of Onion (*Allium cepa* L.) Genotypes for Drought Tolerance Using Physiological and Yield Based Indices Through Multivariate Analysis. *Front. Plant Sci.*, 2021, 09 February. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.600371>
14. Pujar U. U., Jagadeesha R. C., Gangadharappa P. M., Chavan M. L., Shankarappa S., Jayappa J. Assessment of Genetic Variability in Onion (*Allium cepa* L.) Genotypes. *Ind. J. Pure App. Biosci.*, 2019, no. 7 (6), pp. 152–156. <https://dx.doi.org/10.18782/2582-2845.7889>
15. Jafari S., Hassandokht M. R., Taheri M., Kashi A. Genetic Diversity and Taxonomic Studies of *Allium akaka* and *Allium elburzense* Native to Iran Using Morphological Characters. *Journal of Horticultural Research*, 2017, no. 25 (1), pp. 99–115.
16. Shirshova T. I., Beshlej I. V., Golubkina N. A., Golubev F. V., Klyujkov E. V., Cheremushkina V. A. Essential micronutrients – components of antioxidant defense in some species of the genus *Allium*. *Vegetable Crops of Russia*, 2019, no. 1, pp. 68–79 (in Russian). <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-1-68-79>
17. Rathore N., Gayen R., Mahajan V., Thangasamy A., Ghodke P. Studies on leaf yield and association analysis in underutilized and cultivated *Allium* species. *International Journal of Chemical Studies*, 2020, no. 8 (3), pp. 57–61. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i3a.9467>
18. Shri Dhar. Genetic variability and character association in garlic. *Progressive Horticulture.*, 34 (1) : 88–91. *fluids. J. Agric. Food Chem.*, 2002, no. 43, pp. 2332–2338.
19. Agrawal A., Tiwari R. S. Character association and path analysis in garlic (*Allium sativum* L.). *Vegetable Science*, 2009, no. 36 (1), pp. 69–73.
20. Kalloo G., Pandey V.C., Lal S., Pandita M. L. Correlation and path analysis Studies in Garlic (*Allium sativum* L.). *Haryana Journal of Horticultural Science*, 1982, no. 11, pp. 97–101.
21. Lokhande G. D., Pawar B. B. Correlation studies in garlic. *Journal of Maharashtra Agriculture University*, 1988, no. 13 (1), pp. 110–111.
22. Sharma D. P., Verma B. K., Mehta A. K., Shrivastava R. K. Correlation and path analysis in garlic (*Allium sativum* L.). *Harayana J. Hort. Sci.*, 1998, no. 27 (4), pp. 277–280.
23. Wang H., Li X., Shen D., Oiu Y., Song J. Diversity evaluation of morphological traits and allicin content in garlic (*Allium sativum* L.) from China. *Euphytica*, 2014, no. 198, pp. 243–254. <https://doi.org/10.1007/s10681-014-1097-1>

Поступила в редакцию 07.04.21; одобрена после рецензирования 15.05.21; принята к публикации 21.05.21
 The article was submitted 07.04.21; approved after reviewing 15.05.21; accepted for publication 21.05.21



Научная статья

УДК 581.4/58.006/58.084

Морфометрия и семенная продуктивность некоторых представителей семейства Lamiaceae участка лекарственных растений Ботанического сада Оренбургского государственного университета



Е. В. Пикалова

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>

Аннотация. Представлены данные по изучению параметров морфометрии таких лекарственных растений, как *Hyssopus officinalis* L. и *Nepeta pannonica* L., являющихся частью коллекции участка лекарственных растений ботанического сада ОГУ. Установлено, что изученные виды успешно адаптируются к новым условиям произрастания, поскольку параметры морфометрии варьируют в пределах среднего – очень высокого уровней изменчивости. Однако более пластичным является *Nepeta pannonica* L., так как значения коэффициентов вариации признаков у данного вида выше, чем у *Hyssopus officinalis* L. Сравнение параметров растений 2019 г. с растениями 2020 г. и 2021 г. показало, что наибольшие значения как для *Hyssopus officinalis* L., так и для *Nepeta pannonica* L. зафиксированы в 2020 г. Изучение репродуктивных показателей также показало их зависимость от погодных условий каждого конкретного года исследований: чем благоприятнее климатические особенности года, тем выше семенная продуктивность. Так, для *Hyssopus officinalis* L. максимальное количество семян на одном растении составило 328,4 шт. (2020 г.), минимальное – 278,3 шт. (2021 г.); для *Nepeta pannonica* L. максимальное количество семян составило 412,3 шт. на одном растении (2020 г.), минимальное – 334,6 шт. (2021 г.).

Ключевые слова: лекарственные растения, *Hyssopus officinalis* L., *Nepeta pannonica* L., морфометрические параметры, интродукция

Для цитирования: Пикалова Е. В. Морфометрия и семенная продуктивность некоторых представителей семейства Lamiaceae участка лекарственных растений Ботанического сада Оренбургского государственного университета // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 74–81. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-74-81>

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

Article

Morphometry and seed productivity of some representatives of the Lamiaceae family of a plot of medicinal plants of the Botanical Garden of the Orenburg State University

E. V. Pikalova

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

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

Abstract. Data on the study of morphometric parameters of medicinal plants such as *Hyssopus officinalis* L. and *Nepeta pannonica* L., which are part of the collection of medicinal plants of the Botanical Garden of the Orenburg State University, are presented. It was found that the studied species successfully adapt to new growing conditions, since the parameters of morphometry vary within the medium to very high levels of variability. However, *Nepeta pannonica* L. is more plastic, since the values of the coefficients of variation of traits in this species are higher than in *Hyssopus officinalis* L. Comparison of the parameters of plants in 2019 with plants in 2020 showed that the highest values for both *Hyssopus officinalis* L. and *Nepeta pannonica* L. were recorded in 2020. The study of reproductive indicators also showed their dependence on the weather conditions of each specific year of research: the more favorable the climatic features of the year, the higher the seed productivity. Thus, for *Hyssopus officinalis* L., the maximum number of seeds per plant was 328.4 pcs. (2020) and the minimum was 278.3 pcs. (2021); for *Nepeta pannonica* L. the maximum number of seeds was 412.3 pcs. per plant (2020) and the minimum was 334.6 pcs. (2021).

Keywords: medicinal plants, *Hyssopus officinalis* L., *Nepeta pannonica* L., morphometry parameters, introduction

For citation: Pikalova E. V. Morphometry and seed productivity of some representatives of the Lamiaceae family of a plot of medicinal plants of the Botanical Garden of the Orenburg State University. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 74–81 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-74-81>

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



Введение

На протяжении длительного времени ботанические сады являются центрами сбора и создания коллекционных участков, в том числе и лекарственных растений, с целью сохранения биоразнообразия и увеличения количества их видового состава [1–3]. Лекарственные растения считаются ценными в экономическом плане видами и важными природными ресурсами. Особое внимание в последнее время уделяется развитию эфиромасличного производства. Возросла роль фитотерапии при лечении различных заболеваний, как на стадии профилактики, так и при хроническом течении болезни. К тому же препараты на основе растительного сырья, по сравнению с искусственно синтезированными, обладают меньшими побочными явлениями и реже вызывают привыкание. На современном этапе развития человечества производство лекарственного сырья является весьма актуальным, поскольку с каждым годом возрастают темпы роста населения и промышленного производства [4]. Широкому возделыванию таких растений способствует их первичная интродукция с последующей акклиматизацией, в связи с чем происходит обогащение флористического состава каждого конкретного региона ценными в хозяйственном отношении видами [5].

Участок лекарственных растений в Ботаническом саду ОГУ был заложен в 2016 г. По насто-

ящее время происходит пополнение коллекции за счет семян, полученных по делектусам ботанических садов России и зарубежья. Согласно инвентаризации, проведенной в начале вегетационного периода в 2021 г., коллекционный фонд участка лекарственных растений на данный момент насчитывает 10 видов. Все виды коллекции являются растениями открытого грунта.

В составе коллекционного фонда присутствуют виды, относящиеся к семействам *Lamiaceae*, *Compositae*, *Cupressaceae*, *Plantaginaceae*, *Asparagaceae*, *Rosaceae*. Самым многочисленным по числу видов является семейство Губоцветные (*Lamiaceae*).

Цель работы заключается в изучении морфометрических особенностей и анализе семенной продуктивности *Hyssopus officinalis* L. (иссоп лекарственный) и *Nepeta pannonica* L. (котовник венгерский), служащих показателем устойчивости видов в условиях интродукции. Подобные исследования в условиях г. Оренбурга ранее не проводились, несмотря на то, что данные виды служат объектом исследований ученых разных областей научного знания не только в России, но и за рубежом [6–9].

Материалы и методы

Hyssopus officinalis L. (иссоп лекарственный) – многолетний полукустарник из семейства Яснотковые (*Lamiaceae*) (рис. 1).



а/а



б/б

Рис. 1. *Hyssopus officinalis* L.: а – внешний вид растений, б – соцветие
Fig. 1. *Hyssopus officinalis* L.: a – appearance of plants, b – inflorescence



Растение имеет многочисленные одревесневающие, четырехгранной формы стебли высотой до 80 см, а также супротивно расположенные ланцетные листья. Венчик цветка двугубый синего, фиолетового, розового или белого цвета. В пазухах верхних листьев находятся колосовидные соцветия с цветками в полумутовках по 3–7 шт. Плод распадается на четыре ребристых орешка. В траве иссопа содержатся эфирное масло, дубильные вещества, олеиновая и урсоловая кислоты, микроэлементы [10].

Nepeta pannonica L. (котовник венгерский) – травянистое многолетнее растение, высотой до 120 см, с прямыми, четырехгранные, ветвящимися в верхней части стеблями. Листья супротивно расположенные, продолговатой формы. Мелкие беловатые или слегка синеватые двугубые цветки собраны в удлиненные сложные метельчатые соцветия. Цветение продолжается с июня до сентября. Размножение осуществляется семенами [11] (рис. 2).

Изучение морфометрии проводили согласно рекомендациям В. Н. Голубева [12]. Выборка составила 20 растений каждого вида. Анализ репродуктивных показателей осуществлялся по общепринятым методикам [13, 14]. Статистическая обработка данных проводилась согласно указаниям Г. Н. Зайцева [15] и Б. А. Доспехова [16].

Результаты и их обсуждение

В коллекционном фонде участка лекарственных растений произрастают образцы иссопа лекарственного, полученного из г. Самары (Ботанический сад СамГУ), и котовника венгерского, полученного из г. Ижевска (Учебный ботанический сад УдГУ). В табл. 1 представлены данные по изучению морфометрических параметров за период 2019–2021 гг.

По данным табл. 1, параметры морфометрии варьируют от низкого ($CV = 8–12$) до высокого ($CV = 31–40\%$) уровней изменчивости [17]. Низкий уровень изменчивости отмечен для числа листьев в 2019 г. Средняя степень варьирования ($CV = 13–20$) зафиксирована для числа междоузлий в 2021 г., числа листьев в 2020–2021 гг., числа цветков в одном соцветии в 2019 и 2021 гг. Повышенный уровень ($CV = 21–30\%$) характерен для высоты побегов в течение всех трех лет исследований, для диаметра стебля в 2019–2021 гг., числа междоузлий в 2019 г., числа мутовок в 2019 г., числа соцветий в 2021 г. Высокая степень варьирования ($CV = 31–40\%$) числа междоузлий, числа мутовок, числа соцветий и цветков в одном соцветии в 2020 г.



a/a



b/b

Рис. 2. *Nepeta pannonica* L.: а – внешний вид растений, б – соцветие

Fig.2. *Nepeta pannonica* L.: a – appearance of plants, b – inflorescence

Согласно табл. 2, варьирование признаков лежит в пределах от среднего ($CV = 13–20$) до очень высокого ($CV > 40\%$) уровня. Повышенный уровень фиксируется для числа вегетативных



Таблица 1 / Table 1

**Морфометрические параметры растений *Hyssopus officinalis* L.
Morphometric parameters of plants of *Hyssopus officinalis* L.**

Параметр / Parameter	2019 год / 2019 year		2020 год / 2020 year		2021 год / 2021 year	
	Среднее значение / Average values	CV, %	Среднее значение / Average values	CV, %	Среднее значение / Average values	CV, %
Высота побега, см / Shoot height, cm	57,9	23,4	67,9	21,5	50,1	26,8
Диаметр стебля, мм / Stem diameter, mm	3,4	25,5	4,1	21,2	3,1	13,4
Число междоузлий, шт. / Number of internodes, pcs	21,6	26,8	24,6	32,9	18,7	13,3
Число мутовок на одном стебле, шт. / Number of whorls per 1 stem, pcs	21,2	26,9	24,1	36,9	18,2	16,9
Число листьев в мутовке, шт. / Number of leaves in a whorl, pcs	5,2	11,2	5,9	13,7	4,9	15,3
Число соцветий на одном стебле, шт. / Number of inflorescences per 1 stem, pcs	14,2	22,5	16,8	33,2	11,4	21,8
Число цветков в одном соцветии, шт. / Number of flowers in 1 inflorescence pcs	5,2	16,3	6,5	33,1	4,3	13,7

Таблица 2 / Table 2

**Морфометрические параметры растений *Nepeta pannonica* L.
Morphometric parameters of plants of *Nepeta pannonica* L.**

Параметр / Parameter	2019 год / 2019 year		2020 год / 2020 year		2021 год / 2021 year	
	Среднее значение / Average values	CV, %	Среднее значение / Average values	CV, %	Среднее значение / Average values	CV, %
Высота побега, см / Shoot height, cm	108,5	33,2	111,7	31,1	98,9	32,4
Диаметр стебля, мм / Stem diameter, mm	5,2	13,2	5,5	19,6	5,0	14,7
Число междоузлий, шт. / Number of internodes, pcs	21,8	15,7	23,3	22,1	20,1	24,6
Число вегетативных ветвей, шт. / Number of vegetative branches, pcs	13,2	27,6	15,4	24,1	11,2	23,4
Число генеративных ветвей, шт. / The number of generative branches, pcs	7,5	33,2	8,9	30,8	7,1	31,7
Длина генеративной ветви, см / Generative branch length, cm	22,6	40,1	24,7	42,1	20,5	42,2
Длина вегетативной ветви, см / The length of the vegetative branch, cm	26,5	41,2	28,5	41,4	23,7	44,6
Длина соцветия, см / Inflorescence length, cm	23,1	33,8	25,2	34,6	21,1	32,1

ветвей, числа междоузлий в течение всех трех лет исследований. Высокий уровень характерен для длины побега, числа генеративных ветвей и длины соцветия в 2019–2021 гг. Очень высокое варьирование характерно для длины генеративной и вегетативной ветви также за период 2019–2021 гг.

Если провести сравнение морфометрических параметров между собой отдельно для *Hyssopus officinalis* L. и отдельно для *Nepeta pannonica* L., то можно выявить общие тенденции: максимальные средние значения отмечены в 2020 г., который по погодным условиям был более благоприятным (высокие среднесуточные



температуры воздуха и почвы в начале периода вегетации+осадки), а минимальные – в 2021 г., который отличался засушливостью и очень высокими показателями температуры (рис. 3). Несмотря на то что на рост и развитие растений также оказывают влияние агротехнические

мероприятия (полив, прополка и т.д.), проводимые своевременно, следует отметить, что в 2021 г. подобных мероприятий оказалось недостаточно для вегетации исследуемых видов, о чем и свидетельствуют самые низкие значения параметров.

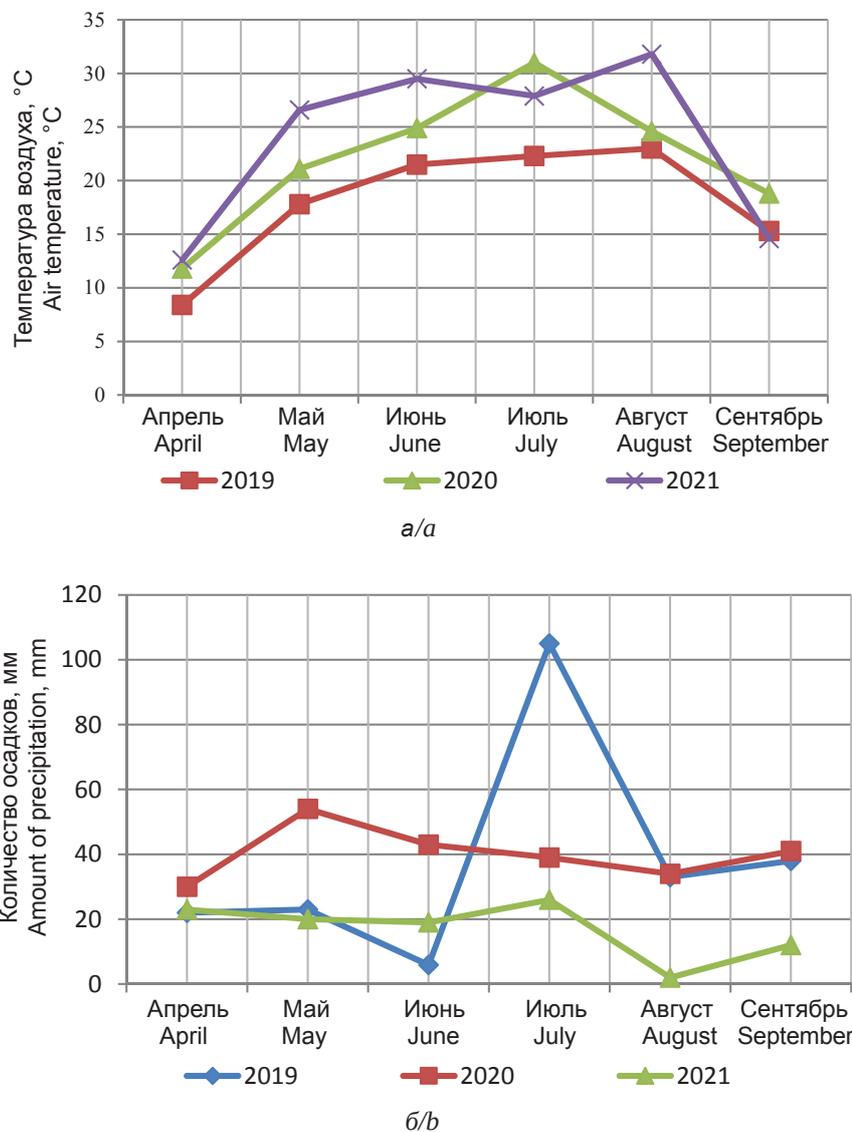


Рис. 3. Метеорологические условия за период 2019–2021 гг. (среднемесячные значения): а – показатели температуры воздуха; б – показатели количества осадков
Fig. 3. Meteorological conditions for the period 2019–2021 (monthly average): a – temperature of air; b – indicators of the amount of precipitation

Также были изучены некоторые показатели репродуктивной сферы (рис. 4), поскольку способность растений к семенному воспроизводству служит одним из показателей интродукционной устойчивости.

Согласно данным табл. 3 для *Hyssopus officinalis* L. длина семени составила в среднем 1,9–

2,1 мм, ширина – 1,5–1,8 мм. Для *Nepeta pannonica* L. длина семени составила 1,0–1,2 мм, а ширина – 1,0–1,1 мм. Масса 1000 семян варьирует для иссопа лекарственного от 5,0 до 5,3 г, а для котовника венгерского от 2,8 до 3,2 г, что позволяет судить о качестве семенного материала (данный параметр отражает количество питательных



Рис. 4. Внешний вид семян растений: а – *Hyssopus officinalis* L., б – *Nepeta pannonica* L.
Fig. 4. Appearance seeds of plants: a – *Hyssopus officinalis* L., b – *Nepeta pannonica* L.

Таблица 3 / Table 3

Репродуктивные показатели растений-интродуцентов
Parameters of seeds plants of introduced plants

Параметр / Parameter	2019 год / 2019 year	2020 год / 2020 year	2021 год / 2021 year	2019 год / 2019 year	2020 год / 2020 year	2021 год / 2021 year
	<i>Hyssopus officinalis</i> L.			<i>Nepeta pannonica</i> L.		
Длина семени, мм / Seed length, mm	2±0,1	2,1±0,2	1,9±0,1	1,1±0,2	1,2±0,1	1,0±0,1
CV, %	15,2	31,1	17,8	23,2	27,3	24,5
Ширина семени, мм / Seed width, mm	1,6±0,2	1,8±0,1	1,5±0,1	1,1±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1
CV, %	13,4	21,2	23,6	16,7	31,1	33,4
Масса 1000 семян, г / Weight of 1000 seeds, g	5,1±0,2	5,3±0,2	5,0±0,1	3,0±0,1	3,2±0,1	2,8±0,1
Количество семян на одном растении, шт. / Number of seeds per 1 plant, pcs	316,3±1,7	328,4±2,4	278,3±1,4	378,7±1,2	412,3±1,6	334,6±1,2

веществ, содержащихся в семенах). К тому же установлено, что чем благоприятнее климатические особенности года, тем выше репродуктивные показатели, что и подтверждают данные 2020 г. Минимальные значения репродуктивных показателей, несмотря на проведение всех необходимых агротехнических мероприятий, отмечены за вегетационный период 2021 г., поскольку климатические особенности в данный период были неблагоприятными. Количество семян для иссопа лекарственного составило в среднем 278,3–328,4 шт. семян на одном растении, а для котовника венгерского – 334,6–412,3 шт.

Подобные исследования по изучению видов иссопа и котовника проводились и другими авторами. Так, например, для растений *Nepeta pannonica* L., произрастающих в условиях интродукции в Горном ботаническом саду ДНЦ РАН, также отмечается широкий предел колебаний морфометрических признаков [9], однако значения самих признаков намного выше, чем в Ботаническом саду ОГУ. А исследование сортов *Hyssopus officinalis* L. в Белгородской области показало, что сорта также способны обеспечивать стабильную семенную продуктивность, как и в наших условиях [18].



Полученные результаты исследований подтверждают, что в условиях степной зоны Южного Урала (г. Оренбург) интродукционные испытания таких растений, как иссоп лекарственный и котовник венгерский идут достаточно успешно. Об этом свидетельствуют высокие уровни изменчивости признаков, и чем выше значения коэффициента вариации (CV,%), тем более успешно вид адаптируется к новым условиям. Более пластичным видом по итогам анализа изменчивости признаков является *Nepeta pannonica* L. (CV (%) варьируют от 13,2 до 41,2 % в 2019 г.; от 19,6 до 42,1 % в 2020 г.; от 14,7 до 44,6% в 2021 г.). Кроме того, изученные растения характеризуются способностью полностью завершать свой жизненный цикл с образованием большого количества жизнеспособных семян, обеспечивающих размножение самосевом, что также служит отражением успешности интродукционных испытаний.

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: 8.02.2021). <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. 245 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.
4. Губанов А. Г. Коллекционное изучение видов лекарственных растений в условиях Северного Зауралья, вопросы интродукции и акклиматизации // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-1. С. 74–78.
5. Скворцов А. К. Интродукция растений и ботанические сады: размышления о прошлом, настоящем и будущем // Бюл. Гл. бот. сада. 1996. Вып. 173. С. 4–16.
6. Gendov V., Ciocarlan N., Danila D. Bio-ecological regularities of *Nepeta pannonica* L. under in situ and ex situ conditions // Journal of Botany. 2015. Vol. VII, № 2(11). P. 35–39.
7. Tahir M., Khushtar M., Fahad M., Rahman Md. A. Phytochemistry and pharmacological profile of traditionally used medicinal plant Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) // Journal of Applied Pharmaceutical Science. 2018. Vol. 8(07). P. 132–140.
8. Калиниченко Л. В., Маланкина Е. Л., Козловская Л. Н. Сравнительная оценка продуктивности иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.) в зависимости от сорта и происхождения образца // Известия ТСХА. 2013. Вып. 5. С. 171–175.
9. Гусейнова З. А., Курамагомедов М. К. Сравнительная оценка изменчивости морфологических признаков некоторых видов рода *Nepeta* L. при интродукции в горных условиях Дагестана // Вестн. Самар. ун-та. Естественнонаучная серия. 2017. Т. 23, № 3. С. 65–70.
10. Гусев Н. Ф. Лекарственные растения Оренбуржья (ресурсы, выращивание и использование). Оренбург : Изд. Центр ОГАУ, 2007. 330 с.
11. Варлыгина Т. И., Зубакин В. А., Соболев Н. А. Красная книга Московской области. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2008. 828 с.
12. 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.
13. Вайнагий И. В. О методике изучения семенной продуктивности растений // Бот. журн. 1974. Т. 59, № 6. С. 826–831.
14. ГОСТ 12042-80. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения массы 1000 семян. Введ. 01.07.1981. М. : Изд-во стандартов, 1981. 118 с.
15. Зайцев Г. Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М. : Наука, 1984. 424 с.
16. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). 5-е изд., доп. и перераб. М. : Агропромиздат, 1985. 351 с.
17. Мамаев С. А. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений. М. : Наука, 1972. 276 с.
18. Чернявских В. И. Селекция и семеноводство иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.) в Центрально-Черноземном регионе // Таврический вестник аграрной науки. 2018. № 3(15). С. 137–146.

