

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

- Аль-Саиди М. З. Т., Штыков С. Н.** Влияние температуры, изотопного состава воды и этанола на таутомерное равновесие сульфированных фенилазонафтолов 5
- Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Гайсина А. Р.** Моделирование параметров адиабатического потенциала монозамещенных бензолов, пиридинов, пиринов и тиопиринов 9
- Панкратов А. Н., Цивилева О. М., Цымбал О. А., Юрасов Н. А.** Каналы фрагментации молекулярных ионов ГХ-МС-регистрируемых компонентов сред глубинного культивирования базидиомицета шиитаке в присутствии диацетофенонилселенида. Изомеризация дигидрофуранов и их катион-радикалов 16
- Денисов Н. С., Тумский Р. С.** Особенности синтеза кислых эфиров метилфосфоновой кислоты 26
- Углонова В. З., Денисов Н. С.** Определение массовой доли основного вещества в образцах диалкилметилфосфонатов методом потенциометрического титрования 29
- Демахин А. Г., Акчуриин С. В., Кузнецов Н. Н., Палагин А. Ю., Курсков С. Н.** Модернизация способа очистки питьевой воды от соединений мышьяка, включающая переработку токсичных отходов 36
- Лобачев А. Л., Якунина Е. А., Редькин А. А., Лобачева И. В., Ревинская Е. В.** Определение содержания мышьяка, ртути, меди, никеля и цинка в почве и вентвыбросах методом ААС 40

Биология

- Перов С. Ю., Богачева Е. В., Безрукавникова Л. М., Лазарашвили Н. А.** Экспериментальное исследование влияния электромагнитных полей метрового диапазона на некоторые показатели окислительного стресса 44
- Глинская Е. В., Аникин В. В., Верховский Р. А., Абалымов А. А.** Биологические свойства бактерий – ассоциантов яблонной тли (*Aphis Pomi* Degeer, 1773) 48
- Архипова Е. А., Болдырев В. А., Седова О. В., Синицына М. В., Шишкина Е. С.** Сборы видов *Potamogetonaceae* в Гербарии Саратовского государственного университета (SARAT). Часть 2 52
- Гиниятуллин Р. Х., Кулагин А. Ю.** Водный дефицит древесных растений в различных экологических условиях 57
- Ермолаева Н. Н., Шилова И. В., Кашин А. С., Петрова Н. А.** Состояние ценопопуляции *Delphinium Pubiflorum* (DC.) Turcz. ex Huth из Татищевского района Саратовской области 64
- Шуршалова Н. Ф., Нечаева О. В., Вакараева М. М., Тихомирова Е. И., Заярский Д. А.** Разработка и испытание лабораторных образцов инновационных биологически активных препаратов на основе структуры «ядро–оболочка» 76
- Мохамед Х., Петерсон А. М., Козлова А. В.** Ассоциативные микроорганизмы побегов яблонь (*Malus* P. Mill, 1754) в Саратовской области 80
- Тания И. В., Абрамова Л. М., Мустафина А. Н.** К биологии редкого вида *Primula farinosa* L. в Ризинском реликтовом национальном парке (Республика Абхазия) 85

Экология

- Гребенников К. А., Аникин В. В.** Биотопическое распределение стафилинид (Coleoptera, Staphylinidae) Нижнего Поволжья 90
- Савонин А. А., Шляхтин Г. В., Филипьев А. О.** Сезонная динамика питания американской норки (*Neovison Vison* Schreber, 1777) в прибрежной зоне р. Большой Иргиз 95
- Давиденко О. Н.** Новые данные о синтаксономическом разнообразии галофильной растительности Саратовской области 102

Приложения

Personalia

- Синькеев М. С., Скворцов Ю. И., Богданова Т. М.** Памяти Лайнуса Полинга (1901–1994) 109

Сведения об авторах

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора и кандидата наук

Зарегистрировано в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года. Зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-56123 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013, раздел 26 «Природа. Мир животных и растений». Журнал выходит 4 раза в год

Заведующий редакцией

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенёва Елена Анатольевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист

Степанова Наталия Ивановна

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Ковалева Наталья Владимировна

Корректор

Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции:

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89

E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 21.09.2015.

Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 13,95 (15,0).

Тираж 500 экз. Заказ 142-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета. 410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский государственный университет, 2015



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по всем основным разделам химии, биологии и экологии (антропология, биофизика, биохимия, биотехнология, ботаника, вирусология, генетика, гидробиология, гистология, зоология, иммунология, микология, микробиология, молекулярная биология, физиология, паразитология, почвоведение, цитология, эмбриология, факториальная экология, популяционная экология, экология сообществ, системная экология, прикладная экология, экология человека, аналитическая химия, биоорганическая химия, неорганическая химия, катализ, органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений и др.).

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

Статья должна быть аккуратно оформлена и тщательно отредактирована.

Последовательность предоставления материала:

– на русском языке: индекс УДК, название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и ссылки на гранты, библиографический список;

– на английском языке: название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова.

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 500–600 знаков;

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

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <http://www.ichbe.sgu.ru/ru/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 редколлекцией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редколлекцией 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».

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

Al-Saidi M. Z. T., Shtykov S. N.
Effect of Temperature, Isotopic Composition of Water and Ethanol on the Tautomeric Equilibrium of Sulphonated Phenylazonaphtholes 5

Elkin M. D., Pankratov A. N., Gaisina A. R.
Modeling of Adiabatic Potential Parameters for Monosubstituted Benzenes, Pyridines, Pyrones and Thiopyrones 9

Pankratov A. N., Tsvileva O. M., Tsymbal O. A., Yurasov N. A.
Fragmentation Canals of Molecular Ions of GC-MS-Registered Components of Media of Shiitake Basidiomycete Submerged Cultivation in the Presence of Diacetophenonylselenide. Isomerization of Dihydrofurans and Their Cation Radicals 16

Denisov N. S., Tumskiy R. S.
The Peculiarities of Synthesis of Acid Esters of Methylphosphonic Acid 26

Uglanova V. Z., Denisov N. S.
Mass Fraction Evaluation of the Basic Substance in Dialkyl Methylphosphonate Samples by Potentiometric Titration 29

Demakhin A. G., Akchurin S. V., Kuznetsov N. N., Palagin A. Y., Kurskov S. N.
Modernization of the Purification Process of Drinking Water from Arsenic Compounds, Including the Processing Generated of Toxic Waste 36

Lobachev A. L., Yakynina E. A., Redkin A. A., Lobacheva I. B., Revinskaya E. B.
Determination of the Contents of Arsenic, Mercury, Copper, Nickel and Zinc in the Soil and Ventilating Emissions by Method of Atomic Absorption Spectrometry (AAS) 40

Biology

Perov S. Yu., Bogacheva E. V., Bezrukavnikova L. M., Lazarashvili N. A.
Experimental Study of Electromagnetic Fields the Meter Band Some Indicators of Oxidative Stress 44

Giinskay E. V., Anikin V. V., Verchovsky R. A., Abalymov A. A.
Biological Properties of Bacteria – Associants *Aphis Pomi* Degeer, 1773 48

Arkhipova E. A., Boldyrev V. A., Sedova O. V., Sinitcyna M. V., Shishkina E. S.
Potamogetonaceae in Herbarium SSU (Sarat). Part 2 52

Giniyatullin R. Kh., Kulagin A. Yu.
Water Deficit of Woody Plants in Different Environmental Conditions 57

Ermolaeva N. N., Shilova I. V., Kashin A. S., Petrova N. A.
The State of the Cenopopulation *Delphinium Pubiflorum* (Dc.) Turcz. Ex Huth in Tatishevskiy District of the Saratov Region 64

Shurshalova N. F., Nechaeva O. V., Vakaraeva M. M., Tikhomirova E. I., Zayarskiy D. A.
Developing and Testing Laboratory Samples of Innovative Biologically Active Preparations Based on the Core-shell Structure 76

Mohamed H., Peterson A. M., Kozlova A. V.
Associative Microorganisms Shoots Apple Tree (*Malus P. Mill*, 1754) in Saratov Region 80

Tania I. V., Abramova L. M., Mustafina A. N.
To Biology of a Rare Species of *Primula Farinosa* L. in Ritsinsky Relic National Park (Abkhazia Republic) 85

Ecology

Grebennikov K. A., Anikin V. V.
Biological Distribution of Orve Beetles (Coleoptera, Staphylinidae) of the Lower Volga Region 90

Savonin A. A., Shlyakhtin G. V., Filipechev A. O.
Seasonal Dynamics of Nutrition American Mink (*Neovison vison* Schreber, 1777) in the Coastal Zone River B. Irgiz 95

Davidenko O. N.
New Data about Syntaxonomic Diversity of Halophytic Vegetation in the Saratov Region 102

Appendices

Personalia

Sinkeev M. S., Skvortsov Yu. I., Bogdanova T. M.
In Memory of Linus Pauling (1901–1994) 109

Information about the Authors

115



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ»**

Главный редактор

Чумаченко Алексей Николаевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Стальмахов Андрей Всеволодович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Халова Виктория Анатольевна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)

Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)

Данилов Виктор Николаевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ивченков Сергей Григорьевич, доктор социол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Коссович Леонид Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

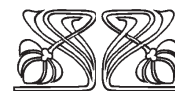
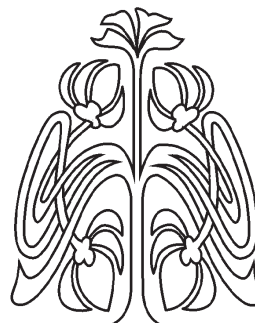
Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Устьянцев Владимир Борисович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шамионов Раиль Мунирович, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)



**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES»**

Editor-in-Chief – Chumachenko A. N. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Stalmakhov A. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Khalova V. A. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

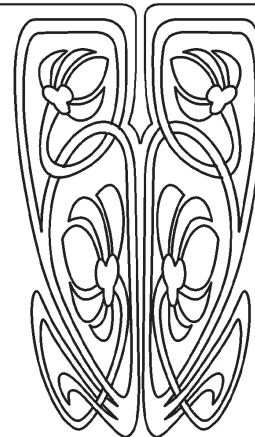
Usanov D. A. (Saratov, Russia)

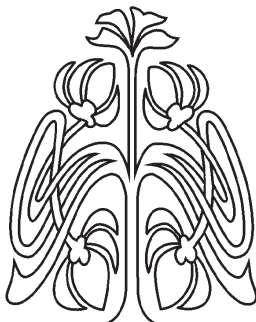
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ»**

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

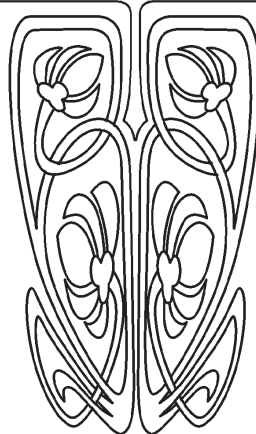
Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

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



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**



Члены редакционной коллегии:

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия).

Болдырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор
(Саратов, Россия)

Грибов Лев Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, чл.-корр. РАН
(Москва, Россия)

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Кузьмина Раиса Ивановна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Муштакова Светлана Петровна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, чл.-корр. РАН
(Тольятти, Россия)

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY»**

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

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

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

Members of the Editorial Board:

Anikin V. V. (Saratov, Russia)

Boldyrev V. A. (Saratov, Russia)

Gribov L. A. (Moscow, Russia)

Kashin A. S. (Saratov, Russia)

Konnova S. A. (Saratov, Russia)

Kuzmina R. I. (Saratov, Russia)

Mushtakova S. P. (Saratov, Russia)

Rozenberg G. S. (Toliatty, Russia)

Chernova R. K. (Saratov, Russia)

Shipovskay A. B. (Saratov, Russia)



ХИМИЯ

УДК 543-412:546.171.6:544.127

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДЫ И ЭТАНОЛА НА ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ФЕНИЛАЗОНАФТОЛОВ

М. З. Т. Аль-Саиди, С. Н. Штыков

Саратовский государственный университет
E-mail: shtykovsn@mail.ru

Спектрофотометрическим методом изучено влияние температуры, изотопного состава воды и этанола на таутомерное равновесие в растворах двух фенилазонафтолов, отличающихся сульфогруппой в бензольном кольце. Установлено, что увеличение структурированности воды при понижении температуры и замена H_2O на D_2O смещают азохинонгидразонное таутомерное равновесие в сторону более полярной гидразоформы. Разрушение структуры воды и уменьшение полярности среды при добавлении этанола, наоборот, приводит к росту концентрации азотаутомера. Показано, что сульфогруппа в бензольном кольце влияет не только на растворимость азосоединения, но и на разницу между максимумами спектров поглощения таутомеров, а также степень смещения таутомерного равновесия.

Ключевые слова: фенилазонафтолы, таутомерное равновесие, вода, температура, этанол.

Effect of Temperature, Isotopic Composition of Water and Ethanol on the Tautomeric Equilibrium of Sulphonated Phenylazonaphtholes

M. Z. T. Al-Saidi, S. N. Shtykov

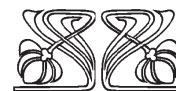
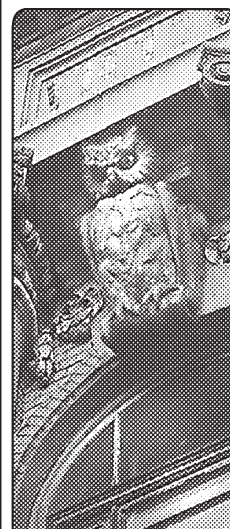
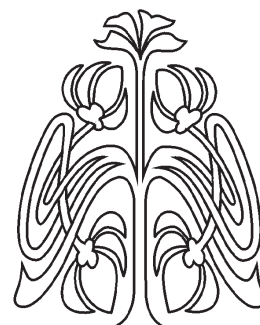
The effect of temperature, isotopic composition of water and ethanol on the tautomeric equilibrium of two phenylazonaphtholes that differ by sulphonic group in benzene ring was investigated spectrophotometrically. It was established that enhancement of water structure under decrease of temperature or change of common water to heavy one shifts the azoquinonhydrazone tautomeric equilibrium to more polar hydrazone tautomer. The destruction of water structure and decrease of solvent polarity at ethanol addition, on the contrary, increases the concentration of azotautomer. It was shown that the presence of sulphonic group in benzene ring influences not only on the solubility of azocompound but on the distance between λ_{max} of tautomer's absorbance as well as extent of tautomeric equilibrium shift.

Key words: phenylazonaphtholes, tautomeric equilibrium, water, temperature, ethanol.

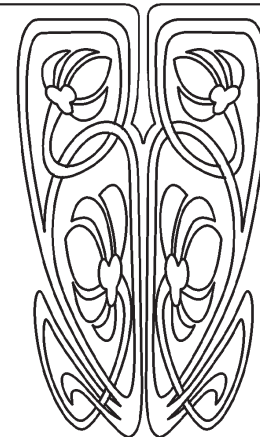
DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-5-9

Введение

Поиск путей направленного воздействия на таутомерное равновесие реагентов имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение, поскольку позволяет регулировать содержание в растворе комплексообразующей формы органического реагента и аналитический эффект в целом. Известно, что соотношение концентраций таутомерных форм в растворе зависит от строения молекулы, природы и положения в ней заместителей, концентрации самого вещества, а также таких внешних факторов, как pH и температура, однако основная роль принадлежит растворителю. Вклад в изменение таутомерного равновесия мо-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





гут вносить диэлектрическая проницаемость, полярность растворителя и другие факторы [1–3]. Ранее нами был синтезирован ряд производных 4-фенилазо-1-нафтола с различными заместителями в бензольном и нафталиновом кольцах и показано, что таутомерное равновесие в их растворах зависит от соотношения воды и этанола, а также присутствия мицелл неионных поверхностно-активных веществ [4–6]. В настоящей работе нами проанализировано влияние на таутомерию синтезированных сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола таких факторов, как температура, изотопный состав водного раствора, а также концентрация этанола. В качестве модельных соединений выбраны 4-(фенилазо)-1-нафтол-2-сульфокислота (ФАНС) и 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-сульфокислота (СФАНС), которые отличались сульфогруппой в бензольном кольце СФАНС.

Экспериментальная часть

Исходные 0.001 М растворы ФАНС и СФАНС готовили растворением точной навески в воде или в 50%-ном этаноле, рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед употреблением. Тонкослойные хроматограммы обоих азосоединений на пластинках

Сорбфил с прямой фазой имели одну зону. Спектры поглощения получали на спектрофотометре Shimadzu 1800 (Япония).

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры и изотопного состава воды

Известно, что вода образует пространственную сетку водородных связей, т.е. структурирована по объему [7]. При понижении температуры структурированность воды увеличивается, что может влиять на гидратацию, а следовательно, и на таутомерное равновесие растворенных веществ [2, 8, 9]. В связи с этим нами изучены изменения в спектрах поглощения обоих азосоединений при температурах 10, 20, 30 и 40°C (рис. 1, 2). Из рис. 1 и 2 видно, что с понижением температуры и ростом структурированности воды оптическая плотность ФАНС при $\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм и СФАНС при $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм, а следовательно, концентрации хинонгидразонных таутомеров в водном растворе возрастают. Одновременно понижается оптическая плотность при 388 нм и 402 нм для азотаутомеров ФАНС и СФАНС соответственно. Аналогичное влияние температуры отмечено в работе [2].

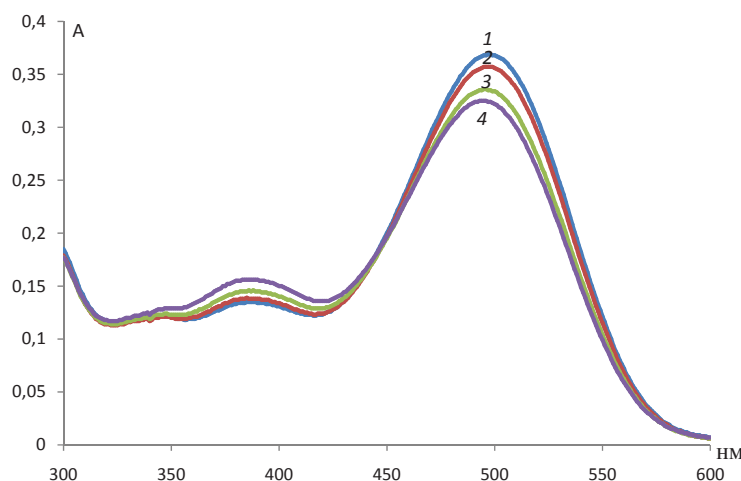


Рис. 1. Спектры поглощения БАНС в воде при разных температурах. $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 10°C; 2 – 20°C; 3 – 30°C; 4 – 40°C

Дополнительным подтверждением обнаруженного нами влияния структуры воды на таутомерию данных азосоединений является практически одинаковая оптическая плотность хинонгидразонных таутомеров в обычной воде при 10°C и в дейтерированной воде при 20 и 40°C (рис. 3, 4), что вполне объяснимо, поскольку D₂O при той же температуре более структурирована, чем H₂O [7]. Таким образом, понижение температуры воды и замена обычной воды на тяжелую

приводят к смещению таутомерного равновесия в сторону более полярного хинонгидразонного таутомера. Из рис. 2 и 3 также видно, что СБАНС при низкой температуре в H₂O и при обычной температуре в D₂O находится практически только в виде хинонгидразонного таутомера. В то же время БАНС в обычной воде при любой температуре содержит небольшое количество и азотаутомера, и только в тяжелой воде азотаутомер практически исчезает (рис. 4).