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. Electronik 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 February 2021). <https://doi.org/10.32516/2303-9922.2018.26.1>
2. Vasfilova E. S., Vorob'eva T. A. *Lekarstvennye i pryano-aromaticheskie rasteniya v usloviyah introdukcii na Srednem Urale* [Medicinal and spicy-aromatic plants under conditions of introduction in the Middle Urals]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2011. 245 p. (in Russian).
3. Vronskaya O. O. Results of the primary introduction of species of the family Lamiaceae LINDL. (Yasnotkovye) in the Kuzbass Botanical Garden. *Bulletin of Altai State Agricultural University*, 2017, no. 11, pp. 96–99 (in Russian).
4. Gubanov A. G. Collection study of medicinal plant species in the Northern Trans-Urals, issues of introduction and acclimatization. *Advances in Current Natural Science*, 2016, no. 12-1, pp. 74–78 (in Russian).



5. Skvortsov A. K. Plant introduction and botanical gardens: Reflections on the past, present and future. *Bulletin Main Botanical Garden*, 1996, iss. 173, pp. 4–16 (in Russian).
6. Gendov V., Ciocarlan N., Danila D. Bio-ecological regularities of *Nepeta pannonica* L. under in situ and ex situ conditions. *Journal of Botany*, 2015, vol. VII, no. 2 (11), pp. 35–39.
7. Tahir M., Khushtar M., Fahad M., Rahman Md. A. Phytochemistry and pharmacological profile of traditionally used medicinal plant Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.). *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2018, vol. 8 (07), pp. 132–140.
8. Kalinichenko L. V., Malankina E. L., Kozlovskaya L. N. Comparative assessment of the productivity of the medicinal hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) depending on the variety and origin of the sample. *Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy*, 2013, iss. 5, pp. 171–175 (in Russian).
9. Gusejnova Z. A., Kuramagomedov M. K. Comparative assessment of the variability of morphological characters of some species of the genus *Nepeta* L. during introduction in the mountainous conditions of Dagestan. *Bulletin of the Samara University. Natural Science Series*, 2017, vol. 23, no. 3, pp. 65–70 (in Russian).
10. Gusev N. F. *Lekarstvennye rasteniya Orenburzh'ya (resursy, vyrashchivanie i ispol'zovanie)* [Medicinal plants of the Orenburg region (resources, cultivation and use)]. Orenburg, Izd. Centr OGAU, 2007. 330 p. (in Russian).
11. Varlygina T. I., Zubakin V. A., Sobolev N. A. *Krasnaya kniga Moskovskoi oblasti* [The Red Book of the Moscow Region]. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK, 2008. 828 p. (in Russian).
12. Golubev V. N. Fundamentals of biomorphology of herbaceous plants in the central forest-steppe. *Tr. Central'no-chernozemnogo zapovednika im. V. V. Alekhina* [Tr. Central Chernozem Reserve named after V. V. Alekhin]. Voronezh, Izd-vo Voronezhskogo un-ta, 1962, iss. 7. 602 p. (in Russian).
13. Vajnegij I. V. On the method of studying seed productivity of plants. *Botanicheskii Zhurnal*, 1974, vol. 59, no. 6, pp. 826–831 (in Russian).
14. GOST 12042-80. *Agricultural seeds. Methods for determining the mass of 1000 seeds. Introduction. 07/01/1981*. Moscow, Izd-vo standartov, 1981. 118 p. (in Russian).
15. Zaitsev G. N. *Matematicheskaya statistika v eksperimental'noy botanike* [Mathematical Statistics in Experimental Botany]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 424 p. (in Russian).
16. Dospekhov B. A. *Metodika polevogo opyta (s osnovami statisticheskoy obrabotki rezul'tatov issledovaniy). 5-e izd., dop. i pererab.* [Field experiment methodology (with the basics of statistical processing of research results). 5th ed., add. and revised]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 351 p. (in Russian)
17. Mamaev S. A. *Formy vnutrividovoj izmenchivosti drevesnyh rasteniy* [Forms of intraspecific variability of woody plants]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 276 p. (in Russian).
18. Chernyavskikh V. I. Breeding and seed production of medicinal hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) in the Central Black Earth region. *Taurida Herald of Agrarian Sciences*, 2018, no. 3 (15), pp. 137–146 (in Russian).

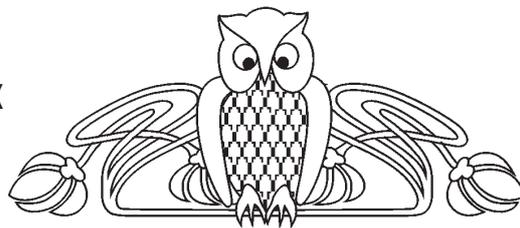
Поступила в редакцию 22.09.21; одобрена после рецензирования 07.10.21; принята к публикации 11.10.21
 The article was submitted 22.09.21; approved after reviewing 07.10.21; accepted for publication 11.10.21



Научная статья

УДК 599.32+599.35.37:574.9

Сообщества мелких млекопитающих левобережья Средней Оби



В. П. Стариков¹✉, К. А. Берников¹, А. В. Бородин²,
Н. В. Наконечный¹, Е. С. Сарапульцева¹, В. А. Петухов¹

¹Сургутский государственный университет, Россия, 628412, г. Сургут, проспект Ленина, д. 1

²Музей природы и человека, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Мира, д. 11

Стариков Владимир Павлович, доктор биологических наук, профессор кафедры биологии и биотехнологии, vp_starikov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9577-8760>

Берников Кирилл Александрович, кандидат биологических наук, заведующий кафедрой биологии и биотехнологии, bernikov_kirill@mail.ru

Бородин Андрей Владимирович, старший научный сотрудник, aborodin@umuseum.ru

Наконечный Николай Владимирович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, yvd@list.ru

Сарапульцева Екатерина Сергеевна, аспирант, kate-biofak@mail.ru

Петухов Владимир Александрович, кандидат биологических наук, vladimir.a.petukhov@gmail.com

Аннотация. В 2011–2020 гг. впервые проведены целенаправленные исследования сообществ мелких млекопитающих (насекомоядные и грызуны) левобережья Средней Оби в пределах Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (Ханты-Мансийский, Нефтеюганский, Сургутский и Нижневартовский районы). Учёты животных осуществлялись как на трансформированных, так и на особо охраняемых природных территориях. Цель работы – сопоставить географическое распространение мелких млекопитающих левобережья Средней Оби и оценить их значимость (на основе долевого участия в суммарном обилии) в сообществах данной группы животных. Для отлова насекомоядных и грызунов использовали методы ловчих канавок и направляющих заборчиков из полиэтиленовой плёнки. Проведённые исследования позволили сравнительно полно выявить состав мелких млекопитающих (18 видов). В целом на левобережье Средней Оби доминируют обыкновенная бурозубка, красная полёвка и полёвка-экономка. Установлены редкие виды и особенности их пребывания на данной территории (алтайский крот, бурозубки крошечная, равнозубая и крупнозубая, лесной лемминг, тёмная полёвка). Показано, что численность водяной полёвки после массового размножения 2013 г. в Югре, в последующие 2014–2020 гг. характеризуется низкими показателями и её роль в поддержании природного очага туляремии пойменно-речного типа в Югре в эти годы ничтожно мала. В целом сообщества мелких млекопитающих левобережья Средней Оби относительно сходны, что определялось совокупностью избранных крупных выделов – комплексом пойменных, лесных и болотных биотопов.

Ключевые слова: мелкие млекопитающие, сообщества, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке поддержана РФФИ (проекты № 18-44-860001/18; № 18-44-860001/19; № 18-44-860001/20 р_а), Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры № 07/18.03.60; Департамента образования и молодежной политики ХМАО-Югры № 06/19.0168.

Для цитирования: Стариков В. П., Берников К. А., Бородин А. В., Наконечный Н. В., Сарапульцева Е. С., Петухов В. А. Сообщества мелких млекопитающих левобережья Средней Оби // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 82–88. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-82-88>

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

Article

Communities of small mammals on the left bank of the Middle Ob

V. P. Starikov¹✉, K. A. Bernikov¹, A. V. Borodin², N. V. Nakonechny¹,
E. S. Sarapultseva¹, V. A. Petukhov¹

¹Surgut State University, 1 Lenin Ave., Surgut 628412, Russia

²Museum of Nature and Man, 11 Mira St., Khanty-Mansiysk 628011, Russia

Vladimir P. Starikov, vp_starikov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9577-8760>

Kirill A. Bernikov, bernikov_kirill@mail.ru



Andrey V. Borodin, aborodin@umuseum.ru

Nikolai V. Nakonechny, yyd@list.ru

Ekaterina S. Sarapultseva, kate-biofak@mail.ru

Vladimir A. Petukhov, vladimir.a.petukhov@gmail.com

Abstract. The purposeful studies of communities of small mammals (insectivores and rodents) on the left bank of the middle Ob within the Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Ugra (Khanty-Mansiysk, Nefteyugansk, Surgut and Nizhnevartovsk districts) were carried out for the first time from 2011 to 2020. Animal counts were carried out both in transformed and specially protected natural areas. The purpose of the work is to compare the geographical distribution of small mammals on the left bank of the middle Ob and assess their significance (based on shared participation in the total abundance) in the communities of this group of animals. The methods of ditch with pitfalls and catching fences from polyethylene film were used to catch insectivores and rodents. The studies made it possible to relatively fully identify the species composition of small mammals (18 species). In general, the common shrew, the northern red-backed vole and the root vole dominate on the left bank of the middle Ob. During the studies rare species and features of their stay in this territory were found such as: the Altai mole, the Eurasian least shrew and the taiga shrew, the Siberian large-toothed shrew, the wood lemming the field vole. The study established that the number of water voles after the mass reproduction in 2013 and in the next years from 2014 to 2020 in Ugra is characterized by low indicators. Their role in maintaining the natural focus of tularemia of the floodplain-river type in Ugra during these years is negligible. In general, communities of small mammals on the left bank of the middle Ob are relatively similar, which was determined by the collection of selected large units – a complex of floodplain, forest and bog biotopes.

Keywords: small mammals, communities, Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Ugra

Acknowledgements: This work was supported in part by RFBR (project № 18-44-860001/18; № 18-44-860001/19; № 18-44-860001/20 p_a), by the Government of Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Ugra № 07/18.03.60; by the Department of Education and Youth Policy of Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Ugra № 06/19.0168.

For citation: Starikov V. P., Bernikov K. A., Borodin A. V., Nakonechny N. V., Sarapultseva E. S., Petukhov V. A. Communities of small mammals on the left bank of the Middle Ob. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 82–88 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-82-88>

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

Введение

Млекопитающие, в том числе представители насекомоядных и грызунов – важные составляющие природных экосистем. Эта группа животных постоянно привлекает к себе внимание человека. Интерес к ним диктуется необходимостью решения социально-экономических, медико-санитарных и экологических проблем общества [1]. Исследования мелких млекопитающих Среднего Приобья (в пределах Ханты-Мансийского автономного округа – Югры) имеют давнюю историю [2–8]. Однако целенаправленные исследования этой группы животных левобережья Средней Оби (средняя тайга лесной зоны Западной Сибири) проведены лишь в последние 2011–2020 гг. Эти работы затронули как трансформированные, так и особо охраняемые природные территории. Учеты животных проводили в пойменных переувлажненных биотопах, а также на террасе, главным образом в облесённых и болотных комплексах. Основная цель – сопоставить географическое распространение мелких млекопитающих и оценить их значимость (на основе долевого участия в суммарном обилии) в сообществах данной группы животных.

Материалы и методы

Во все периоды работ для учетов мелких млекопитающих в зависимости от степени увлажнения территории использовали метод ловчих

каналов [9], либо направляющих заборчиков [10]. Всего за 2011–2020 гг. в левобережье Средней Оби учтено 10852 особи насекомоядных и грызунов 18 видов: алтайский крот *Talpa altaica* Nikolsky, 1883, обыкновенная кутора *Neomys fodiens* Pennant, 1771, обыкновенная бурозубка *Sorex araneus* Linnaeus, 1758, крупнозубая бурозубка *S. daphaenodon* Thomas, 1907, средняя бурозубка *S. caecutiens* Laxmann, 1785, равнозубая бурозубка *S. isodon* Turgov, 1924, крошечная бурозубка *S. minutissimus* Zimmermann, 1780, малая бурозубка *S. minutus* Linnaeus, 1766, азиатский бурундук *Eutamias sibiricus* Laxmann, 1769, лесная мышовка *Sicista betulina* Pallas, 1779, лесной лемминг *Myopus schisticolor* Lilljeborg, 1844, красносерая полевка *Craseomys rufocanus* Sundevall, 1846, рыжая полевка *Myodes glareolus* Schreber, 1780, красная полевка *M. rutilus* Pallas, 1779, водяная полевка *Arvicola amphibius* Linnaeus, 1758, полевка-экономка *Alexandromys oeconomus* Pallas, 1776, темная полевка *Agricola agrestis* Linnaeus, 1761 и мышшь-малютка *Micromys minutus* Pallas, 1771.

Русские и латинские названия видов млекопитающих приведены по А. А. Лисовскому с соавторами [11]. Обилие насекомоядных и грызунов оценивали с помощью балльной шкалы А. П. Кузякина [12] с добавлением верхних и нижних градаций [13]. Полного единообразия по срокам проведения учетов мелких млекопитающих выполнить не удалось. В ряде точек исследо-



вания проведены только в первой половине лета, в других – во второй половине лета, в отдельных точках сборы материала включали весенне-летне-осенний периоды. В разные годы и сезоны популяции животных находились на разных фазах динамики численности. Поэтому в данной работе мы отказались использовать обилие мелких млекопитающих в качестве основного сравнительного количественного показателя, а использовали лишь индекс доминирования. Этот индекс (доля особей одного вида от их суммарного обилия) наиболее адекватен для решения поставленной цели.

В качестве метода оценки сходства исследованных территорий использовали индекс

Чекановского – Сёренсена. Для визуализации данных применялся кластерный анализ. Достоверность различий между полученными значениями оценивали с помощью F критерия Фишера. Все процедуры математического анализа данных выполнены в программе PAST 4.05 [14].

Результаты и их обсуждение

В разных точках левобережья Средней Оби регистрировалось от 7 до 18 видов мелких млекопитающих (таблица). Наиболее широко по этой территории представлены обыкновенная, средняя и малая бурозубки, а также красная полевка и полевка-экономка. Группу доминирующих

Соотношение видов мелких млекопитающих (доля от суммарного обилия, %) в левобережье Средней Оби
The ratio of small mammal species (share of total abundance, %) in the left bank of the Middle Ob

Вид Species	Территория исследования / Study territory							В среднем On average
	Памятник природы «Луговские мамонты» The Lugovsky mamonths Natural Monument	Памятник природы «Чеускинский бор» The Cheuskiisky bor Natural Monument	Окр. д. Юган Yugan village vicinity	Окр. горнолыжного комплекса «Каменный Мыс» Vicinity of the ski resort «Kamenny Mys»	Сургутский заказник Surgut sanctuary	Окр. д. Тундрино Tundrino village vicinity	Кулуманский заказник Kulumansky sanctuary	
<i>Talpa altaica</i>	–	–	0,03	0,42	1,47	–	–	0,27
<i>Sorex araneus</i>	49,33	22,18	29,88	48,62	47,64	19,57	42,86	37,15
<i>Sorex daphaenodon</i>	0,11	0,13	0,14	0,61	0,25	–	0,84	0,30
<i>Sorex caecutiens</i>	4,33	10,35	10,86	6,70	8,67	1,91	6,72	7,08
<i>Sorex isodon</i>	–	0,13	0,27	0,71	0,72	–	–	0,26
<i>Sorex minutus</i>	15,56	4,44	7,08	6,75	9,18	4,47	8,40	7,98
<i>Sorex minutissimus</i>	–	–	0,03	–	0,13	–	–	0,02
<i>Neomys fodiens</i>	0,11	1,47	1,08	2,69	1,98	–	–	1,05
<i>Eutamias sibiricus</i>	–	–	1,7	–	0,51	–	1,68	0,56
<i>Sicista betulina</i>	0,57	–	5,01	–	3,58	–	6,72	2,27
<i>Myopus schisticolor</i>	–	–	0,14	–	–	–	–	0,02
<i>Myodes glareolus</i>	–	0,27	0,77	5,72	3,20	2,45	0,84	1,88
<i>Myodes rutilus</i>	7,22	55,38	16,10	19,11	12,78	17,87	16,81	20,75
<i>Craseomys rufocanus</i>	0,11	–	3,46	0,09	2,82	–	–	0,93
<i>Arvicola amphibius</i>	0,33	–	2,00	–	0,51	–	–	0,41
<i>Agricola agrestis</i>	0,11	–	0,41	–	0,29	–	–	0,12
<i>Alexandromys oeconomus</i>	22,22	4,84	18,26	8,16	3,83	53,62	15,13	18,01
<i>Micromys minutus</i>	–	0,81	2,78	0,42	2,44	0,11	–	0,94

Примечание. Жирным шрифтом указаны доминирующие виды.

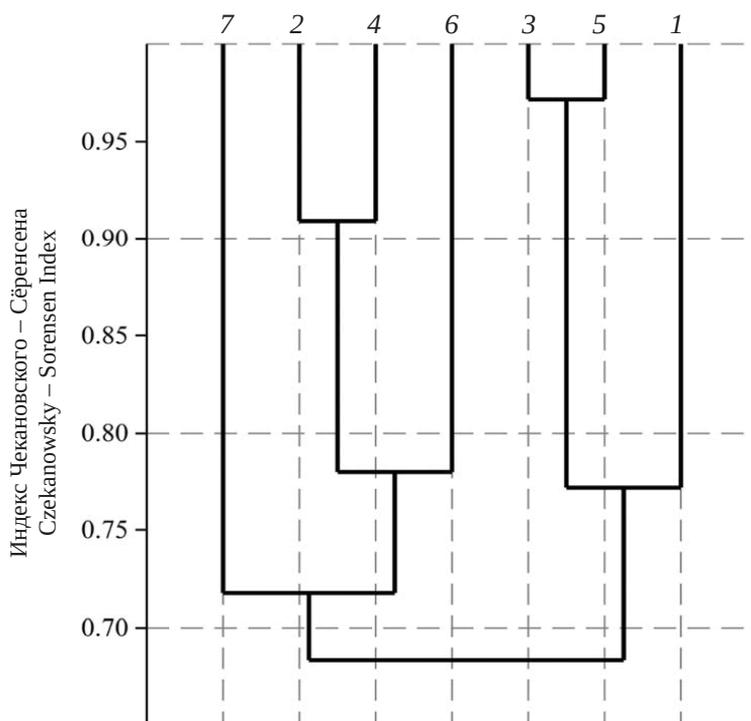
Note. The dominant species are shown in bold.



видов (в среднем по левобережью Средней Оби) составили обыкновенная бурозубка, красная полевка и полевка-экономка. На долю обыкновенной бурозубки приходилось более 1/3 от всех зарегистрированных видов. Совместный вклад красной полевки и полевки-экономки в сообщества мелких млекопитающих примерно равен доле обыкновенной бурозубки.

Из группы редких и очень редких видов животных обращают на себя внимание алтайский крот, крошечная, равнозубая и крупнозубая бурозубки, лесной лемминг, темная и водяная полевки, а также азиатский бурундук. Алтайский крот и лесной лемминг в лесной зоне Западной Сибири встречаются спорадично [3, 7, 15]. На территории наших исследований крот отмечен на внепойменных местообитаниях; больше всего его в Сургутском заказнике. Здесь он регистрировался в 5 биотопах; предпочитал вырубки березовые осоко-злаково-разнотравные (обычен), в других облесенных биотопах редок [16]. Примечательно то, что крот отлавливался в конусы не только с использованием ловчих канавок, но и направляющих заборчиков из полиэтиленовой пленки. Это

подтверждает мнение ряда исследователей о том, что при расселении молодняк в норме передвигается и по поверхности почвы. Спорадичность встречаемости лесного лемминга в полной мере подтвердилась и на нашем материале. Отмечен он только в окрестностях деревни Юган Сургутского района; за 8-летний период здесь удалось добыть лишь 5 особей этого вида. Указанные виды бурозубок (крошечная, равнозубая и крупнозубая) в целом редки для Среднего Приобья. Наши многолетние данные учётов мелких млекопитающих позволяют также утверждать, что в местах высокой численности полевки-экономки численность темной полевки, как правило, низкая [15]. Подобная тенденция подтверждается и в других частях ареала при совместном их обитании [17–21]. Водяная полевка (основной носитель туляремийной инфекции в Западной Сибири) после вспышки размножения в Югре в 2013 г., разлитой эпизоотии, до настоящего времени находится в состоянии депрессии численности [22, 23]. Для азиатского бурундука методы ловчих канавок и направляющих заборчиков менее пригодны и в полной мере не отражали его обилие (рисунок).



Дендрограмма сходства различных территорий левобережья р. Обь: 1 – памятник природы «Луговские мамонты», 2 – памятник природы «Чеускинский бор», 3 – окрестности д. Юган, 4 – окрестности горнолыжного комплекса «Каменный Мыс», 5 – Сургутский заказник, 6 – окрестности д. Тундрино, 7 – Кулуманский заказник

Dendrogram similarity of different territories of the left bank of the Ob River: 1 – The Lugovsky mamonths Natural Monument, 2 – The Cheuskinsky bor Natural Monument, 3 – Yugan village vicinity, 4 – vicinity of the ski resort «Kamennyi Mys», 5 – Surgut sanctuary, 6 – Tundrino village vicinity, 7 – Kulumansky sanctuary



Как следует из рисунка, наибольшее сходство показали сообщества мелких млекопитающих двух территорий – окрестности д. Юган и Сургутский заказник (на дендрограмме обозначены цифрами 3, 5). Индекс сходства Чекановского–Сёренсена для этих сообществ равен 0,97. Высокую долю сходства также показали сообщества из памятника природы «Чеускинский бор» и окрестностей горнолыжного комплекса «Каменный Мыс» (2, 4; $I_{\text{ЧС}} = 0,91$). Сходство первых двух сообществ, вероятно, связано с полнотой видового состава. Сходство «Чеускинского бора» и «Каменного Мыса» можно объяснить тем, что они находятся в относительной близости друг от друга и представляют собой широко распространённые в пойме Средней Оби «острова» леса. Более всего отличается от остальных сообщество мелких млекопитающих «Кулуманского заказника», так как значительная часть биотопов здесь располагалась в пойменной части, в то время как на остальных территориях исследованиями были равномерно охвачены пойма и надпойменные террасы. Для окрестностей д. Юган, Сургутского заказника и окрестностей д. Тундрино установлены статистически значимые различия с «Кулуманским заказником» (соответственно $F = 16,003$, $14,719$ и $11,138$ при $F_{\text{крит}} = 7,146$ и $p = 0,05$).

Заключение

Сообщества мелких млекопитающих левобережья Средней Оби характеризуются относительно большим сходством. Это предопределено совокупностью избранных крупных выделов (комплексом пойменных, лесных и болотных биотопов).

Проведенные ранее многолетние исследования на Западно-Сибирской равнине [7] позволяют заключить, что в среднетаёжной подзоне лесной зоны Западной Сибири возможна встреча представителей до 25 видов мелких млекопитающих (в перечень видов не включен азиатский бурундук). Если из этого списка исключить европейского крота *Talpa europaea* Linnaeus, 1758, плоскочерепную (бурую) бурозубку *Sorex roboratus* Hollister, 1913, узкочерепную полевку *Lasiopodomys gregalis* Pallas, 1779, ареалы которых не доходят до левобережья Средней Оби, а также синантропные виды – домовую мышь *Mus musculus* Linnaeus, 1758 и серую крысу *Rattus norvegicus* Berkenhout, 1769, то можно полагать, что видовой состав мелких млекопитающих изученной территории выявлен сравнительно полно. Тем не менее, пополнение списка видов насекомых и грызунов левобережья Средней Оби возможно за счёт находок тундряной бурозубки *Sorex tundrensis*

Merriam, 1900, полевой мыши *Apodemus agrarius* Pallas, 1771 и восточноевропейской полевки *Microtus rossiaemeridionalis* Ognev, 1924. Эти виды мы неоднократно регистрировали в пойме и в правобережье Средней Оби [24, 25].

В настоящее время наблюдается период накопления материала по мелким млекопитающим левобережья Средней Оби, обобщение которого позволит более объективно судить о пространственной и демографической структуре популяций фоновых видов грызунов и насекомых, их размножении, паразито-хозяйных отношениях и других сторонах экологии этой группы млекопитающих.

Список литературы

1. Стариков В. П. Млекопитающие Ханты-Мансийского автономного округа (распространение, экология, практическое значение) : учеб. пособие. Сургут : Сургутская типография, 2003. 127 с.
2. Чугунов С. М. Млекопитающие и птицы Сургутского уезда, собранные летом 1913 года // Ежегодник Тобольского губернского музея. 1915. Вып. 24. С. 1–43.
3. Лантев И. П. Млекопитающие таёжной зоны Западной Сибири. Томск : ТГУ, 1958. 285 с.
4. Вартапетов Л. Г. Сообщества мелких млекопитающих таежных междуречий Западной Сибири // Размещение и численность позвоночных Сибири. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1982. С. 237–253.
5. Стариков В. П. Пространственная структура населения мелких млекопитающих. Лесостепная и лесная зоны Западной Сибири // Пространственно-временная динамика животного населения (птицы и мелкие млекопитающие). Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1985. С. 176–187.
6. Стариков В. П., Берников К. А., Морозкина А. В., Слуту И. М. Сообщества и популяции мелких млекопитающих природных парков Югры. Сургут : Печатный мир, 2017. 128 с.
7. Равкин Ю. С., Богомолова И. Н., Ермаков Л. Н., Панов В. В., Буйдалина Ф. Р., Добротворский А. К., Вартапетов Л. Г., Юдкин В. А., Торопов К. В., Лукьянова И. В., Покровская И. В., Жуков В. С., Цыбулин С. М., Фомин Б. Н., Стариков В. П., Шор Е. Л., Чернышова О. Н., Соловьев С. А., Чубыкина Н. Л., Ануфриев В. М., Бобков Ю. В., Ивлева Н. Г., Тертицкий Г. М. Особенности распределения мелких млекопитающих Западно-Сибирской равнины // Сибирский экологический журнал, 1996. Т. 3, № 3-4. С. 307–317.
8. Гашев С. Н. Млекопитающие в системе экологического мониторинга (на примере Тюменской области). Тюмень : Изд-во Тюмен. гос. ун-та, 2000. 220 с.
9. Наумов Н. П. Изучение подвижности и численности мелких млекопитающих с помощью ловчих канавок // Вопросы краевой, общей и экспериментальной паразитологии и медицинской зоологии. 1955. Т. 9. С. 179–202.



10. Охотина М. В., Костенко В. А. Полиэтиленовая пленка – перспективный материал для изготовления ловчих заборчиков // Фауна и экология позвоночных животных юга Дальнего Востока СССР. Владивосток : Б. и., 1974. С. 193–196.
11. Лисовский А. А., Шефтель Б. И., Савельев А. П., Ермаков О. А., Козлов Ю. А., Смирнов Д. Г., Стахеев В. В., Глазов Д. М. Млекопитающие России: список видов и прикладные аспекты (Сборник трудов Зоологического музея МГУ. Т. 56). М. : Т-во науч. изд. КМК, 2019. 191 с.
12. Кузякин А. П. Зоогеография СССР // Учен. зап. МОПИ им. Н. К. Крупской. 1962. Т. 109. С. 3–182.
13. Равкин Ю. С., Ливанов С. Г. Факторная зоогеография : принципы, методы и теоретические представления. Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 2008. 205 с.
14. Hammer Ø., Harper D. A. T., Ryan P. D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis // Palaeontologia Electronica. 2001. 4 (1). 9 p. URL: http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm (дата обращения: 10.10.2021).
15. Starikov V. P., Vartapetov L. G. Geographic ecological analysis of small mammals of the northern taiga of Western Siberia // Contemporary Problems of Ecology. 2021. Vol. 14, № 1. P. 49–61. <https://doi.org/10.1134/S1995425521010078>
16. Стариков В. П., Берников К. А., Саранульцева Е. С., Наконечный Н. В., Кравченко В. Н., Ваганова Е. А., Шемякина Н. С., Муртазин Д. И. Динамика населения мелких млекопитающих Сургутского заказника // Естественные и технические науки, 2021. № 1. С. 34–41.
17. Наумов Н. П. Межвидовые и внутривидовые отношения у животных (преимущественно позвоночных) // Успехи современной биологии. 1956. Т. XLI, вып. 1. С. 74–89.
18. Кошкина Т. В. Межвидовая конкуренция у грызунов // Бюл. МОИП, Отд. Биол. 1971. Т. 76, вып. 1. С. 50–62.
19. Башенина Н. В. Материалы к экологии мелких млекопитающих зоны европейской тайги // Учен. зап. Перм. гос. пед. ин-та. 1968. Т. 52. С. 3–44.
20. Ивантер Э. В. Очерки популяционной экологии мелких млекопитающих на северной периферии ареала. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2018. 770 с.
21. Tast J. Influence of the root vole (*Microtus oeconomus* Pallas) upon the habitat selection of the field vole (*Microtus agrestis* L.) in Northern Finland // Suomalais Tiedekat. 1968. Vol. A4, № 136. P. 1–23.
22. Стариков В. П., Винарская Н. П., Бородин А. В., Берников К. А. Комплексная оценка природного очага туляремии в слиянии рек Оби и Иртыша // Проблемы особо опасных инфекций. 2017. Вып. 2. С. 28–31. <https://doi.org/10.21055/0370-1069-2017-2-28-31>
23. Borodin A. V., Starikov V. P., Bernikov K. A., Petukhov V. A. Polevka-ekonomka *Alexandromys oeconomus* v sliianii rek Obi i Irtysha // Estestvennye i tekhnicheskie nauki, 2020. № 12. С. 62–66. <https://doi.org/10.25633/ETN.2020.12.09>
24. Markova E. A., Starikov V. P., Yalkovskaya L. E., Zykov S. V., Morozkina A. V., Sibiryakov P. A. Molecular and cytogenetic evidence for the occurrence of the East European vole *Microtus rossiaemeridionalis* (Arvicolinae, Rodentia) in the north of West Siberia // Doklady Biological Sciences. 2014. Vol. 455, № 1. P. 129–131. <https://doi.org/10.1134/S0012496614020161>
25. Петухов В. А. Сообщества и популяции мелких млекопитающих и их эктопаразиты садово-дачных участков Среднего Приобья : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Иркутск, 2020. 22 с.

References

1. Starikov V. P. *Mlekopitaiushchie Khanty-Mansiiskogo avtonomnogo okruga (rasprostranenie, ekologiya, prakticheskoe znachenie): uchebnoe posobie* [Mammals of Khanty-Mansi Autonomous Okrug (distribution, ecology, practical significance): Textbook]. Surgut, Surgutskaya tipografiya Publ., 2003. 127 p. (in Russian).
2. Chugunov S. M. Mammals and birds of Surgut county collected in summer 1913. *Yearbook of the Tobolsk Province Museum*, 1915, vol. 24, pp. 1–43 (in Russian).
3. Laptev I. P. *Mlekopitaiushchie taezhnoi zony Zapadnoi Sibiri* [Mammals of the taiga zone of Western Siberia]. Tomsk, TSU Publ., 1958. 285 p. (in Russian).
4. Vartapetov L. G. Communities of small mammals of taiga interflaves of Western Siberia. In: *Razmeshchenie i chislennost' pozvonochnykh Sibiri* [Distribution and abundance of vertebrates of Siberia]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie Publ., 1982, pp. 237–253 (in Russian).
5. Starikov V. P. Spatial structure of the communities of small mammals. Forest-steppe and forest zones of Western Siberia. In: *Prostranstvenno-vremennaiia dinamika zhivotnogo naseleniia (ptitsy i melkie mlekopitaiushchie)* [Spatial and temporal dynamics of the animal communities (birds and small mammals)]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie Publ., 1985, pp. 176–187 (in Russian).
6. Starikov V. P., Bernikov K. A., Morozkina A. V., Slutu I. M. *Soobshchestva i populiatsii melkikh mlekopitaiushchikh prirodnykh parkov Iugry* [Communities and populations of small mammals of Ugra natural parks]. Surgut, Pechatnyj mir Publ., 2017. 128 p. (in Russian).
7. Ravkin Yu. S., Bogomolova I. N., Erdakov L. N., Panov V. V., Buidalina F. R., Dobrotvorsky A. K., Vartapetov L. G., Yudkin V. A., Toropov K. V., Lukyanova I. V., Pokrovskaya I. V., Zhukov V. S., Tsybulin S. M., Fomin B. N., Starikov V. P., Shor E. L., Chernyshova O. N., Solovev S. A., Chubykina N. L., Anufriev V. M., Bobkov Yu. V., Ivleva N. G., Tertickij G. M. Peculiarities of distribution of small mammals of West Siberian plain. *Siberian Journal of Ecology*, 1996, vol. 3, no. 3-4, pp. 307–317 (in Russian).
8. Gashev S. N. *Mlekopitaiushchie v sisteme ekologicheskogo monitoringa (na primere Tiimenskoi oblasti)* [Mammals in the environmental monitoring system (using the example of the Tyumen region). Tyumen, Izd-vo Tyumen. gos. un-ta, 2000. 220 p. (in Russian).
9. Naumov N. P. Study of the mobility and numbers of small mammals by means of ditch with pitfalls. *Issues in Regional, General and Experimental Parasitology and Medical Zoology*, 1955, vol. 9, pp. 179–202 (in Russian).



10. Okhotina M. V., Kostenko V. A. Polyethylene film is a promising material for the manufacture of catching fences. In: *Fauna i ekologiya pozvonochnykh zhivotnykh iuga Dal'nego Vostoka SSSR* [Fauna and ecology of vertebrate animals of the south of the Far East of the USSR]. Vladivostok, 1974, pp. 193–196 (in Russian).
11. Lissovsky A. A., Sheftel B. I., Saveljev A. P., Ermaikov O. A., Kozlov Yu. A., Smirnov D. G., Stakheev V. V., Glazov D. M. *Mlekopitayushchie Rossii: spisok vidov i prikladnye aspekty* [Mammals of Russia: species list and applied issues (Archives of Zoological Museum of Moscow State University. Vol. 56)]. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK, 191 p. (in Russian).
12. Kuziakin A. P. Zoogeography of the USSR. *Scientific Notes of the Moscow Regional Pedagogical Institute named after N. K. Krupskaya*, 1962, vol. 109, pp. 3–182 (in Russian).
13. Ravkin Yu. S., Livanov S. G. *Faktornaya zoogeografiya: printsipy, metody i teoreticheskie predstavleniya* [Factor zoogeography: principles, methods and theoretical generalizations]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie Publ., 2008. 205 p. (in Russian).
14. Hammer Ø., Harper D. A. T., Ryan P. D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, 2001. 4 (1): 9 p. Available at: http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm (accessed 10 October 2021).
15. Starikov V. P., Vartapetov L. G. Geographic ecological analysis of small mammals of the northern taiga of Western Siberia. *Contemporary Problems of Ecology*, 2021, vol. 14, no. 1, pp. 49–61. <https://doi.org/10.1134/S1995425521010078>
16. Starikov V. P., Bernikov K. A., Sarapultseva E. S., Nakonechny N. V., Kravchenko V. N., Vaganova E. A., Schemyakina N. S., Murtazin D. I. Small mammals dynamics of population of the Surgut sanctuary. *Natural and Technical Sciences*, 2021, no. 1, pp. 34–41 (in Russian).
17. Naumov N. P. Interspecies and intraspecies relationships in animals (mainly vertebrates). *Uspekhi sovremennoi biologii*, 1956, vol. XLI, no. 1, pp. 74–89 (in Russian).
18. Koshkina T. V. Interspecific competition in rodents. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 1971, vol. 76, no. 1, pp. 50–62 (in Russian).
19. Bashenina N. V. Materials on the ecology of small mammals of the European taiga zone. *Scientific Notes of the Perm State Pedagogical Institute*, 1968, vol. 52, pp. 3–44 (in Russian).
20. Ivanter E. V. *Ocherki populiatsionnoi ekologii melkikh mlekopitaiushchikh na severnoi periferii areala* [Essays on the population ecology of small mammals on the northern periphery of the habitat]. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK, 2018. 770 p. (in Russian).
21. Tast J. Influence of the root vole (*Microtus oeconomus* Pallas) upon the habitat selection of the field vole (*Microtus agrestis* L.) in Northern Finland. *Suomalais Tiedekat*, 1968, vol. A4, no. 136, pp. 1–23.
22. Starikov V. P., Vinarskaya N. P., Borodin A. V., Bernikov K. A. Comprehensive evaluation of the natural tularemia focus in the confluence of Irtysh and Ob rivers. *Problems of Particularly Dangerous Infections*, 2017, no. 2, pp. 28–31 (in Russian). <https://doi.org/10.21055/0370-1069-2017-2-28-31>
23. Borodin A. V., Starikov V. P., Bernikov K. A., Petukhov V. A. Root vole *Alexandromys oeconomus* in confluence Ob and Irtysh rivers. *Natural and Technical Sciences*, 2020, no. 12, pp. 62–66 (in Russian). <https://doi.org/10.25633/ETN.2020.12.09>
24. Markova E. A., Starikov V. P., Yalkovskaya L. E., Zykov S. V., Morozkina A. V., Sibiryakov P. A. Molecular and cytogenetic evidence for the occurrence of the East European vole *Microtus rossiaemerdionalis* (Arvicolinae, Rodentia) in the north of West Siberia. *Doklady Biological Sciences*, 2014, vol. 455, no. 1, pp. 129–131. <https://doi.org/10.1134/S0012496614020161>
25. Petukhov V. A. *Communities and populations of small mammals and their ectoparasites of allotment gardens in the middle Ob region*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Irkutsk, 2020. 22 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.03.21; одобрена после рецензирования 22.09.21; принята к публикации 23.10.21
The article was submitted 15.03.21; approved after reviewing 22.09.21; accepted for publication 23.10.21

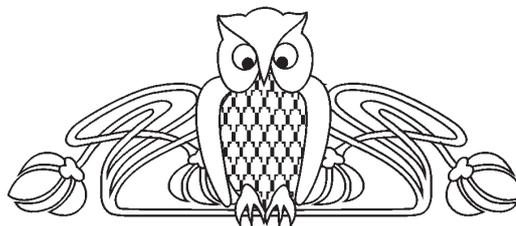


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 89–98
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 89–98
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-89-98>

Научная статья
УДК 575.89

Эволюционная роль апомиксиса: гипотеза С. С. Хохлова в свете современных данных



О. И. Юдакова✉, Э. И. Кайбелева

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

Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, заведующий кафедрой генетики, yudakovaoi@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1391-6803>

Кайбелева Эльмира Исмаиловна, ассистент кафедры генетики, kaybeleva-elmira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4986-5449>

Аннотация. В 1949 г. С. С. Хохлов обосновал оригинальную концепцию о прогрессивной эволюционной роли апомиксиса, согласно которой основным направлением эволюции системы репродукции покрытосеменных является постепенный отказ от полового размножения и переход на апомиксис. Гипотеза подверглась резкой критике и была объявлена «научной фантазией». Во второй половине XX в. открытие механизма рекомбинационной репарации привело к переоценке роли мейоза в эволюции. Его стали рассматривать как гарант стабильности генома, а не только как источник рекомбинативной изменчивости. Были открыты различные молекулярно-генетические механизмы преобразования генома, не связанные непосредственно с половым процессом (дупликация генов, горизонтальный перенос генов, мобильные генетические системы). Все это дает основания сегодня предположить, что не только амфимиксис, но и апомиксис способен решать дилемму: 1) сохранять генотипическую структуру вида; 2) обеспечивать генетическое разнообразие потомства. Партогенез позволяет копировать генотипы и сохранять генотипическую индивидуальность вида. Выпадение мейоза из цикла развития апомиктов, с одной стороны, увеличивает их мутабельность из-за неспособности осуществлять рекомбинационную репарацию, а, с другой стороны, способствует полиплоидизации и, как следствие, эволюции на основе дупликаций. Накопленные к настоящему времени сведения о распространении и эмбриологических особенностях апомиктичных форм свидетельствуют об их значительном эволюционном потенциале. В свете современных данных гипотеза С. С. Хохлова о наступлении «эры апомиксиса» уже не представляется столь фантастичной, как ранее.

Ключевые слова: апомиксис, амфимиксис, эволюция, семенное размножение, системы репродукции

Для цитирования: Юдакова О. И., Кайбелева Э. И. Эволюционная роль апомиксиса: гипотеза С. С. Хохлова в свете современных данных // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 89–98. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-89-98>

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

Article

Evolutionary role of apomixis: S. S. Khokhlov's hypothesis in the light of modern data

O. I. Yudakova✉, E. I. Kaybeleva

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

Olga I. Yudakova, yudakovaoi@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1391-6803>

Elmira I. Kaybeleva, kaybeleva-elmira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4986-5449>

Abstract. In 1949 S. S. Khokhlov (one of the founders of the Russian scientific school on the problem of apomixes) proved the original conception of the progressive evolutionary role of apomixis. He contended that the basic direction of the reproductive system evolution in angiosperms is a gradual failure of sex reproduction and transition to apomixis. This hypothesis was heavily criticized and called a “scientist’s fantasy”. In the second half of the 20th century the discovery of recombination repair led to a reassessment of the role of meiosis in the evolution. Now meiosis is considered as the guarantor of genomic stability, and not only as a source of combinative variability. Various molecular-genetic mechanisms of genome transformation unrelated to the sexual process were described. There are gene duplications, horizontal gene transfers and mobile gene systems. All this creates grounds to assume that not only amphymixis but apomixis can solve the dilemma: (1) saving the genotypic structure of the species, (2) providing the genetic diversity of the progeny. Parthenogenesis allows the copying of genotypes and the saving of the genotypic structure of the species. The dropping out of meiosis from the development cycle of apomicts, on the one hand, increases its mutability because



there is no recombination repair, and, in the other hand, promotes polyploidization and consequently contributes to the evolution by gene duplication. The accumulated data about distribution and embryology features of apomicts indicate its significant evolutionary potential. In the light of the modern data S. S. Khokhlov's hypothesis of the beginning of "apomixis era" appears to be not so fantastic as before.

Keywords: apomixis, amphimixis, evolution of seed reproduction

For citation: Yudakova O. I., Kaybeleva E. I. Evolutionary role of apomixis: S. S. Khokhlov's hypothesis in the light of modern data. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 89–98 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-89-98>

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

Введение

Апомиксис – способ семенной репродукции покрытосеменных растений, при котором зародыш развивается из неоплодотворенной яйцеклетки. По своей сути он представляет собой нечто иное как природный механизм клонирования. Манипуляции с ним и использование в селекции открывают возможности для сохранения в ряду поколений ценных генотипов, создания нерасщепляющихся гибридных форм, закрепления гетерозиса, а, следовательно, обещают большие экономические выгоды [1–7]. В то же время изучение апомиксиса может способствовать решению ряда теоретических проблем, в том числе эволюции растений и их систем репродукции.

Становление российской научной школы по проблемам апомиксиса во многом обязано Сергею Спиридоновичу Хохлову (1910–1974). Поводом вспомнить его труды послужил ряд опубликованных в последние годы в зарубежной печати статей о возможной положительной роли апомиксиса в эволюции покрытосеменных. Именно такую оценку эволюционного значения апомиксиса еще в середине XX в. обосновывал С. С. Хохлов в своих работах [8–11], которые в то время подверглись самой жесткой критике. В середине прошлого века, определяя направления исследований своего научного коллектива, С. С. Хохлов стремился охватить как можно больший диапазон практических и теоретических вопросов, связанных с апомиксисом. Особое значение он уделял проблемам эволюции систем репродукции, для решения которых предлагал неординарные подходы, демонстрируя при этом огромную эрудицию, удивительную научную прозорливость и смелость, позволяющую идти вразрез с общепринятыми на тот период взглядами. К сожалению, его работы, напечатанные в основном на русском языке, остались практически неизвестными за рубежом. Между тем и сегодня они не утратили своей актуальности, а накопленный с момента их написания огромный багаж общебиологических знаний во многом подтвердил выводы и положения автора.

Гипотеза С. С. Хохлова о прогрессивной эволюционной роли апомиксиса

Наличие совершенной системы размножения является одним из необходимых условий эволюции вида по пути биологического прогресса. Такая система должна эффективно решать следующие задачи:

1) обеспечивать преемственность развития, т. е. точную передачу наследственной информации из поколения в поколение для сохранения индивидуальности вида;

2) способствовать увеличению генетического разнообразия потомства, расширяя тем самым поле деятельности для естественного отбора и повышая адаптивный потенциал вида;

3) поддерживать эффективную численность популяции и способствовать увеличению количества особей и их расселению;

4) проявлять минимальную зависимость от условий окружающей среды, что особенно важно в отношении процесса оплодотворения.

У покрытосеменных растений всем этим требованиям в полной мере удовлетворяет семенное размножение на основе полового процесса. Казалось бы, природа нашла оптимальный способ репродукции, но, тем не менее, позднее в эволюции появляется апомиксис, при котором из цикла развития выпадают мейоз и оплодотворение. Что это – аномалия и эволюционный тупик или, напротив, более совершенный по сравнению с амфимиксисом тип репродукции?

В первой половине XX в. процессу генетической рекомбинации приписывали определяющую роль в создании генетического разнообразия потомства, необходимого для осуществления эволюции на основе естественного отбора. Выпадение при апомиксисе из цикла развития растений мейоза и оплодотворения неизбежно влечет за собой и утрату генетической рекомбинации. Доминирование в науке того времени концепции о ведущем значении рекомбинации в эволюции определило взгляд на апомиксис как на бесперспективную в эволюционном плане аномалию [12–17]. Считалось, что из-за отсутствия процесса оплодотворения апомиксисные формы представ-



ляют собой «закрытые системы», не обладающие необходимым для прогрессивной эволюции потенциалом наследственной изменчивости. Лишенные эволюционной пластичности апомикты при смене условий должны неизбежно уступить место половым видам. Кроме того, в «закрытых системах» непрерывно происходит накопление вредных мутаций [18]. Этот процесс, получивший название «храповик Мёллера», как полагают, постепенно, но неуклонно приведет к деградации генофонда апомиктичных видов и в конечном итоге к их регрессу и вымиранию.

Проанализировав накопленные к началу 1940-х гг. сведения об апомиктах, С. С. Хохлов не только не нашел у них признаков вымирания, а напротив, обнаружил явные признаки биологического прогресса. В своих работах он убедительно показал, что апомиктичные виды обладают большой численностью и проявляют тенденцию к ее увеличению, занимают обширные ареалы и стремятся к их расширению, чрезвычайно полиморфны и принадлежат к крупным, наиболее молодым и прогрессивным семействам и родам [9–11]. Апомиксис не известен у вымирающих реликтов, а экспериментальные данные указывают на высокую жизнеспособность и конкурентоспособность апомиктичных видов. Более того, по некоторым признакам биологического прогресса апомикты значительно превосходят соответствующие половые формы [9–11].

В 1949 г. в работе «Перспективы эволюции высших растений» С. С. Хохлов впервые изложил основные положения своей оригинальной концепции о прогрессивной роли апомиксиса в эволюции цветковых [9]. Он рассматривал апомиксис как более совершенную по сравнению с половой репродукцией форму семенного размножения, считая, что переход покрытосеменных на апомиксис является закономерной ступенью эволюции и обусловлен историческим процессом редукции цветка. Признание данной гипотезы требовало пересмотра взглядов на роль генетической рекомбинации в эволюции. Большинство ученых в то время не были готовы к такому шагу, поэтому прогноз С. С. Хохлова о возможном наступлении на Земле в будущем эры бесполосеменных растений расценили как научную фантазию [17].