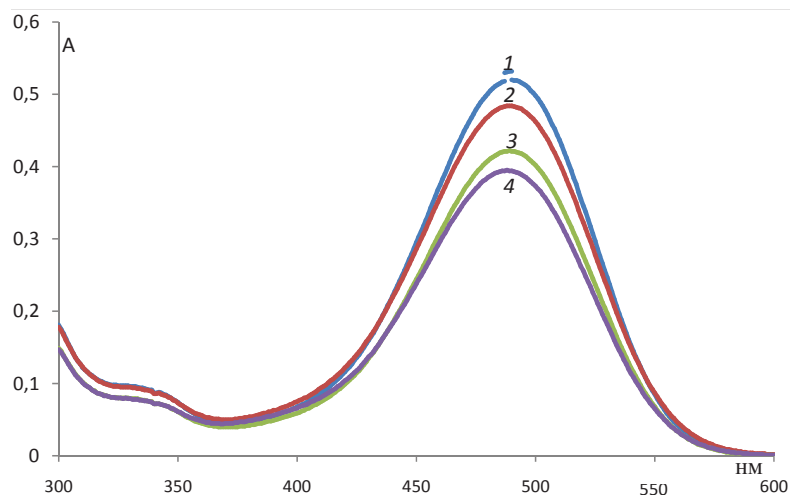


Рис. 2. Спектры поглощения СБАНС в воде при разных температурах.
 $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 10°C; 2 – 20°C; 3 – 30°C; 4 – 40°C

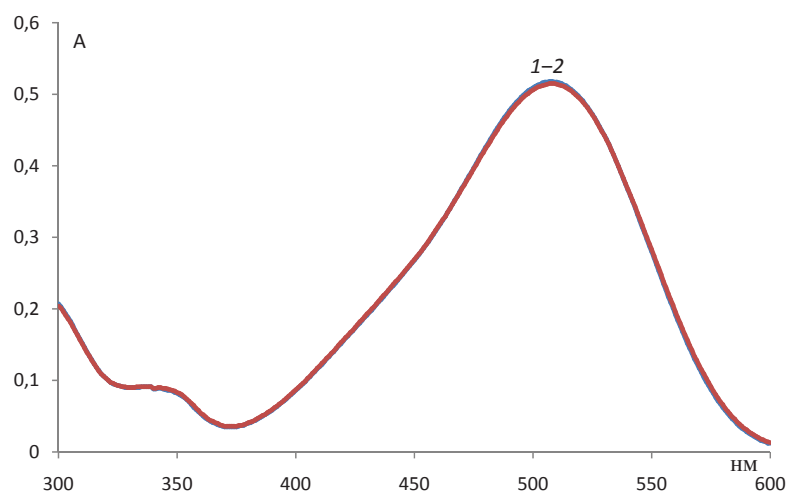


Рис. 3. Спектры поглощения СБАНС в D_2O при разных температурах.
 $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 20°C; 2 – 40°C

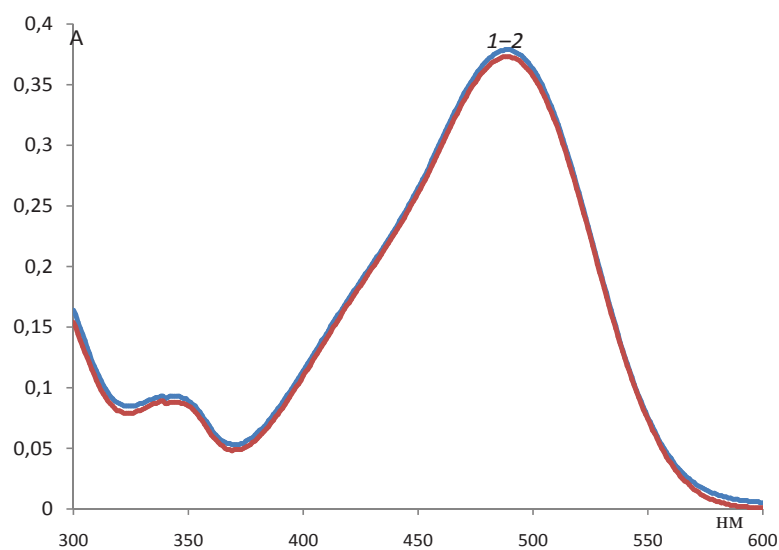


Рис. 4. Спектры поглощения БАНС в D_2O при разных температурах.
 $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 20°C; 2 – 40°C



Влияние концентрации этанола

Спектры поглощения БАНС и СБАНС при различных соотношениях воды и этанола представлены на рис. 5 и 6. Видно, что для обоих реагентов увеличение концентрации этанола и уменьшение полярности среды приводит к постепенному смещению равновесия в сторону менее полярного азотаутомера. При увеличении концентрации этанола в растворе происходит несколько процессов: разруше-

ние структуры воды, которое завершается примерно при 40–50% этанола, уменьшение диэлектрической проницаемости и полярности среды, а также пересольватация реагента. Показано, что зависимость константы таутомерии от концентрации этанола линейна примерно до 50% этанола [4, 5, 9], что, вероятно, связано с последующим разрушением индивидуальной структуры воды и образованием растворителя смешанного состава.

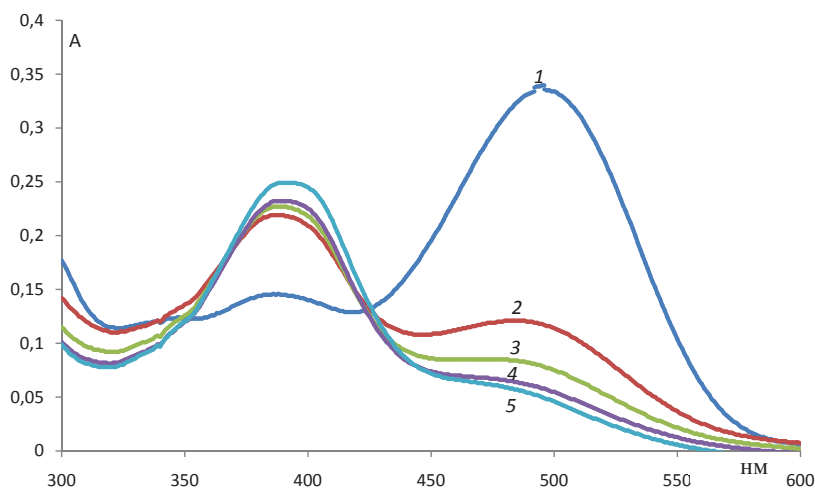


Рис. 5. Спектры поглощения БАНС при разных соотношениях этанола и воды $C_R = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M } C_{\text{эт}}$ (об.%): 1 – 0; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 95

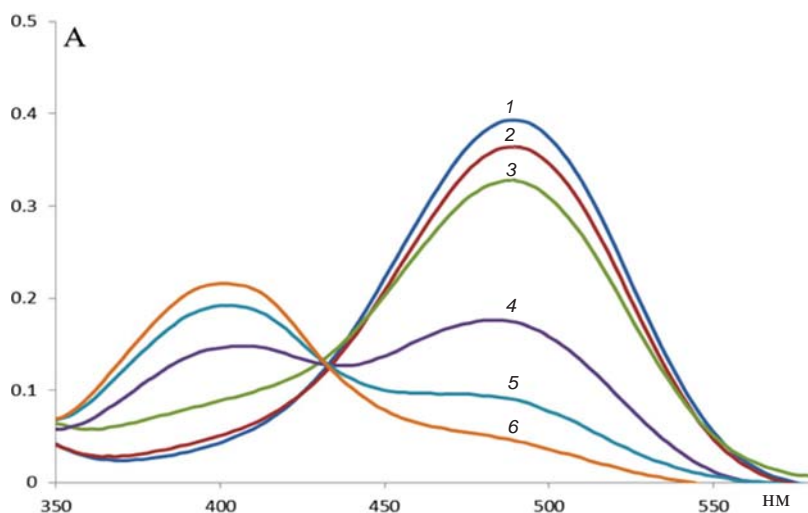


Рис. 6. Спектры поглощения СБАНС при разных соотношениях этанола и воды $C_R = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M } C_{\text{эт}}$ (об.%): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 80

Из спектров поглощения (см. рис. 5 и 6) также следует, что в случае СБАНС при максимальной концентрации этанола почти весь реагент переходит в азоформу, что, возможно, связано с сольватацией реагента по сульфогруппам

как фенильного, так и нафтольного циклов. Следует отметить важную роль сульфогруппы, находящейся в *o*-положении к гидроксигруппе нафталинового цикла. Ранее, при сравнении влияния этанола на спектры и таутомерию



СБАНС и тропеолина 000, не содержащего такой сульфогруппы, показана её определяющая роль в реализации смещения таутомерного равновесия от хинонгидразонного таутомера в воде в сторону азотаутомера [4]. Этот факт, по нашему мнению, связан с возможностью образования водородной связи между гидроксид- и сульфогруппами, которая стабилизирует азотаутомер.

Список литературы

1. Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. Таутомерия в ряду ароматических азосоединений // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 2. С. 177–202.
2. Reeves R. L., Kaiser R. S. Selective solvation of hydrophobic ions in structured solvents. Azo-hydrazone tautomerism of azo dyes in aqueous organic solvents // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35, № 11. P. 3670–3675.
3. Ball P., Nicholls C. H. Azo-hydrazone tautomerism of hydroxylazo compounds – A review // Dyes Pigm. 1982. Vol. 3. P. 5–26.
4. Штыков С. Н., Окунев А. В., Сафарова М. И. Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритона X-100 // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 11. С. 1154–1160.
5. Подкосов К. В., Окунев А. В., Штыков С. Н. Влияние мицелл неионных ПАВ на таутомерное равновесие в растворах 4-(4-сульфопенилазо)-2-карбоксо-1-нафтола // Органические реагенты в организованных средах : межвуз. сб. науч. статей. Саратов : Науч. кн., 2003. С. 128–135.
6. Аль-Сауди М. З. Т., Штыков С. Н. Синтез и спектроскопическое изучение некоторых фенилазо-нафтолов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 9–14.
7. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л. : Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
8. Штыков С. Н. Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. 2009. № 7. С. 12–20.
9. Штыков С. Н., Паришина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.

УДК 539.193/194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ, ПИРИДИНОВ, ПИРОНОВ И ТИОПИРОНОВ

М. Д. Элькин¹, А. Н. Панкратов², А. Р. Гайсина³

¹Саратовский государственный технический университет, Энгельсский технологический институт (филиал)
E-mail: elkinmd@mail.ru

²Саратовский государственный университет
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

³Астраханский государственный университет
E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

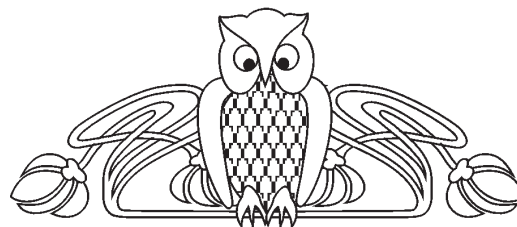
Методом теории функционала плотности DFT (B3LYP) осуществлены квантовохимические расчеты спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов, пиридинов, пиронов и тиопиринов. Обоснована возможность использования названного метода для предсказания колебательных спектров исследуемых рядов соединений.

Ключевые слова: монозамещенные бензолы, пиридины, 2- и 4-пироны, колебательные спектры, предсказание фундаментальных колебаний.

Modeling of Adiabatic Potential Parameters for Monosubstituted Benzenes, Pyridines, Pyrones and Thiopyrones

M. D. Elkin, A. N. Pankratov, A. R. Gaisina

By means of the Density Functional Theory DFT (B3LYP) method, quantum chemical computations of fundamental vibrations spectra of



monosubstituted benzenes, pyridines, pyrones and thiopyrones have been carried out. The possibility of the aforesaid method application for the studied series of compounds vibrational spectra prediction have been substantiated.

Key words: monosubstituted benzenes, pyridines, 2- and 4-pyrones, vibrational spectra, spectroscopic identification, prediction of fundamental vibrations.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-9-16

Основные физико-химические и медико-биологические свойства молекулярного объекта во многом определяются формой его адиабатического потенциала.

Первоначальным подходом к оценке параметров адиабатического потенциала являлось решение обратных задач теории молекулярных колебаний классической механики. Оно было



связано с выбором исходного приближения для гармонических параметров адиабатического потенциала (гармонического силового поля) и наличием полного набора экспериментальных данных по спектрам ИК и КР как исследуемого соединения, так и ряда его изотопзамещенных. Возникающие здесь теоретические и практические проблемы общеизвестны. Достаточно обратиться к известной монографии [1], в которой приведены факты расхождения в оценках гармонических силовых констант для ряда важных соединений, в том числе для ряда метил- и галогенозамещенных бензолов. Следует отметить, что указанная монография была признана в числе лучших работ своего времени и была переиздана известными зарубежными научными издательствами.

В настоящее время для оценки параметров адиабатического потенциала используются квантовохимические методы. Здесь сошлемся на известную книгу [2]. В качестве примера для построения структурно-динамических моделей соединений различных классов отметим монографию [3], а также статьи [4–7] и др.

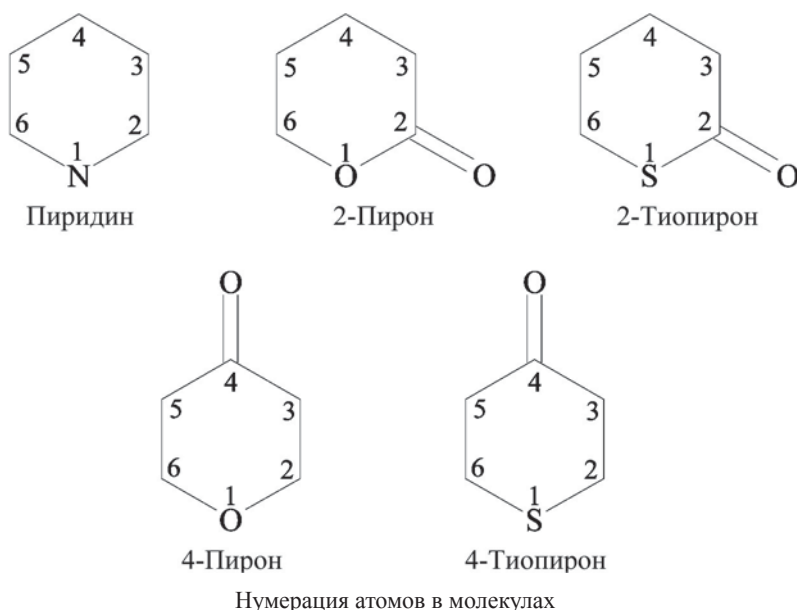
При квантовохимическом моделировании адиабатического потенциала необходимо обоснование достоверности получаемых результатов. Здесь основным аргументом принято считать согласие теоретической и экспериментальной интерпретации спектров фундаментальных колебаний. В качестве дополнительного довода рассматривают выполнение физически обоснованных предположений. Таким предположением является характер поведения параметров спектра фундаментальных колебаний при переходе от базовых молекул к их изотопзамещенным,

а также к гомологам и аналогам, полученным замещением атомов водорода родоначальной молекулы различными атомными группами. Этот аргумент используется в основном в том случае, когда экспериментальные данные имеются лишь для отдельных спектральных диапазонов. Такая ситуация имеет место, к примеру, при построении структурно-динамических моделей ряда флавоноидов [4–7]. Научный интерес к этим соединениям природного происхождения связан с необходимостью изучения влияния их биохимического и фармакологического воздействия на клеточные структуры живого организма [8].

Целью настоящей публикации является обоснование достоверности параметров адиабатического потенциала (силовых полей) замещенных бензолов, пиридинов, пиранов и тиопиранов, являющихся составными фрагментами сложных биологически активных молекул, в том числе флавоноидов.

Результаты и их обсуждение

Построение структурно-динамических моделей для исследуемых соединений осуществлялось в рамках метода функционала плотности DFT (B3LIP) с использованием базисных наборов 6-311G(*d,p*), 6-311+G(*d,p*), 6-311++G(*d,p*) и программного пакета Gaussian 03W [9]. Выбор базиса принципиального значения не имеет. Изменение длины валентных связей шестичленных циклов (рисунок) не превышает величины $\sim 0.01 \text{ \AA}$, валентных углов $\sim 0.5^\circ$. Для бензола и пиридина их оптимизированные значения хорошо совпадают с экспериментальными значениями, представленными в монографии [1].





Для 2-пирона (α -пирон) получены следующие оценки длины связей и валентных углов: $R(1,2) \sim 1.42 \text{ \AA}$, $R(2,3) \sim 1.45 \text{ \AA}$, $R(1,5) \sim 1.43 \text{ \AA}$; $A(1,2,3) \sim 114^\circ$. Для 2-тиопирона: $R(1,2) \sim 1.85 \text{ \AA}$, $R(1,6) \sim 1.73 \text{ \AA}$, $R(4,5) \sim 1.43 \text{ \AA}$; $A(2,1,6) \sim 105^\circ$, $A(1,2,3) \sim 116^\circ$, $A(3,4,5) \sim 126^\circ$, $A(1,6,5) \sim 125^\circ$. Для 4-пирона (γ -пирон) длины валентных связей кольца $R(1,2)$, $R(2,3)$, $R(3,4)$ оценены значениями ~ 1.35 , 1.35 , 1.48 \AA . Для 4-тиопирона (γ -тиопирон) длина связи $R(1,2) \sim 1.74 \text{ \AA}$. Для валентных связей $R(2,3)$ и $R(3,4)$ значения сохраняются практически такими же, как в молекуле 4-пирона ($\Delta R \sim 0.01 \text{ \AA}$). Что касается валентных углов шестичленного цикла 4-пирона и 4-тиопирона, то существенно различаются значения $A(2,1,6)$: 118° и 101° для кислородного и сернистого гетероаналогов соответственно. Значения углов $A(2,3,4)$, $A(3,4,5)$, $A(4,5,6)$ для 4-пирона и 4-тиопирона оцениваются соответственно величинами 121° и 125° , 113° и 117° , 121° и 126° .

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения с помощью

известного соотношения ангармонической теории молекулярных колебаний [9]

$$v_v = v_s(n_s + 0.5) + \chi_{sr}(n_s + 0.5)(n_r + 0.5) \quad (1)$$

хорошо согласуется с результатами применения процедуры масштабирования типа [10–12]:

$$v_{\text{анг}} = (0.98 - 4.4 \cdot 10^{-6} v_{\text{гарм}}) v_{\text{гарм}} \quad (2)$$

В соотношениях (1) и (2) v_s – частоты гармонических колебаний (в см^{-1}), χ_{sr} константы ангармоничности (в см^{-1}), n_s и n_r – квантовые числа рассматриваемых колебательных состояний. Для величин χ_{sr} использованы выражения из публикации [12].

Максимальное расхождение в оценке значений частот колебаний по соотношениям (1) и (2) не превышает величины $\Delta v \sim 20 \text{ см}^{-1}$.

Сравнительное обсуждение классического и квантового подходов к оценке параметров адиабатического потенциала исследуемых молекулярных объектов имеет смысл начать с интерпретации спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов (табл. 1).

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных колебаний циклического фрагмента молекул монозамещенных бензолов

Форма колебания	$\nu_{\text{экср}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) [2]$				$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$		
	X=D	X=F	X=Cl	X=Br	$\nu_{\text{экср}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экср}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экср}}$	ИК	КР
Q, γ, β	1591 ^a	1603	1583	1585	1612	50	0	1605	17	62	1614	28	100
Q, γ, β	1574 ^a	1595	1580	1577	1608 ^c	3	55	1585	5	4	1603	13	13
β, Q	1480	1496	1479	1475	1482 ^b	11	0	1500 ^b	1	1	1492 ^b	1	1
β, Q	1450	1460	1443	1441	1460 ^a	1	0	1455 ^b	17	1	1460	14	2
β, Q	(1323)	1326 ^a	1322 ^a	1319	1316	12	1	1325 ^a	6	1	1314	5	1
β, Q	1292	(1290)	1263 ^b	1263 ^b	1308 ^a	1	0	1291	3	0	1276 ^b	17	1
β	1176 ^b	1156	1174	1176	1174	2	4	1187 ^b	135	15	1169 ^a	23	1
β	1158	1156	1157	1158	1152	0	5	1130 ^b	1	6	1158	5	7
β	1076	1065	1083	1068	1069	10	0	(1063)	83	0	1074	5	1
γ, β, Q	1031 ^a	1021	1024	1020	1020	5	12	1026	15	9	1026	2	10
γ	1007 ^b	1009 ^a	1002	1001	1002	0	25	1000	0	31	1000	1	41
γ	980 ^a	806	702	673	693 ^a	9	2	(757)	10	14	649	24	3
γ	601	613	615	614	613	0	6	615	0	6	612	0	6
γ	603	519	418 ^a	315	397	1	3	384	5	4	437	0	6
$\beta_{\text{СХ}}$	858 ^b	407	279 ^a	254	265 ^a	1	1	(212)	1	0	226	8	1
ρ	775	754	740	737	791 ^a	20	1	810	0	0	744	46	0
χ	698	687	682	681	675	13	0	664 ^c	8	0	686	33	0
$\chi_{\rho\text{СХ}}$	608	519 ^b	470	460	425	1	0	425	10	1	449	7	0

Примечание. В табл. 1–4 частоты приведены в см^{-1} . В графах «ИК» и «КР» табл. 2–4 представлены интенсивности полос ИК спектров в км/моль , интенсивности линий спектров КР в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

В классическом подходе, основанном на решении обратных задач, исходное силовое поле было заимствовано из базовой молекулы – бензо-

ла. При этом использовалось разумное физическое предположение о сохранении гармонических силовых констант при переходе к дейтерозаме-



ценным аналогам. Экспериментальные данные по спектрам ИК и КР считаются полными. За подробностями отсылаем к монографии [1].

В указанной книге предложена экспериментальная интерпретация спектра фундаментальных колебаний для метилбензола (толуол) и моногалогенобензолов. По спектрам КР приведены данные для жидкого состояния веществ. Спектры ИК рассмотрены для жидкого и газообразного состояний. Расхождение в экспериментальной оценке положения полос для разных агрегатных состояний достигает величины $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Теоретическая интерпретация спектров фундаментальных колебаний проводилась для свободных молекул. В качестве исходного силового поля использованы данные для бензола. Для достижения хорошего согласия с данными эксперимента осуществлялась вариация силовых констант. В предлагаемых схемах вариации учитывалось наличие эксперимента по изотопозамещенным аналогам. Одна из таких схем, доведенная до компьютерной технологии, представлена в монографии [3]. В этой схеме учитывается возможность выбора набора варьированных силовых констант исходя из вводимых физических приближений.

Для монозамещенных шестичленных ароматических и азаетероароматических со-

единений таковым являлась теория локального влияния заместителя на силовое поле цикла. Достоверность результатов квантовохимических расчетов спектров фундаментальных монозамещенных колебаний методом функционала плотности [3] можно обосновать сопоставлением с экспериментальным отнесением для монодейтеробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, которое принято считать устоявшимся [1]. В табл. 1–4 приведены данные по частотам экспериментальной интерпретации спектров фундаментальных колебаний циклических фрагментов молекул изученных монозамещенных соединений. Верхние индексы a , b , c обозначают расхождения $\Delta\nu \sim 10, 15, 20 \text{ см}^{-1}$ соответственно с величинами, полученными квантовохимическими расчетами. Отсутствие индекса соответствует значениям $\Delta\nu$ менее 10 см^{-1} . В скобках в табл. 1, 2 и 4 дано предполагаемое отнесение по результатам теоретического обоснования на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p). Учет диффузных функций (+ и ++) приводит к смещению положения полосы, отнесенной к валентному колебанию связей $\text{C}=\text{O}$, в высокочастотную область на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Для остальных колебаний положение фундаментальных полос приводит к аналогичному сдвигу полос на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Качественная оценка интенсивностей полос сохраняется.

Таблица 2

Интерпретация колебаний циклического фрагмента молекул нитропиридинов

Форма колебания	$\text{C}_5\text{H}_4\text{ND}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$	2- NO_2			3- NO_2			4- NO_2		
	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{экс}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экс}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экс}}$	ИК	КР
Q, β, γ	1580	1575	1606 ^b	200	11	1580	28	39	1585 ^a	22	27
Q, β, γ	1565	1566	1575	8	41	1533 ^b	86	13	1539 ^b	216	8
β, Q	1468	1460	1475 ^b	10	0	1472	5	1	1485 ^a	5	2
β, Q	1418	1420	1438	43	1	1426	20	0	1405	20	0
β, Q	1281 ^a	1302 ^a	(1307)	8	3	(1311)	1	0	1319	1	1
Q, β	1215	1230	1250 ^b	9	4	1246 ^b	11	3	1232 ^b	11	6
β, Q	1165 ^b	1168 ^a	1132	0	24	1167 ^c	8	12	1123 ^a	21	30
β, Q	1115	1106 ^a	1082	9	8	1100	21	12	(1068)	0	1
β, Q	1048 ^b	1044	1042	7	15	1036	0	30	1055	13	1
γ	986	1003 ^a	996	8	20	1021	13	3	992	8	22
γ	(878 ^a)	725	702	15	2	705	6	2	692	27	1
γ	640	618	(614)	5	5	(613)	4	5	679 ^a	1	8
γ	388 ^a	416 ^a	(382)	1	3	(389)	1	3	(379)	0	4
β_{CX}	363 ^a	302 ^a	(248)	1	1	(247)	3	1	(246)	3	0
ρ, χ	834	795	805	23	0	819	16	1	844	28	1
ρ, χ	743	701	733	22	1	722	19	2	737	7	0

Примечание. Приведены данные для 4-изомеров $\text{C}_5\text{H}_4\text{ND}$ и $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$. Расхождения между частотами колебаний циклического фрагмента 2-, 3- и 4-изомерных дейтеро- и хлорпиридинов не превышают 20 см^{-1} , поэтому нет смысла представлять данные для всех позиционных изомеров.



Таблица 3

Интерпретация колебаний циклического фрагмента изомеров и конформеров пиридинальдегидов и карбоксипиридинов

Форма колебания	Х-пиридины (ν [3])			CHO	2a-CHO		2b-CHO		3a-CHO		3b-CHO		4-CHO	
	2-F	3-F	4-F	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q, β , γ	1594	1587	1590	1585	13	44	18	72	67	63	79	70	1	47
Q, β , γ	1584	1583	1582	1570	12	37	8	18	43	21	19	7	23	4
β ,Q	1468	1469	1486	1470	0	4	3	1	4	1	2	3	2	4
β ,Q	1429	1423	1405	1420	12	3	6	10	7	1	23	2	21	0
β	1292	1308	1313	1305 ^a	18	5	9	4	10	1	18	2	17	3
Q, β	1278	1254	1251	1257	9	0	0	2	6	3	7	5	11	8
β	–	1186	1198	1200	–	–	–	–	30	5	8	13	22	6
β	1137	–	–	1146	3	4	1	5	–	–	–	–	–	–
β ,Q	1091	1096	1064	1090 ^a	8	3	5	2	9	1	11	4	0	1
Q, γ	1037	1033	1042	1045	6	14	5	13	2	26	2	27	5	1
γ	986	1011	987	1001 ^a	9	23	8	21	11	8	12	6	5	27
γ , β ССО	832	816	820	670	30	2	26	4	28	4	19	1	1	8
γ	621	615	661	633 ^a	4	6	13	3	2	4	3	7	39	1
γ	549	530	507	435	1	4	1	6	0	6	1	5	2	5
β СС	425	388	398	216	4	1	9	0	6	0	13	1	9	1
ρ , χ	778	802	823	782 ^b	49	0	49	1	21	0	20	1	39	0
ρ , χ	731	705	729 ^a	725 ^b	6	0	2	0	32	0	31	0	1	0
Форма колебания	2-Cl	3-Cl	4-Cl	COOH	2a-COOH		2b-COOH		3a-COOH		3b-COOH		4-COOH	
Q, β	1574	1569	1565	1581	6	54	10	53	55	52	62	55	4	35
Q, β	1570	1563	1562	1562	26	5	15	10	10	4	16	7	24	2
β ,Q	1448	1456	1470	1470 ^a	1	2	6	2	4	2	4	1	2	3
β ,Q	1414	1412	1400	1412 ^a	16	3	17	9	38	3	20	2	34	1
β	1285	1316	1313	1305 ^b	6	2	1	2	13	1	4	0	6	1
Q, β	1262	1242	1238	1256 ^a	7	1	1	1	2	5	6	3	5	8
β	1145	1191	1212	1156 ^b	3	4	1	4	130	18	219	19	244	27
β	1079	1110	1076	1080	91	1	31	1	163	1	132	1	13	1
β	1039	1034	1060	1045 ^b	6	13	14	13	3	28	3	29	24	1
γ	981	1003	985	1000 ^b	7	23	8	24	14	5	40	5	5	27
γ	719	721	698	769	6	12	11	11	12	15	14	13	3	11
γ	615	613	662	617	10	6	21	3	11	6	6	3	72	1
γ	408	412	402	378	4	4	5	3	6	4	6	4	3	4
β ССС	305	287	293	212	1	0	5	0	3	0	0	0	1	0
χ , ρ	765	794	807	742	47	1	32	1	91	0	92	1	49	0
χ , ρ СС	735	706	727	714	106	0	107	1	13	0	13	0	76	0

Экспериментальные данные по частотам фундаментальных колебаний для нитробензола (C₆H₅NO₂) и бензойной кислоты (C₆H₅COOH) заимствованы из публикаций [11, 12], бензальдегида (C₆H₅CHO) – из работы [13]. Расхождения экспериментов с результатами теоретической интерпретации оцениваются величиной ~20 см⁻¹, что можно считать обоснованием достоверности квантовохимических расчетов.

Анализ приведенных в табл. 1 данных позволяет фиксировать свойство характеристичности полос фундаментальных колебаний по частоте

в диапазоне выше 1000 см⁻¹, общий характер отнесения по форме колебаний. Направляется вывод о локальном влиянии монозамещения на силовое поле фенильного цикла. К этому же заключению приводит и характер параметров ряда полос в диапазоне ниже 1000 см⁻¹, отнесенных к плоским деформационным колебаниям валентных углов (типа γ) шестичленного цикла. Можно полагать, что имеющее место смещение полос определяется кинематическими параметрами заместителя (его масса и длина связи С-Х в молекуле C₆H₅X).



Из рассмотрения исключены полосы низкой интенсивности, отнесенные к неплоским деформационным колебаниям связей С-Н (типа ρ) и крутильные колебания связей $C \cdots C$ фенильного цикла (типа χ). Кинематические параметры заместителя проявляются в положении полос колебания типа ρ_{CX} [1].

Для трех позиционных изомеров нитро- и хлорпиридинов экспериментальная и теоретическая интерпретация спектров фундаментальных колебаний циклического фрагмента сопоставлены в табл. 2. Данные экспериментов по спектрам ИК и КР заимствованы из работ [11] и [14]. Оценить смещение полос при монозамещении атома водорода на заместитель X (то, что в колебательной спектроскопии принято называть корреляционной зависимостью) позволяет сопоставление теоретических оценок с экспериментальным отнесением для дейтерозамещенных пиридинов, предложенным в монографии [1]. Представленные в табл. 2 данные позволяют сделать вывод о локальном влиянии замещения на силовое поле шестичленного азагетероциклического фрагмента и достоверности полной предсказательной интерпретации спектров нитропиридинов и хлорпиридинов на основе квантовохимических расчетов.

динов на основе квантовохимических расчетов.

В табл. 3 предложена интерпретация спектров фундаментальных колебаний пиридинового цикла для планарных конформеров трех изомерных пиридинальдегидов и карбоксипиридинов (к ротамерам типа a отнесены таковые с наименьшим расстоянием атома кислорода связи $C=O$ альдегидной СНО и карбоксильной $COOH$ групп по отношению к атому азота молекулы. Сопоставление с приведенной интерпретацией спектров фундаментальных колебаний изомеров подтверждает достоверность полученных оценок параметров адиабатического потенциала. Приведены также данные по фтор- и хлорпиридинам, что дает возможность говорить о достоверности предсказательных квантовохимических расчетов фундаментальных колебаний циклического фрагмента.

Интерпретация спектров фундаментальных колебаний 2-пирона (α -пирон), 4-пирона (γ -пирон), 2-тиопирона (α -тиопирон) и 4-тиопирона (γ -тиопирон), представленная в табл. 4, свидетельствует о том, что характеристики полос, отнесенных к колебаниям циклов, определяются положением связи $C=O$ относительно гетероатомов кислорода и серы.

Таблица 4

Интерпретация фундаментальных колебаний молекул пиринов и тиопиринов

Форма колебания	2-пирон			4-пирон			Форма колебания	2-тиопирон			4-тиопирон		
	$\nu_{\text{эксп}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$	ИК	КР		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$Q_{C=O}, \gamma$	1788	557	42	1700	438	47	$Q_{C=O}, \gamma$	1720	480	31	1680	396	67
Q, β, γ	1627	34	2	1621 ^a	12	19	Q, β, γ	1604	8	3	1593	12	22
Q, β, γ	1548	91	74	1593	1	5	Q, β, γ	1518	88	66	1554	0	0
β, Q	1432	3	8	1395	1	2	β, Q	1406	1	13	1364	37	0
β, Q	1370	9	2	(1381)	60	1	β	1350	5	0	1355	0	1
β, Q	1245	51	8	1307	121	1	β	1197	2	14	1241	0	2
β	1171	1	16	1207 ^a	1	0	β	1173	4	11	1170	27	20
$\beta, \gamma, \beta_{C=O}$	1090	16	5	1193	11	11	$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	1075	25	13	1123	16	0
β, γ, Q	1064	42	9	1018 ^a	6	3	$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	968	15	3	898	0	3
γ, Q	970	2	3	1002	4	11	γ, Q	853	7	3	750	1	0
γ, Q	938 ^a	12	2	924	89	6	Q	735	12	2	741	0	13
$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	720	46	22	790	0	14	$\beta_{C=O}$	590	17	22	684	43	9
γ	602	5	6	638	0	5	$\gamma, \beta_{C=O}$	492	17	10	558	0	5
γ	540	2	6	500	0	3	γ	403	2	11	428	10	0
$\beta_{C=O}, \gamma$	465	1	1	453	10	0	$\gamma, \beta_{C=O}$	364	6	3	408	5	8
ρ, χ	993	0	1	960	0	0	ρ, χ	992	0	1	964	0	0
ρ, χ	(930)	0	1	(952)	0	1	ρ, χ	927	0	0	962	0	0
ρ	836	12	1	852	78	0	ρ, χ	829	9	2	844	73	0
$\rho, \chi, \rho_{C=O}$	765	69	1	(809)	0	4	ρ, χ	711	76	1	737	0	4
$\chi, \rho_{C=O}$	(718)	1	1	724	1	3	$\chi, \rho_{C=O}$	627	7	1	621	29	3
χ, ρ	495	13	0	(435)	16	2	$\chi, \rho_{C=O}$	469	2	0	363	0	0
χ	(359)	7	2	(394)	0	0	χ	310	1	1	362	1	0
χ	145	1	1	155	6	0	χ	116	1	1	113	6	1



Достоверность квантовых оценок параметров адиабатического потенциала изомерных пиринов можно обосновать хорошим совпадением теоретической и экспериментальной [15] интерпретации спектров фундаментальных колебаний. Для изомерных тиопиринов экспериментальными данными по спектрам ИК и КР мы не располагаем. Аргументом в пользу достоверности предлагаемой интерпретации колебательных спектров можно считать согласованность с аналогичными данными для пиринов.

Заключение

Сопоставление результатов теоретической и экспериментальной интерпретации спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов и пиридинов дает основание для следующих выводов.

Метод теории функционала плотности DFT в варианте B3LYP позволяет провести достоверные предсказательные квантовохимические расчеты колебательных состояний для монозамещенных бензолов, пиридинов, пиринов и дать оценку параметров адиабатического потенциала названных соединений. Утверждать этот факт позволяет совпадение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными.

Для монозамещенных тиопиринов такое утверждение можно будет сделать при наличии экспериментальных данных по ИК и КР спектрам даже для базовых соединений – 2- и 4-тиопиринов.

Монозамещение оказывает локальное влияние на силовое поле шестичленного цикла. Это позволяет разделить полный спектр фундаментальных колебаний на две группы. К первой группе можно отнести фундаментальные колебания циклических фрагментов, ко второй – колебания атомов заместителя. Проявляется выявленная закономерность в положении полос первой группы в высокочастотном диапазоне (выше 1000 см^{-1}). В области ниже 1000 см^{-1} положение ряда полос определяется кинематическими параметрами заместителя (его массой и длиной связи C-X). Это наглядно проявляется при теоретическом рассмотрении спектров дейтеро- и галогенозамещенных соединений. В этом случае отсутствуют трудности, связанные с делокализацией формы полос, отнесенных к атомам заместителя.

В случае отсутствия экспериментальных данных по спектрам ИК и КР шестичленных циклических соединений подтверждением достоверности квантовохимических оценок параметров адиабатического потенциала могут служить закономерности в корреляции колебаний

циклического фрагмента для ряда замещенных молекул. Для монозамещенных 2- и 4-тиопиринов такие закономерности как раз имеют место, как, впрочем, и в случае монозамещенных бензолов, пиридинов, 2- и 4-пиринов.

Список литературы

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1970. 560 с. (Сер. Физика и техника спектрального анализа).
2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 560 с.
3. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2002. 530 с.
4. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Смирнов В. В., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Структурно-динамические модели кризина // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105–111.
5. Элькин М. Д., Шагаутдинова И. Т., Лихтер А. М., Гречухина О. Н. Моделирование структуры и колебательных спектров лютеалина // Естественные науки. 2014. № 2 (47). С. 36–43.
6. Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели и спектроскопическая идентификация флавоноидов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 18–26.
7. Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Голиков А. П., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели и спектроскопическая идентификация моногидроксиизофлавонов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 4. С. 21–27.
8. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдраимов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchronobook, 2013. 310 с.
9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburg, PA: Gaussian Inc., 2003.
10. Элькин П. М., Пулин В. Ф., Костерина Э. К. Структурно-динамические модели и колебательные спектры нитробензола и нитропиридинов // Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72, № 4. С. 459–453.



11. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Стефанова Г. П., Равчеева Н. А. Программно-аналитическая поддержка задач молекулярного моделирования // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. Актуальные проблемы управления, вычислит. техники и информатики. 2012. № 10 (97), вып. 14. С. 63–67.
12. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
13. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели моногалоидозамещенных бензальдегида // Прикасп. журн. : управление и высокие технологии. 2010. № 1 (9). С. 56–62.
14. Boopalachandran P., Sheu Hong-Li, Laane J. Vibrational spectra, structure, and theoretical calculation of 2-chloro- and 3-chloropyridine and 2-bromo- and 3-bromopyridine // J. Mol. Struct. 2012. Vol. 1023. P. 61–67.
15. Fausto R., Quinteiro G., Breda S. Vibrational spectroscopy and *ab initio* MO study of molecular structure and vibrational spectra of α - and γ -pyrones // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 598, № 2–3. P. 287–303.

УДК (543.544.3+543.51+539.193/194+541.6):(747.722+547.812.5)+582.284

КАНАЛЫ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ГХ-МС-РЕГИСТРИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ СРЕД ГЛУБИННОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ БАЗИДИОМИЦЕТА ШИИТАКЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЦЕТОФЕНОНИЛСЕЛЕНИДА. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИГИДРОФУРАНОВ И ИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ



А. Н. Панкратов¹, О. М. Цивилева², О. А. Цымбал¹, Н. А. Юрасов¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

E-mail: tsivileva@ibppm.sgu.ru

Обоснованы каналы фрагментации молекулярных ионов веществ, регистрируемых методом ГХ-МС в средах глубинного культивирования базидиомицета *Lentinula edodes* (шиитаке) в присутствии диацетофенонилселенида. На уровне В3LYP/6-311++G(3df,3pd) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) с привлечением NBO-анализа и квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) рассмотрены изомерные превращения дигидрофуранов.

Ключевые слова: замещённые фураны и дигидропираны, дигидрофураны, фрагментация молекулярных ионов, масс-спектрометрия, квантовохимическое исследование, NBO-анализ, QTAIM.

Fragmentation Canals of Molecular Ions of GC-MS-Registered Components of Media of Shiitake Basidiomycete Submerged Cultivation in the Presence of Diacetophenonylselenide. Isomerization of Dihydrofurans and Their Cation Radicals

A. N. Pankratov, O. M. Tsivileva,
O. A. Tsybmal, N. A. Yurasov

The molecular ions fragmentation canals of substances registered by means of the GC-MS method in the media of *Lentinula edodes* (shiitake) basidiomycete submerged cultivation in the presence of diacetophenonylselenide have been substantiated. At the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) and UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) level, involving the NBO analysis and the R. F. W. Bader's «Atoms in Molecules» quantum theory (QTAIM), isomeric transformations of dihydrofurans have been considered.

Key words: substituted furans and dihydropyrans, dihydrofurans,

molecular ions fragmentation, mass-spectrometry, quantum chemical investigation, NBO analysis, QTAIM.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-16-25

Базидиомицет *Lentinula edodes* (шиитаке) – доминирующий съедобный гриб среди искусственно культивируемых на древесине (то есть ксилотрофных) [1]. Направленно выращиваемый с 1000–1100 гг., в настоящее время он остаётся одним из самых популярных культивируемых грибов в мире и занимает по объёму производства второе место после *Agaricus bisporus* (шампиньона двуспорового) [2]. Шиитаке имеет высокую питательную ценность, играет исключительно важную роль в продовольственном обеспечении населения обширных регионов Земли и перспективен для получения медицинских препаратов [3]. Изучение биохимических свойств, в том числе для повышения продуктивности гриба шиитаке, является актуальной научной задачей.

Экспериментальная часть

Для осуществления хромато-масс-спектрометрических экспериментов (ГХ-МС), упоминаемых, но подробно не обсуждаемых в настоящей



работе, использован газовый хромато-масс-спектрометр Finnigan, модель Trace DSQ (фирма «ThermoFinnigan», США). Подвижная фаза: гелий 99.995 %-ной чистоты, скорость потока 1.2 мл/мин. Марка хроматографической колонки: Restek Stabilwax, 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм. Температура инжектора (испарителя) 200 °С, температура источника ионов 220 °С. Температура MS Transfer Line 250 °С. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Квантовохимическое исследование проведено аналогично [4, 5]; методика детально описана в работах [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Среда глубинного культивирования базидиомицета шиитаке в присутствии 1,5-дифенил-3-селенпентандиона-1,5 (диацетофенилселенид, бис(бензоилметил)селенид, препарат ДАФС-25) $C_6H_5COCH_2SeCH_2COC_6H_5$ [6, 7], при определенных значениях концентрации вызывающего увеличение скорости роста гриба и повышение активности его внеклеточных лектинов, являющегося антиоксидантом, содержит 1,3-дигидроксиацетон (1,3-дигидрокси-2-пропанон) $HOCH_2COCH_2OH$, 2-гидрокси-метилфуран (2-фуранметанол, фурфуриловый спирт) $FuCH_2OH$ ($Fu = 2$ -фурил), 1-(2-фурил)-1,2-этандиол, 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид (5-гидрокси-метилфурфурол, 5-гидрокси-метилфурфураль, 5-гидрокси-метил-2-фуранкарбалдегид), 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-он (3,5-дигидрокси-2-метил-5,6-дигидропиран-4-он) и ацетофенон (метилфенилкетон, 1-фенил-1-этанон, 1-фенилэтанон, фенилэтанон, ацетилбензол) $C_6H_5COCH_3$. Названные соединения зарегистрированы методом ГХ-МС в условиях ионизации электронным ударом.

Ацетофенон возникает в результате биодеструкции диацетофенилселенида.