Распределение апомиктичных видов в системе покрытосеменных растений и их распространение во флоре

«Роль и значение каждого явления в природе и в практике, – писал С. С. Хохлов, – в значительной степени определяется тем, насколько

широко оно распространено, как часто встречается, каким закономерностям подчинено его распространение» [10, с. 59]. Правильно оценить истинное распределение апомиктичных видов в системе покрытосеменных и их распространение во флоре в середине прошлого века не представлялось возможным, поскольку у подавляющего большинства цветковых растений тип семенной репродукции не был определен. В конце 1960-х гг. С. С. Хохлов разработал программу по выявлению апомиктичных форм. Начиная с 1970 г. под его руководством развернулись широкомасштабные исследования по выявлению апомиктичных видов во флоре СССР [11], были организованы многочисленные экспедиции в различные регионы Советского Союза, в ходе которых собран обширный гербарный и эмбриологический материал. Результаты обработки части собранной коллекции были суммированы в монографии «Выявление апомиктичных форм во флоре цветковых растений СССР» [19]. Даже далеко неполные данные о способе репродукции растений в исследованных районах страны убедительно демонстрировали то, что апомиктичные виды составляют значительную долю как в составе флор, так и среди доминантов растительных сообществ.

Позднее учениками С. С. Хохлова было показано широкое распространение в разных районах России апомиктичных видов двух наиболее прогрессивных семейств покрытосеменных растений – злаковых и сложноцветных [20–24]. Так, в случайных выборках злаков из нескольких регионов, значительно отличающихся друг от друга климатическими и географическими условиями, доля апомиктичных видов варьировала от 22,2 (Якутия) до 40,0% (Нижнее Поволжье) [24]. При этом подавляющее большинство апомиктов принадлежали к родам *Poa* и *Festuca*, представители которых (как амфимиктичные, так и апомиктичные) играют важную роль в сложении травяного компонента растительных сообществ. Они не только доминируют в фитоценозах на равнинных и нагорных лугах, в степях и травяном ярусе лесов Евразии, но и нередко выступают в качестве эдификаторов растительных сообществ [25]. К числу доминантных видов относятся и представители других родов, в которых широко распространен апомиксис: виды рода *Bothriochloa* доминируют в степях южных районов Евразии, *Bouteloua*, *Chloris*, *Buchloë* – в прериях Северной Америки, *Cortaderia* – в пампасах Южной Америки [25].

Все больше данных свидетельствует о том, что апомиктичные виды занимают огромные аре-



алы, включающие разные географические зоны; *Antennaria* [26], *Crepis*, *Dichantium*, *Eupatorium*, *Parthenium*, *Ranunculus*, *Rubus*, *Taraxacum* [4], *Stevia* [27], *Paspalum* [28] *Chondrilla* [29]. Кроме того, установлено преобладание апомиктичных популяций среди колонизаторов, успешно осваивающих «новые» территории с нетипичными для них условиями обитания [30–37].

Список таксонов покрытосеменных растений, в которых встречаются спорофитный или гаметофитный апомиксис, неуклонно растет. S. E. Asker и L. Jerling [4] указывали на наличие апомиктичных видов в 108 родах. Позднее список таких родов был расширен сначала J. Carman [38] до 222, а затем D. Hojsgaard et al. [39] – до 293. Согласно последним обобщенным сведениям апомиксис зарегистрирован у представителей 32 порядков (52%), 78 семейств (19%) и 293 родов ($\approx 2,2\%$) [39]. При этом подавляющее большинство апомиктичных видов (75%) принадлежат к наиболее прогрессивным семействам покрытосеменных растений: Poaceae, Asteraceae и Rosaceae [4, 39].

В последние годы интернациональной группой ученых была предпринята попытка собрать и систематизировать все литературные источники, в которых представлены сведения об апомиктичных формах [39]. Итогом этих работ стало создание электронной базы данных (<http://www.apomixis.uni-goettingen.de>). Анализ собранной информации позволил выявить интересные закономерности распределения апомиктичных видов в системе покрытосеменных растений и их распространения во флоре [39, 40]. Так, была установлена положительная корреляция количества апомиктичных видов в семействах и порядках с некоторыми показателями биоразнообразия. Если бы апомиксис приводил к повышению скорости вымирания, как считалось ранее, таксоны с апомиктами были бы менее разнообразными по сравнению с таксонами без них. Однако обнаруженные закономерности демонстрируют обратное. Количество апомиктичных видов в семействах положительно коррелирует с общим количеством видов в них. Роды, содержащие апомиктичные виды, высоко космополитичны: 62% из них занимают несколько географических зон. Количество родов, содержащих апомиктичные виды, уменьшается в направлении от тропиков к Арктике, т. е. параллельно уменьшению биоразнообразия. Исходя из полученных данных, авторы [39] делают вывод о том, что апомиксис играет позитивную роль в эволюции растений и способствует видообразованию.

Анализ современных данных о распределении апомиктичных видов в системе покрытосеменных растений свидетельствует о том, что они возникали в разных таксономических группах неоднократно и независимо друг от друга [41]. Из этого следует, что периодически при определенных условиях естественный отбор способствовал переходу растений с амфимиксиса на апомиксис, несмотря на предполагаемые негативные последствия такого перехода (ограниченное генетическое разнообразие и накопление мутаций). Особенности распространения апомиктов во флоре и их роль в сложении фитоценозов совершенно не вписываются ни в представление об апомиксисе как случайной аномалии, ни в представление о том, что апомиксис может обеспечивать лишь частную приспособленность видов к определенным условиям среды.

Современные представления об изменчивости апомиктичных форм и их эволюционном потенциале

С использованием молекулярно-генетических методов исследования были получены данные, которые ставят под сомнение существование негативных последствий утраты мейоза и оплодотворения при апомиксисе [42]. Уровни генетического разнообразия в апомиктичных популяциях оказались выше, чем ожидалось, и сопоставимыми с данным показателем в половых популяциях [29, 43–47]. R. G. M. van der Hulst et al. [48] обнаружили, что генетическая изменчивость в апомиктичных популяциях *Taraxacum* sp. является такой же высокой, как и в половых. Сравнительный изозимный анализ диплоидных половых и тетраплоидных апомиктичных популяций *Panicum maximum* продемонстрировал, что апомиксис не сокращает разнообразие, а наоборот, редкие аллели, подверженные сильному отбору на диплоидном (половом) уровне, поддерживаются при апомиксисе [45]. К такому же выводу пришли G. H. Schmelzer и J.-F. Renno [46] при изучении изозимного полиморфизма у растений диплоидных половых и полиплоидных апомиктичных популяций *Pennisetum polystachion* и *P. subangustum*. Достоверных отличий по генотипической вариабельности между половыми и апомиктичными популяциями не обнаружено.

Транскриптомный анализ растений агамного комплекса *Ranunculus auricomus*, включающего половые диплоидные виды и апомиктичные гексаплоидные гибриды, выявил у апомиктов большую степень дивергенции бывших аллелей («эффект Меселсона»), но в то же время



продемонстрировал отсутствие у них тенденции к аккумуляции вредных мутаций [49–51].

В начале 2000-х гг. [52, 53] были получены убедительные доказательства существования видов животных, которые на протяжении многих миллионов лет размножаются только партеногенетически. К их числу относятся коловратки класса Bdelloidea и ракушечные рачки семейства Darwinulida [53]. Молекулярно-генетические исследования *Darwinula stevensoni* показали, что его предок утратил половое размножение 25 млн лет назад. При этом он не проявляет каких-либо признаков деградации, демонстрирует широкую норму реакции, огромную толерантность к температуре и солености воды, позволяющую ему обитать практически на всех континентах, кроме Антарктиды [54]. Переход на партеногенез у коловраток Bdelloidea также произошел несколько десятков миллионов лет назад. Между тем результатом последующей эволюции этого класса стало появление 360 видов, занимающих различные экологические ниши.

Закономерности распространения апомиктических видов в системе покрытосеменных растений и во флоре, большой полиморфизм популяций апомиктических растений и видовое разнообразие родов животных, размножающихся партеногенетически, указывают на наличие разнообразных путей преобразования геномов, несвязанных с основными элементами полового процесса – мейозом и оплодотворением.

Еще в 1970 г. С. С. Хохлов [11] писал, что эволюционная роль рекомбинации генов за счет полового процесса излишне переоценивается, поскольку «этот способ рекомбинации пространственно ограничен и может иметь значение лишь для отдельных популяций, а не для вида в целом» [11, с. 15]. Он отмечал, что «из закона гомологических рядов наследственной изменчивости со всей очевидностью следует, что гомологические мутации генов возникают с высокой степенью вероятности даже в группах организмов, давно разошедшихся в процессе эволюции и давно утративших возможность обмена генетической информацией за счет скрещиваний» [11, с. 16]. Во второй половине XX в. были открыты такие механизмы преобразования генома, как дупликация генов, горизонтальный перенос генов, мобильные генетические системы, альтернативный сплайсинг, псевдогенизация и др. [55]. В отличие от рекомбинации они могут иметь место не только при амфимиксисе, но и при апомиксисе. Поскольку формирование мужского и женского гаметофита с нередуцированным числом хромосом является одним из элементов апомиксиса,

то именно этот способ репродукции будет в большей степени по сравнению с амфимиксисом способствовать эволюции вида на основе дупликаций. Кроме мутаций и эпигенетической изменчивости источниками генетической изменчивости в апомиктических популяциях также могут быть факультативность апомиксиса и возвратные скрещивания с половыми формами [40, 56–63]. Система репродукции апомиктов достаточно лабильна и допускает сочетание отдельных элементов апомиксиса и амфимиксиса [24]. По мнению E. Hörandl и D. Hojsgaard [40], амфимиксис и апомиксис – это не фиксированная система по принципу «черный-белый», а гибкая система семенной репродукции с принципиальной возможностью перехода от одного способа к другому. Даже низкая частота амфимиксиса у апомиктов может резко изменить прогнозируемую генетическую структуру популяции, возникающую в результате интрогрессии генов апомиксиса при скрещивании [64, 65].

Растения с факультативным апомиксисом могут фиксировать адаптивные комбинации генов и с помощью остаточной «сексуальности» создавать новые рекомбинантные генотипы, противостоять накоплению вредных мутаций, увеличивая, таким образом, продолжительность жизни апомиктических популяций и возможности видообразования [50]. E. Hörandl и D. Hojsgaard [40] предполагают, что видообразование с участием апомиктов может включать следующий ряд эволюционных шагов:

- 1) переход на апомиктический способ репродукции, вызванный полиплоидизацией и/или гибридизацией;
- 2) диверсификацию апомиктических линий вследствие мутаций, перестройки хромосом, анеуплоидии, а также гибридизации и возвратных скрещиваний, вероятность которых обеспечивается факультативностью апомиксиса;
- 3) расширение диапазона агамных комплексов;
- 4) редкую стабилизацию мейоза в некоторых линиях;
- 5) полный возврат к амфимиксису;
- 6) аллопатрическое видообразование новообразованных и географически изолированных половых популяций;
- 7) дальнейшую диверсификацию биологических видов и возможную эволюцию новых родов.

В свете накопленных к настоящему времени сведений об апомиктических формах и молекулярных механизмах преобразования генома гипотеза С. С. Хохлова о наступлении «эры апомиксиса» уже не выглядит столь фантастической



как ранее. Парадигма «апомиксис – замкнутая система» постепенно сменяется парадигмой, в которой апомиксис признается «трамплином» для образования новых видов и родов посредством гибридизации, полиплоидии, генных и геномных перестроек и реверсии к половому способу репродукции [38, 39, 50].

Список литературы

1. Петров Д. Ф. Генетические основы апомиксиса. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1979. 276 с.
2. Петров Д. Ф. Апомиксис в природе и в опыте. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1988. 213 с.
3. Nogler G. A. Gametophytic apomixis // Embryology of Angiosperms. Berlin : Springer-Verlag, 1984. С. 476–518.
4. Asker S. E., Jerling L. Apomixis in plants. Boca Raton, USA : CRC Press, 1992. 298 p.
5. Koltunow A., Grossniklaus U., Lookeren C. M. van. A bright future for apomixis // Trends in plant science. 1998. Vol. 3, № 11. P. 415–416. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(98\)01338](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(98)01338)
6. Savidan Y. H. Apomixis in higher plants. Apomixis: evolution, mechanisms and perspectives / eds. E. Hörandl, U. Grossniklaus, P. J. Van Dijk, T. Sharbel. Gantner, Ruggell ; Liechtenstein, 2007. P. 15–22.
7. Tyrnov V. S. Applied aspects of gametophytic apomixis // Embryology of flowering plants: Terminology and concepts. Reproductive systems. USA: Science Publishers, 2009. P. 144–147.
8. Хохлов С. С. Бесполосеменные растения. Исторические предпосылки и эволюционные перспективы // Учен. записки Саратов. ун-та. 1946. № 1. С. 3–75.
9. Хохлов С. С. Перспективы эволюции высших растений // Учен. записки Саратов. пед. ин-та. 1949. № 9. С. 40–43.
10. Хохлов С. С. Апомиксис: классификация и распространение у покрытосеменных растений // Успехи современной генетики. М. : Наука, 1967. С. 43–105.
11. Хохлов С. С. Эволюционно-генетические проблемы апомиксиса у покрытосеменных растений // Апомиксис и селекция. М. : Наука, 1970. С. 7–21.
12. Darlington C. D. Recent advances in cytology. London : Churchill, 1937. 671 p.
13. Комаров В. Л. Учение о виде у растений: страница из истории биологии. М. : Изд-во АН СССР, 1940. 212 с.
14. Stebbins G. Z. Apomixis in the Angiosperms // Bot. Rev. 1941. Vol. 7. P. 507–552.
15. Gustafsson A. Apomixis in higher plants. Parts I–III // Lunds Univ. Arsskr. N.F. 1946–1947. Vol. 42, № 3. P. 1–67; Vol. 43, № 2. P. 69–179; Vol. 43, № 12. P. 181–370.
16. Козо-Полянский Б. М. К вопросу о филогенетическом значении апомиксиса // Бот. журн. 1948. Т. 33, № 1. С. 123–127.
17. Баранов П. А. Выступление в прениях по докладу С. С. Хохлова // Проблемы филогении и филогенеза: Хроника V совещ. по физиол. раст. Л., 1960. С. 27.
18. Muller H. J. The relation between recombination to mutational advance // Mutational Research. 1964. Vol. 106, № 1. P. 2–9. [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(64\)90047-8](https://doi.org/10.1016/0027-5107(64)90047-8)
19. Хохлов С. С., Зайцева М. И., Куприянов П. Г. Выявление апомиктических форм во флоре цветковых растений СССР. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1978. 224 с.
20. Шишкинская Н. А., Юдакова О. И., Тырнов В. С. Популяционная эмбриология и апомиксис у злаков. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2004. 145 с.
21. Юдакова О. И., Шишкинская Н. А. Эмбриологические особенности апомиктических злаков. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2008. 105 с.
22. Кашин А. С., Юдакова О. И., Кочанова И. С., Полянская М. В., Миндубаева А. Х. Распространение гаметофитного апомиксиса в семействах Asteraceae и Poaceae (на примере видов флоры Саратовской области) // Бот. журн. 2009. Т. 94, № 5. С. 120–132.
23. Кашин А. С., Кочанова И. С., Лисицкая Н. М., Березуцкий М. А. Распространение гаметофитного апомиксиса у представителей семейства Asteraceae во флорах Нижнего Поволжья и Северо-Западного Кавказа // Поволжский экологический журнал. 2012. № 1. С. 22–32.
24. Юдакова О. И. Эмбриологические особенности системы семенной репродукции факультативно апомиктических злаков : дис. ... д-ра биол. наук. Саратов, 2009. 240 с.
25. Цвелев Н. Н. Злаки. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1976. 788 с.
26. Bayer R. J. Investigations into evolutionary history of *Antennaria rosea* (Asteraceae: Inuleae) polyploid complex // Plant Systematics and Evolution. 1990. Vol. 169. P. 97–110. <https://doi.org/10.1007/BF00935988>
27. Soejima A., Yahara T., Watanabe K. Distribution and variation of sexual and agamosperous populations of *Stevia* (Asteraceae: Eupatorieae) in lower latitudes, Mexico // Plant Species Biology. 2001. Vol. 16. P. 91–105. <https://doi.org/10.1046/j.1442-1984.2001.00055.x>
28. Urbani M. N. Cytogeography and reproduction of the *Paspalum simplex* polyploid complex // Plant Systematics and Evolution. 2002. Vol. 236, № 1. P. 99–105. <https://doi.org/10.1007/s00606-002-0237-6>
29. Van Dijk P. Ecological and evolutionary opportunities of apomixis: insights from *Taraxacum* and *Chondrilla* // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 2003. Vol. 358. P. 1113–1121. <https://doi.org/10.1098/rstb/2003/1302>
30. Cuellar O., Kluge A. G. Natural parthenogenesis in the gekkonid lizard *Lepidodactylus lugubris* // J. of Genet. 1972. Vol. 6. P. 14.
31. Brown A. H. D., Marshall D. R. Evolutionary changes accompanying colonization in plants // Evolution Today. Proc. of 2nd Intern. cong. of systematic and evolutionary biol. Pittsburgh, 1981. P. 351–363.
32. Price S. C., Jain S. K. Are inbreeders better colonizers? // Oecologia. 1981. Vol. 49. P. 283.



33. Selander R. K. Evolutionary consequences of inbreeding // Genetics and Conservation. San-Francisco, USA, 1983. P. 201–215.
34. Husband B. C., Barrett S. C. H. Colonization history and population genetic structure of *Eichhornia paniculata* in Jamaica // Heredity. 1991. Vol. 66. P. 287–291. <https://doi.org/10.1038/hdy.1991.36>
35. Doums C., Perdiou M. A., Jarne P. Resource allocation and stressful conditions in the aphyllid snail *Bulinus truncatus* // Ecology. 1998. Vol. 79. P. 720–733. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(1998\)079](https://doi.org/10.1890/0012-9658(1998)079)
36. Viard F., Justy F., Jarne P. The influence of self-fertilization and population dynamics on the genetic structure of subdivided populations: A case study using microsatellite markers in the freshwater snail *Bulinus truncatus* // Evolution. 1997. Vol. 51. P. 1322–1323. <https://doi.org/10.1111/j.1558-5646.1997.tb01475.x>
37. Ostrowski M. F., Jarne P., David P. Quantitative genetics of sexual plasticity: the environmental threshold model and genotype-by-environment interaction for phallus development in the snail *Bulinus truncatus* // Evolution. 2000. Vol. 54. P. 1614–1625. <https://doi.org/10.1111/j.0014-3820.2000.tb00706.x>
38. Carman J. G. Asynchronous expression of duplicate genes in angiosperms may cause apomixis, bispority, tetraspority and polyembryony // Biol. J. Linn. Soc. 1997. Vol. 61, № 1. P. 51–94. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8312.1997.tb01778.x>
39. Hojsgaard D., Klatt S., Baier R., Carman J. G., Hörandl E. Taxonomy and biogeography of apomixis in angiosperms and associated biodiversity characteristics // Crit. Rev. Plant Sci. 2014. Vol. 33, № 5. P. 414–427. <https://doi.org/10.1080/07352689.2014.898488>
40. Hörandl E., Hojsgaard D. The evolution of apomixis in angiosperms: A reappraisal // Plant Biosystems. 2012. Vol. 146, № 3. P. 681–693. <https://doi.org/10.1080/11263504.2012.716795>
41. Albertini E., Barcaccia G., Mazzucato A., Sharbel T. F., Falcinelli M. Apomixis in the Era of Biotechnology // Plant Developmental Biology – Biotechnological Perspectives. 2010. Vol. 1. P. 405–436. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02301-9_20
42. Sailer Ch., Schmid B., Stöcklin J., Grossniklaus U. Sexual *Hieracium pilosella* plants are better inter-specific, while apomictic plants are better intra-specific competitors // Perspectives in Plant Ecology Evolution and Systematics. 2014. Vol. 16, № 2. P. 43–51.
43. Ellstrand N. C., Roose M. L. Patterns of genotypic diversity in clonal plant species // Am. J. Bot. 1987. Vol. 74. P. 123–131. <https://doi.org/10.2307/2444338>
44. Hamrick J. L., Godt M. J. W. Allozyme diversity in plant species // Plant Population Genetics, Breeding, and Genetic Resources. Sunderland, MA : Sinauer, 1990. P. 43–63.
45. Assienan B., Noirot M. Isozyme polymorphism and organization of the agamic complex of the Maximae (*Panicum maximum* Jacq., *P. infestum* Anders, and *P. trichocladum* K. Schum.) in Tanzania // Theor. Appl. Genet. 1995. Vol. 91. P. 672–680. <https://doi.org/10.1007/BF00223296>
46. Schmelzer G. H., Renno J.-F. Genetic variation in the agamic species complex of *Pennisetum* section *Brevivalvula* (Poaceae) from West Africa: ploidy levels and isozyme polymorphism // Euphytica. 1997. Vol. 96. P. 23–29. <https://doi.org/10.1007/BF00223296>
47. Akiyama T., Suzuki O., Matsuda J., Aoki F. Dynamic replacement of histone H3 variants reprograms epigenetic marks in early mouse embryos // PLoS Genetics. 2011. Vol. 7, P. e1002279. <https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1002279>
48. Van der Hulst R. G. M., Mes T. H., Falque M., Stam P., Den Nijs J. C., Bachmann K. Genetic structure of a population sample of apomictic dandelions // Heredity. 2003. Vol. 90. P. 326–335. <https://doi.org/10.1038/sj.hdy.6800248>
49. Pellino M., Hojsgaard D., Schmutzer T., Scholz U., Hörandl E., Vogel H. Asexual genome evolution in the apomictic *Ranunculus auricomus* complex: Examining the effects of hybridization and mutation accumulation // Mol. Ecol. 2013. Vol. 22. P. 5908–5921. <https://doi.org/10.1111/mec.12533>
50. Hojsgaard D., Hörandl E. A little bit of sex matters for genome evolution in asexual plants // Frontiers in Plant Science. 2015. Vol. 6. P. 1–6. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015/00082>
51. Tavva M. D., Rao Y. V., Bandaru V. R., Rao M. V. S. Apomixis in crop Improvement // Plant Biology and Biotechnology: Vol. I: Plant Diversity, Organization, Function and Improvement. Andhra Pradesh: Springer India, 2015. P. 39–47.
52. Welch M. D., Meselson M. Evidence for the evolution of *Bdelloid rotifers* without sexual reproduction or genetic exchange // Science. 2000. Vol. 288, № 5469. P. 1211–1215. <https://doi.org/10.1126/science.288.5469.1211>
53. Normark B. B. The evolution of alternative genetic systems in insects // Ann. Rev. Entomol. 2003. Vol. 48. P. 397–423. <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.48.091801.112703>
54. Понадьин К. Ю. Эволюция полового размножения: роль вредных мутаций и мобильных элементов // Журн. общей биол. 2003. Т. 64, № 6. С. 463–478.
55. Назаров В. И. Эволюция не по Дарвину: Смена эволюционной модели. М. : Изд-во ЛКИ, 2007. 520 с.
56. Balloux F., Lehmann L., Meeûs T. de. The population genetics of clonal and partially clonal diploids // Genetics. 2003. Vol. 164. P. 1635–1644. <https://doi.org/10.1093/genetics/164.4.1635>
57. Bengtsson B. O. Genetic variation in organisms with sexual and asexual reproduction // J. Evol. Biol. 2003. Vol. 16. P. 189–199.
58. Loxdale H., Lushai D. G. Rapid changes in clonal lines: the death of a «Sacred Cow» // Biol. J. Linn. Soc. London. 2003. № 7. P. 3–16. <https://doi.org/10.1046/j.1095-8312.2003.00177.x>
59. Lushai G., Loxdale H. D., Allen J. A. The dynamic clonal genome and its adaptive potential // Biol. J. Linn. Soc. London. 2003. № 79. P. 193–208. <https://doi.org/10.1046/j.1095-8312.2003.00189.x>
60. Adolffson S., Bengtsson B. O. The spread of apomixis and its effect on resident genetic variation // J. Evol.