2,5-Замещённые фурановые производные являются перспективными полупродуктами для химической промышленности XXI века, используются в производстве продуктов тонкого органического синтеза, при получении фармацевтических препаратов, полимеров, растворителей, жидкого биотоплива. Инновационный путь химической утилизации гексозосодержащего сырья включает в себя каталитический гидролиз и дегидратацию, приводящие к образованию важнейшего химического продукта – 5-гидрокси-метил-2-фуральдегида, который является полноценным участником процессов производства пищевых добавок, фармацевтических препаратов, полимерных материалов, добавок к моторным маслам

и предшественников биотоплива, а также многообещающим полупродуктом для химической промышленности [8–10] (см., например, [11]). На основе 5-гидрокси-метил-2-фуральдегида строится целый ряд промышленных производств и изучается потенциал в тонком органическом синтезе. По результатам аналитических оценок 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид был предложен в качестве химического соединения-платформы (*platform chemical*) для устойчивого развития химической промышленности XXI века (*sustainable chemical industry*) [8–10].

5-Гидрокси-метил-2-фуральдегид может образоваться из *D*-фруктозы (*D*-арабиногексулоза, *D*-левулёза, фруктовый сахар). В культуре *Lentinula edodes* происходит обратимая конверсия *D*-фруктозы в *D*-маннит (*D*-маннитол) $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$, катализируемая ферментом маннитдегидрогеназой [12]. *D*-Маннит, содержание которого в мицелии *Lentinula edodes* может достигать 30–50% от общей массы углеводов [13], имеет особое значение в защите макромолекул грибных клеток от действия стрессовых факторов, в том числе активных форм кислорода [14] (супероксидный анион-радикал $O_2^{\bullet-}$, гидропероксидный радикал $\bullet OOH$, пероксид водорода H_2O_2 , гидроксильный радикал $\bullet OH$ [15, 16]). Окислительный стресс – триггер процессов перехода к плодоношению, сопровождающегося у шиитаке активизацией меланиногенеза – пигментообразования. По-видимому, в условиях ослабленного присутствием препарата ДАФС-25 окислительного стресса снижаются острота необходимости защиты от него и уровень *D*-маннита, активны ингибиторы пигментообразования. Логично, что «переброска сил» гриба с пути конверсии *D*-фруктозы в *D*-маннит способствует активизации альтернативного пути «фруктоза → 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид». Особенно если учесть, что последний ингибирует фермент тирозиназу, ответственную за синтез грибного пигмента меланина, то есть служит ингибитором меланиногенеза [17].

3,5-Дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-он структурно сходен с 5-гидрокси-2-гидрокси-метил-4H-пиран-4-оном (5-гидрокси-2-гидрокси-метил-γ-пирон, койевая кислота) – ингибитором меланиногенеза [18].

Для воссоздания строения молекул по осколкам необходимо знать закономерности фрагментации молекулярных ионов (катион-радикалы) веществ.

Цель настоящей работы – обоснование каналов фрагментации молекулярных ионов (*M*) соединений, образующихся в упомянутых



выше средах, а также квантовохимическое рассмотрение изомеризации дигидрофуранов и их катион-радикалов (последние регистрируются методом ГХ-МС в качестве осколочных ионов изученных производных фурана).

На базе сведений о характере фрагментации органических соединений под действием

электронного удара [19–23] нами осуществлено отнесение сигналов в масс-спектрах.

В качестве примера на рис. 1 представлена фрагментация молекулярного иона 5-гидроксиметил-2-фуральдегида (m/e – отношение относительной молекулярной массы m к зарядовому числу $e = 1$).

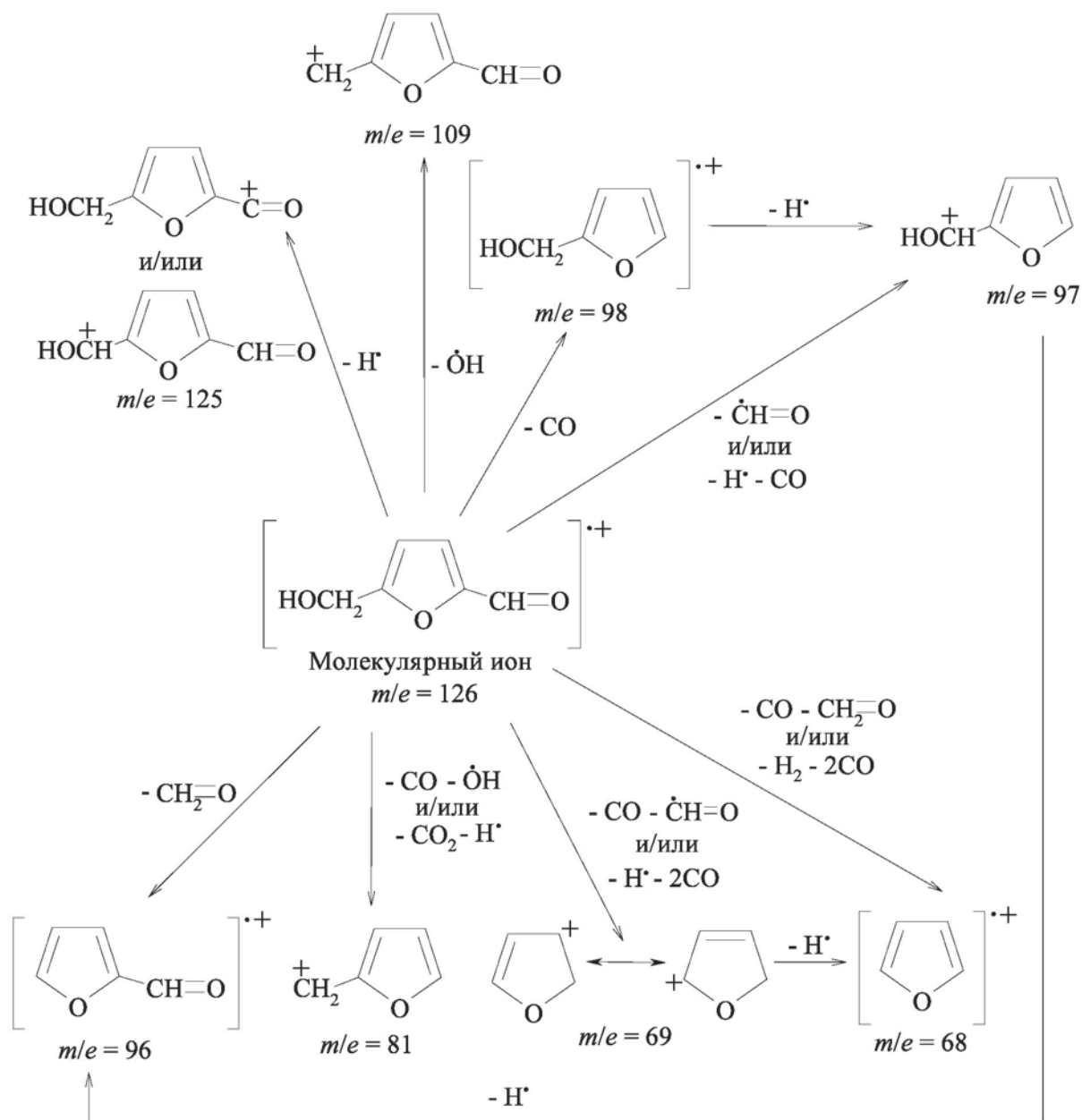


Рис. 1. Схема фрагментации молекулярного иона 5-гидроксиметил-2-фуральдегида

В масс-спектре 1,3-дигидроксиацетона $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$ пики молекулярного иона M и квазимолекулярных ионов, образующихся при элиминировании атома и молекулы водорода, очень слабые. Наиболее интенсивен пик

с $m/e = 72$, отвечающий отщеплению молекулы воды от M (возможно отнесение этого сигнала к катион-радикалу пировиноградного альдегида (метилглиоксаль) $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{O}]^{+\bullet}$). Высокую интенсивность имеют также сигналы с



$m/e = 62, 61$ и 60 (потеря ионом M соответственно молекулы оксида углерода(II) CO , формильного радикала $\cdot CH=O$ (и/или $H\cdot + CO$) и молекулы формальдегида $CH_2=O$). Вероятна принадлежность пиков с $m/e = 62, 61$ и 60 соответственно катион-радикалу этиленгликоля (гликоль, 1,2-дигидроксиэтан, 1,2-этанediол) $[HOCH_2CH_2OH]^+$, катиону $HOCH_2C^+HOH$ и катион-радикалу гидроксисукусного альдегида (гидроксиэтаналь, гликолевый альдегид, гликольальдегид) $[HOCH_2CH=O]^+$. В спектре наличествуют также небольшие пики с $m/e = 71$ (отрыв атома водорода $H\cdot$ от альдегидной (формильная) $CH=O$ и/или метильной CH_3 группы катион-радикала $[CH_3COCH=O]^+$), 59 (элиминация гидроксиметильного радикала $\cdot CH_2OH$ от M ; вероятны структуры $HOCH_2C^+=O$ и/или $HOC^+HCH=O$) и $m/e = 56$; последний, возможно, относится к катион-радикалу этен-1,2-диона $[O=C=C=O]^+$ и может образовываться при отщеплении молекул метана CH_4 и воды H_2O от M и/или молекулы CH_4 от катион-радикала $[CH_3COCH=O]^+$.

В случае ацетофенона $C_6H_5COCH_3$ интенсивны пики с $m/e = 120, 105$ и 77 , относящиеся к иону M , отличающемуся повышенной стабильностью [19–22] бензоильному $C_6H_5C^+=O$ и фенильному $C_6H_5^+$ катионам соответственно. Бензоилкатион $C_6H_5C^+=O$ образуется при отщеплении метильного радикала $\cdot CH_3$ от M , а карбкатион (катион карбения) $C_6H_5^+$ возникает в результате удаления из M ацетильного радикала $CH_3C^+=O$ и/или молекулы оксида углерода(II) CO и радикала $\cdot CH_3$. Сказанное согласуется с известной закономерностью фрагментации соединений, молекулы которых включают гетероатомы с неподелёнными электронными парами: преимущественно разрываются связи $C-C$ рядом с гетероатомом [19–22]. Альтернативный маршрут образования катиона $C_6H_5^+$ – отщепление атома водорода $H\cdot$ от катион-радикала бензола $[C_6H_6]^+$. Самый интенсивный пик атрибутирован не к M , а к иону с $m/e = 105$. Слабый пик с $m/e = 78$ может быть отнесён к катион-радикалу бензола $[C_6H_6]^+$, получающемуся при элиминировании молекулы кетена (карбометилен) $CH_2=C=O$ от M . Другой малоинтенсивный пик с $m/e = 51$ может относиться к катион-радикалу $[C_4H_3]^+$ (например $[CH_2=C^+-C\equiv CH]^+$), возникающему в результате выброса из M молекулы ацетилена $CH\equiv CH$.

В масс-спектре 2-гидроксиметилфурана наиболее интенсивен пик иона M ($m/e = 98$), сопровождаемый слабым пиком квазимолекулярного

иона с $m/e = 99$ (по-видимому, обусловленным ионом M , содержащим изотоп ^{13}C [19–22]). В отличие от сигнала иона $[M + H]^+$, пик квазимолекулярного иона $[M - H]^+$ ($m/e = 97$, карбкатион (ион карбения) FuC^+HOH) достаточно интенсивен. Небольшой пик с $m/e = 95$ относится к 2-фуруильному катиону $FuC^+=O$, который получается при отщеплении молекулы H_2 и атома $H\cdot$ водорода от M . Обращают на себя внимание следующие пики: $m/e = 81$ (2-фурилметильный (фурфурильный) карбениевый катион $FuCH_2^+$, результат отщепления гидроксильного радикала $\cdot OH$ от M); $m/e = 70$ (вероятно, катион-радикалы 2,3-дигидрофурана (4,5-дигидрофуран, Δ^2 -дигидрофуран, 1-окса-2-циклопентен, 2-оксолен) и/или 2,5-дигидрофурана (Δ^3 -дигидрофуран, 1-окса-3-циклопентен, 3-оксолен), своим появлением обязанные отрыву молекулы CO от M); $m/e = 69$ (катион, возникающий путём отщепления атома водорода от ионов с $m/e = 70$, то есть карбениевый катион аллильного типа – производный от дигидрофуранов; может образовываться также при элиминировании $\cdot CH=O$ и/или $H\cdot + CO$ от M); $m/e = 68$ (катион-радикал фурана, образующийся посредством элиминации молекулы формальдегида $CH_2=O$ от M либо молекулы водорода H_2 от катион-радикала дигидрофурана (или катион-радикалов изомерных дигидрофуранов), или же отщепления атома водорода $H\cdot$ от катион-радикалов с $m/e = 69$). Сигналы более низкомолекулярных ионов принадлежат, по всей видимости, катионам с открытой цепочечной структурой: $m/e = 55$ ($[C_3H_3O]^+$, например $CH_2=CH-C^+=O$), 53 ($[C_4H_5]^+$, например $CH_2=CH-C^+=CH_2$), 51 ($[C_4H_3]^+$, например $CH_2=C^+-C\equiv CH$).

Самые интенсивные пики ($m/e = 128$ и 97) в масс-спектре 1-(2-фурил)-1,2-этанediола относятся соответственно к ионам M и FuC^+HOH . В число вероятных частиц, сигналы которых присутствуют в масс-спектре указанного вещества, входят катион-радикалы 2-фуранкарбоновой (пироксизевова) кислоты $[FuCOOH]^+$ ($m/e = 112$, отщепление молекулы метана CH_4 от M ; этому пику сопутствует пик катиона с $m/e = 111$, содержащего меньшее на единицу число водородных атомов), 2-ацетилфурана (2-фурилметилкетон) $[FuCOCH_3]^+$ ($m/e = 110$, отрыв молекулы воды от M), 2-гидроксиметилфурана $[FuCH_2OH]^+$ ($m/e = 98$, элиминирование молекулы формальдегида $CH_2=O$ от M), 2-фуральдегида (фурфуrol) $[FuCH=O]^+$ ($m/e = 96$, элиминирование молекулы метанола CH_3OH от M , атома водорода $H\cdot$



от катиона $\text{FuC}^+\text{НОН}$ и/или молекулы водорода H_2 от $[\text{FuCH}_2\text{ОН}]^{*+}$, катионы ($[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+]^+$) ($m/e = 109$, по-видимому 2-ацетилфурильный катион FuCOCH_2^+), $\text{FuC}^+\text{НОН}$ ($m/e = 97$, удаление гидроксиметильного радикала $\cdot\text{CH}_2\text{ОН}$ из M и/или атома водорода из $[\text{FuCH}_2\text{ОН}]^{*+}$), $\text{FuC}^+=\text{O}$ ($m/e = 95$, возможные маршруты образования: $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}]^{*+}$ и/или $[\text{M} - \text{CH}_4 - \cdot\text{ОН}]^{*+}$, либо отщепление атома водорода от $[\text{FuCH}=\text{O}]^{*+}$ и/или молекулы водорода от $\text{FuC}^+\text{НОН}$), FuCH_2^+ ($m/e = 81$, отрыв $\cdot\text{ОН}$ от $[\text{FuCH}_2\text{ОН}]^{*+}$), предположительно аллильный карбкатион (катион карбения) – производный дигидрофуранов ($m/e = 69$, получается посредством отщепления формильного радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ и/или $\text{H}^+ + \text{CO}$ от $[\text{FuCH}_2\text{ОН}]^{*+}$, либо путём выщемления CO из $\text{FuC}^+\text{НОН}$), а также ряд неидентифицированных частиц катионного характера ($m/e = 94, 83, 65, 53$).

Масс-спектр 5-гидроксиметил-2-фуральдегида характеризуется довольно (но не самым) интенсивным пиком молекулярного иона M ($m/e = 126$) и наиболее интенсивным сигналом с $m/e = 97$, который можно отнести к катиону $\text{FuC}^+\text{НОН}$, генезис которого связан с отщеплением радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ и/или атома H^+ и молекулы оксида углерода(IV) CO от M и/или атома водорода H^+ от катион-радикала 2-гидроксиметилфурана $[\text{FuCH}_2\text{ОН}]^{*+}$. Имеют место также слабые сигналы с $m/e = 125$ (квазимолекулярный ион $[\text{M} - \text{H}^+]^+$ – результат отщепления H^+ от групп(ы) $\text{CH}=\text{O}$ и/или CH_2), 109 (5-формил-2-фурилметильный карбкатион (катион карбения), происходящий от потери гидроксильного радикала $\cdot\text{ОН}$ ионом M), 98 (катион-радикал 2-гидроксиметилфурана $[\text{FuCH}_2\text{ОН}]^{*+}$, ведущий свою историю от выброса молекулы оксида углерода(II) CO из M), 96 (катион-радикал 2-фуральдегида (фурфурол) $[\text{FuCH}=\text{O}]^{*+}$ – продукт выброса молекулы формальдегида из M), 81 (2-фурилметильный (фурфурильный) карбкатион (катион карбения) FuCH_2^+ , возникающий при одновре-

менном уходе из M молекулы CO и радикала $\cdot\text{ОН}$ и/или молекулы CO_2 и водородного атома H^+), 69 ($[\text{M} - \text{CO} - \cdot\text{CH}=\text{O}]^+$ и/или $[\text{M} - \text{H}^+ - 2\text{CO}]^{*+}$, катион карбения – производный дигидрофуранов), 68 (катион-радикал фурана – по происхождению $[\text{M} - \text{CO} - \text{CH}_2=\text{O}]^{*+}$ и/или $[\text{M} - \text{H}_2 - 2\text{CO}]^{*+}$ и/или результат отрыва атома водорода H^+ от иона с $m/e = 69$), 63 (катион $[\text{C}_4\text{H}_5]^+$ от диеновой системы фуранового цикла).

Фрагментация молекулярного иона ($m/e = 144$, наиболее интенсивный пик) 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-она приводит к следующим осколочным катионам с закрытой электронной оболочкой: $m/e = 115$ ($[\text{M} - \cdot\text{CH}=\text{O}]^+$ и/или $[\text{M} - \text{H}^+ - \text{CO}]^+$), 101 ($[\text{M} - \text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}]^+$), 73 ($[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$), 72 ($[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$), 55 ($[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^+=\text{O}$). При этом лишь сигнал с $m/e = 101$ можно отнести к числу интенсивных. Особенно малую интенсивность имеют пики квазимолекулярного иона с $m/e = 145$ ($[\text{M} + \text{H}^+]$; вероятно, это ион M с изотопом ^{13}C), катион-радикала с $m/e = 142$ ($[\text{M} - \text{H}_2]^{*+}$), катиона с $m/e = 115$.

В числе продуктов фрагментации молекулярных ионов рассмотренных нами соединений ряда фурана были названы катион-радикалы дигидрофуранов, для которых имеет место изомерия положения двойной связи $\text{C}=\text{C}$.

Дигидрофураны (рис. 2) относятся к числу ключевых соединений в химии. Важно иметь представление об изомерном составе смесей их катион-радикалов в масс-спектрометрических экспериментах (как, впрочем, и смесей исходных веществ в разнообразных химических превращениях). Поскольку реакции образования катион-радикалов дигидрофуранов в ионном объёме масс-спектрометра необратимы, то в жёстких условиях спустя некоторое время состав смеси должен стать равновесным в результате взаимопревращения изомеров (термодинамический контроль состава продуктов реакции изомеризации) [24].

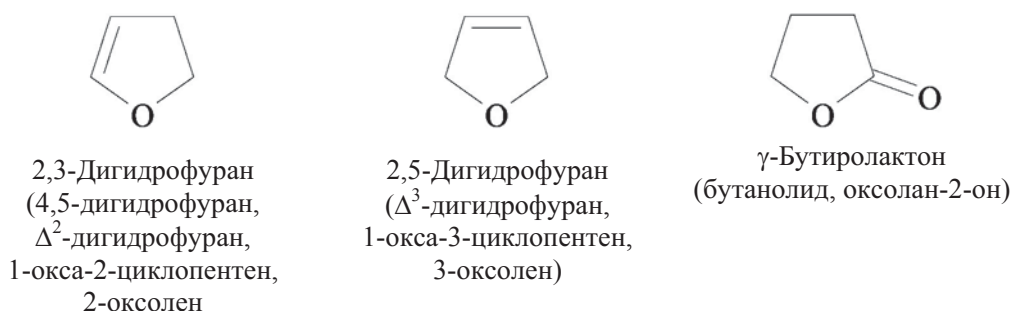


Рис. 2. Изомерные дигидрофураны и γ -бутиролактон



Изомеризация известна для самих дигидрофуранов. Так, указывается, что 2,3-дигидрофуран можно получать из 2,5-дигидрофурана: 1) в присутствии гомогенно растворённых в реакционной среде комплексов рутения или родия и фосфина PH_3 [25]; 2) в присутствии катализатора, выбранного из группы VIIIb Периодической системы элементов Д. И. Менделеева; 3) в условиях основного катализа; 4) посредством фотохимической изомеризации [26]. Предполагается, что названная перегруппировка является одной из стадий процессов, лежащих в основе экономических способов получения 1,4-бутандиола (тетраметиленгликоль) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и γ -бутиролактона (бутанолид, оксолан-2-он) (см. рис. 2) в газовой фазе в присутствии воды при повышенной температуре на катализаторе гидрирования.