- Biol. 2007. Vol. 20, № 5. P. 1933–1940. <https://doi.org/10.1111/j.1420-9101.2007.01371.x>
61. Yadav C. B., Suresh Y. Q., Kumar M. G., Bhat G. V. Genetic linkage maps of the chromosomal regions associated with apomictic and sexual modes of reproduction in *Cenchrus ciliaris* // Mol. Breed. 2012. Vol. 30. P. 239–250. <https://doi.org/10.1007/s11032-011-9614-6>
62. Leon-Martinez G., Vielle-Calzada J.-P. Apomixis in flowering plants: Developmental and evolutionary considerations // Current Topics in Developmental Biology. 2019. Vol. 131. P. 565–604. <https://doi.org/10.1016/bs.ctdb.2018.11.014>
63. Fiaz S., Wang X., Younas A., Alharthi B., Riaz A., Ali H. Apomixis and strategies to induce apomixis to preserve hybrid vigor for multiple generations // GM Crops and Food. 2021. Vol. 12, № 1. P. 57–70. <https://doi.org/10.1080/21645698.2020.1808423>
64. Hurst L. D., Peck J. R. Recent advances in understanding of the evolution and maintenance of sex // Trends Ecol. Evol. 1996. Vol. 11, № 2. P. 46–52. [https://doi.org/10.1016/0169-5347\(96\)81041-x](https://doi.org/10.1016/0169-5347(96)81041-x)
65. Berthaud J. Apomixis and the management of genetic diversity // The Flowering of Apomixis: From Mechanisms to Genetic Engineering. Houston, TX: CIMMYT Publications, 2001. P. 8–23.
- ### References
- Petrov D. F. *Geneticheskie osnovy apomixisa* [Genetic basis of apomixis]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie Publ., 1979. 276 p. (in Russian).
 - Petrov D. F. *Apomixis v prirode i opyte* [Apomixis in the nature and an experience]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie Publ., 1988. 213 p. (in Russian).
 - Nogler G. A. Gametophytic apomixis. In: *Embryology of Angiosperms*. Berlin, Springer-Verlag, 1984, pp. 476–518.
 - Asker S. E., Jerling L. *Apomixis in Plants*. Boca Raton, USA, CRC Perss, 1992. 298 p.
 - Koltunow A., Grossniklaus U., Lookeren C. M. van. A bright future for apomixis. *Trends in Plant Science*, 1998, vol. 3, no. 11, pp. 415–416. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(98\)01338](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(98)01338)
 - Savidan Y. H. Apomixis in higher plants. In: Hörandl E., Grossniklaus U., Van Dijk P. J., Sharbel T., eds. *Apomixis: Evolution, Mechanisms and Perspectives*. Gantner, Rug-gell; Liechtenstein, 2007, pp. 15–22.
 - Tyrnov V. S. Applied aspects of gametophytic apomixis. In: *Embryology of Flowering Plants: Terminology and Concepts. Reproductive Systems*. USA, Science Publishers, 2009, pp. 144–147.
 - Khokhlov S. S. Agamospermous plants. Historical background and evolutionary prospects. *Uchenye zapiski Saratovskogo universiteta*, 1946, no. 1, pp. 3–75 (in Russian).
 - Khokhlov S. S. Prospects of the higher plant evolution. *Uchenye zapiski Saratovskogo pedagogicheskogo instituta*, 1949, no. 9, pp. 40–43 (in Russian).
 - Khokhlov S. S. Apomixis: classification and distribution in the angiosperms. In: *Uspehi sovremennoi genetiki* [Advances in modern genetics]. Moscow, Nauka Publ., 1967, pp. 43–105 (in Russian).
 - Khokhlov S. S. Evolutionary-genetic problems of apomixis in the angiosperms. In: *Apomixis i selektsiya* [Apomixis and selection]. Moscow, Nauka Publ., 1970, pp. 7–21 (in Russian).
 - Darlington C. D. *Recent Advances in Cytology*. London, Churchill, 1937. 671 p.
 - Komarov V. L. *Uchenie o vide u rastenii: stranitsa is istorii biologii* [The doctrine of species in plants: the page of the biology history]. Moscow, Izd-vo AN SSSR Press, 1940. 212 p. (in Russian).
 - Stebbins G. Z. Apomixis in the Angiosperms. *Bot. Rev.*, 1941, vol. 7, pp. 507–552.
 - Gustafsson A. Apomixis in higher plants. Parts I–III. *Lunds Univ. Arsskr. N.F.* 1946–1947, vol. 42, no. 3, pp. 1–67; vol. 43, no. 2, pp. 69–179; vol. 43, no. 12, pp. 181–370.
 - Kozo-Polyanskii B. M. On the question of the phylogenetic significance of apomixis. *Botanicheskii Zhurnal*, 1948, vol. 33, no. 1, pp. 123–127 (in Russian).
 - Baranov P. A. The debate on the S. S. Khokhlov's report. In: *Problems of phylogeny and phylogenesis: Newsitems of the V conf. of plant physiology*. Leningrad, 1960, pp. 27 (in Russian).
 - Muller H. J. The relation between recombination to mutational advance. *Mutational Research*. 1964, vol. 106, no. 1, pp. 2–9. [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(64\)90047-8](https://doi.org/10.1016/0027-5107(64)90047-8)
 - Khokhlov S. S., Zaitseva M. I., Kupriyanov P. G. *Vyyavlenie apomiktichnykh form vo flore tsvetkovykh rastenii SSSR* [Identification of apomictic forms in the flowering plants flora of the USSR]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1978. 224 p. (in Russian).
 - Shishkinskaya N. A., Yudakova O. I., Tyrnov V. S. *Populyacionnaya embriologiya i apomixis u zlakov* [Population embryology and apomixis in the grasses]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2004. 145 p. (in Russian).
 - Yudakova O. I., Shishkinskaya N. A. *Embriologicheskie osobennosti apomiktichnykh zlakov* [Embryological features of apomictic grasses]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2008. 105 p. (in Russian).
 - Kashin A. S., Yudakova O. I., Kohanova I. S., Polyanskaya M. V., Mindubaeva A. H. The distribution of gametophytic apomixis in Asteraceae и Poaceae (with species of Saratov region flora as an example). *Botanicheskii Zhurnal*, 2009, vol. 94, no. 5, pp. 120–132 (in Russian).
 - Kashin A. S., Kochanova I. S., Lisitzkaya N. M., Berezutsky M. A. Gametophytic apomixis distribution in representatives of the Asteraceae family in the floras of the Lower-Volga region and Northwest Caucasus. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2012, vol. 1, pp. 22–32 (in Russian).
 - Yudakova O. I. *Embryological features of seed reproductive system in the facultative apomictic grasses*. Thesis Diss. Dr. Sci. (Biol.). Saratov, 2009. 240 p. (in Russian).



25. Tsvelev N. N. *Zlaki* [Cereals]. Leningrad, Nauka, Leningr. otd-nye Publ., 1976. 788 p. (in Russian).
26. Bayer R. J. Investigations into evolutionary history of *Antennaria rosea* (Asteraceae: Inuleae) polyploid complex. *Plant Systematics and Evolution*, 1990, vol. 69, pp. 97–110. <https://doi.org/10.1007/BF00935988>
27. Soejima A., Yahara T., Watanabe K. Distribution and variation of sexual and agamosperous populations of *Stevia* (Asteraceae: Eupatorieae) in lower latitudes, Mexico. *Plant Species Biology*, 2001, vol. 16, pp. 91–105. <https://doi.org/10.1046/j.1442-1984.2001.00055.x>
28. Urbani M. N. Cytogeography and reproduction of the *Paspalum simplex* polyploid complex. *Plant Systematics and Evolution*, 2002, vol. 236, no. 1, pp. 99–105. <https://doi.org/10.1007/s00606-002-0237-6>
29. Van Dijk P. Ecological and evolutionary opportunities of apomixis: Insights from *Taraxacum* and *Chondrilla*. *Philosophical transactions of the Royal society of London*, 2003, vol. 358, pp. 1113–1121. <https://doi.org/10.1098/rstb/2003/1302>
30. Cuellar O., Kluge A. G. Natural parthenogenesis in the gekkonid lizard *Lepidodactylus lugubris*. *J. of Genet.*, 1972, vol. 6, pp. 14.
31. Brown A. H. D., Marshall D. R. Evolutionary changes accompanying colonization in plants. In: *Evolution Today. Proc. of 2nd Intern. cong. of systematic and evolutionary biol.* Pittsburgh, 1981, pp. 351–363.
32. Price S. C., Jain S. K. Are inbreeders better colonizers? *Oecologia*, 1981, vol. 49, pp. 283.
33. Selander R. K. Evolutionary consequences of inbreeding. In: *Genetics and Conservation*. San-Francisco, USA, 1983, pp. 201–215.
34. Husband B. C., Barrett S. C. H. Colonization history and population genetic structure of *Eichhornia paniculata* in Jamaica. *Heredity*, 1991, vol. 66, pp. 287–291. <https://doi.org/10.1038/hdy.1991.36>
35. Doums C., Perdieu M.A., Jarne P. Resource allocation and stressful conditions in the aphallic snail. *Bulinus truncates*. *Ecology*, 1998, vol. 79, pp. 720–733. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(1998\)079](https://doi.org/10.1890/0012-9658(1998)079)
36. Viard F., Justy F., Jarne P. The influence of self-fertilization and population dynamics on the genetic structure of subdivided populations: A case study using microsatellite markers in the freshwater snail *Bulinus truncates*. *Evolution*, 1997, vol. 51, pp. 1322–1323. <https://doi.org/10.1111/j.1558-5646.1997.tb01475.x>
37. Ostrowski M. F., Jarne P., David P. Quantitative genetics of sexual plasticity: the Environmental Threshold Model and genotype-by-environment interaction for phallus development in the snail *Bulinus truncates*. *Evolution*, 2000, vol. 4, pp. 1614–1625. <https://doi.org/10.1111/j.0014-3820.2000.tb00706.x>
38. Carman J. G. Asynchronous expression of duplicate genes in angiosperms may cause apomixis, bispority, tetraspority and polyembryony. *Biol. J. Linn. Soc.*, 1997, vol. 61, no. 1, pp. 51–94. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8312.1997.tb01778.x>
39. Hojsgaard D., Klatt S., Baier R., Carman J. G., Hörandl E. Taxonomy and biogeography of apomixis in angiosperms and associated biodiversity characteristics. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 2014, vol. 33, no. 5, pp. 414–427. <https://doi.org/10.1080/07352689.2014.898488>
40. Hörandl E., Hojsgaard D. The evolution of apomixis in angiosperms: A reappraisal. *Plant Biosystems*, 2012, vol. 146, no. 3, pp. 681–693. <https://doi.org/10.1080/11263504.2012.716795>
41. Albertini E., Barcaccia G., Mazzucato A., Sharbel T. F., Falcinelli M. Apomixis in the era of biotechnology. *Plant Developmental Biology – Biotechnological Perspectives*, 2010, vol. 1, pp. 405–436. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02301-9_20
42. Sailer Ch., Schmid B., Stöcklin J., Grossniklaus U. Sexual *Hieracium pilosella* plants are better inter-specific, while apomictic plants are better intra-specific competitors. *Perspectives in Plant Ecology Evolution and Systematics*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 43–51.
43. Ellstrand N. C., Roose M. L. Patterns of genotypic diversity in clonal plant species. *Am. J. Bot.*, 1987, vol. 74, pp. 123–131. <https://doi.org/10.2307/2444338>
44. Hamrick J. L., Godt M. J. W. Allozyme diversity in plant species. In: *Plant Population Genetics, Breeding, and Genetic Resources*. Sunderland, MA, Sinauer, 1990, pp. 43–63.
45. Assienan B., Noirot M. Isozyme polymorphism and organization of the agamic complex of the Maximiae (*Panicum maximum* Jacq., *P. infestum* Anders, and *P. trichocladum* K. Schum.) in Tanzania. *Theor. Appl. Genet.*, 1995, vol. 91, pp. 672–680. <https://doi.org/10.1007/BF00223296>
46. Schmelzer G. H., Renno J.-F. Genetic variation in the agamic species complex of *Pennisetum* section *Brevivalvula* (Poaceae) from West Africa: ploidy levels and isozyme polymorphism. *Euphytica*, 1997, vol. 96, pp. 23–29. <https://doi.org/10.1023/A:1002974304592>
47. Akiyama T., Suzuki O., Matsuda J., Aoki F. Dynamic replacement of histone H3 variants reprograms epigenetic marks in early mouse embryos. *PLoS Genetics*, 2011, vol. 7, pp. e1002279. <https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1002279>
48. Van der Hulst R. G. M., Mes T. H., Falque M., Stam P., Den Nijs J. C., Bachmann K. Genetic structure of a population sample of apomictic dandelions. *Heredity*, 2003, vol. 90, pp. 326–335. <https://doi.org/10.1038/sj.hdy.6800248>
49. Pellino M., Hojsgaard D., Schmutzer T., Scholz U., Hörandl E., Vogel H. Asexual genome evolution in the apomictic *Ranunculus auricomus* complex: Examining the effects of hybridization and mutation accumulation. *Mol. Ecol.*, 2013, vol. 22, pp. 5908–5921. <https://doi.org/10.1111/mec.12533>
50. Hojsgaard D., Hörandl E. A little bit of sex matters for genome evolution in asexual plants. *Frontiers in Plant Science*, 2015, vol. 6, pp. 1–6. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015/00082>
51. Tavva M. D., Rao Y. V., Bandaru V. R., Rao M. V. S. Apomixis in crop improvement. In: *Plant Biology and Biotechnology: Vol. I: Plant Diversity, Organization, Function and Improvement*. Andhra Pradesh, Springer India, 2015, pp. 39–47.



52. Welch M. D., Meselson M. Evidence for the evolution of *Bdelloid rotifers* without sexual reproduction or genetic exchange. *Science*, 2000, vol. 288, no. 5469, pp. 1211–1215. <https://doi.org/10.1126/science.288.5469.1211>
53. Normark B. B. The evolution of alternative genetic systems in insects. *Ann. Rev. Entomol.*, 2003, vol. 48, pp. 397–423. <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.48.091801.112703>
54. Popad'in K. Yu. The evolution of sex reproduction: The role of deleterious mutations and mobile elements. *Zhurnal Obshchei Biologii*, 2003, vol. 64, no. 6, pp. 463–478 (in Russian).
55. Nazarov V. I. *Evolutsiya ne po Darvinu: Smena evolyutsionnoi modeli* [Evolution is not by Darwin: Change of the evolutionary model]. Moscow, Izd-vo LKI, 2007. 520 p. (in Russian).
56. Balloux F., Lehmann L., Meeûs T. de. The population genetics of clonal and partially clonal diploids. *Genetics*, 2003, vol. 164, pp. 1635–1644. <https://doi.org/10.1093/genetics/164.4.1635>
57. Bengtsson B. O. Genetic variation in organisms with sexual and asexual reproduction. *J. Evol. Biol.*, 2003, vol. 16, pp. 189–199.
58. Loxdale H., Lushai D. G. Rapid Changes in clonal lines: the death of a “Sacred Cow”. *Biol. J. Linn. Soc. London*, 2003, no. 7, pp. 3–16. <https://doi.org/10.1046/j.1095-8312.2003.00177.x>
59. Lushai G., Loxdale H. D., Allen J. A. The dynamic clonal genome and its adaptive potential. *Biol. J. Linn. Soc. London*, 2003, no. 79, pp. 193–208. <https://doi.org/10.1046/j.1095-8312.2003.00189.x>
60. Adolfsson S., Bengtsson B. O. The spread of apomixis and its effect on resident genetic variation. *J. Evol. Biol.*, 2007, vol. 20, no. 5, pp. 1933–1940. <https://doi.org/10.1111/j.1420-9101.2007.01371.x>
61. Yadav C. B., Suresh Y. Q., Kumar M. G., Bhat G. V. Genetic linkage maps of the chromosomal regions associated with apomictic and sexual modes of reproduction in *Cenchrus ciliaris*. *Mol. Breed.*, 2012, vol. 30, pp. 239–250. <https://doi.org/10.1007/s11032-011-9614-6>
62. Leon-Martinez G., Vielle-Calzada J.-P. Apomixis in flowering plants: Developmental and evolutionary considerations. *Current Topics in Developmental Biology*, 2019, vol. 131, pp. 565–604. <https://doi.org/10.1016/bs.ctdb.2018.11.014>
63. Fiaz S., Wang X., Younas A., Alharthi B., Riaz A., Ali H. Apomixis and strategies to induce apomixis to preserve hybrid vigor for multiple generations. *GM Crops and Food*, 2021, vol. 12, no. 1, pp. 57–70. <https://doi.org/10.1080/21645698.2020.1808423>
64. Hurst L. D., Peck J. R. Recent advances in understanding of the evolution and maintenance of sex. *Trends Ecol. Evol.*, 1996, vol. 11, no. 2, pp. 46–52. [https://doi.org/10.1016/0169-5347\(96\)81041-x](https://doi.org/10.1016/0169-5347(96)81041-x)
65. Berthaud J. Apomixis and the Management of Genetic Diversity. In: *The Flowering of Apomixis: From Mechanisms to Genetic Engineering*. Houston, TX, CIMMYT Publications, 2001, pp. 8–23.

Поступила в редакцию 10.10.21; одобрена после рецензирования 15.11.21; принята к публикации 25.11.21
The article was submitted 10.10.21; approved after reviewing 15.11.21; accepted for publication 25.11.21



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 99–109
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 99–109
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-99-109>

Научная статья
УДК 579.8:[574.43:[633.14:632.7]]

Видовой состав микроорганизмов трофической цепи: озимая рожь – злаковая тля

А. С. Дымнич ✉, Е. В. Глинская

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

Дымнич Антонина Сергеевна, ассистент кафедры микробиологии и физиологии растений, dymnich_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8887-7135>

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Аннотация. Статья посвящена изучению видовой состава микроорганизмов трофической цепи: злаковые растения – тля. Задачами исследования являлись определение видовой состава, индекса встречаемости и количественных показателей ассоциативных микроорганизмов растений ржи сорта «Марусенька» и обыкновенной злаковой тли. Работа проводилась на базе кафедры микробиологии и физиологии растений СГУ имени Н. Г. Чернышевского. Объектом исследования являлись растения ржи (*Secale cereale* L., 1753) сорта «Марусенька», собранные на полях ФГБНУ «ФАНЦ Юго-Востока» (Саратов, Россия), в периоды фенологических фаз развития злаков (выход в трубку, колошение, созревание, молочная спелость) и насекомые-вредители (обыкновенная злаковая тля – *Schizaphis graminum* Rondani, 1852), собранные с растений в периоды колошения и созревания. Микробиологические исследования осуществляли стандартными методами. Исследовано 120 образцов стеблей, листьев и почвы, из которых выделено 48 штаммов бактерий, отнесенных к 13 родам и 24 видам. Из 20 образцов тлей выделено 14 штаммов бактерий, отнесенных к 3 родам и 8 видам. Обнаружены фитопатогенные микроорганизмы рода *Erwinia*, энтомопатогенные бактерии видов *Xenorhabdus luminescens* и *Bacillus thuringiensis*.

Ключевые слова: озимая рожь сорта «Марусенька», обыкновенная злаковая тля, микробные ассоциации, фитопатогенные микроорганизмы, энтомопатогенные микроорганизмы

Для цитирования: Дымнич А. С., Глинская Е. В. Видовой состав микроорганизмов трофической цепи: озимая рожь – злаковая тля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 99–109. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-99-109>

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

Article

Species composition of microorganisms of the trophic chain: Cereal plants – aphids

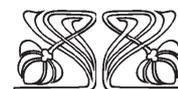
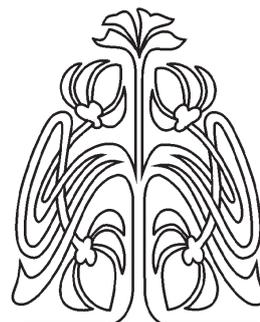
А. S. Dymnich ✉, E. V. Glinskaya

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

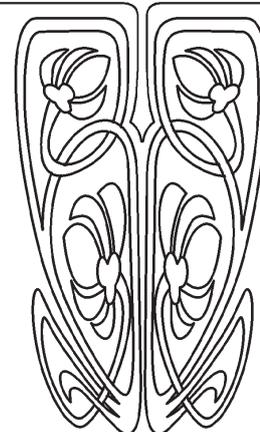
Antonina S. Dymnich, dymnich_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8887-7135>

Elena V. Glinskaya, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

© Дымнич А. С., Глинская Е. В., 2022



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Annotation. The article is devoted to the study of the species composition of microorganisms of the trophic chain: cereal plants – aphids. The objectives of the study were to determine the species composition, occurrence index and quantitative indicators of associative microorganisms of rye plants of the “Marusenka” variety and common grass aphids. The work was carried out on the basis of the Department of Microbiology and Plant Physiology of N. G. Chernyshevsky SSU. The object of the study was rye plants (*Secale cereale* L., 1753) of the “Marusenka” variety, collected in the fields of the Federal State Budget Scientific Institution “FANC of the South-East” (Saratov, Russia), during the periods of phenological phases of cereal development (emergence into the tube, heading, ripening, milk ripeness) and insect pests (common cereal aphid – *Schizaphis graminum* Rondani, 1852) collected from plants during the periods of earing and maturation. Microbiological studies were carried out by standard methods. 120 samples of stems, leaves and soil were studied, from which 48 strains of bacteria were isolated, assigned to 13 genera and 24 species. From 20 aphid samples, 14 strains of bacteria were isolated, assigned to 3 genera and 8 species. Phytopathogenic microorganisms of the genus *Erwinia*, entomopathogenic bacteria of the species *Xenorhabdus luminescens* and *Bacillus thuringiensis* were found.

Keywords: winter rye variety “Marusenka”, common cereal aphid, microbial associations, phytopathogenic microorganisms, entomopathogenic microorganisms

For citation: Dymnich A. S., Glinskaya E. V. Species composition of microorganisms of the trophic chain: Cereal plants – aphids. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 99–109 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-99-109>

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

Введение

Рожь посевная (*Secale cereale* L., 1753) – вид травянистого растения, с мочковатой корневищной системой, полым и прямым стеблем, широколинейными и плоскими листьями. Стебель несет на верхушке соцветие сложный колос с удлиненными или овальными зернами. Относится к роду Рожь (*Secale*) семейства Мятликовые (Poaceae). Единственный вид культурной ржи, который широко распространен в мировой земледелии как важнейшая продовольственная и кормовая культура. Ее возделывают повсеместно. Лидерами по выращиванию ржи являются Германия, Россия и Польша. Вид объединяет более 40 разновидностей. Первоначально она рассматривалась как сорное растение, но при культивации в Европе приобрела самостоятельное значение ввиду особой стойкости к холодам. Существуют озимая и яровая формы ржи, причем урожайность озимой ржи выше, чем яровой [1, 2].

В России яровую рожь выращивают в Центральной Сибири, Якутии и Забайкалье. Поскольку рожь хорошо выдерживает заморозки, яровую рожь можно высевать очень рано, когда температура почвы поднимается до 1–2 °С. В России допущено к использованию около 49 сортов озимой ржи. К сортам ржи саратовской селекции относятся «Елисеевская», «Волжанка», «Солнышко», «Безенчукская желтозерная», «Памяти Бамбышева», «Марусенька», «Саратовская 1», «Саратовская 4», «Саратовская 6», «Саратовская 7», «Саратовская крупнозерная» и др. [3].

Изученный нами сорт «Марусенька» выведен в ФГБНУ «НИИСХ ЮгоВостока» (Саратов) методом непрерывного индивидуального отбора в 1995 г. из гибридных популяций и относится к степной экологической группе. По результатам пятилетнего изучения в конкурсном сортоиспытании при средней урожайности 36,4 ц с га превысил стандарт на 3,9 ц/га. Устойчивость

к полеганию 5 баллов. Даже в условиях 2003 г. при ливневых дождях и урагане полегание сорта не наблюдалось. Сорт «Марусенька» имеет более крупное и хорошо выполненное зерно. Масса 1000 зерен равна в среднем 43,2 г, а у стандарта 41,4 г. Сорт превосходит стандарт по массе и числу зерен с колоса, обладает высокими физическими и мукомольно-хлебопекарными качествами зерна и рекомендуется для возделывания в Нижневолжском, Средневолжском, Центрально-Черноземном регионах Российской Федерации. Высокоурожайный сорт интенсивного типа, хорошо адаптированный к различным почвенно-климатическим условиям России. Основное достоинство сорта – высокая урожайность в сочетании с хорошими технологическими качествами зерна [4–5].