Изомеризация дигидрофуранов – пример аллильной перегруппировки, которая может протекать через стадию переноса (отщепления от углеродного центра в положении 4 молекулы 2,3-дигидрофурана и в одной из двух химически эквивалентных позиций 2 или 5 молекулы 2,5-диметилфурана) в зависимости от условий той или иной водородной частицы: а) протона H^+ (реакция в условиях основного катализа или некаталитическая реакция со щелочным агентом – гидроксид-анионом OH^- [27, 28]; интермедиат – аллильный карбанион или сходное с ним состояние); б) атома водорода H^\bullet (фотохимический процесс; интермедиат – радикал аллильного типа); в) «гидрид-иона» H^- (на самом деле постадийно: $-\bar{e} - \text{H}^+ - \bar{e}$; $-\bar{e} - \text{H}^\bullet$; $-\text{H}^\bullet - \bar{e}$; $-\text{H}^+ - \bar{e} - \bar{e}$ [29–34]; интермедиат – аллильный карбокатион, иначе говоря катион карбения). По-видимому, последний вариант реализуется при гомогенном катализе соединениями Ru, Rh.

При изомеризации катион-радикалов дигидрофуранов (рис. 3, 4) может происходить отщепление от катион-радикала атома водорода H^\bullet (с образованием циклического аллильного карбокатиона (катион карбения), наличие которого констатируется среди осколочных ионов всех трёх изученных нами соединений фуранового ряда) или протона H^+ (при этом возникает соответствующий радикал) от углеродного центра, соседнего со связью $\text{C}=\text{C}$.

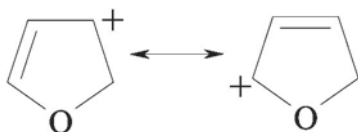


Рис. 3. Катион карбения – производный от 2,3-дигидрофурана и 2,5-дигидрофурана

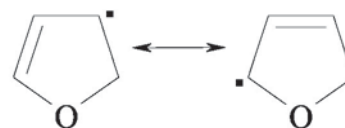


Рис. 4. Радикал – производный от 2,3-дигидрофурана и 2,5-дигидрофурана

Нами на уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (для молекул с закрытой электронной оболочкой) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) (в случае систем с неспаренным электроном) изучен вопрос о взаимопревращениях дигидрофуранов и их катион-радикалов с точки зрения:

1) прочности связи $\text{C}(sp^3)\text{-H}$, подвергающейся разрыву, с участием тетраэдрического углерода, ближайшего к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (дореакционное состояние);

2) сравнительной устойчивости самих катион-радикалов дигидрофуранов (термодинамический и косвенно кинетический факторы).

Корректность квантовохимически найденных молекулярной геометрии и распределения электронной плотности опосредованно подтверждается согласием рассчитанного (1.63 D) и измеренного вторым методом П. Й. В. Дебая в бензоле при 20°C ($1.53 \pm 0.01\text{ D}$) [35] значений дипольного момента молекулы 2,5-дигидрофурана.

Заметим, что расчёты показывают точечные группы симметрии для молекул и катион-радикалов I–IV соответственно как C_1 , C_s , C_1 и C_s . В то же время для всех систем I–IV симметрия молекул весьма близка к C_s .

Для сопоставления связей C-H нами в рамках анализа натуральных связевых орбиталей (NBO-анализ) [36–38] рассмотрен натуральный порядок связей по К. Б. Уайбергу (табл. 1) и осуществлён анализ топологических свойств электронной плотности с позиций квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) [39–48] (табл. 2).

Таблица 1

Натуральный порядок (индекс К. Б. Уайберга) связей $\text{C}(sp^3)\text{-H}$, ближайших к связи $\text{C}=\text{C}$

Молекулярная система	Индекс К. Б. Уайберга
2,3-Дигидрофуран (I)	0.922
2,5-Дигидрофуран (II)	0.919
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	0.204
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	0.185



Таблица 2

Некоторые свойства критических точек связей C(sp³)-Н, ближайших к связи C=C*

Молекулярная система	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
2,3-Дигидрофуран (I)	0.284	-1.005	0.00684
2,5-Дигидрофуран (II)	0.286	-1.034	0.0442
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	0.278	-0.984	0.0189
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	0.272	-0.969	0.0501

Примечание. * ρ_b – значение электронной плотности в критической точке связи; $\nabla^2\rho_b$ – вторая производная электронной плотности (лапласиан плотности); ϵ – эллиптичность.

В катион-радикалах III и IV натуральный порядок связей C(sp³)-Н существенно ниже, чем в молекулах I и II, что предопределяет более лёгкий (в термодинамическом и кинетическом аспектах) отрыв водородной частицы H⁺ или H^{*} в ходе аллильной перегруппировки в ряду катион-радикалов по сравнению с молекулами.

Молекулы I и II по индексу К. Б. Уайберга не дифференцированы. В то же время в катион-радикале 2,5-дигидрофурана IV связи C(sp³)-Н несколько более разрыхлены, чем в катион-радикале 2,3-дигидрофурана III.

Как для молекул дигидрофуранов I и II, так и для их катион-радикалов III и IV обращают на себя внимание очень близкие значения ρ_b и $\nabla^2\rho_b$, характеризующие прочность связей C(sp³)-Н, ближайших к C=C. В то же время, судя по значению эллиптичности, в молекуле и катион-радикале 2,3-дигидрофурана искажение цилиндрической симметрии названных связей C-Н несколько меньше, чем в случае соответствующих 2,5-изомерных молекулярных систем. Вероятно, асимметрия электронного облака является фактором дестабилизации названной связи в II по сравнению с I и в IV по сравнению с III.

В каждой из молекулярных систем I–IV имеется одна критическая точка пятичленного кольца со значениями электронной плотности ρ_r , 0.0467, 0.0463, 0.0480 и 0.0494 соответственно. Близкие величины ρ_r указывают на сопоставимую прочность кольца с едва заметной тенденцией её возрастания при переходе от молекул к соответствующим катион-радикалам. Критические точки трёхмерных каркасов отсутствуют.

Таким образом, для молекул и катион-радикалов дигидрофуранов AIM-анализ по Р. Ф. У. Бейдеру, а для катион-радикалов ещё и

рассмотрение натурального порядка связей показывают преимущественное направление изомеризации 2,5-дигидрофуран → 2,3-дигидрофуран.

Последнее подтверждается сравнительной термодинамической стабильностью молекул и в гораздо большей степени катион-радикалов дигидрофуранов (табл. 3).

Таблица 3

Энергетические характеристики молекулярных систем I–IV в газовой фазе

Значения сумм электронной и термической энтальпии (H) и свободной энергии (G) в атомных единицах (а.е., Хартри на частицу)*

Молекула	H	G
2,3-Дигидрофуран (I)	-3694.093912	-3694.137284
2,5-Дигидрофуран (II)	-3694.101017	-3694.145630
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	-3694.100962	-3694.144877
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	-3694.102559	-3694.146784

Примечание. *Включают энергию нулевых колебаний.

Разностные энергетические характеристики (ккал/моль)

Разность значений энергии	ΔH	ΔG
II – I	3.56	2.99
IV – III	17.8	17.9

Приведение большого числа значащих цифр корректно, общепринято в неэмпирической и DFT квантовой химии и обеспечивает необходимую точность разностных оценок. При сравнении величин для молекул сходного строения выполняется принцип релятивизации [49]: погрешности, являющиеся в данном случае систематическими и небольшими, при вычитании взаимно компенсируются. Корректно также сравнение больших чисел, незначительно различающихся между собой. В термодинамике играет роль не относительное, а абсолютное различие между сравниваемыми величинами. Точка отсчёта значения не имеет. Не случайно в термодинамике достаточно произвольно выбраны стандартные состояния.

Термодинамический фактор, который в достаточно жёстких условиях экспериментов (вакуум – давление воздуха 37–40 мТорр, или 4.9–5.3 Па; температура инжектора (испаритель), источника ионов и MS Transfer Line – соответственно 200, 220 и 250 °C) несомненно значим, предсказывает ту же тенденцию, что и анализ дореакционного состояния. В равновесной сме-



си в ионном объёме масс-спектрометра из двух изомерных катион-радикалов дигидрофуранов преобладает катион-радикал 2,3-дигидрофурана.

Что касается кинетического фактора в реакции изомеризации дигидрофуранов и их катион-радикалов, то, принимая во внимание наличие общего для обоих направлений реакции самого высоколежащего переходного состояния и общего интермедиата (карбениевого иона, радикала или карбаниона, одного для обоих дигидрофуранов), можно прийти к выводу, что энергия активации зависит от прочности разрываемой связи и от термодинамической стабильности изомеров. Оба названных фактора свидетельствуют в пользу меньшего активационного барьера в ходе трансформации 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран и катион-радикал 2,5-дигидрофурана \rightarrow катион-радикал 2,3-дигидрофурана по сравнению с обратными процессами.

В направлении смещения равновесия изомеризации в сторону образования 2,3-изомеров действует также статистический фактор [50]. Если полагать практически одинаковой стерическую доступность позиции 4 в 2,3-изомерных системах (молекула и катион-радикал), с одной стороны, и положений 2, 5 в 2,5-изомерах – с другой, а также пренебречь различием в электростатических, орбитальных и других условиях атаки по названным позициям, различием в химическом и электронном окружении атакуемых атомов изомеров в исходном и переходном (активированный комплекс) состояниях, то вероятность отрыва водородной частицы в процессе аллильной перегруппировки 2,5-дигидрофурана и его катион-радикала в два раза выше по сравнению с соответствующими 2,3-изомерами, в то время как вероятность обратного её присоединения к одному из двух атомов углерода амбидентного интермедиата для обоих изомеров одинакова. Тогда вклад статистического фактора (часть предэкспоненциального множителя уравнения С. А. Аррениуса) в скорость прямой реакции отрыва водородной частицы от молекулы и катион-радикала 2,5-дигидрофурана вдвое больше такового для соответствующих 2,3-изомеров; для скорости обратной реакции присоединения водородной частицы к интермедиату статистический эффект нивелирован. Результирующий аддитивный вклад названного фактора в величину pK_p (K_p – константа равновесия) перехода 2,5-дигидрофуран \rightleftharpoons 2,3-дигидрофуран равен $\lg 2 = 0.301$.

Предпосылки, имеющие место в дореакционном состоянии, а также кинетический,

термодинамический и статистический факторы реакции действуют однонаправленно.

Сходное изменение топологических свойств электронной плотности и термодинамической устойчивости в рядах как дигидрофуранов, так и их катион-радикалов показывает, что тенденция к смещению равновесия изомеризации в сторону 2,3-изомеров закладывается уже на уровне исходных электронейтральных молекул.

Результаты квантовохимического рассмотрения согласуются с экспериментами: в условиях катализа кислотами Дж. Н. Льюиса [24, 50] или основного катализа, в присутствии катализаторов гидрирования, а также при облучении изомеризация протекает в направлении 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран.

Заключение

1. В условиях хромато-масс-спектрометрического исследования – электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 эВ молекулярный ион 1,3-дигидроксиацетона $[\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}]^{*+}$ малоустойчив и склонен к элиминированию молекулы воды (особенно), а также молекулы оксида углерода(II) CO, формильного радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ (и/или атома водорода и молекулы CO) и молекулы формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$. Молекулярный ион ацетофенона $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3]^{*+}$ при фрагментации отщепляет метильный $\cdot\text{CH}_3$ и ацетильный $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ радикалы, образуя соответственно бензоильный $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+=\text{O}$ (сигнал которого наиболее интенсивен) и фенильный C_6H_5^+ катионы. Для молекулярных ионов изученных 2- и 2,5-замещённых фуранов с С,Н,О-содержащими группами типичные тенденции фрагментации заключаются в следующем: сохранение фуранового цикла; отщепление атома Н[•] и молекулы Н₂ водорода, молекул оксида углерода(II), воды, формальдегида, формильного $\cdot\text{CH}=\text{O}$ и гидроксильного $\cdot\text{OH}$ радикалов; образование катион-радикалов 2-гидроксиметилфурана, 2-фуральдегида, 2-фурилметильного и 2-фурильного катионов, катиона FuC^+NOH (Fu = 2-фурил), катионов дигидрофуранов. Молекулярный ион 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-она распадается с отрывом радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ (и/или атома водорода и молекулы CO), ацетильного радикала; при этом образуются низкомолекулярные С,Н,О-содержащие катионы.

2. Рассмотрение на уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) натурального порядка связей, по К. Б. Уайбергу, топологических свойств электронной плотности, по Р.Ф.У. Бейдеру, и сравнительной термоди-



намической устойчивости с позиций анализа дореакционного состояния, кинетического и термодинамического факторов при учёте статистического фактора показывает преимущественное направление изомеризации 2,5-дигидрофуран → 2,3-дигидрофуран как для молекул, так и для катион-радикалов.

Авторы выражают признательность Центру коллективного пользования Саратовского государственного университета за предоставленное оборудование для проведения хромато-масс-спектрометрического исследования.

Список литературы

1. Mishra C., Forrester I. T., Kelley B. D., Burgess R. R., Leatham G. F. Characterization of a Major Xylanase Purified from *Lentinula edodes* Cultures Grown on a Commercial Solid Lignocellulosic Substrate // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1990. Vol. 33, № 13. P. 226–232.
2. Savoie J.-M., Cesbron V., Delpech P. Induction of Polyphenol-Oxidases in the Mycelium of *Lentinula edodes* // Science and Cultivation of Edible Fungi / ed. T. J. Elliott. Rotterdam : Balkema, 1995. Vol. 2. P. 787–793.
3. Александрова Е. А., Завьялова Л. А., Терёшина В. М., Гарибова Л. В., Феофилова Е. П. Получение плодовых тел и глубинного мицелия *Lentinus edodes* (Berk.) Sing [*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler] // Микробиология. 1998. Т. 67, № 5. С. 649–654.
4. Pankratov A. N. Electronic Structure and Reactivity of Inorganic, Organic, Organoelement and Coordination Compounds : An Experience in the Area of Applied Quantum Chemistry // Quantum Chemistry Research Trends / J. S. M. Anderson, S. Tolosa Arroyo, P. W. Ayers, J. C. Cesco, A. L. A. Fonseca, A. Hidalgo García, C. Kozmutza, J. A. Sansón Martín, R. D. Muhandiramge, D. L. Nascimento, F. S. Ortiz, A. N. Pankratov, J. E. Pérez, M. V. Putz, J. I. Rodriguez, Yun Shi, O. E. Taurian, D. C. Thompson, L. Udvardi, J. H. van Lenthe, I. Varga, J. B. Wang, Haitao Zhang, Zheng-yu Zhou; ed. M. P. Kaisas. N.Y. : Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 57–125.
5. Панкратов А. Н., Цивилева О. М., Цымбал О. А., Белова Л. А. Квантовохимическое обоснование природы интермедиата и региоселективности гомолитического окислительного сочетания L-цистеина // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 14–23.
6. Пат. 2051681 Российская Федерация, МПК 6 А 61 К 33/04. Средство для лечения и профилактики болезней, вызываемых недостаточностью селена в организме сельскохозяйственных животных и птиц / Древко Б. И., Антипов В. А., Жуков О. И., Фоменко Л. А., Маркова Л. И., Древко Р. И., Родионова Т. Н., Ефремов В. И., Харченко В. Г.; – № 93045743/15; заявл. 24.09.1993; опубл. 10.01.1996. – 12 с. // Изобретения (заявки и патенты). 1996. Бюл. № 1 (II ч.). С. 161.
7. Пат. 2171110 Российская Федерация, МПК 7 А 61 К 33/04. Средство для лечения и профилактики инфекционных заболеваний и отравлений животных и птиц, повышающее их продуктивность и сохранность / Древко Б. И., Древко Р. И., Антипов В. А., Чернуха Б. А., Яковлев А. Н.; – № 99111064/13; заявл. 26.05.1999; опубл. 27.07.2001. – 16 с. // Изобретения. Полезные модели. 2001. Бюл. № 21 (II ч.). С. 219.
8. Хохлова Е. А., Качала В. В., Анаников В. П. Природа наблюдаемого снижения селективности и эффект микроволнового облучения при конверсии углеводов в 5-гидроксиметилфурфурол // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 829–834.
9. Ananikov V. P., Khokhlova E. A., Egorov M. P., Sakharov A. M., Zlotin S. G., Kucherov A. V., Kustov L. M., Gening M. L., Nifantiev N. E. Organic and Hybrid Molecular Systems // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 25, № 2. P. 75–82.
10. Каушарова В. П., Хохлова Е. А., Галкин К. И., Чернышёв В. М., Анаников В. П. Однореакторный метод получения 2,5-диформилфурана – перспективного синтона органических материалов при конверсии биомассы // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1069–1073.
11. Комаров С., Лазукина Т. Пластик из дерева // Химия и жизнь – XXI век. 2013. № 6. С. 10.
12. Kulkarni R. K. Mannitol Metabolism in *Lentinus edodes*, the Shiitake Mushroom // Appl. Environ. Microbiol. 1990. Vol. 56, № 1. P. 250–253.
13. Феофилова Е. П., Терёшина В. М., Горнова И. Б. Изменения в углеводном составе клеток грибов в связи с адаптацией к температурному стрессу // Микробиология. 1994. Т. 63, № 5. С. 792–798.
14. Ruijter G. J., Bax M., Patel H., Flitter S. J., van de Vondervoort P. J., de Vries R. P., Visser J. Mannitol Is Required for Stress Tolerance in *Aspergillus niger* Conidiospores // Eukaryot. Cell. 2003. Vol. 2, № 4. P. 690–698.
15. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / Н. П. Волкова, Н. Д. Воспелникова, С. А. Силаева, В. А. Голенченко, Г. В. Рубцова, Н. А. Павлова, Л. В. Авдеева, А. Е. Губарева, Т. Л. Алейникова, С. А. Воробьёва, Л. Е. Андрианова, С. Н. Силуянова, С. А. Лесничук, Е. В. Осипов, Н. В. Лихачёва, О. В. Корлякова, Е. Г. Зезеров, Т. А. Титова; под ред. Е. С. Северина, А. Я. Николаева. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. 448 с. (XXI век).
16. Алейникова Т. Л., Авдеева Л. В., Андрианова Л. Е., Белушкина Н. Н., Волкова Н. П., Воробьева С. А., Голенченко В. А., Губарева А. Е., Корлякова О. В., Лихачева Н. В., Павлова Н. А., Рубцова Г. В., Силаева С. А., Силуянова С. Н., Титова Т. А. Биохимия / под ред. Е. С. Северина. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. 784 с.
17. Sharma V. K., Choi J., Sharma N., Choi M., Seo S.-Y. In vitro Anti-Tyrosinase Activity of 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural Isolated from *Dictyophora indusiata* // Phytotherapy Research. 2004. Vol. 18, № 10. P. 841–844.
18. Bentley R. From Miso, Sake and Shoyu to Cosmetics: A Century of Science for Kojic Acid // Nat. Prod. Rep. 2006. Vol. 23, № 6. P. 1046–1062.



19. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
20. Панкратов А. Н., Остроумов И. Г. Установление строения молекул физическими методами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 132 с.
21. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 684 с.
22. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 493 с.
23. Ткачук Ю. В., Морозик Ю. И., Дудкин А. В. Общая схема фрагментации монофункциональных органических соединений в условиях электронной ионизации // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, вып. 3. С. 390–402.
24. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991. 560 с.
25. Способ получения 1,4-бутандиола: пат. Российской Федерации. URL: <http://ru-patent.info/21/15-19/2119905.html>.
26. Способ получения γ -бутиролактона: пат. Российской Федерации. URL: <http://ru-patent.info/21/35-39/2138491.html>.
27. Кобычев В. Б., Павлова Н. В. Исследование механизма миграции двойной связи в аллильной системе с участием гидроксид-иона. 1. Газовая фаза и модель Борна – Онзагера // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45, № 1. С. 13–21.
28. Кобычев В. Б. Исследование механизма миграции двойной связи в аллильной системе с участием гидроксид-иона. 2. Модели поляризуемого диэлектрика (PCM) // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45, № 1. С. 22–30.
29. Охлобыстин О. Ю. Перенос электрона в органических реакциях / отв. ред. Ю. А. Жданов. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1974. 120 с.
30. Охлобыстин О. Ю., Берберова Н. Т. О «переносе» гидрид-иона в органических реакциях // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17, вып. 4. С. 888–891.
31. Кашин А. Н. По поводу статьи О. Ю. Охлобыстина и Н. Т. Берберовой о «переносе» гидрид-иона в органических реакциях // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17, вып. 4. С. 891–893.
32. Pankratov A. N., Drevko B. I. An Approach to Quantum Chemical Consideration of the «Hydride» Transfer Reactions // J. Serb. Chem. Soc. 2004. Vol. 69, № 6. P. 431–439.
33. Панкратов А. Н., Древки Б. И. Квантово-химическое изучение «гидридной» подвижности в молекулах халькогенопиранов // Химия гетероцикл. соедин. 2005. № 9. С. 1305–1311.
34. Матерн А. И., Чарушин В. Н., Чупахин О. Н. Прогресс в исследовании окисления дигидропиридинов и их аналогов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 27–45.
35. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 416 с.
36. Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint // Chem. Rev. 1988. Vol. 88, № 6. P. 899–926.
37. Немухин А. В., Вейнхольд Ф. Концепция Льюиса в современной квантовой химии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 1994. Т. 38, № 6. С. 5–11.
38. Weinhold F., Landis C. R. Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 760 p.
39. Bader R. F. W. Atoms in Molecules // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18, № 1. P. 9–15.
40. Bader R. F. W. The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry // Monatsh. Chem. 1985. Bd. 136. № 6. S. 819–854.
41. Бейдер Р. Теория молекулярной структуры // Химические приложения топологии и теории графов / ред. Р. Кинг; пер. с англ. М. Н. Глуховцева; под ред. Ю. А. Жданова. М.: Мир, 1987. С. 54–71 (Bader R. F. W. A Theory of Molecular Structure // Chemical Applications of Topology and Graph Theory: A Collection of Papers from a Symposium Held at the University of Georgia, Athens, Georgia, USA, 18–22 April, 1983 / ed. by R. B. King. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier Science Ltd, 1983. P. 40–56 (Studies in Physical and Theoretical Chemistry 28)).
42. Bader R. F. W. From Schrödinger to Atoms in Molecules // Pure and Applied Chemistry. 1988. Vol. 60, № 2. P. 145–155.
43. Bader R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications // Chemical Reviews. 1991. Vol. 91, № 5. P. 893–928.
44. Bader R. F. W., Popelier P. L. A., Keith T. A. Die Theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals // Angew. Chem. 1994. Bd. 106, № 6. S. 647–659.
45. Popelier P. L. A. Atoms in Molecules: An Introduction. L.: Prentice Hall, 2000. 184 p.
46. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / пер. с англ. Е. С. Апостоловой, М. Ф. Боброва, К. Ю. Супоницкого, К. А. Лысенко, И. И. Воронцова; под ред. М. Ю. Антипина, В. Г. Цирельсона. М.: Мир, 2001. 532 с. (Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. N.Y.: Oxford University Press, 1994. 458 p. (The International Series of Monographs on Chemistry. No. 22)).
47. Mohallem J. R. Molecular Structure and Bader's Theory // Theor. Chem. Acc.: Theory, Computation, and Modeling (Theor. Chim. Acta). 2002. Vol. 107, № 6. P. 372–374.
48. Bader R. F. W. Everyman's Derivation of the Theory of Atoms in Molecules // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 32. P. 7966–7972.
49. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 168 с.
50. Панкратов А. Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. 196 с.