Обыкновенная злаковая тля (*Schizaphis graminum* Rondani, 1852) относится к семейству Настоящие тли (Aphididae) отряда Равнокрылых (Homoptera). Однодомный вид насекомых, олигофаг, с округлым телом (2–3 мм), тонкими ногами и антеннами. Брюшко оканчивается удлиненным выростом – хвостиком – и несет пару придатков – соковых трубочек. Взрослые особи представлены крылатой и бескрылой формами. В течение года развивается до 30 поколений. Насекомые являются злостными вредителями злаков, на территории РФ распространены в Центрально-Черноземном, Северо-Кавказском регионах, Поволжье, на юге Сибири и Дальнего Востока. Немигрирующий вид. На растениях образует крупные скопления – колонии. Обитает на листьях, стеблях и листовых влагалищах. Первоначально насекомые концентрируются на молодых верхних листьях, образуя колонии. В результате высасывания соков на листьях появляются обесцвеченные пятна, при сильном повреждении листья желтеют и засыхают. К началу восковой спелости зерна культурные растения становятся непригодными для питания.



Тогда вредитель и переселяется на дикие злаки, посеы сорго, молодые растения пожнивных посеов. Немного позднее крылатые девственницы обыкновенной злаковой тли предпочитают заселять всходы озимых растений. Яйца зимуют на листьях озимых злаков. Наиболее благоприятна для развития тли теплая погода без проливных дождей. В таких условиях размножение идет в массовом количестве, особенно в южных районах ареала. Наибольший вред наблюдается при недостатке влаги. Сильное заражение молодых растений в период выхода в трубку способно нанести серьезный вред и привести к гибели растений. Повреждения тлей вызывают частичную белоколосость и пустоцветность, в период налива – щуплость, невыполненность зерновок. Злаковые тли переносят вирусные заболевания: желтую карликовость ячменя, полосатую мозаику пшеницы, мозаики костра безостого, корончатость и карликовость кукурузы. Места повреждений на растении обесцвечиваются, иногда краснеют. Вредители питаются в основном флоэмным соком, содержащим высокие концентрации углеводов [6–8].

Исследование микробных ассоциаций растений и микробиоценозов тлей – важный этап разработки новых микробиологических методов ограничения численности насекомых в результате создания новых биологически активных препаратов на основе штаммов бактерий и разработки схем и методов биологической защиты сельскохозяйственных культур [9–13].

Целью настоящей работы являлось изучение микробных ассоциаций трофической цепи рожь (*Secale cereale* L., 1753) – злаковая тля (*Schizaphis graminum* Rondani, 1852).

Для решения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) определить видовой состав, индекс встречаемости и количественные показатели ассоциативных микроорганизмов растений ржи сорта «Марусенька» и обыкновенной злаковой тли;
- 2) выявить наличие фитопатогенных и энтомопатогенных бактерий в исследуемых объектах.

Материалы и методы

Работа проводилась на базе кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского в период с 2017 г. по 2020 г.

Объектом исследования являлись растения ржи (*Secale cereale* L., 1753) сорта «Марусенька», собранные на полях ФГБНУ «ФАНЦ Юго-Восто-

ка» (Саратов, Россия), в периоды фенологических фаз развития злаков (выход в трубку, колошение, созревание, молочная спелость) и насекомые-вредители (обыкновенная злаковая тля – *Schizaphis graminum* Rondani, 1852), собранные с растений в периоды колошения и созревания. Видовую принадлежность насекомых определяли по мировому каталогу тлей Р. Блэкмана и В. Эстопа (Blackman, Eastop, 2006).

На первом этапе работы нами проводилось изучение основных микробиологических показателей (видовой состав, численность, индекс встречаемости – ИВ) выделенных штаммов с поверхности, внутренней среды и ризосферы растений ржи сорта «Марусенька». Для исследования поверхности побега озимой ржи отбирали крупные листья (10 образцов), площадь поверхности которых была 10 см². Посев осуществляли методом отпечатка на плотные питательные среды: ГРМ (Оболонск, Россия), картофельная среда КС (100 мл дистиллированной воды, 20 г картофеля, 2 г голодного агара). Культивировали при температуре 28 °С в течение 48–96 часов.

Для изучения внутренней среды растений тщательно обрабатывали мылом стебли и листья, выдерживали в 75% этаноле 2–5 минут и промывали в физиологическом растворе 2 раза. Затем делали навеску 10 образцов по 1 г и растирали в стерильной ступке с 9 мл физиологического раствора. Посев осуществляли по 0,1 мл в чашки Петри с плотными питательными средами (ГРМ, КС). Инкубировали в течение 48–96 часов при температуре 28 °С.

При исследовании ризосферы делали бактериологический посев прикорневой почвы. Для этого осуществляли разведение 10 образцов до показателя 10⁻⁶. По 0,1 мл почвенной суспензии высевали на ГРМ-агар из разведения 10⁻⁶, а на среду КС высевали из разведения 10⁻³. Все посеы инкубировали при температуре 28 °С в течение 48–96 часов [14–16].

Далее проводили количественный учет выделенных штаммов микроорганизмов и отсеивали их на скошенную среду с целью дальнейшего изучения биохимических свойств и идентификации.

Идентификацию проводили по Определителю бактерий Берджи путем анализа 30 фенотипических признаков. Индексы общности видового состава микробиоценозов рассчитывали как отношение видов, общих для двух сравниваемых групп, к общему количеству выделенных из них видов, выраженное в процентах. Индекс встречаемости рассчитывали как число проб, в которых обнаружены бактерии данного вида, к общему числу проб, выраженное в процентах [17–21].



На втором этапе микробиологических исследований изолировали штаммы из насекомых-вредителей. Усыпляли насекомых хлороформом, отбирали 5 особей тлей и гомогенизировали в 1 мл физиологического раствора (0,9% NaCl). Затем высевали по 0,1 мл на плотные питательные среды: КС и ГРМ. Посевы инкубировали при температуре 28 °С в термостате 1–5 суток. Выделенные штаммы отсеивали на скошенные среды для последующих исследований. Проводились те же тесты для дальнейшей идентификации штаммов, которые применялись на первом этапе работы. Численность микроорганизмов насекомых оценивали по количеству колониеобразующих единиц (КОЕ) в пробе из 5 особей злаковой тли.

Обработку полученных результатов проводили с помощью компьютерной программы Statistica версия 6.0. Проводился расчет основных вероятностных характеристик случайных величин: первого или нижнего квартиля (25%), медианы (второго квартиля) для центрирования распределения и третьего или верхнего (75%) квартиля. При проверке статистических гипотез

критический уровень показателя достоверности p принимали равным 0,05. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$ [22].

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований из 120 образцов стеблей, листьев и почвы было выделено 48 штаммов бактерий, которые были отнесены к 13 родам и 24 видам, из которых 12 – грамотрицательные палочки, 2 – грамположительные палочки, 5 – грамположительные споровые палочки и 5 – грамположительные кокки.

При исследовании насекомых-вредителей злаковых культур из 20 образцов тли было выделено 14 штаммов бактерий, которые были отнесены к 3 родам и 8 видам. Все выделенные микроорганизмы – грамположительные палочки, из которых 5 штаммов не образуют спор и 9 штаммов образуют.

С поверхности растений выделено 10 видов микроорганизмов, отнесенных к 7 родам (*Bacillus*, *Erwinia*, *Exiguobacterium*, *Kurthia*, *Listeria*, *Microbacterium* и *Staphylococcus*) (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Индексы встречаемости (ИВ, %) и количественные показатели микроорганизмов (lg КОЕ/см²), выделенных с поверхности растений ржи сорта «Марусенька»
Indices of occurrence (IO, %) and quantitative indicators of microorganisms (lg CFU/cm²) isolated from the surface of rye plants of the variety “Marusenka”

Виды бактерий Species of bacteria	Выход в трубку Exit to the tube		Колошение Earing		Созревание Maturation		Молочная спелость Milk ripeness	
	lg КОЕ/см ² lg CFU/cm ²	ИВ IO						
<i>Bacillus oleronius</i>	$\frac{0,2 *}{0,1 - 0,4 **}$	90	$\frac{0,7}{0,1 - 3,4}$	80	$\frac{5,9}{2,8 - 10}$	30	0	0
<i>Bacillus clausii</i>	$\frac{0,5}{0,1 - 1,0}$	70	0	0	0	0	0	0
<i>Erwinia cypripedii</i>	0	0	$\frac{0,8}{0,1 - 3,2}$	70	0	0	0	0
<i>Erwinia persicinus</i>	0	0	0	0	0	0	$\frac{1,1}{0,3 - 2,7}$	90
<i>Erwinia Stewartii</i>	0	0	$\frac{0,3}{0,1 - 0,6}$	80	0	0	0	0
<i>Exiguobacterium aurantiacum</i>	$\frac{0,3}{0,1 - 0,6}$	80	0	0	0	0	0	0
<i>Kurthia sp.</i>	$\frac{0,1}{0,1 - 0,2}$	60	0	0	0	0	0	0
<i>Listeria grayi</i>	$\frac{0,3}{0,1 - 0,6}$	60	0	0	$\frac{0,3}{0,1 - 0,5}$	40	0	0
<i>Microbacterium lacticum</i>	$\frac{0,1}{0,1 - 0,2}$	20	0	0	0	0	0	0
<i>Staphylococcus xylosum</i>	$\frac{0,1}{0,1 - 0,2}$	50	$\frac{3,0}{2,0 - 3,1}$	30	0	0	0	0

Примечание. *В числителе – медиана. **В знаменателе – межквартильный размах.

Notes. * The numerator is the median; ** The denominator is the interquartile range.



В фенологической фазе выход в трубку встречаются виды микроорганизмов: *Bacillus oleronius* (0,2 КОЕ/см²), *Bacillus clausii* (0,4 КОЕ/см²), *Exiguobacterium aurantiacum* (0,3 КОЕ/см²), *Kurthia* sp. (0,1 КОЕ/см²), *Listeria grayi* (0,3 КОЕ/см²), *Microbacterium lacticum* (0,2 КОЕ/см²) и *Staphylococcus xylosus* (1,2 КОЕ/см²).

На стадии колошения изолированы *Bacillus oleronius* (2,1 КОЕ/см²), *Erwinia cypripedii* (0,7 КОЕ/см²), *Erwinia stewartii* (0,6 КОЕ/см²) и *Staphylococcus xylosus* (3 КОЕ/см²).

В фенофазу созревания обнаружены *Bacillus oleronius* (6 КОЕ/см²) и *Listeria grayi* (0,3 КОЕ/см²).

На стадии молочной спелости растений обнаружен вид *Erwinia persicinus* в количестве 0,9 КОЕ / см² и с индексом встречаемости 90%. Остальные обнаруженные нами микроорганизмы на различных стадиях имеют индекс встречаемости от 20 до 80 %, что можно проследить в табл. 1. Некоторые изолированные виды были обнаружены на нескольких изучаемых стадиях развития растений. Это виды – *Bacillus oleronius*, *Listeria grayi* и *Staphylococcus xylosus*.

На основании полученных данных, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод о том, что в фенологическую фазу выхода в трубку наблюдается наибольшая обсемененность поверхности растений ржи сорта «Марусенька» такими видами бактерий, как: *Bacillus oleronius*, *Exiguobacterium aurantiacum* и *Bacillus clausii* (с индексом встречаемости от 70 до 90%). В период колошения, наблюдается наибольшее количество микроорганизмов рода *Erwinia* с индексом встречаемости до 80%. На стадии молочной спелости преобладает лишь один вид *Erwinia persicinus* с индексом встречаемости 90%. *Bacillus oleronius* присутствует на стадиях выхода в трубку, колошения и созревания, со временем индекс встречаемости этого вида уменьшается, а его количественные показатели возрастают. Вид *Listeria grayi* обнаружен на стадиях: выход в трубку (ИБ 60%) и созревание (ИБ 40%). Вид *Staphylococcus xylosus* изолирован с растений на стадиях: выход в трубку (ИБ 50%) и колошение (ИБ 30%).

При исследовании внутренней среды растений выделено 10 видов бактерий, отнесенных к 5 родам (*Erwinia*, *Microbacterium*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus*) (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Индексы встречаемости (ИБ, %) и количественные показатели микроорганизмов (lg КОЕ/г), выделенных из внутренней среды растений ржи сорта «Марусенька»
Indices of occurrence (IO, %) and quantitative indicators of microorganisms (lg CFU/g) isolated from the internal environment of rye plants of the «Marusenka» variety

Виды бактерий Types of bacteria	Выход в трубку Exit to the tube		Колошение Earing		Созревание Maturation		Молочная спелость Milk ripeness	
	lg КОЕ/г lg CFU/g	ИБ IO	lg КОЕ/г lg CFU/g	ИБ IO	lg КОЕ/г lg CFU/g	ИБ IO	lg КОЕ/г lg CFU/g	ИБ IO
<i>Erwinia carotovora</i>	0	0	0	0	$\frac{4,4}{4,0 - 5,0}$	70	0	0
<i>Erwinia chrysanthemi</i>	0	0	$\frac{3,1}{2,0 - 4,0}$	80	0	0	0	0
<i>Erwinia cypripedii</i>	0	0	$\frac{4,5}{3,0 - 5,0}$	30	0	0	0	0
<i>Erwinia rhapontici</i>	0	0	0	0	$\frac{4,3}{4,0 - 5,0}$	30	0	0
<i>Erwinia stewartii</i>	0	0	$\frac{4,9}{4,0 - 5,0}$	100	0	0	0	0
<i>Erwinia uredovora</i>	0	0	0	0	0	0	$\frac{4,8}{4,0 - 5,0}$	50
<i>Microbacterium lacticum</i>	$\frac{3,0}{1,0 - 5,0}$	60	0	0	0	0	0	0
<i>Paracoccus alcaliphillus</i>	0	0	0	0	$\frac{4,8}{4,0 - 5,0}$	50	0	0
<i>Pseudomonas facilis</i>	$\frac{0,5}{0,4 - 0,7}$	30	0	0	0	0	0	0
<i>Staphylococcus capitis</i>	$\frac{3,0}{1,0 - 5,0}$	50	0	0	$\frac{2,8}{2,0 - 3,0}$	40	0	0



Из внутренней среды растений на стадии выхода в трубку изолированы *Microbacterium lacticum* (10^3 КОЕ/г, 60%), *Pseudomonas facilis* (10^2 КОЕ/г, ИВ 30%) и *Staphylococcus capitis* (10^3 КОЕ/г, ИВ 50%). На стадии колошения – *Erwinia chrysanthemi*, *Erwinia cypripedii* и *Erwinia stewartii*. Преобладают *E. stewartii* (10^4 КОЕ/г, ИВ 100%) и *E. chrysanthemi* (10^4 КОЕ/г, ИВ 80%). На стадии созревания – *Erwinia carotovora* (10^4 КОЕ/г, ИВ 70%), *Erwinia rhapontici* (10^4 КОЕ/г, индекс встречаемости 30%), *Paracoccus alcaliphillus* (10^4 КОЕ/г ИВ 50%) и *Staphylococcus capitis*

(10^3 КОЕ/г, индекс встречаемости 40%). На стадии молочной спелости найден вид *Erwinia uredovora* (10^4 КОЕ/г, индекс встречаемости 50%). Вид *Staphylococcus capitis* был изолирован дважды (стадии выхода в трубку и созревания). Остальные виды, выделенные из эндосферы ржи, на протяжении четырех изучаемых стадий не повторялись.

При исследовании прикорневой почвы растений выделено 10 видов микроорганизмов, отнесенных к 7 родам (*Bacillus*, *Kocuria*, *Curtobacterium*, *Microbacterium*, *Staphylococcus*, *Xenorhabdus*) (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Индексы встречаемости (ИВ, %) и количественные показатели микроорганизмов (lg КОЕ/г), выделенных из ризосферы растений ржи сорта «Марусенька»
Indices of occurrence (IO, %) and quantitative indicators of microorganisms (lg CFU/g) isolated from the rhizosphere of rye plants varieties “Marusenka”

Виды бактерий Species of bacteria	Выход в трубку Exit to the tube		Колошение Earing		Созревание Maturation		Молочная спелость Milk ripeness	
	lg КОЕ/г lg CFU/g	ИВ IO	lg КОЕ/г lg CFU/g	ИВ IO	lg КОЕ/г CFU/g	ИВ IO	lg КОЕ/г CFU/g	ИВ IO
<i>Bacillus clausii</i>	0	0	$\frac{6,7}{6,0 - 7,0}$	60	0	0	0	0
<i>Bacillus horikoshii</i>	0	0	$\frac{4,6}{4,0 - 5,0}$	100	0	0	0	0
<i>Bacillus Okuhidensis</i>	0	0	$\frac{7,5}{7,0 - 8,0}$	100	0	0	$\frac{4,1}{4,0 - 5,0}$	60
<i>Bacillus weihenstephanensis</i>	0	0	0	0	0	0	$\frac{6,9}{6,0 - 7,0}$	40
<i>Curtobacterium flaccumfaciens</i>	$\frac{4,1}{4,0 - 5,0}$	40	0	0	0	0	0	0
<i>Kocuria varians</i>	0	0	$\frac{3,9}{3,0 - 4,0}$	90	0	0	0	0
<i>Microbacterium Lacticum</i>	$\frac{0,2}{0,1 - 0,3}$	60	0	0	0	0	0	0
<i>Micrococcus sp.</i>	$\frac{0,6}{0,1 - 1,2}$	80	0	0	0	0	0	0
<i>Staphylococcus Xylosus</i>	0	0	$\frac{7,2}{7,0 - 8,0}$	50	0	0	0	0
<i>Xenorhabdus Luminescens</i>	0	0	0	0	$\frac{4,3}{4,0 - 5,0}$	30	0	0

Наибольшая обсемененность ризосферы наблюдалась в период колошения и представлена микроорганизмами родов *Bacillus*, *Staphylococcus* и *Kocuria*. На стадии выхода в трубку изолированы *Curtobacterium flaccumfaciens*, *Microbacterium lacticum* и *Micrococcus sp.* На стадии созревания обнаружен энтомопатогенный вид *Xenorhabdus luminescens* (10^4 КОЕ/г, ИВ 40%). В фенофазе молочной спелости преобладает вид *Bacillus weihenstephanensis* (10^7 КОЕ/г с ИВ 40%). Вид *Bacillus okuhidensis* выделен в количестве

10^4 КОЕ/г, с ИВ 60%, что значительно меньше, по сравнению со стадией колошения (10^7 КОЕ/г и ИВ до 100%).

Соотношение родов микробной ассоциации ржи сорта «Марусенька» по количеству представленных видов можно видеть на рис. 1.

Из насекомых-вредителей было изолировано 8 видов бактерий, отнесенных к 3 родам (*Microbacterium*, *Listeria* и *Bacillus*) (табл. 4).

Из тлей, собранных в период колошения растений ржи сорта «Марусенька», было изолиро-

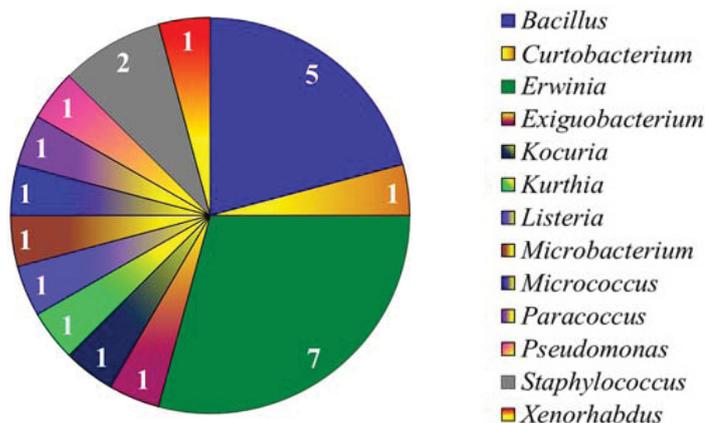


Рис. 1. Структура бактериальной ассоциации ржи сорта «Марусенька» (цвет online)

Fig. 1. The structure of the bacterial association of rye variety “Marusenka” (color online)

Таблица 4 / Table 4

Индексы встречаемости (ИВ, %) и количественные показатели микроорганизмов (lg КОЕ в пробе), выделенных из злаковой тли
Indices of occurrence (%) and quantitative indicators of microorganisms (lg CFU in the sample) isolated from the cereal aphid

Виды бактерий Species of bacteria	Колошение / Earing		Созревание / Maturation	
	lg КОЕ в пробе / lg CFU in the sample	ИВ / IO	lg КОЕ в пробе / lg CFU in the sample	ИВ / IO
<i>Bacillus halodurans</i>	$\frac{2,5}{2,3 - 2,7}$	80	0	0
<i>Bacillus horti</i>	$\frac{2,0}{2,7 - 3,0}$	20	$\frac{2,2}{0,9 - 1,4}$	30
<i>Bacillus oleronius</i>	$\frac{2,3}{1,6 - 3,0}$	60	0	0
<i>Bacillus psychrodurans</i>	$\frac{2,5}{2,0 - 3,0}$	80	0	0
<i>Bacillus thuringiensis</i>	0	0	$\frac{2,5}{2,0 - 3,0}$	60
<i>Listeria innocua</i>	$\frac{3,0}{2,9 - 3,1}$	20	$\frac{2,8}{2,6 - 3,0}$	20
<i>Listeria murrayi</i>	$\frac{2,9}{2,8 - 3}$	30	0	0
<i>Microbacterium lacticum</i>	0	0	$\frac{2,8}{2,7 - 2,9}$	60

вано значительное количество микроорганизмов рода *Bacillus* с индексом встречаемости до 80 %. На стадии созревания растений в тле преобладают микроорганизмы видов *Bacillus thuringiensis* и *Microbacterium lacticum* (ИВ до 60%). Обнаружен энтомопатогенный вид *Bacillus thuringiensis* (10^3 КОЕ в пробе с ИВ 60%).

Соотношение родов микробной ассоциации злаковой тли по количеству представленных видов можно видеть на рис. 2.

Нами были подсчитаны индексы общности видового состава бактерий растений ржи на разных фенологических стадиях развития. Общие

виды присутствуют одновременно в разных группах сравнения (по стадиям развития растений).

На поверхности растений между микроорганизмами-ассоциантами, выделенными на стадиях колошения и выхода в трубку, индекс общности составляет 20%, на стадиях созревания и выхода в трубку – 20%, на стадиях созревания и колошения – 10%.

Во внутренней среде растений на протяжении всех исследуемых нами фенологических стадий ни один вид, который мы изолировали, не обнаружен дважды (все виды, выделенные из эндосферы ржи, были различны).

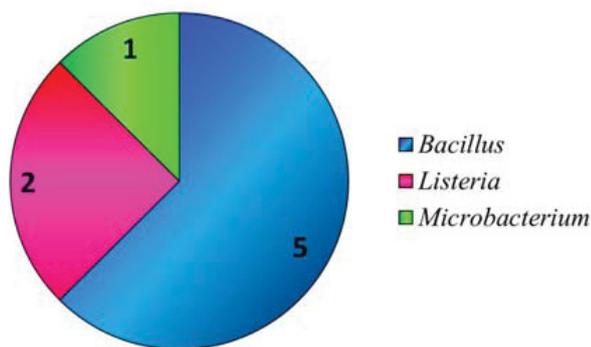


Рис. 2. Структура бактериальной ассоциации злаковой тли (цвет online)

Fig. 2. The structure of the bacterial association of cereal aphids (color online)

Виды бактерий прикорневой почвы растений ржи сорта «Марусенька», изолированные на стадиях колошения и молочной спелости, имеют индекс общности 10%. Изолированные виды в других группах сравнения не повторялись.

Индекс общности видового состава микробных ассоциаций озимой ржи и злаковой тли был рассчитан из совокупности всех найденных нами видов, не учитывая, что насекомые были собраны только с двух фенологических фаз развития злаков (колошение и созревание). Тогда как виды, изолированные с растений, были приурочены к четырем фазам (выход в трубку, колошение, созревание, молочная спелость).

Индекс общности видового состава микроорганизмов тли и эндосферы растений, тли и ризосферы растений составляет по 3,57%. Между группой сравнения тля – экзосфера растений индекс общности 7,14%. А между экзосферой – ризосферой растений и экзосферой – эндосферой растений индекс общности по 10,71%.