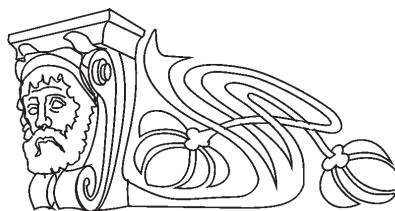


УДК 54.057:543.63

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КИСЛЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. С. Денисов, Р. С. Тумский

Саратовский государственный университет
E-mail: rome.ru@yandex.ru



Выявлены особенности синтеза кислых эфиров метилфосфононовой кислоты для последующего использования их в системе химико-аналитического контроля окружающей среды.

Ключевые слова: О-изопропилметилфосфонат, О-изобутилметилфосфонат, О-пинаколилметилфосфонат, метилфосфоновая кислота.

The Peculiarities of Synthesis of Acid Esters of Methylphosphonic Acid

N. S. Denisov, R. S. Tumskiy

The peculiarities of synthesis of acid esters of methylphosphonic acid for further use in the system of chemical and analytical control of the environment have been discovered.

Key words: O-isopropylmethylphosphonate, O-isobutylmethylphosphonate, O-pinacolmethylphosphonate, methylphosphonic acid.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-26-29

Введение

Анализ ряда доступных работ [1, 2] показал, что объекты окружающей среды (вода, почва, битумно-солевые массы) содержат продукты деструкции фосфорорганических веществ: метилфосфоновую кислоту и её производные – кислые эфиры и диэфиры. В настоящее время производные фосфоновых кислот (алкилфосфонаты) достаточно широко используются в промышленности, в теплоэнергетике, в нефте- и газодобыче, а также при нефтепереработке с целью предотвращения гипсовых отложений в трубопроводах. В то же время в работе [2] показано, что метилфосфоновая кислота и её производные – кислые эфиры и диэфиры являются продуктами переработки (деструкции) отравляющих веществ нервно-паралитического действия, аналитический контроль которых в окружающей среде необходимо проводить. В связи с этим для качественного аналитического контроля состояния окружающей среды необходимы калибровочные эталонные образцы – своего рода

маркеры. Диалкилметилфосфонаты, являющиеся производными метилфосфононовой кислоты, прекрасно отвечают требованиям, предъявляемым к химическим маркерам фосфорорганических веществ. При этом следует учитывать, что в присутствии воды диалкилметилфосфонаты гидролизуются с образованием моноалкилметилфосфонатов и далее до метилфосфононовой кислоты. Именно моноалкилметилфосфонаты и метилфосфононовую кислоту можно считать наиболее «долгоживущими» маркерами фосфорорганических веществ [1].

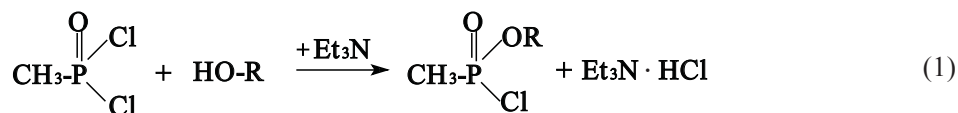
Цель настоящей работы – отработка методики синтеза эталонных маркерных образцов кислых эфиров метилфосфононовой кислоты для последующего использования их в системе химико-аналитического контроля окружающей среды.

Синтез кислых эфиров (О-изопропилметилфосфонат, О-изобутил-метилфосфонат, О-пинаколилметилфосфонат) метилфосфононовой кислоты, являющихся объектом наших исследований, в открытой доступной литературе не описан.

Экспериментальная часть

Кислые эфиры метилфосфононовой кислоты относятся к одному классу веществ и их синтез возможен по схожим аналогичным реакциям [3].

Наиболее оптимальным представляется синтез с использованием в качестве исходного реагента дихлорангидрида метилфосфононовой кислоты (МРК). На первой стадии происходит взаимодействие с соответствующим спиртом с образованием хлорэфира, на второй – гидролиз хлорэфира в присутствии муравьиной кислоты до соответствующих кислых эфиров метилфосфононовой кислоты. Хлорэфиры МФК получали взаимодействием дихлорангидрида метилфосфононовой кислоты со спиртами в среде диэтилового эфира с использованием триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода по схеме (1):





Синтез кислых эфиров осуществляли в реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в эквимолярном соотношении ингредиентов. В реактор загружали 0,1–0,2 моля дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, добавляли 150–200 см³ абсолютного эфира, охлаждали раствор до –5°С и при перемешивании добавляли смесь соответствующего спирта и триэтиламина, взятых в эквимолярных дихлорангидриду коли-

чествах, с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 5°С. После добавления всей смеси реакцию массу перемешивали дополнительно 0,5 ч при комнатной температуре и далее кипятили 1–2 часа. Охлажденную реакцию смесь фильтровали. Осадок и реактор промывали абсолютным эфиром, эфир упаривали, остаток перегоняли в вакууме. Выход и температуры кипения синтезированных хлорэфиров метилфосфоновой кислоты приведены в табл. 1.

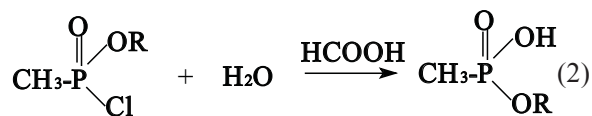
Таблица 1

Выход и температуры кипения хлорэфиров метилфосфоновой кислоты

Соединение	Выход, %	T _{кип} , °С / мм рт. ст.
Изопропилхлорметилфосфонат	70–80	39–41 / 1
Изобутилхлорметилфосфонат	75–90	54–57 / 1
Пинаколилхлорметилфосфонат	50–60	61–64 / 1

В отличие от изопропилового и изобутилового спиртов, взаимодействие пинаколилового спирта целесообразно проводить в бензоле с кипячением в течение 2–3 часов. Более низкая скорость реакции дихлорангидрида с пинаколиловым спиртом, вероятно, обусловлена стехиометрическим фактором.

Кислые эфиры метилфосфоновой кислоты получали гидролизом соответствующих хлорэфиров метилфосфоновой кислоты 75–80%-ным раствором муравьиной кислоты по схеме (2):



В реактор, снабженный обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, помещали 4,6 г (0,1 моль) 75–85%-ной муравьиной кислоты и при перемешивании прикапывали 0,1 моль

хлорэфира метилфосфоновой кислоты в течение 15 минут. Температуру реакции при этом поддерживали за счет выделяющегося тепла реакции в пределах 70°С, затем реакцию смесь нагревали при 100–120°С в течение 30 мин и перегоняли в вакууме.

Результаты и их обсуждение

Результаты практического выхода и некоторые физико-химические характеристики синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты, полученные нами, приведены в табл. 2. Кислые эфиры метилфосфоновой кислоты представляют собой бесцветные маслянистые жидкости. Качественный состав синтезированных образцов наглядно иллюстрируется хроматограммами: О-изопропилметилфосфоната, О-изобутилметилфосфоната, О-пинаколилметилфосфоната, представленными на рис. 1–3.

Таблица 2

Практический выход и некоторые физико-химические характеристики синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты

Соединение	Практический выход, %	Средняя массовая доля основного вещества, %	T _{кип} , °С / мм рт. ст.	Коэффициент преломления n ₂₀ ^d	Плотность d ₄ ^t , г/см ³
О-изопропилметилфосфонат	70–80	96,70	127–131 / 1	1,4148 ²²	1,092 ¹⁸
О-изобутилметилфосфонат	80–90	95,65	139–141 / 1	1,4274 ¹⁸	1,041 ¹⁸
О-пинаколилметилфосфонат	50–60	99,45	159–161 / 1	1,4334 ²⁴	1,030 ²²

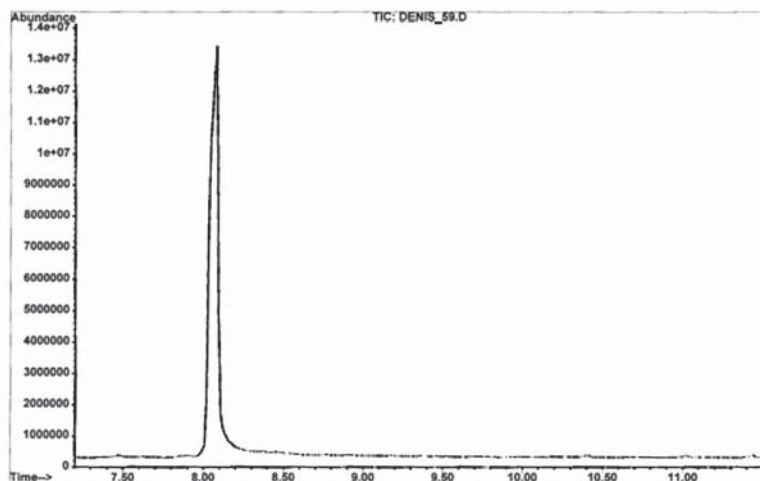


Рис. 1. Хроматограмма синтезированного образца О-изобутил-метил-фосфоната (время выхода продукта 8,06 мин)

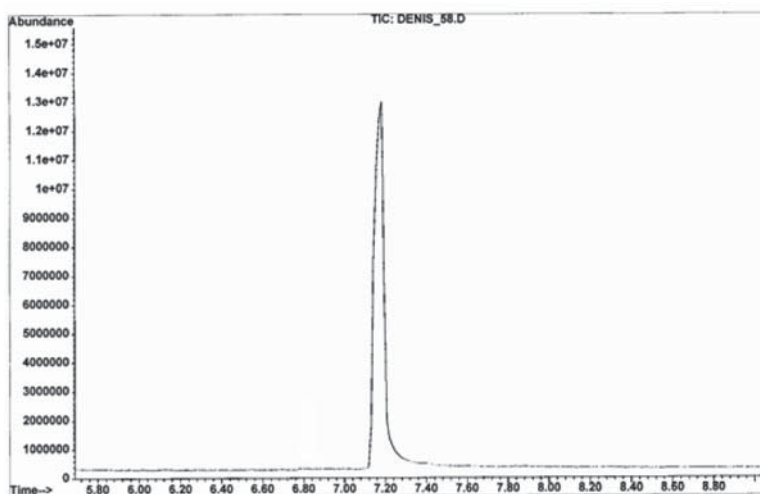


Рис. 2. Хроматограмма синтезированного образца О-изопропил-метил-фосфоната (время выхода продукта 7,2 мин)

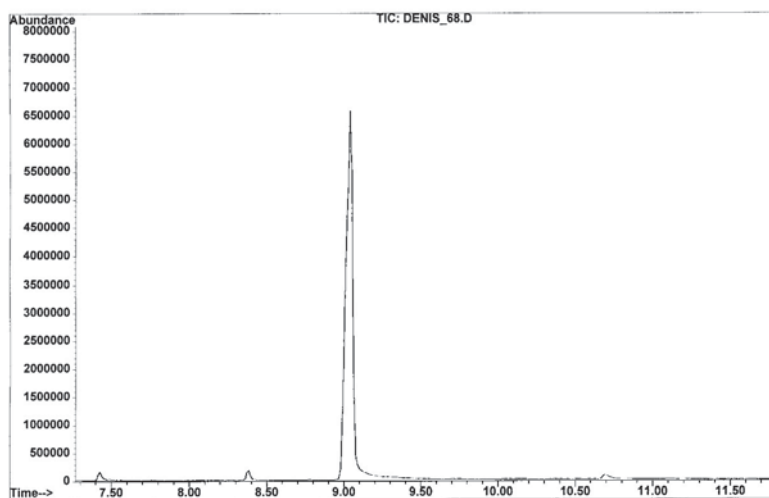


Рис. 3. Хроматограмма синтезированного образца О-пинаколил-метил-фосфоната (время выхода продукта 9,03 мин)



Анализ хроматограмм синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты, приведённых на рис. 1–3, свидетельствует о достаточной чистоте синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты и об отсутствии в их составе возможных технологических примесей в виде симметричных эфиров и пиродифосфонатов. Синтезированные по представленной методике кислые эфиры метилфосфоновой кислоты в целях единства измерений могут быть рекомендованы к использованию в качестве маркерных эталонных образцов в системе аналитического контроля.

УДК 543.554.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ОБРАЗЦАХ ДИАЛКИЛМЕТИЛФОСФОНАТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В. З. Угланова, Н. С. Денисов

Саратовский государственный университет
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru, mr.DenisovNS@mail.ru

Представлена методика определения массовой доли основного вещества в образцах диалкилметилфосфонатов методом автоматического потенциометрического титрования. Проведено сравнение с аттестованным методом визуального титрования. Показано, что преимуществом данного метода являются возможность автоматизации анализа, уменьшение массы навески, постоянный и точный объем капли титранта, сокращение времени определения, исключение использования химических индикаторов, улучшение прецизионности определения. Разработанная методика может быть рекомендована для государственной метрологической аттестации и внедрения на объекты гражданской и военной промышленности

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, диалкилметилфосфонаты, определение массовой доли основного вещества.

Mass Fraction Evaluation of the Basic Substance in Dialkyl Methylphosphonate Samples by Potentiometric Titration

V. Z. Uglanova, N. S. Denisov

A technique for the mass fraction evaluation of the basic substance in dialkyl methylphosphonate samples by automatic potentiometric titration is presented. A comparison was made with a certified technique of visual titration. Several advantages of our method are shown: the ability to automate analysis, a reduced sample weight, a constant and precise volume of a titrant drop, a reduced detection time, avoiding the use of chemical indicators, an improved precision of analysis. The developed method can be recommended for state metrological certification and introduction into civil and military industries.

Список литературы

1. Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Радилев А. С., Пишеничная Г. В. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, вып. 6. С. 82–91.
2. Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Савчук В. И. Определение алкилфосфатов в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 9. С. 933–941.
3. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора / пер. с англ. ; под ред. А. Н. Пудовика. М. : Мир, 1971. 403 с.



Key words: potentiometric titration, dialkyl methylphosphonates, analysis of the basic substance.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-29-35

Введение

В современном мире используется большое количество новых, не имеющих аналогов в природе, органических веществ, которые являются прямым или косвенным продуктом хозяйственной деятельности человека. К ним относят сельскохозяйственные пестициды, полиароматические углеводороды, красители, пищевые добавки, химические отравляющие вещества, продукты их деструкции и т.д. Попадая в окружающую природную среду, они нарушают обмен веществ, вызывают аллергические реакции, снижают иммунитет, изменяют наследственные признаки, могут приводить к гибели организмов. Поэтому обеспечение экологической безопасности деятельности объектов промышленного и военного назначения и осуществление мониторинга окружающей среды являются важной задачей специалистов разных областей науки (экологов, биологов, химиков).

Среди загрязняющих веществ определенное место занимают фосфорорганические соединения (ФОС): фторангидриды, эфиры метилфосфоновой кислоты, соли аминометилфосфоновых кислот (ингибиторы коррозии),



эфиры фосфорной, тио- и дитиофосфорных кислот, пестициды и т.д., широко используемые в хозяйственной деятельности [1]. Наиболее химически стойкими являются моно- и диалкилметилфосфонаты и продукт их конечной детоксикации – метилфосфоновая кислота (МФК). Эти соединения часто рассматриваются как маркеры многих токсичных фосфорорганических веществ. Основными методами, широко используемыми в анализе фосфорорганических веществ (ФОВ) и, в частности, отравляющих веществ, являются разные варианты хроматографических методов [2], а также гибридные хромато-спектральные методы [3, 4]. Преимущество этих методов состоит в возможности достижения низких пределов обнаружения ФОВ при мониторинге объектов окружающей среды [5], разделения энантиомеров и диастереомеров [6], быстром разделении сложных смесей [7, 8]. Такие работы предполагают измерение определенных параметров и сравнение их с соответствующими нормативными значениями. Это явилось причиной создания государственных стандартных образцов (ГСО) и разработки надежных и простых методик выполнения измерений массовой доли основного вещества в этих образцах соединений с погрешностью, не превышающей 1 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ [9–15].

Целью настоящей работы явилась разработка методики определения массовой доли основного вещества в препаратах диалкилметилфосфонатов путем замены титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности [14, 15] на ее автоматическую потенциометрическую регистрацию.

Экспериментальная часть

В качестве диалкилметилфосфонатов использовали ГСО с аттестованным значением массовой доли основного вещества: O, O' -диизопропилметилфосфонат (O, O' -диизопрМФ), O, O' -диизобутилметилфосфонат (O, O' -диизобутМФ), O, O' -дипинаколилметилфосфонат (O, O' -дипинМФ), O -метил- O' -изопропилметилфосфонат (O -метил- O' -изопрМФ), O -метил- O' -изобутилметилфосфонат (ДАМФ), O -метил- O' -пинаколилметилфосфонат (O -метил- O' -пинМФ). Концентрацию стандартного раствора гидроксида натрия (ГОСТ 4328-77) определяли по первичному стандарту – кислоте фталату калия (ГСО 2216-81) [10]. Для титрования использовали автотитратор АТП-02 (НПКФ «Аквилон») в комплекте с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Точку эквивалентности при потенциометрическом титровании фиксировали автоматически по скачкам потенциала на кривой титрования, а визуально – по переходу окраски индикаторов метилового красного (0,1%-й этанольный раствор) и тимолфталеина (0,1%-й этанольный раствор).

Результаты и их обсуждение

Общие сведения о диалкилметилфосфонатах.

Диалкилметилфосфонаты являются производными метилфосфоновой кислоты (рис. 1), в которой две гидроксильные группы замещены алкоксильными группами. В зависимости от вида заместителей алкоксильных групп их разделяют на симметричные (один вид алкоксильных групп) (см. рис. 1, *а*) и смешанные (две различные алкоксильные группы) (см. рис. 1, *б*) диалкилметилфосфонаты.

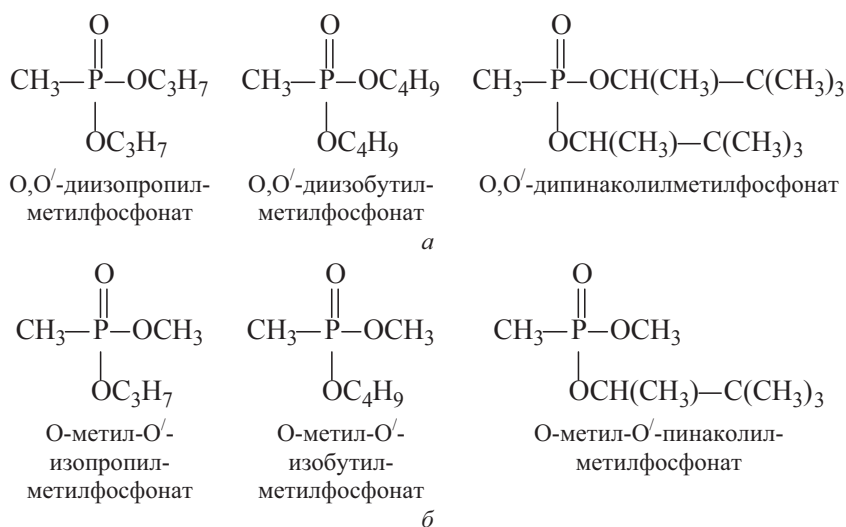
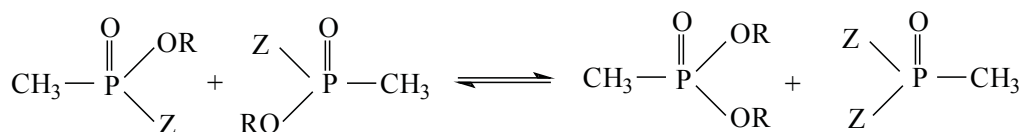


Рис. 1. Структурные формулы диалкилметилфосфонатов: *а* – симметричные, *б* – смешанные диалкилметилфосфонаты



Симметричные диалкилметилфосфонаты являются преимущественно технологическими примесями при производстве фосфорорганических

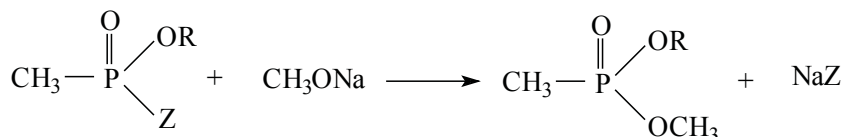
соединений, а также могут образовываться при хранении, деструкции или в результате реакций перэтерификации таких соединений по схеме [16]:



где R – алкильный заместитель;
Z – атом фтора.