В ходе исследования обнаружилось, что некоторые виды микроорганизмов ассоциированы как с растениями, так и с насекомыми-вредителями. Вид *Bacillus oleronius* наблюдался на поверхности растений в периоды выхода в трубку, колошения и созревания, а в злаковой тле – на стадии, приуроченной к колошению озимой ржи. Вид *Microbacterium lacticum* изолирован на стадии выхода в трубку с поверхности растений, внутренней среды и прикорневой почвы, а из насекомых, собранных с озимой ржи, на стадии созревания растений.

В ходе исследований озимой ржи сорта «Марусенька» на различных фенологических этапах развития растений (выход в трубку, колошение, созревание, молочная спелость)

нами были обнаружены фитопатогенные микроорганизмы рода *Erwinia*, которые могут вызывать различные болезни растений. Например, *E. rhapontici* вызывает порозовение зерна злаков, бобовых культур и масличного рапса. *E. stewartii* вызывает бактериоз листьев кукурузы. *E. uredovora* вызывает сердцевинную гниль у растений хлопчатника, ананаса, риса и сахарного тростника [23–24]. Особый интерес представляют энтомопатогенные микроорганизмы, выделенные из прикорневой почвы растений – *Xenorhabdus luminescens*, которые являются смертельным патогеном насекомых [25–28]. Энтомопатогенные микроорганизмы *Bacillus thuringiensis*, изолированные из тли, используются в биозащите растений от насекомых благодаря выделению Сгу-токсина [29]. Найдены были общие виды микроорганизмов, которые ассоциированы как с растениями, так и с насекомыми-вредителями. Это *Bacillus oleronius* и *Microbacterium lacticum*. Проведенное комплексное изучение микробных ассоциаций растений ржи сорта «Марусенька» и микробных ассоциаций обыкновенной злаковой тли открывает перспективы использования данных видов в качестве биологических методов ограничения численности вредителей [30–31].

Список литературы

1. Губанов И. А. [и др.]. *Secale cereale* L. – Рожь посевная // Иллюстрированный определитель растений Средней России : в 3 т. М. : Т-во науч. изд. КМК, Ин-т технол. исслед., 2002. Т. 1. Папоротники, хвощи, плауны, голосеменные, покрытосеменные (однодольные). 526 с.
2. Гончаренко А. А. Актуальные вопросы селекции озимой ржи. М. : ФГБНУ Росинформагротех, 2014. 372 с.
3. Корнев Г. В., Подгорный П. И., Щербак С. Н. Растениеводство с основами селекции и семеноводства / под общ. ред. Г. В. Корнева. СПб. : Квадро, 2015. 576 с.
4. Сорта, созданные в НИИСХ Юго-Востока и его опытной сети. URL: <https://www.arisarsar.ru/culture.htm> (дата обращения: 10.01.20).
5. Сорт «Марусенька». Саратовская селекция. URL: <https://www.arisarsar.ru/marusenka.htm> (дата обращения: 20.02.2020).
6. Орлов В. Н. Вредители зерновых колосовых культур. М. : Печатный город, 2006. 104 с.
7. Ухова О. В., Замшина Г. А., Николаева Н. В. Фауна и экология тлей (Homoptera, Aphidinea) биостанции уральского государственного университета //



- Биосфера Земли: прошлое, настоящее и будущее : материалы конф. молодых ученых. Екатеринбург : Голицкий, 2008. С. 288–292.
8. Дымнич А. С., Глинская Е. В. Ассоциативные микроорганизмы обыкновенной злаковой тли (*Schizaphis graminum*), паразитирующей на растениях ржи // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов : Амирит, 2020. Вып. 17. С. 121–125.
 9. Добронравова М. В., Глазунова Н. Н. Фитосанитарное состояние и защита озимой пшеницы от сосущих вредителей в Центральном Предкавказье // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. С. 425–426.
 10. Sadia Latif, Sameeda Bibi, Rabia Kouser, Fatimah H., Farooq S., Samar Naseer, Kousar R. Characterization of bacterial community structure in the rhizosphere of *Triticum aestivum* L. // Genomics. 2020. Vol. 112, iss. 6. November. P. 4760–4768.
 11. Larsbrink J., McKee L. Bacteroidetes Bacteria in the Soil: Glycan Acquisition, Enzyme Secretion, and Gliding Motility // Advances in Applied Microbiology. 2020. Vol. 110. P. 63–98.
 12. Wolinska A., Kuzniar A., Zielenkiewicz U., Izak D., Szafranek-Nakoneczna A., Banach A., Btaszczyk M. Bacteroidetes as a sensitive biological indicator of agricultural soil usage revealed by a culture-independent approach // Applied Soil Ecology. 2017. Vol. 119. P. 128–137.
 13. Rassokhina I. I., Platonov A., Laptev G., Bolshakov V. Morphophysical reaction of *Hordeum vulgare* to the influence of microbial preparations // Regulatory Mechanisms in Biosystems. 2020. № 2. P. 220–225.
 14. Somova L. A., Mikheeva G., Pechurkin N. S. Introduction of microbiocenosis in agroecosystem for increasing the plant productivity // Журнал Сиб. федерал. ун-та. Биология. 2017. № 3. P. 333–342.
 15. Kumar A., Verma J. Does plant-microbe interaction confer stress tolerance in plants: a review // Microbiol. Res. 2018. Vol. 207. P. 41–52.
 16. Лавренчук Л. С., Ермошин А. А. Микробиология : практикум. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. 107 с.
 17. Определитель бактерий Берджи : в 2 т. / под ред. Дж. Хоулта, И. Крига, П. Синта, Д. Стейми. М. : Мир, 1997. Т. 1. 432 с.
 18. Определитель бактерий Берджи: в 2 т. / под ред. Дж. Хоулта, И. Крига, П. Синта, Д. Стейми. М. : Мир, 1997. Т. 2. 368 с.
 19. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. USA : Springer, 2001. Vol. 3. 1450 p.
 20. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. USA : Springer, 2007. Vol. 2. 1136 p.
 21. Garrity G. M., Bell J. A., Lilburn T. G. Taxonomic Outline of the Prokaryotes Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. Second edition. USA : Springer, 2004. 399 p.
 22. Елисеева И. И., Боченина М. В., Капралова Е. Б., Капралова А. В., Потахова Л. М., Михайлова Б. А., Бороздина О. О., Парик И. Ю., Флуд Н. А., Долотовская О. В., Куртышева С. В., Силаева С. А., Нерадовская Ю. В., Лантев В. И. Статистика : учебник для вузов / под ред. И. И. Елисеевой. 5-е изд., перераб. и доп. М. : Юрайт, 2020. 572 с.
 23. Дьяков Ю. Т., Еланский С. Н. Фитопатология : учеб. пособие для среднего профессионального образования. М. : Юрайт, 2018. 230 с.
 24. Zhukova L.V. Root rots of spring barley, their harmfulness and the basic effective protection measures // Ukrainian Journal of Ecology. 2019. № 2. P. 232–238.
 25. Boemare N. E., Akhurst R. J., Mourant R. G. DNA Relatedness between *Xenorhabdus* spp. (Enterobacteriaceae), Symbiotic Bacteria of Entomopathogenic Nematodes, and a Proposal to Transfer *Xenorhabdus luminescens* to a New Genus, *Photorhabdus* gen. Nov // International Journal of Systematic Bacteriology. 1993. Vol. 43, № 2. P. 249.
 26. Waqar I., Adnan M., Shabbir A., Naveed H., Abubakar Y., Qasim M., Tayyab M., Noman A., Nisar M., Khalid Ali Khan, Ali H. Insect-fungal-interactions: A detailed review on entomopathogenic fungi pathogenicity to combat insect pests // Microbial Pathogenesis. 2021. Vol. 159. P. 105–122.
 27. Wei J.-Z., Hale K., Carta L., Platzer E., Cynthia Wong S., Fang R. Aroian Bacillus thuringiensis crystal proteins that target nematode // PNAS. 2003. Vol. 100, № 5. P. 2760–2765.
 28. Nishanth S., Mohandas C., Nambisan B. Purification of an antifungal compound, cyclo (1-Pro-d-Leu) for cereals produced by *Bacillus cereus* subsp. *Thuringiensis* associated with entomopathogenic nematode // Microbiological Research. 2013.12 June. Vol. 168, iss. 5. P. 278–288.
 29. Deepa N., Sreenivasa M. Y. Chapter 13 – Biocontrol Strategies for Effective Management of Phytopathogenic Fungi Associated With Cereals // New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering. Microbial Biotechnology in Agro-Environmental Sustainability / eds. J. Singh, D. P. Singh. Elsevier, 2019. P. 177–189.
 30. Gouda S., Rout G. K., Gitishree D., Paramithiotis S., Han-Seung S., Patra J. Revitalization of plant growth promoting rhizobacteria for sustainable development in agriculture // Microbiol. Res. 2018. Vol. 206. P. 131–140.
 31. Kergunteuil A., Bakhtiari M., Formenti L., Xiao Z., Defosse E., Rasmann S. Biological Control beneath the Feet: A Review of Crop Protection against Insect Root Herbivores // Insects. 2016. Nov 29. Vol. 7, iss. 4. P. 70. <https://doi.org/10.3390/insects7040070>

References

1. Gubanov I. A. *Secale cereale* L. – Sowing rye. Illustrated guide to plants of Central Russia: in



- 3 vols. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK, In-t technol. issled., 2002. Vol. 1. Ferns, horsetails, club mosses, gymnosperms, angiosperms (monocots). 526 p. (in Russian).
- Goncharenko A. A. *Aktual'nye voprosy seleksii ozimoy rzhii* [Topical issues of winter rye breeding]. Moscow, FGBNU Rosinformagrotech Publ., 2014. 372 p. (in Russian)
 - Korenev G. V., Podgornyy P. I., Shcherbak S. N. *Rasteniyevodstvo s osnovami seleksii i semenovodstva. Pod red. G. V. Koreneva* [G. V. Korenev, ed. Plant growing with the basics of selection and seed production]. St. Petersburg, Kvadro Publ., 2015. 576 p. (in Russian).
 - Varieties created at the Research Institute of Agriculture of the South-East and its experimental network*. Available at: <https://www.arisersar.ru/culture.htm> (accessed 10 January 2020) (in Russian).
 - Variety «Marusenka». Saratov selection*. Available at: <https://www.arisersar.ru/marusenka.htm> (accessed 20 February 2020) (in Russian).
 - Orlov V. N. *Vrediteli zernovykh kolosovykh kul'tur* [Pests of Grain Crops]. Moscow, Pechatnyy gorod Publ., 2006. 104 p. (in Russian).
 - Ukhova O. V., Zamshina G. A., Nikolayeva N. V. Fauna and ecology of aphids (Homoptera, Aphidinea) of the biological station of the Ural State University. In: *Biosphere of the Earth: past, present and the future: Proceedings of the conference of young scientists*. Ekaterinburg, GoshchitskiyPubl., 2008, pp. 288–292 (in Russian).
 - Dymnich A. S., Glinskaya E. V. Associative microorganisms of common grass aphid (*Schizaphis graminum*) parasitizing rye plants. *Entomological and Parasitological Investigations in Volga Region*. Saratov, Amirit Publ., 2020, iss. 17, pp. 121–125 (in Russian).
 - Dobronravova M. V., Glazunova N. N. Phytosanitary condition and protection of wheat from sucking pests in the Central Ciscaucasia. *Modern Problems of Science and Education*, 2013, no. 3, pp. 425–426 (in Russian).
 - Sadia Latif, Sameeda Bibi, Rabia Kouser, Fatimah H., Farooq S., Samar Naseer, Kousar R. Characterization of bacterial community structure in the rhizosphere of *Triticum aestivum* L. *Genomics*, 2020, vol. 112, iss. 6, November, pp. 4760–4768.
 - Larsbrink J., McKee L. Bacteroidetes Bacteria in the Soil: Glycan Acquisition, Enzyme Secretion, and Gliding Motility. *Advances in Applied Microbiology*, 2020, vol. 110, pp. 63–98.
 - Wolinska A., Kuzniar A., Zielenkiewicz U., Izak D., Szafrank-Nakonieczna A., Banach A., Btaszczyk M. Bacteroidetes as a sensitive biological indicator of agricultural soil usage revealed by a culture-independent approach. *Applied Soil Ecology*, 2017, vol. 119, pp. 128–137.
 - Rassokhina I. I., Platonov A., Laptev G., Bolshakov V. Morphophysical reaction of *Hordeum vulgare* to the influence of microbial preparations. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*, 2020, no. 2, pp. 220–225.
 - Somova L. A., Mikheeva G., Pechurkin N. S. Introduction of microbiocenosis in agroecosystem for increasing the plant productivity. *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2017, no. 3, pp. 333–342.
 - Kumar A., Verma J. Does plant-microbe interaction confer stress tolerance in plants: A review. *Microbiol. Res.*, 2018, vol. 207, pp. 41–52.
 - Lavrenchuk L. S. *Mikrobiologiya: praktikum* [Microbiology: workshop]. Ekaterinburg, Izd-vo Ural un-ta, 2019. 107 p. (in Russian).
 - Opredelitel' bakteriy Berdzhii: v 2 t.* [Hoult J., Krieg I., Sint P., Staimy D., eds. Keys to bacteria Berdzhii: in 2 vols.]. Moscow, Mir Publ., 1997, vol. 1. 432 p. (in Russian).
 - Opredelitel' bakteriy Berdzhii: v 2 t.* [Hoult J., Krieg I., Sint P., Staimy D., eds. Keys to bacteria Berdzhii: in 2 vols.]. Moscow, Mir Publ., 1997, vol. 2. 368 p. (in Russian).
 - Bergey's Guide to Systematic Bacteriology*. USA, Springer, 2001, vol. 3. 1450 p.
 - Guide to Burgey's Systematic Bacteriology*. USA, Springer, 2007, vol. 2. 1136 p.
 - Garrity G. M., Bell J. A., Lilburn T. G. *Taxonomic Outline of the Prokaryotes Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. Second edition. USA, Springer, 2004. 399 p.
 - Eliseeva I. I., Bochenina M. V., Kapralova E. B., Kapralova A. V., Potakhova L. M., Mikhaylova B. A., Borozdina O. O., Parik I. Yu., Flud N. A., Dolotovskaya O. V., Kurtysheva S. V., Silayeva S. A., Neradovskaya Yu. V., Laptev V. I. *Statistika: uchebnik dlya vuzov. Pod red. I. I. Eliseevoy. 5 izd. perrab. i dop.* [Eliseeva I. I., ed. Statistics: a textbook for universities. 5th ed., revised and additional. Moscow, Yurayt Publ., 2020. 572 p. (in Russian).
 - Dyakov Yu. T., Elansky S. N. *Fitopatologiya: ucheb. posobiye dlya srednego professional'nogo obrazovaniya* [Phytopathology: Textbook. Manual for secondary vocational education]. Moscow, Yurayt Publ., 2018. 230 p. (in Russian).
 - Zhukova L.V. Root rots of spring barley, their harmfulness and the basic effective protection measures. *Ukrainian Journal of Ecology*, 2019, no. 2, pp. 232–238.
 - Boemare N. E., Akhurst R. J., Mourant R. G. DNA Relatedness between *Xenorhabdus* spp. (Enterobacteriaceae), Symbiotic Bacteria of Entomopathogenic Nematodes, and a Proposal to Transfer *Xenorhabdus luminescens* to a New Genus, *Photorhabdus* gen. Nov. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 1993, vol. 43, no. 2, pp. 249.
 - Waqar I., Adnan M., Shabbir A., Naveed H., Abubakar Y., Qasim M., Tayyab M., Noman A., Nisar M., Khalid Ali Khan, Ali H. Insect-fungal-interactions: A detailed re-

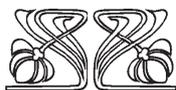
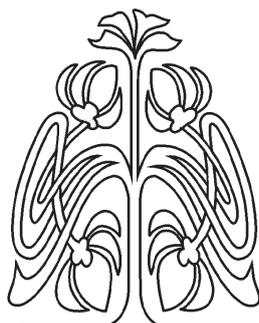


- view on entomopathogenic fungi pathogenicity to combat insect pests. *Microbial Pathogenesis*, 2021, vol. 159, pp. 105–122.
27. Wei J.-Z., Hale K., Carta L., Platzer E., Cynthia Wong S., Fang R. Aroian Bacillus thuringiensis crystal proteins that target nematode. *PNAS*, 2003, vol. 100, no. 5, pp. 2760–2765.
28. Nishanth S., Mohandas C., Nambisan B. Purification of an antifungal compound, cyclo (l-Pro-d-Leu) for cereals produced by Bacillus cereus subsp. Thuringiensis associated with entomopathogenic nematode. *Microbiological Research*, 2013. 12 June, vol. 168, iss. 5, pp. 278–288.
29. Deepa N., Sreenivasa M. Y. Chapter 13 – Biocontrol Strategies for Effective Management of Phytopathogenic Fungi Associated With Cereals. In: Singh J., Singh D. P., eds. *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering. Microbial Biotechnology in Agro-Environmental Sustainability*. Elsevier, 2019, pp. 177–189.
30. Gouda S., Rout G. K., Gitishree D., Paramithiotis S., Han-Seung S., Patra J. Revitalization of plant growth promoting rhizobacteria for sustainable development in agriculture. *Microbiol. Res.*, 2018, vol. 206, pp. 131–140.
31. Kergunteuil A., Bakhtiari M., Formenti L., Xiao Z., Defosse E., Rasmann S. Biological Control beneath the Feet: A Review of Crop Protection against Insect Root Herbivores. *Insects*, 2016, Nov 29, vol. 7, iss. 4, pp. 70. <https://doi.org/10.3390/insects7040070>

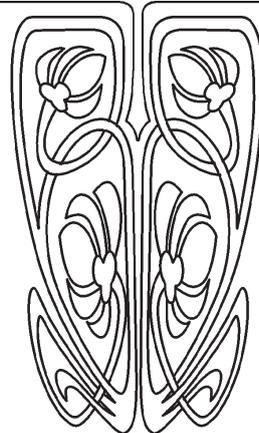
Поступила в редакцию 02.06.21; одобрена после рецензирования 10.09.21; принята к публикации 17.09.21
The article was submitted 02.06.21; approved after reviewing 10.09.21; accepted for publication 17.09.21



PERSONALIA



ПРИЛОЖЕНИЯ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 110–117

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 110–117

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-110-117>

Научная статья

УДК 58(470+571)+378.4(470.44)+929

К 150-летию академика А. А. Рихтера. Научно-педагогическая деятельность профессора А. А. Рихтера в Саратове

Я. А. Рихтер¹, Т. Я. Рихтер²✉

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

²Филадельфия, США

Рихтер Яков Андреевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры общей геологии и полезных ископаемых, errato19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2511-8550>

Рихтер Татьяна Яковлевна, кандидат биологических наук, независимый исследователь, tyr2627@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4049-0238>

Аннотация. В 2021 г. исполнилось 150 лет со дня рождения крупнейшего ученого, ботаника и физиолога растений Андрея Александровича Рихтера (15 августа 1871 г.), ряд лет проработавшего в Саратовском университете (1924–1931), затем перешедшего в Академию наук (член-корреспондент с 1929 г., действительный член с 1932 г.). Он был организатором и первым директором Института физиологии растений Академии наук (ИФР РАН). А. А. Рихтер – известный деятель российского университетского образования, начавший свой путь в С.-Петербургском университете как ученик А. С. Фаминцына и И. П. Бородинна, оставивший о себе память как один из основателей Пермского университета, а также организатор кафедр и лабораторий физиологии растений в Пермском и Саратовском университетах. Его научные исследования ученого-экспериментатора заложили основу современных знаний о физиологических процессах растений, у него было много учеников, продолжавших исследования в созданных им научных школах по изучению фотосинтеза (А. А. Ничипорович), питания растений (Д. А. Сабинин), устойчивости растений к внешним факторам и проблемам иммунитета (К. Т. Сухоруков).

Ключевые слова: Саратовский университет, физиология растений, микробиология, сельскохозяйственная опытная станция, А. А. Рихтер, В. Л. Комаров, К. Т. Сухоруков, 150-летие

Для цитирования: Рихтер Я. А., Рихтер Т. Я. К 150-летию академика А. А. Рихтера. Научно-педагогическая деятельность профессора А. А. Рихтера в Саратове // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 110–117. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-110-117>

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

Article

**Professor A. A. Richter scientific and pedagogical activity in Saratov
(150th anniversary of Academician Andrey Alexandrovich Richter)**

Ya. A. Richter¹, T. Ya. Richter²✉

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

²Philadelphia, PA, USA,



Yakov A. Richter, errato19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2511-8550>

Tatiana Ya. Richter, tyr2627@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4049-0238>

Abstract. The year of 2021 marks the 150th anniversary of the birth of Andrey Alexandrovich Richter, a prominent scientist, botanist and plant physiologist (August 15, 1871), who worked for a number of years at Saratov University (1924–1931), then moved on to the Academy of Sciences (Corresponding Member in 1929, Member since 1932). He was the organizer and the first director of the Institute of Plant Physiology of the Academy of Sciences (IPR RAS). A. A. Richter is a well-known figure in Russian university education, who began his road in science at St. Petersburg University as a student of A. S. Famintsyn and I. P. Borodin. A. A. Richter is also remembered as one of the founders of Perm University, as well as organizer of departments and laboratories of plant physiology at Perm and Saratov universities. As an experimental scientist he laid the foundation for modern understanding of the physiological processes in plants. A. A. Richter had many students who continued research in the scientific schools he established to study photosynthesis (A. A. Nichiporovich), plant nutrition (D. A. Sabinin), plant resistance to external factors and immunity problems (K. T. Sukhorukov).

Keywords: Saratov University, plant physiology, microbiology, agricultural experimental station, A. A. Richter, V. L. Komarov, K. T. Sukhorukov, 150th anniversary

For citation: Richter Ya. A., Richter T. Ya. Professor A. A. Richter scientific and pedagogical activity in Saratov (150th anniversary of Academician Andrey Alexandrovich Richter). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 110–117 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-110-117>

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

Огромная дистанция отделяет нас во времени от эпохи, в которой жил и трудился профессор Саратовского университета Андрей Александрович Рихтер. И она всё растёт, отодвигая дальше в глубину прошедшего достигнутый им рубеж. Всё труднее становится представить ту эпоху и её героев. Но до сих пор существуют исторические реалии – та сцена, на которой они действовали: наш университет, его здания и кампус. И эта реальность облегчает нам виртуальный контакт с нашим общим прошлым. Заглянем в него. Тем более, что большое видится на расстоянии.

А. А. Рихтер работал в Саратовском университете 7 лет, с 11 марта 1924 г. до 1 апреля 1931 г. Он приехал из Перми, где с 1917 г. преподавал в новообразованном университете, был избран его ректором (1921–1923) [1–4]. В Саратове Андрея Александровича приняли приветливо и уважительно, по достоинству оценив его научный и педагогический потенциал. Его проблемы были быстро решены тогдашним руководством университета, ректором которого в те годы был известный медик профессор С. Р. Миротворцев. Андрей Александрович сразу был избран заведующим лабораторией анатомии и физиологии растений Саратовского университета (им же реорганизованной в том же году в одноименную кафедру), а также заведующим кафедрой физиологии растений и микробиологии сельскохозяйственного института и заведующим отделом прикладной ботаники Саратовской сельскохозяйственной опытной станции. До появления Андрея Александровича лаборатория физиологии растений возглавлялась профессором А. Р. Кизелем (с момента основания при кафедре ботаники в 1918 г.) и профессором В. Р. Заленским, выдающимися учеными, создавшими основу для развития физиологии растений в Саратовском университете [5, 6].