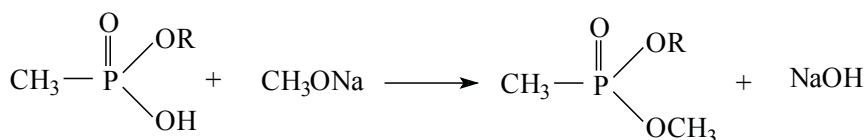
Смешанные диалкилметилфосфонаты мо-

гут образовываться преимущественно в результате химического взаимодействия с метилатом натрия или калия:



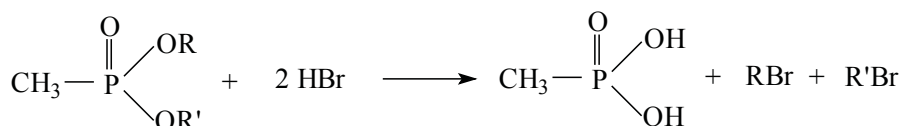
а также в результате дериватизации кислых продуктов деструкции фосфорорганических

соединений в метилатных методиках их определения:



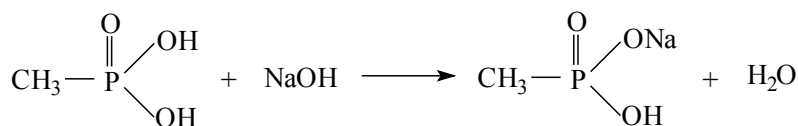
Все диалкилметилфосфонаты в чистом виде представляют собой бесцветные прозрачные маслянистые жидкости, не имеющие запаха. Хорошо растворяются в органических растворителях – хлороформе, эфире, ацетоне. Прямое определение массовой доли основного вещества в образцах состава диалкилметилфосфонатов титриметрическим методом не представляется

возможным. Однако возможно определение косвенным методом. Сущность этого способа заключается в переводе диалкилметилфосфонатов в определяемую форму (до МФК) в результате его взаимодействия с бромистоводородной кислотой и определении содержания исходного компонента по содержанию МФК методом кислотно-основного титрования:



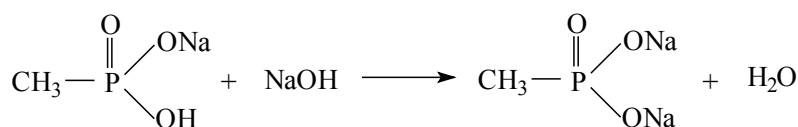
После удаления большей части непрореагировавшей бромистоводородной кислоты проводят титрование, фиксируя две точки эквивалентности (рис. 2):

а) первая точка эквивалентности соответствует оттитровыванию избытка бромистоводородной кислоты и первой кислотной группы метилфосфоновой кислоты:



б) вторая точка эквивалентности соответствует оттитровыванию второй кислот-

ной группы метилфосфоновой кислоты:



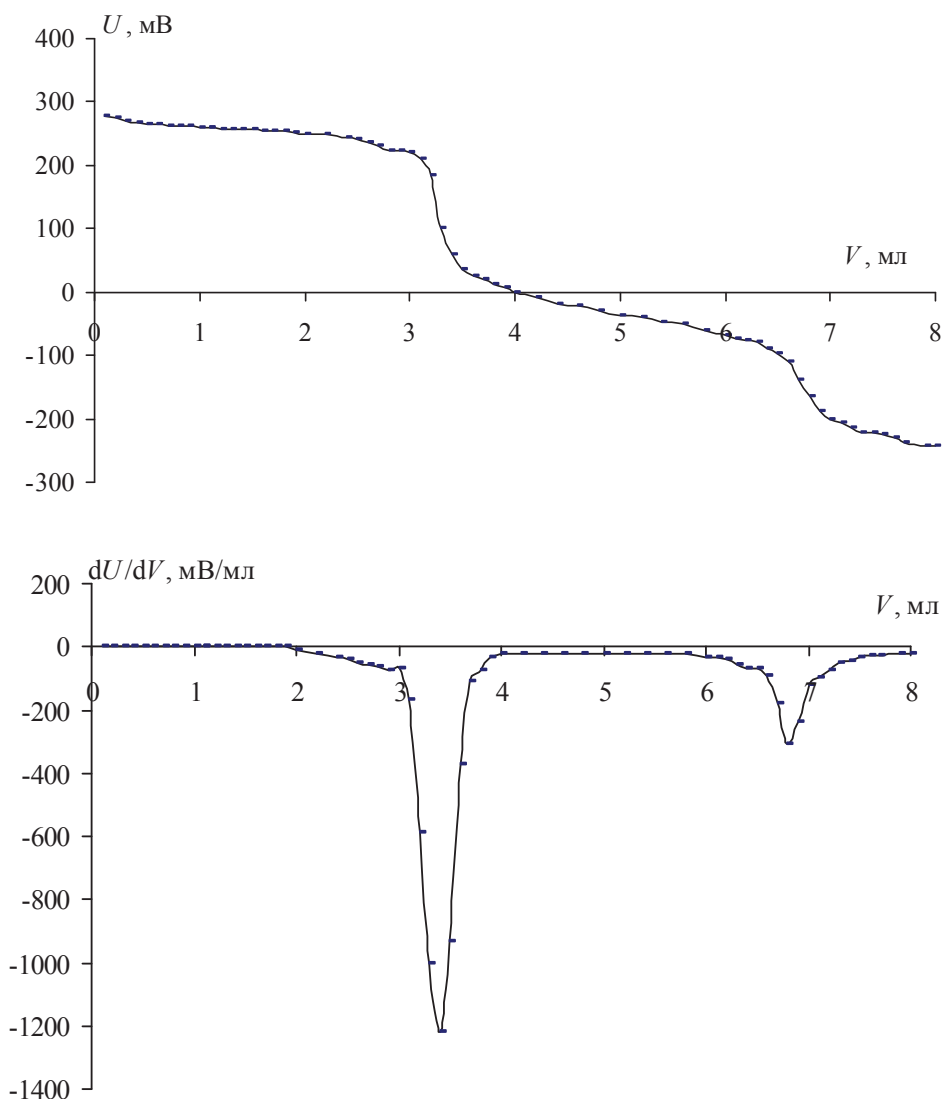


Рис. 2. Кривые титрования МФК гидроксидом натрия

При разработке аттестованных методик выполнения измерений (МВИ) массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах титриметрическим методом установлено, что независимо от вида диалкилметилфосфоната в конечном итоге определение проводится по продукту гидролиза МФК, который является общим для всех диалкилметилфосфонатов. Различие для всех методик заключается лишь в пробоотборе и пробоподготовке. Сама процедура определения (титрования) является общей для всех образцов и позволяет объединить все методики в одну.

Для обоснования возможности замены визуального титрования проведено сравнение предлагаемой и аттестованной методик выполнения измерений основного вещества в предложенных образцах.

Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах титриметрическим методом с визуальной индикацией точки эквивалентности [15]

В коническую колбу вместимостью 50 мл (допускается использование проградуированных лабораторных пробирок вместимостью 10 и 20 мл), предварительно взвешенную на аналитических весах, помещали точную навеску 0,05–0,13 г (табл. 1) анализируемой пробы образца диалкилметилфосфоната. К веществу приливали 4 мл 47%-ного водного раствора бромистоводородной кислоты, после чего колбу быстро присоединяли к 4-шариковому обратному холодильнику и ставили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 160 °С. Реакционную смесь кипятили в течение 10 мин от начала



закипания жидкости в колбе. Далее горячую колбу отсоединяли от холодильника и продолжали нагревать на электрической плитке или глицериновой бане с целью выпаривания непрореагировавшей бромистоводородной кислоты до остаточного

объёма раствора около 0,3–0,5 мл. Затем, охладив колбу до комнатной температуры, её содержимое переносили в коническую колбу вместимостью 250 мл путём промывания колбы пятью порциями по 10 мл дистиллированной водой.

Таблица 1

Исходные данные для проведения анализа диалкилметилфосфонатов

№	Название образца	Титр NaOH по образцу ¹ , T, г/мл	Масса навески образца ² , m, г	Диапазон измеряемой массовой доли основного вещества, %
1	O,O'-диизопрпил-метилфосфонат	0,01802	0,0750–0,0900	90–100
2	O,O'-диизобутил-метилфосфонат	0,02082	0,0830–0,1040	
3	O,O'-дипинаколил-метилфосфонат	0,02644	0,1100–0,1350	
4	O-метил-O'-изопрпил-метилфосфонат	0,01521	0,0610–0,0830	
5	O-метил-O'-изобутил-метилфосфонат	0,01662	0,0600–0,0790	
6	O-метил-O'-пинаколил-метилфосфонат	0,01942	0,082–0,1000	

Примечание. ¹Титр 0,1 н раствора гидроокиси натрия по диалкилметилфосфонату, не приведенный в таблице, рассчитывается по формуле $T = M_p \cdot 10^{-4}$, где M_p – молярная масса соответствующего диалкилметилфосфоната; ²Масса навески диалкилметилфосфоната, не приведенного в таблице, рассчитывается по формуле $m = (4,0 - 5,0) \cdot T$.

К полученному раствору из капельницы добавляли 3 капли индикатора метилового красного, перемешивали и осторожно нейтрализовали раствор путем добавления 0,1 н раствора гидроксида натрия до появления слабо-розового цвета. После чего титровали 0,1 н раствором гидроксида натрия до перехода слабо-розовой окраски в соломенно-желтую. Затем добавляли в раствор 10 капель индикатора тимолфталеина и титровали образовавшуюся кислую соль метилфосфоновой кислоты раствором гидроксида натрия до перехода окраски раствора в синий цвет, фиксируя объем V_1 . Одновременно проводили в аналогичных условиях холостой опыт, фиксируя объем V_2 .

Массовую долю основного вещества образца диалкилметилфосфоната рассчитывали по формуле

$$M_d = \left(\frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot K}{m} \right) \cdot 100\%,$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната с тимолфталеином, мл;

V_2 – объем 0,1 н раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната с тимолфталеином в холостом опыте, мл;

T – титр 0,1 н раствора гидроокиси натрия по диалкилметилфосфонату (см. табл. 1), г/мл;

K – поправочный коэффициент к концентрации 0,1 н раствора гидроокиси натрия ($K = 1$ при использовании стандарт-титра «0,1 н раствор гидроокиси натрия»);

m – масса навески пробы соответствующего диалкилметилфосфоната, взятая для измерений, г (см. табл. 1).

Методика определения массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах автоматическим потенциометрическим титрованием

Следует отметить, что способ получения МФК в предложенной методике аналогичен способу ее получения в аттестованной методике [15]. В коническую колбу вместимостью 50 мл (допускается использование проградуированных лабораторных пробирок вместимостью 10 и 20 мл), предварительно взвешенную на аналитических весах, помещали точную навеску 0,05 – 0,13 г (см. табл. 1) анализируемой пробы образца диалкилметилфосфоната. К веществу приливали 4 мл 47%-ного водного раствора бромистоводородной кислоты, после чего колбу быстро присоединяли к 4-шариковому обратному холодильнику и ставили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 160°C. Реакционную смесь кипятили



в течение 10 мин от начала закипания жидкости в колбе. Далее горячую колбу отсоединяли от холодильника и продолжали нагревать на электрической плитке или глицериновой бане с целью выпаривания непрореагировавшей бромоводородной кислоты до остаточного объёма раствора около 0,3–0,5 мл. Затем, охладив колбу до комнатной температуры, её содержимое переносили в коническую колбу вместимостью 250 мл путём промывания колбы пятью порциями по 10 мл дистиллированной водой.

В раствор помещали комбинированный электрод ЭСЛК-01.7, наконечник дозатора АТП-02, включали магнитную мешалку и запускали программу титрования диалкилметилфосфонатов 0,1 н раствором гидроксида натрия. Программа с заданными параметрами создавалась один раз и в дальнейшем использовалась без изменений:

- метод титрования: прямое, режим автоматический, титрование с определением эквивалентной точки;
- скорость титрования, $S : S_{\min} = 0,016$ мл/с; $S_{\max} = 0,017$ мл/с;
- объем капли: 0,04 мл;
- объем начальной дозы: 4,5 мл;
- уровень стабилизации потенциала: 0,2000 мВ;
- пауза: $\min = 0,5$ с; $\max = 10$ с;
- автостоп по потенциалу – 200 мВ.

По завершении титрования фиксировали объемы титранта, соответствующие первому и второму скачку потенциала на кривой титрования.

Одновременно в тех же условиях, проводили измерения холостого раствора, не содержащего диалкилметилфосфоната, фиксируя объем титранта по скачку потенциала.

Массовую долю основного вещества образца диалкилметилфосфоната рассчитывали по формуле

$$M_d = \left(\frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,9615}{m_1} - \frac{V_3}{m_2} \right) \cdot T \cdot K \cdot 100\%,$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната до первой точки эквивалентности, мл;

V_2 – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната до второй точки эквивалентности, мл;

V_3 – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование холостой пробы, мл; ($V_3 = 0$ при отсутствии точек эквивалентности);

T – титр 0,1 н раствора гидроксида натрия по диалкилметилфосфонату (см. табл. 1), г/мл;

K – поправочный коэффициент к концентрации 0,1 н раствора гидроксида натрия ($K = 1$ при использовании стандарт-титра «0,1 н раствор гидроксида натрия»);

m_1 – масса навески пробы соответствующего диалкилметилфосфоната, взятая для измерений, г (см. табл. 1);

m_2 – масса навески пробы соответствующего диалкилметилфосфоната, взятая для измерений при холостом определении, г;

0,9615 – коэффициент, учитывающий систематическую погрешность методики.

В табл. 2 приведены результаты определения основного вещества в ГСО некоторых диалкилметилфосфонатов по двум методикам. Установлено, что при визуальном и потенциометрическом титровании в каждом случае различие между стандартными отклонениями находится в границах возможных случайных колебаний, а различие между средними результатами методик не является значимым.

Таблица 2

Результаты определения массовой доли основного вещества диалкилметилфосфоната по аттестованным [14] и разработанным методикам ($n_1 = n_2 = 11$; $P = 0,95$; $F_{\text{табл}} = 2,97$; $t_{\text{табл}} = 1,96$)

Образец	Титрование				$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
	визуальное		потенциометрическое			
	$M_d, \%$	S_1	$M_d, \%$	S_1		
О,О'-диизопрМФ	98,08±0,1546	0,50	98,20±0,1325	0,36	1,00	0,79
О,О'-диизобутМФ	97,95±0,1719	0,53	98,09±0,1435	0,39	1,19	0,98
О,О'-дипинМФ	96,99±0,1537	0,52	97,13±0,1324	0,34	1,25	1,02
О-метил-О'-изопрМФ	97,55±0,1456	0,61	97,75±0,1342	0,45	1,21	1,12
ДАМФ	98,15±0,1656	0,47	98,28±0,1463	0,29	1,06	0,87
О-метил-О'-пинМФ	98,02±0,1743	0,59	98,12±0,1665	0,51	1,19	1,09



В ходе проведения валидации методики выполнения измерений массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах было установлено, что указанное уравнение может быть принято за основу измерения. Оно включает все значимые для результата определения факторы (измерение массы навесок, нелинейности взвешивания, объемов растворов, степень чистоты стандартов, установление конечной точки титрования), а такие параметры, как давление и температура не являются значимыми при указанных граничных условиях измерений с применением титриметрического метода.

Следует отметить преимущества методик потенциометрического титрования с применением автотитратора АТП-02 перед аттестованными методиками визуального титрования: возможность автоматизации анализа, уменьшение массы навески, постоянный и точный объем капли титранта, сокращение времени определения, исключение использования химических индикаторов, улучшение прецизионности определения [15].

Проведённая валидация [17] разработанных протоколометрических методик анализа диалкилметилфосфонатов показала, что данные методики достаточно хорошо определены и включают все необходимые требования по прослеживаемости, определённые международными стандартами, и могут быть рекомендованы для государственной метрологической аттестации и внедрения на объекты гражданской и военной промышленности.

Список литературы

1. *Расстегаев О. Ю., Федоренко Е. В., Толоконникова Р. М., Панкова Р. М., Чупис В. Н.* Фотометрическое определение общего фосфора в объектах окружающей среды // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 4. С. 8–12.
2. *Wietkiewicz Z., Mazurek M., Szule J.* Chromatographic analysis of chemical warfare agents // J. Chromatogr. 1990. Vol. 503. P. 293–325.
3. *Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Пшеничная Г. В.* Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. 39, № 6. С. 82–91.
4. *Денисов С. Н., Денисов Н. С.* Исследование возможных путей фрагментации метилфосфоновой кислоты и её эфиров с использованием масс-спектрометрии // Поволж. торг.-эконом. журн. 2014. Т. 38, № 4. С. 13–28.
5. *Василевский С. В., Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Суворкин В. Н.* Масс-спектрометрическая идентификация силилированных производных алкилфосфоновых, алкилтиофосфоновых и диалкиламилофосфоновых кислот // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 6. С. 597–604.
6. *Benshop H. P., Bijleveld E. C., Otto M. F., Degenhardt C. E. A. M., Van Helden H. P. M., De Jong L. P. A.* Stabilization and gas Chromatographie analysis of the four stereoisomers of 1,2,2-trimethylpropyl methylphosphonofluoridate (soman) in rat blood // Anal. Biochem. 1985. Vol. 151. P. 242–253.
7. *Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Савчук В. И., Суворкин В. Н.* Методы химической ионизации в селективном хромато-масс-спектрометрическом анализе производных алкилфосфоновых кислот // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 6. С. 637–644.
8. *Amirav A., Jing H.* Pulsed flame photometer detector for gas chromatography // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. P. 3305–3318.
9. ГОСТ 25794.1-83. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования. М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. 21 с.
10. *Янсон Э. Ю.* Теоретические основы аналитической химии. М. : Высш. шк., 1987. 304 с.
11. Стандартные образцы состава чистых веществ. Методы аттестации. Основные положения. МИ 2574-2000, УрНИИ. 2000. 10 с.
12. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М., 2002. 64 с.
13. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. МИ 2336-2002. 48 с.
14. Пат. 2320989 РФ. Способ определения массовой доли основного вещества диалкиловых эфиров алкилфосфоновых кислот / Мандыч В. Г., Меркулов П. Т., Денисов С. Н. и др. ; Бюл. № 9, 2008. 7 с.
15. МВИ №031-05-191-05. Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-метил-О/-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом. Саратов : СВРХБЗ, 2005. 15 с.
16. *Франке З.* Химия отравляющих веществ : в 2 т. / пер. с нем. М. : Химия, 1973. Т. 1. 440 с.
17. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа : пер. с англ. СПб. : ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2005. 52 с.

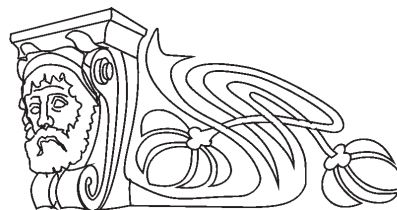


УДК 628.168.4

МОДЕРНИЗАЦИЯ СПОСОБА ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ПЕРЕРАБОТКУ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ

А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин², Н. Н. Кузнецов¹,
А. Ю. Палагин¹, С. Н. Курсков¹

¹ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов
²ООО НИТЦ «Экохим», Саратов
E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В статье представлен модернизированный способ очистки питьевой воды от мышьяка, основанный на процессах осаждения, с использованием в качестве осадителя соединений железа (III). Предложен вариант переработки осадителя с токсикантом с выделением мышьяка в форме малорастворимого соединения (As_2S_3) и получением новой порции соединений железа (III), используемой на новом цикле очистки воды.

Ключевые слова: очистка питьевой воды, соединения железа (III), соединения мышьяка, переработка осадителя.

Modernization of the Purification Process of Drinking Water from Arsenic Compounds, Including the Processing Generated of Toxic Waste

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, N. N. Kuznetsov,
A. Y. Palagin, S. N. Kurskov

The article provides an improved method for the purification of drinking water from arsenic-based deposition processes, using as precipitating iron compounds (III). An option of processing with the precipitating agent with toxicant release of arsenic in the form of sparingly soluble compounds (As_2S_3) and receiving a new portion of iron compounds (III), used in the next cycle of water purification.