Андрей Александрович Рихтер. 1928 г.
(из семейного архива)

Andrey Alexandrovich Richter. 1928
(from the family archive)

Андрей Александрович сразу же приступил к работе, начав читать лекции в весеннем семестре. Его основные лекционные курсы – по анатомии растений и физиологии растений – читались им на протяжении всех последующих лет для студентов третьего курса естественного отделения педагогического факультета. Кроме того, на четвертом курсе того же отделения он преподавал основы растениеводства. Благодаря сохранившейся в университетской библиотеке редкой книге [7], теперь известно, что его лекции проходили с 9.00 до 10.20 по средам и с 9.00 до 11.50 по пятницам в верхней аудитории I корпуса. Для пиущее-



го эти строки указание о месте чтения лекций (верхняя аудитория первого корпуса) оказалось необыкновенно и трогательно важным, поскольку впоследствии ему довелось в этой аудитории не только слушать лекции, но и самому их читать как профессору геологического факультета. Опубликованные в этой книге программы лекционных курсов, составленные Андреем Александровичем, дают представление о содержании лекций и рекомендованных учебных пособий. Программа курса по физиологии растений, подробно разработанная (на 4 страницах машинописи через 1 интервал), по содержанию приближена к проблемам земледелия в условиях Нижнего Поволжья. Во введении рассматриваются задачи и методы физиологии как основы растениеводства. В программу включены все важнейшие вопросы для познания основных физиологических процессов, происходящих в растениях – питания при ассимиляции азота и минеральных веществ в почвах корнями и в результате усвоения углерода из углекислоты воздуха при фотосинтезе хлорофиллом в зеленых листьях. Причем это основано на самом современном уровне тогдашних достижений науки, в том числе полученных автором программы. Учитываются вопросы, важные для растениеводства на так называемом Юго-Востоке европейской части страны, и среди них вопрос о роли световых условий вегетационного периода – о избытке солнечного сияния и его послед-

ствиях. Таким образом, мы обнаруживаем вполне современный подход А. А. Рихтера к изучению физиологии растений, при этом поражает глубина раскрытия и понимания физиологических процессов в растениях. Во второй части программы разбираются вопросы диссимиляции как процесса высвобождения связанной в растениях энергии (например, прорастание семян и его баланс). При этом рассматриваются процессы диссимиляции в аэробных и анаэробных условиях (например, процессы брожения). Далее излагаются основы биохимии процессов диссимиляции с учетом роли ферментов. В заключительной части рассмотрены вопросы роста растения, передачи раздражения и движения (понятие геотропизма).

Свидетельства о преподавании профессора А. А. Рихтера в Саратовском университете для нас очень ценны, так как конкретных сведений об обстоятельствах жизни и деятельности Андрея Александровича осталось немного. Как мы представляем, преподавательская деятельность профессора А. А. Рихтера протекала в основном в I корпусе. Здесь находились его кафедра и лаборатория, здесь же он читал лекции (по расписанию 1926 г. – в верхней аудитории) и проводил практические занятия и семинары.

Недавно в фондах Саратовского музея краеведения была обнаружена групповая фотография выпуска естественного отделения педагогического факультета 1926 г. Слева направо



Выпуск 1926 г. студентов естественного отделения педагогического факультета Саратовского университета (из фондов Саратовского музея краеведения)
Class of 1926 graduation. Natural Sciences department of the pedagogical faculty, Saratov University (from the funds of the Saratov Local History Museum)



во втором ряду сидят профессор И. Б. Волчанецкий, А. А. Крогиус, В. В. Челинцев, Д. Э. Янишевский, А. А. Рихтер и Б. А. Можаровский (4-й – 9-й соответственно). Среди студентов находятся А. А. Чигуряева, А. Д. Фурсаев и В. А. Новиков – будущие известные ученые, ботаники и физиологи растений (первые двое стали заведующими кафедрами Саратовского университета; 3-й ряд, 9-я, 4-й ряд, 4-й и 6-й соответственно). Место съемки легко узнается – перед главным входом в I корпус, где в последующие годы также были запечатлены многие поколения прошедших в эти двери студентов.

По воспоминаниям его аспиранта, а затем старшего ассистента, впоследствии профессора К. Т. Сухорукова, «его лекции, блестящие по форме и глубокие по содержанию, неизменно привлекали полные аудитории слушателей <...> Лекции захватывали слушателей, после лекции следовали ответы и разъяснения на многочисленные вопросы. Обычно после лекции Андрей Александрович приглашал особенно заинтересованных слушателей в свою лабораторию и умело направляя беседу, превращал ее в маленький научный диспут. Не ограничиваясь чтением лекций, А. А. Рихтер вел сам большие практикумы, руководил дипломными работами студентов, работой аспирантов и сотрудников кафедры» [8, с. 3–9].

В кратком очерке о кафедре анатомии и физиологии растений, помещенном в сборнике материалов об истории университета к его 25-летию, К. Т. Сухоруков писал, что «профессор А. А. Рихтер поражает всякого с ним сталкивающегося глубокой эрудицией и большой всесторонностью <...> А. А. Рихтер первый ввел практикум для студентов по физиологии и микробиологии. Обстановке занятий для студентов А. А. Рихтер уделял особое внимание – блестящие лекции всегда сопровождались лекционными опытами и демонстрациями, введены содержательные практикумы; при кафедре всегда работало несколько студентов, желающих углубить свои знания. А. А. Рихтер вносил новое направление в физиологию, указывая пути научного обоснования и развития прикладных отраслей физиологии. Он был врагом рутинности и чванства в науке, его критические выступления часто создавали враждебное отношение к нему лиц, имеющих крупные имена в научном мире. Но, с другой стороны, молодая лучшая смена живо воспринимала новое направление. Лаборатория наполнялась студентами, выполняющими дипломные работы, специальные темы, появляются аспиранты. Создается при кафедре школа физиологов. Объем проблем, число работающих исследователей, ко-

личество печатаемых работ превращают кафедру фактически в целый исследовательский институт. Выходят работы по вопросам стойкостей культурных растений в условиях юго-востока (А. А. Рихтер, В. А. Новиков, Е. И. Дворецкая), физиологии больного растения (А. А. Рихтер, А. И. Гречушников), физиологии растительного иммунитета (А. А. Рихтер, К. Т. Сухоруков), прикладной энзимологии (Е. Г. Клинг), химии технических растений (А. А. Рихтер, К. Т. Сухоруков и Е. Г. Клинг), анатомии культурных растений юго-востока – наследственная передача анатомических признаков (А. А. Рихтер и Н. А. Хлебникова), микробиологии почв, новое представление о количественных показателях микробного населения почв юго-востока (А. А. Рихтер и В. А. Рихтер), динамика качественного состава микробов в почвах юго-востока (А. А. Рихтер, А. Р. Вернер), ризосферы и почвоутомление (А. А. Рихтер, А. Р. Вернер, А. А. Васина)».

И что также важно, «... кафедра была центром физиологической мысли не только Саратова, а далеко и за его пределами, много молодых работников приезжало издалека для работы в лаборатории, для советов. Неизгладимое впечатление всегда и у всех оставляли научные семинары, проходящие под руководством А. А. Рихтера» [9, с. 78–81].

Весь состав кафедры был тогда представлен тремя сотрудниками – ассистентом Валентиной Николаевной Наугольных, приехавшей также из Пермского университета (род. Пермь, 17.01.1900, ассистент ботанической лаборатории и кафедры анатомии и физиологии растений педфака СГУ; завхоз той же кафедры; физиолог растений, транспирация древесных пород), Александрой Андреевной Образцовой, исполнявшей обязанности ассистента (род. Саратов, 20.03.1895, и.о. ассистента кафедры анатомии и физиологии растений естественного отделения педагогического факультета СГУ и старший ассистент кафедры физиологии растений и микробиологии Саратовского института сельского хозяйства и мелиорации), и препаратором Л. В. Боевой-Вормс [10]. Можно себе представить, какую нагрузку приходилось всем выдерживать, и в первую очередь заведующему. Помимо всего прочего, А. А. Рихтер разрабатывал учебно-методические пособия и формы отчетности для практикумов по анатомии, физиологии растений, сельскохозяйственной микробиологии, продолжал совершенствовать созданный им еще в 1910 г. в Петербургском университете и ставший популярным «Практикум по физиологии растений», выдержавший до 1934 г. 8 изданий.

Основной базой научной деятельности А. А. Рихтера в Саратове был отдел прикладной



ботаники на Сельскохозяйственной опытной станции Наркомзема РСФСР, находившейся тогда на окраине города и имевшей здесь свое опытное поле. Впоследствии на базе опытной станции был создан крупный научно-исследовательский институт сельского хозяйства Юго-Востока (НИИ СХ ЮВ). Здесь, на территории станции, он и поселился вместе с семьей в одном из коттеджей, который еще долгое время спустя показывали как «домик Рихтера». Небольшое и в общем неудобное помещение, отведенное для отдела в лабораторном корпусе, Андрей Александрович сумел превратить в хорошо оборудованную лабораторию. Здесь он проводил все время, свободное от педагогической и общественной деятельности, занимаясь исследованиями и руководя работой многочисленных сотрудников.

Об интенсивности его научной работы могут свидетельствовать публикации – за 1925–1930 гг. их было 30. Они были посвящены важнейшим проблемам физиологии культурных, в первую очередь злаковых растений в условиях засушливого Поволжья и Заволжья. Андреем Александровичем была разработана и опубликована программа работ отдела прикладной ботаники,

а затем выпускались отчеты о выполненных исследованиях. Так, в кратком отчете за 1924 г. (30 страниц), составленном им при участии ассистентов Л. И. Казакевича, А. А. Ничипоровича и П. П. Бегучева, в списке публикаций мы находим сразу три статьи Андрея Александровича, одну в соавторстве с Верой Андреевной Рихтер, его женой и внештатной сотрудницей, занимавшейся вопросами микробиологии почв.

К первым годам работы на Станции относится большая групповая фотография, на которой мы видим среди сотрудников и рабочих опытной станции профессоров Н. М. Тулайкова и А. А. Рихтера. Первый ряд разместился на плугах и боронах, что можно объяснить окончанием весенне-летних посевных работ.

В январе 1926 г. Андрей Александрович участвовал в работе II Всероссийского съезда ботаников в Москве, выступив вместе с И. В. Красовской с докладом «К вопросу о солестойчивости» и двумя сообщениями: «К физиологии заразики» и «К физиологии иммунитета» [11]. Экспериментальные работы над пшеницей и подсолнечником позволили ему впервые выявить еще одну причину повреждения растений



Н. М. Тулайков и А. А. Рихтер среди сотрудников и рабочих Саратовской сельскохозяйственной опытной станции (сидят в центре 2-го ряда: справа 5-й и 7-й, Рихтер влоборота). Впереди Рихтера сидит Н. Г. Мейстер, дочь директора станции Г. К. Мейстера. В первом ряду справа: 1-й – Р. Э. Давид, 2-й – Н. Л. Сахаров, 5-й – Н. А. Тюмяков, 7-я – Е. М. Плачек и 8-й – А. П. Шехурдин. 1924–1925 гг. (Из экспозиции Саратовского музея боевой и трудовой славы)

N. M. Tulaykov and A. A. Richter with the staff of the Saratov Agricultural Experimental Station (sitting in the center of the 2nd row, 5th and 7th from the right, Richter half-turned). N. G. Meister, daughter of the station director G. K. Meister, sits in front of A. A. Richter. First row (right to left): 1st – R. E. David, 2nd – N. L. Sakharov, 5th – N. A. Tyumyakov, 7th – E. M. Plachek, and the 8th – A. P. Shekhurdin. 1924–1925 (From the exposition of the Saratov Museum of Combat and Labor Glory)



при засолении почв – токсическое действие высоких концентраций солей в тканях растения. Ранее основной причиной признавалось осмотическое воздействие солей в почвенных растворах на корневую систему растений, препятствующее поступлению воды. Он указал на необходимость различения типов засоления, вызывающих соответствующие реакции растений. На материале культурных и дикорастущих растений Юго-Востока Андрей Александрович изучил эти реакции, описал их основные особенности и классифицировал изученные растения по признаку солеустойчивости. Он поставил актуальную для региона задачу создания солеустойчивых форм на основе свойств плазматического слоя, определяющего степень непроницаемости растительной клетки для солей.

9–15 января 1928 г. в Ленинграде состоялся III Всесоюзный съезд ботаников, где на секции физиологии растений выступил с докладом А. А. Рихтер [12]. В связи с юбилеем – исполнявшимся в 1929 г. 35-летием научной и 25-летием педагогической деятельности Андрея Алексан-

дровича – в Саратовском университете было задумано издание научного сборника, в котором было предложено участвовать и академику В. Л. Комарову. В письме к нему Л. И. Казакевич, сотрудник сельско-хозяйственной опытной станции в Саратове, 2 мая 1929 г. писал: «От торжественных чествований Андрей Александрович категорически отказался» [13]. К сожалению, издать намечавшийся сборник не удалось.

К этому времени относится фотография, на которой мы видим Андрея Александровича среди сотрудников лаборатории у вегетационного домика.

Оставляя Саратов, Андрей Александрович сохранил связи с университетом, коллективом кафедры и своими учениками и аспирантами. Его ученик – профессор К. Т. Сухоруков возглавил кафедру физиологии растений, а А. Д. Фурсаев, один из последних аспирантов Андрея Александровича в Саратовском университете, стал заведующим кафедры морфологии и систематики растений. Здесь продолжали работать и многие его ученики, ставшие известными физиолога-



А. А. Рихтер с группой сотрудников и рабочих Сельскохозяйственной опытной станции. Сидят слева направо: 2-я – Н. Н. Сахарова, дочь энтомолога Н. Л. Сахарова, 4-й – А. А. Рихтер. Стоят слева направо: 1-й – Р. Э. Давид, 3-я – В. А. Рихтер, 5-й – К. Т. Сухоруков, 7-й – А. Д. Фурсаев. 1930 г. (из семейного архива)

A. A. Richter with the staff of the Agricultural Experimental Station. First row (left to right): 2nd – N. N. Sakharova, daughter of entomologist N. L. Sakharov, 4th – A. A. Richter. Second row (left to right): 1st – R. E. David, 3rd – V. A. Richter, 5th – K. T. Sukhorukov, 7th – A. D. Fursaev. 1930. (from the family archive)



ми растений – А. А. Образцова, А. Р. Вернер, В. А. Новиков, А. И. Гречушников и другие [14, с. 211–212]. Некоторые из них переехали вслед за своим научным руководителем в Ленинград и затем, в 1934 г., в Москву. В 1934 г. в университете вышло 8-е издание «Практикума по физиологии растений», созданного А. А. Рихтером, с предисловием профессора К. Т. Сухорукова, отметившего в нем, что «академик А. А. Рихтер является одним из основоположников нового направления в физиологии – агрофизиологии».

В своем отзыве о работах А. А. Рихтера академик В. Л. Комаров, по-существу, подвел итоги его научной деятельности: «В Саратове он стал развивать программу работ <...> в направлении разработки методологических вопросов по актуальнейшим проблемам сельского хозяйства засушливого и засоленного юго-востока РСФСР. Он привлек к работе целую группу молодежи и во главе ее оборудовал и лабораторию, и опытные участки, направив свою пылкость на вопросы борьбы с засухой. Его печатные труды, выходящие под общим заголовком “Физиологические основы устойчивости растений”, охватили и засухоустойчивость, и холодостойкость, и иммунитет, и солеустойчивость. Много дал он полезных указаний и для селекции. Ряд новых методов исследования, ряд вновь изобретенных приборов позволили изучать отдельные физиологические функции растений в полевой обстановке. <...> Вообще саратовский период работы А. А. Рихтера дал образец того, как много физиология растений вносит в сельское хозяйство, насколько эта научная дисциплина может быть тесно увязана с практикой и как вопросы практики помогают строить научные теории» [15, с. 89–90].

Нам представляется, что эти слова до сих пор сохраняют свое значение: в них подчеркнута роль ученого в развитии исследований на одном из главных направлений новой науки агрофизиологии: физиологических основ устойчивости и иммунитета культурных растений. Его идеи и рекомендации и в наше время остаются актуальными при решении практически важных проблем сельского хозяйства в засушливых районах Поволжья и Заволжья на юго-востоке европейской части страны.

Список литературы

1. Клинг Е. Г., Новиков В. А., Сухоруков К. Т. Памяти Андрея Александровича Рихтера // Ботанический журнал АН СССР. 1948. Т. XXXIII, № 1. С. 116–122.
2. Максимов Н. А. Научная деятельность академика А. А. Рихтера // Памяти академика А. А. Рихтера. Труды Института физиологии растений АН СССР. 1949. Т. 6, вып. 2. С. 10–22.
3. Чайлахян М. Х. Памяти академика А. А. Рихтера // Известия АН СССР. Сер. биол. 1948. № 1. С. 3–10.
4. Чайлахян М. Х. Академик А. А. Рихтер как один из основоположников отечественной физиологии растений и основатель института физиологии растений (к 100-летию со дня рождения) // Известия АН СССР. Сер. биол. 1972. № 6. С. 918–926.
5. Манойленко К. В. Академик А. А. Рихтер и его роль в развитии экологической физиологии растений (к 135-летию со дня рождения) // Сельскохозяйственная биология. 2007. № 1. С. 116–126.
6. Рихтер Я. А. Академик А. А. Рихтер – профессор Саратовского университета // Известия Саратовского университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология (отдельный оттиск). Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2009. Т. 9. 30 с. (Серия «Профессора Саратовского университета»).
7. Обзорение преподавания на педагогическом факультете Саратовского государственного университета за 1927/28 учебный год. Саратов, 1927. 186 с.
8. Сухоруков К. Т. Академик Андрей Александрович Рихтер // Памяти акад. А. А. Рихтера. Труды Института физиологии растений АН СССР. 1949. Т. 6, вып. 2. С. 3–9.
9. Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского : сборник материалов по истории СГУ и его кафедр. Саратов : Кр. печатник, 1935. 95 с.
10. Саратовский государственный им. Н. Г. Чернышевского университет в 1925 г. (Краткие сведения о состоянии и работе). Саратов : Сарполиграфпром, 1926. 58 с.
11. Дневник Всесоюзного съезда ботаников в Москве в январе 1926 г. М. : Изд-во НИИ при Ф.-М. фак. 1-го МГУ, 1926. 295 с.
12. Дневник Всесоюзного съезда ботаников в Ленинграде в январе 1928 г. Л. : Изд-во РБО, 1928. 372 с.
13. АРАН, архив акад. В. Л. Комарова, ф. 277, оп. 4, д. 677.
14. Саратовский университет 1909–1959. Саратов : Б.и., 1959. 291 с.
15. Записки о научных трудах действительных членов Академии наук СССР по отделению математических и естественных наук, избранных в 1931 и 1932 годах. Л. : Изд-во АН СССР, 1933. 132 с.

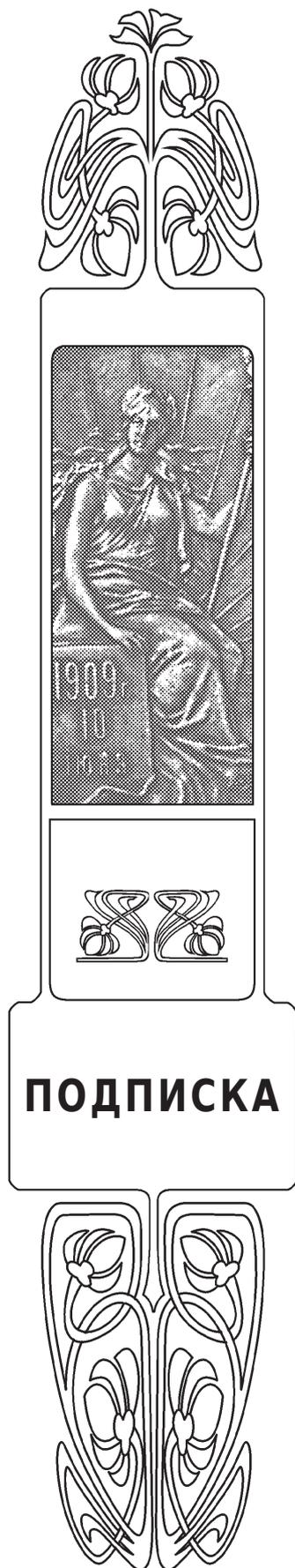
References

1. Kling E. G., Novikov V. A., Sukhorukov K. T. In memory of Andrey Alexandrovich Richter. *Botanical Journal of the USSR Academy of Sciences*, 1948, vol. XXXIII, no. 1, pp. 116–122 (in Russian).
2. Maksimov N. A. Scientific activity of Academician A. A. Richter. *In memory of academician A. A. Richter. Proceedings of the Institute of Plant Physiology of the USSR Academy of Sciences*, 1949, vol. 6, iss. 2, pp. 10–22 (in Russian).
3. Chailakhyan M. Kh. In memory of academician A. A. Richter. *Izvestiya of the USSR Academy of Sciences, Biology series*, 1948, no. 1, pp. 3–10 (in Russian).



4. Chailakhyan M. Kh. Academician A. A. Richter as one of the founders of Russian plant physiology and the founder of the Institute of Plant Physiology (to the 100th birth anniversary). *Izvestiya of the USSR Academy of Sciences, Biology series*, 1972, no. 6, pp. 918–926 (in Russian).
5. Manoilenko K. V. Academician A. A. Richter and his role in the development of ecological plant physiology (to the 135th birth anniversary). *Agricultural Biology*, 2007, no. 1, pp. 116–126 (in Russian).
6. Richter Ya. A. Academician A. A. Richter – professor of Saratov University. *Izvestiya of Saratov University, New Series, Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, vol. 9 (Separate impression). Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2009. 30 p. (Series “Professors of Saratov University”) (in Russian).
7. *Obozreniye prepodavaniya na pedagogicheskom fakul'tete Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta za 1927/28 uchebnyy god* [Teaching review at the pedagogical department of Saratov State University for the 1927/28 academic year]. Saratov, 1927. 186 p. (in Russian).
8. Sukhorukov K. T. Academician Andrey Alexandrovich Richter. *In memory of acad. A. A. Richter. Proceedings of the Institute of Plant Physiology of the USSR Academy of Sciences*, 1949, vol. 6, iss. 2, pp. 3–9 (in Russian).
9. *Saratovskiy gosudarstvennyi universitet im. N. G. Chernyshevskogo: sbornik materialov po istorii SGU i ego kafedr* [Saratov state university named after N. G. Chernyshevsky. Materials on the history of SSU and its departments]. Saratov, Kr. pechatnik Publ., 1935. 95 p.
10. *Saratovskiy gosudarstvennyy im. N. G. Chernyshevskogo universitet v 1925 g. (Kratkiye svedeniya o sostoyanii i rabote)* [Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky in 1925]. Saratov, Sarpoligrafprom Publ., 1926. 58 p. (in Russian).
11. *Dnevnik Vsesoyuznogo s"yezda botanikov v Moskve v yanvare 1926 g.* [Diary of the All-Union Congress of Botanists in Moscow in January 1926]. Moscow, Izd-vo NII F.-M. fac. 1st MGU, 1926. 295 p. (in Russian)
12. *Dnevnik Vsesoyuznogo s"yezda botanikov v Leningrade v yanvare 1928 g.* [Diary of the All-Union Congress of Botanists in Leningrad in January 1928]. Leningrad, Izd-vo RBO, 1928. 372 p. (in Russian)
13. *Archive of RAS, archive of academician V. L. Komarov, fund 277, register 4, file 677.*
14. *Saratovskiy universitet. 1909–1959* [Saratov University 1909–1959]. Saratov, 1959. 291 p. (in Russian).
15. *Zapiski o nauchnykh trudakh deystvitel'nykh chlenov Akademii nauk SSSR po otdeleniyu matematicheskikh i estestvennykh nauk, izbrannykh v 1931 i 1932 godakh* [Notes on the scientific works of full members of the USSR Academy of Sciences at the Department of Mathematical and Natural Sciences, elected in 1931 and 1932]. Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1933. 132 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 18.12.21; одобрена после рецензирования 24.12.21; принята к публикации 25.12.21
The article was submitted 18.12.21; approved after reviewing 24.12.21; accepted for publication 25.12.21



Подписка на печатную версию

Подписной индекс издания 36013

Оформить подписку на печатную версию можно
в Интернет-каталогах

«Пресса России» (www.pressa-rf.ru)

«Пресса по подписке» (www.akc.ru)

ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru)

Журнал выходит 4 раза в год

Цена свободная

Электронная версия журнала находится
в открытом доступе (ichbe.sgu.ru)

Адрес Издательства

Саратовского университета (редакции):

410012, Саратов, Астраханская, 83

Тел.: +7 (845-2) 51-45-49, 52-26-89

Факс: +7 (845-2) 27-85-29

E-mail: izdat@sgu.ru

Адрес редколлегии серии:

410012, Саратов, Астраханская, 83,

СГУ имени Н. Г. Чернышевского,

биологический факультет

Тел./факс: +7 (845-2) 22-51-38

E-mail: ichbe-sgu@yandex.ru

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