Key words: purification of drinking water, iron (III) compounds, arsenic compounds, recycling precipitant.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-36-40

Введение

Вода является уникальным веществом в поддержании жизни человека, который на 80% состоит из нее. Жизнь есть только там – где есть вода. Качество питьевой воды является основным критерием здоровья населения. Одним из широко распространенных загрязнителей воды является мышьяк.

Высокое содержание мышьяка в поверхностных и подземных водах представляет глобальную проблему в современном мире. Сотни миллионов людей в таких странах, как Аргентина, Австралия, Бангладеш, Чили, Китай, Венгрия, Вьетнам, Индия, Мексика, Перу, Таиланд, Корея и др. ежедневно вынуждены употреблять воду с концентрациями мышьяка, в десятки раз превышающими установленные стандартом Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) – 10 мкг/л [1].

Предельная суточная доза мышьяка, установленная ВОЗ, составляет 0,05 мг на 1 кг массы тела. Употребление продуктов и воды, содержащей этот токсикант, служит причиной расстройств нервной и сердечно-сосудистой системы, возникновения бородавчатого кератоза ладоней и подошв, развития рака кожи, легких, мочевого пузыря и почек [2, 3].

На сегодняшний день в мире разработано большое количество способов, позволяющих снижать концентрацию мышьяка в питьевых источниках до установленных нормативов, к ним относятся: ионный обмен, сорбция на активированном оксиде алюминия или оксигидроксида железа, нанофильтрация, обратный осмос, осаждение /коагуляция/ фильтрация и их различные модификации и др. [4–6]. По каждому направлению идет постоянное совершенствование существующих технологических решений, приводящее к улучшению экономических показателей процессов.

Кратко, основываясь на работах ведущих мировых центров по очистке воды, можно резюмировать, что лучшей из известных промышленных технологий является та, где осуществляется удаление мышьяка коагуляцией с солями железа (III), с последующей фильтрацией [7, 8].

В основе технологии лежат процессы сорбции и соосаждения присутствующих в очищаемой воде соединений мышьяка на имеющей высокоразвитую поверхность гидроксиде железа (III), образуемом в результате гидролиза соответствующей соли. Процесс хорошо адаптирован к водам различного состава и позволяет осуществлять очистку до уровня ПДК. В то же время метод имеет серьезные недостатки, наносящие существенный экологический ущерб окружающей среде:

– значительные объемы воды с токсикантами, которые образуются при обратной промывке фильтров;



– отсутствие каких-либо технических решений, направленных на сбор токсикантов с их последующей утилизацией. Продукт соосаждения ($\text{Me}(\text{OH})_3$) вместе с токсикантом выбрасывается в окружающую среду, где под действием осадков мышьяк вновь вымывается и поступает в грунтовые воды.

Кроме того, способ имеет ограничения по количеству выводимых соединений мышьяка, что связано с возможностью введения в воду растворимых соединений железа (хлориды, сульфаты, нитраты) только в определенных пределах, обусловленных поддержанием необходимых санитарно-эпидемиологических нормативов по анионам Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Настоящая работа посвящена определенной модернизации промышленного способа очистки воды от соединений мышьяка, в частности, путем решения вопроса по разделению осадка гидроксида железа (III) с токсикантом на составные части с выведением токсиканта в форме мало-растворимых соединений и направлением соединений железа (III) на новый цикл очистки воды.

Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие реактивы: железо треххлористое 6-водное, марки «ч» (ГОСТ 4147-74), гидроксид натрия, марки «чда» (ГОСТ 4328-77), соляная кислота, марки «хч» (ГОСТ 3118-77), гипохлорит натрия (содержание активного хлора 6–14%) «Sigma-Aldrich», натрий сернистый 9-водный, марки «чда» (ГОСТ 2053-77).

Модельные растворы As (III) различной концентрации, приготовленные из раствора арсенита натрия ($C_{\text{As3}^+} = 100$ мг/л), помещали в стеклянный стакан объемом 1 л, вносили заданные количества 10%-го раствора хлорида железа (III) и 5%-го раствора гидроксида натрия, в ряде экспериментов в систему также вводился окислитель – гипохлорит натрия. Щелочь вводилась в количестве, достаточном для поддержания в системе определенной величины pH, контролируемой с помощью pH-метра pH410. Перемешивание реакционной смеси проводили на магнитной мешалке при температуре окружающей среды 20 ± 3 °C в течение 5–10 мин. Затем из образовавшейся системы отбирались пробы для проведения анализов на содержание соединений мышьяка. Пробы сначала фильтровались через бумажный фильтр «Синяя лента», а затем через микрофильтрационную мембрану типа МФФК-Г с размером пор 0,15 мкм.

Анализ проб фильтрата на содержание As(III) проводился методом циклической вольтамперометрии на анализаторе ПАН-As, а на содержание соединений As(III) и As(V) – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре VG PQ ExCell «Termo Elemental».

Результаты и их обсуждение

В основе способа очистки воды от соединений мышьяка коагуляцией с солями железа (III) лежит следующая схема (рис. 1).

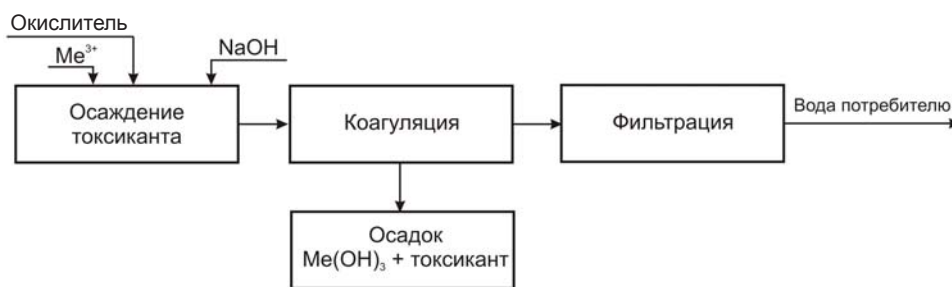


Рис. 1. Схема очистки воды от соединений мышьяка коагуляцией солями железа (III)

На первой стадии процесса очистки в очищаемую воду сначала вносят определенное количество окислителя (как правило, гипохлорита натрия или диоксида марганца) с целью окисления менее сорбирующегося на гидроксиде железа (III) арсенит-аниона до арсената. Далее в систему вводится раствор какой-либо соли железа (III) (хлорид, сульфат). Осаждение проводится в интервале pH 6–8,5, охватывая все значения водородного показателя используемых

источников водозабора. Формирование от мелких до крупных хлопьев гидроксида металла (III) проводится в условиях механического перемешивания в течение 20–30 мин.

Как указывалось ранее, одной из целей проводимого исследования являлась модернизация рассматриваемого способа очистки воды, в частности, в вопросе переработки осадителя ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) с токсикантом с возвращением очищенного раствора осадителя в новый цикл очистки воды.



Для решения этой задачи была сформирована серия водных растворов с концентрациями As^{3+} и As^{5+} от 500 до 2500 мкг/л.

Выведение токсиканта проводилось как в виде $As(III)$, так и $As(V)$. При отработке первой

серии растворов количество осадителя формировалось таким образом, чтобы масса образующегося $Fe(OH)_3$ составляла 0,04 – 0,1 мас. % (0,4 – 1 г на литр очищаемой воды). Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значение концентраций соединений мышьяка (III) в воде до и после очистки

Количество осадителя, %	$C_{As^{3+}}$ до очистки, мкг/л	500	1000	1500	2000	2500
0,04	$C_{As^{3+}}$ после очистки, мкг/л	12,1±0,4	14,4±0,5	17,5±0,6	23,7±0,9	31,2±1,1
0,05		3,1±0,2	4,4±0,2	5,7±0,5	8,7±0,4	9,6±0,3
0,10		2,5±0,1	3,9±0,2	4,4±0,3	7,8±0,2	8,1±0,4

Таблица 2

Значение концентраций соединений мышьяка (V) в воде до и после очистки

Количество осадителя, %	$C_{As^{5+}}$ до очистки, мкг/л	500	1000	1500	2000	2500
0,04	$C_{As^{5+}}$ после очистки, мкг/л	11,8±0,5	13,4±0,5	16,2±0,5	21,7±0,8	31,9±1,1
0,05		3,1±0,2	4,5±0,2	5,1±0,3	9,0±0,5	9,7±0,3
0,10		2,8±0,2	3,7±0,2	4,2±0,3	7,6±0,3	8,5±0,5

В результате проведенных исследований было установлено, что независимо от степени окисления мышьяка в соединениях для заданной области концентраций мышьяка применение в качестве осадителя токсиканта солей железа (III) в концентрациях $\geq 0,05\%$ (в пересчете на $Fe(OH)_3$) позволяет достигать степени очистки воды до уровня ПДК. В то же время, как видно из табл. 1 и 2, концентрации гидроксида железа на уровне 0,04% оказывается недостаточно для удаления токсиканта до установленных нормативов.

Немаловажным обстоятельством является то, что при подщелачивании очищаемой воды одновременно с осаждением осадителя происходит перевод большинства соединений тяжелых металлов в оксиды или гидроксиды, которые наряду с соединениями мышьяка, соосаждаются на гидроксиде железа (III), чем достигается эффективная очистка воды и от этих токсикантов. В табл. 3 приведены результаты степени очистки модельных растворов, содержащих соединения тяжелых металлов.

Таблица 3

Значение концентраций различных токсикантов в модельном растворе и водопроводной воде до и после очистки

Образцы	Концентрация ионов, мкг/л				
	Pb^{2+}	Al^{3+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}
Модельный раствор	124,4	2216	4,45	114,2	1211
Модельный раствор после очистки	0,11	13,35	0,05	3,41	1,49
Водопроводная вода	0,08	101,4	0,01	3,0	3,35
Водопроводная вода после очистки	0,06	6,54	0,01	2,22	0,87

На следующем этапе образующийся осадок $Fe(OH)_3$ с токсикантом коагулируют в осветлителях и затем отделяют от очищенной воды. Процесс коагуляции осадка происходит кинетически достаточно быстро – через 3–4 ч удается достигать практически полного раз-

деления гетерогенной системы. В то же время на установках небольшой производительности для ускорения процесса осаждения гидроксида железа (III) могут вводиться коагулянты, например, полиакриламид в количестве 0,01–0,5 мг/л [9].



Формируемый осадок, содержащий осадитель и смесь различных токсикантов, выводится из осветлителей и направляется на захоронение. Такое бесконтрольное размещение шлама приводит к загрязнению поверхностных вод и катастрофическим проблемам в окружающей среде.

Именно поэтому необходимо уделить особое внимание указанной проблеме, разработав, с одной стороны, способ перевода токсикантов в малорастворимую форму, а с другой – реализовав принцип замкнутого цикла по осадителю. Идеология подхода заключается в следующем:

– осадок гидроксида железа (III) с токсикантом переносят в реактор и к нему добавляют раствор кислоты, которая образует соль-осадитель (соляная или серная) до формирования гомогенной системы, имеющей значение pH, равное $\approx 1,5-2,0$;

– в полученный раствор вносится источник сульфид-ионов (сероводород), переводящий катионы мышьяка в малорастворимые сульфиды (As_2S_n);

– после формирования осадок отделяется на фильтре, а фильтрат, представляющий собой соль-осадитель – хлорид или сульфат желе-

за (III), направляется на осуществление процесса осаждения токсиканта в новом цикле очистки, чем реализуется замкнутый цикл по осадителю.

В рамках новой предложенной схемы ни токсикант, ни гидроксид железа не выбрасываются в окружающую среду. Получаемые сульфиды мышьяка далее направляются либо на централизованную переработку в продукты народно-хозяйственного назначения (биоцидные краски, строительные материалы, антикоррозионные добавки и др.), либо на захоронение в качестве отхода 3-го класса опасности. Гидроксид железа (III) перерабатывается в новую порцию осадителя.

Третий этап очистки – фильтрация – проводится по общепринятой схеме с применением фильтрующих материалов широкого спектра (песчано-гравийные, сорбенты различного состава и т.п.).

Вся совокупность рассмотренного материала позволяет дополнить стандартную схему процесса очистки воды от мышьяка предложенными новыми решениями, которые позволяют улучшить экологические параметры при работе типовых промышленных установок.

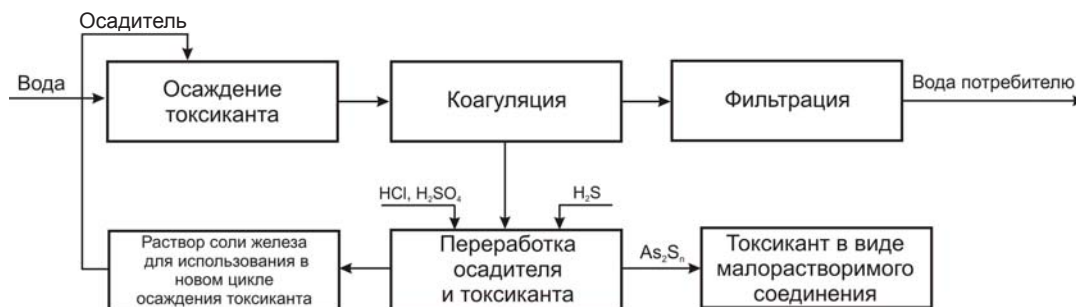


Рис. 2. Оптимизированная схема процесса очистки воды от соединений мышьяка

Выводы

1. Предложен вариант переработки осадителя ($Fe(OH)_3$) с токсикантом с выделением мышьяка в форме малорастворимого соединения (As_2S_n) и получением новой порции соединений железа (III).

2. Предложена оптимизированная схема процесса очистки воды от соединений мышьяка.

Список литературы

1. World Health Organization (WHO) : Arsenic in drinking water, Fact sheet No 210 (2001). URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/print.html> (дата обращения: 10.04.2015).
2. Mazumder Dng, Haque R., Ghosh N., Santra A., Chakraborty D., Smith Ah. Arsenic levels in drinking

- water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India // Intern. J. Epidemiol. 1998. № 27. P. 871–877.
3. Smith Ah., Goycolea M., Haque R., Biggs Ml. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water // Amer. J. Epidemiol. 1998. Vol. 147, № 7. P. 660–669.
4. EPA : Technologies and coast for removal of arsenic from drinking water. Intern. Consultants. Inc. Malcolm Pirnie, Inc., The Cadmus Group. Inc.. Under Contract with the USEPA. No. 68-C6-0039. EPA 815-R00-028. 2000.
5. Мицкевич Д. Е., Солдатов В. С., Сокол В. П., Мазоль О. Л. Железосодержащий волокнистый сорбент для очистки питьевой воды от арсенит- и арсенатионов // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 4. С. 21–29.
6. Dimitrovski D. V., Bozinovski Z. Lj., Lisichkov K. T., Kuvandziev S. V. Arsenic removal through coagulation



and flocculation from contaminated water in Macedonia // *Zastita Materijala*. 2012. Vol. 53. P. 57–61.

7. *Hering J. G., Chen P. J., Wilkie J. A., Elimelech M.* Arsenic removal from drinking water during coagulation // *J. Environ. Eng.* 1997. Vol. 8. P. 800–807.
8. *Wickramasinghe S. R., Han B., Zimbron J., Shen Z., Ka-*

rim M. N. Arsenic removal by coagulation and filtration : comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh // *Desalination*. 2004. Vol. 169. P. 224–231.

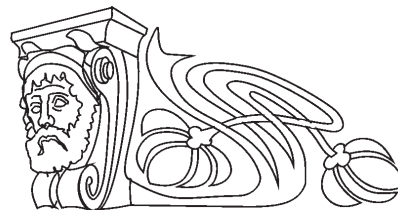
9. *Вейцер Ю. И., Минц Д. М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М. : Стройиздат, 1984. 201 с.

УДК 543.421

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА, РТУТИ, МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ПОЧВЕ И ВЕНТВЫБРОСАХ МЕТОДОМ ААС

А. Л. Лобачев, Е. А. Якунина, А. А. Редькин, И. В. Лобачева, Е. В. Ревинская

Самарский государственный университет
E-mail: lobachev@samsu.ru



Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определено содержание подвижных форм меди, никеля и цинка и валовое содержание ртути и мышьяка в образцах почв, отобранных в жилой зоне г. Самары, и меди в вентвыбросах. Для почв оценен вклад стадии пробоподготовки в общую погрешность аналитического определения. Для обеспечения правильности определения содержания меди в вентвыбросах рассчитан поправочный коэффициент, учитывающий наличие систематической погрешности. **Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия, неорганические загрязнители, содержание, почва, вентвыбросы.

Determination of the Contents of Arsenic, Mercury, Copper, Nickel and Zinc in the Soil and Ventilating Emissions by Method of Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

A. L. Lobachev, E. A. Yakunina, A. A. Redkin,
I. V. Lobacheva, E. V. Revinskaya

The method of atomic absorbing spectrometry (AAS) determined the content of mobile forms of copper, nickel and zinc, and total content of mercury and arsenic in the soil samples selected in a residential zone Samara, and copper in the ventilating emissions. For soils the sample preparation stage contribution to the general error of analytical definition is estimated. For ensuring correctness definition of the content of copper in the ventilating emissions the correction coefficient considering existence of a systematic mistake is calculated.

Key words: atomic absorbing spectrometry, inorganic contaminants, content, soil, ventilating emissions.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-40-43

Введение

Современное оборудование для ААС позволяет решать такие задачи экоаналитического контроля, как определение содержания неорганических загрязнителей в водах различного происхождения, почвах, вентвыбросах и т.д. Наилучшие результаты получаются при работе

с пробами воды. Особенностью работы с почвами является сложная процедура их подготовки к анализу. Обычно минерализация проводится во фторопластовых стаканах в течение 3–4 ч с использованием смеси азотной кислоты с пероксидом водорода при программировании температуры в автоклаве от 160 °С до 200 °С, что зачастую приводит к частичной потере аналитов. Аналогичная картина наблюдается при определении содержания металлов в вентвыбросах. Нужный объем газообразной пробы прокачивается через обеззоленные бумажные фильтры, после чего следует длительная процедура их озонения.

В настоящей работе для оценки правильности проведения аналитического измерения по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 рассчитана величина вклада стадии пробоподготовки в общую погрешность методики выполнения измерения при определении содержания подвижных форм меди, никеля и цинка, а также валового содержания ртути и мышьяка в образцах почв, отобранных в черте г. Самары, и меди в вентвыбросах.

Материалы и методы исследования

В работе использовали *реактивы*: азотную кислоту (ГОСТ 11125-84), аммиак водный (ГОСТ 9-92), кислоту соляную (ГОСТ 3118-77), воду бидистиллированную (ГОСТ 6709-72), перекись водорода (ГОСТ 177-88), уксусную кислоту (ГОСТ 19814-74), натрия боргидрид NaBH_4 (ТУ-6-02-656), натрия гидроксид (ГОСТ 4328-77), ГСО с аттестованным содержанием меди, никеля, свинца, цинка, мышьяка, ртути. *Газы*: ацетилен (ГОСТ 5457-75), аргон газообразный высший сорт (ГОСТ 9293-74), азот (ГОСТ 9293-74).



Оборудование и материалы: атомно-абсорбционный спектрофотометр Spectra AA 200; Varian (пламенная атомизация) с набором ламп и гидридной приставкой с газожидкостным сепаратором; атомно-абсорбционный спектрофотометр «Analytic Jena», модель ZEE nit 700P (электротермическая атомизация, лампа на медь), а также автоматический дозатор МРЕ60, перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-01, автоклав-НПВФ АНКОТ-АТ-2 (ТУ 48-0572-31-259), фторопластовые стаканы, универсальная мельница М 20, ИКА; рН-метр «Mettler Toledo» МР 220, печь муфельная SNOL 7,2/1100, сушильный шкаф SNOL 58/350, тигли фарфоровые (ГОСТ 9147-80), фильтры обеззоленные (синяя лента) ТУ 6-09-1678-95, сита капроновые (1 мм), мерная посуда.

Отбор проб почвы проводился в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02-84 и ГОСТ 28168-89. Подготовка и хранение проб выполнялись в соответствии с ГОСТ 41-08-249. Образцы почв доводили до воздушно-сухого состояния, затем с помощью мельницы дробили до порошка и просеивали через капроновое сито с размером ячеек 1 мм.

Содержание в образцах почв подвижных форм меди, никеля, цинка и валовое содержание ртути и мышьяка определялось после их предварительного кислотного озоления [1–3]. Определение содержания в отобранных пробах почв валового содержания ртути и мышьяка проводилось с использованием гидридной приставки. Все государственные стандартные образцы (ГСО) хранились в соответствии с указанными изготовителем требованиями.

Результаты и их обсуждение

Градуирование оборудования. В работе использовался метод абсолютной градуировки с использованием ГСО. Для всех аналитов получены линейные уравнения зависимости аналитического сигнала от концентрации, при этом значение коэффициентов корреляции превышало 0,999 (табл. 1). Интервал концентраций ГСО составил 0,1–1,0 мг/дм³ для меди и никеля и 0,01–0,1 мг/дм³ для цинка, для ртути и мышьяка соответственно 0,5–5,0 мкг/дм³ и 2–10 мкг/дм³.

Таблица 1

Градуировочные графики

Медь/атомизация	Никель (подвижный)	Цинк (подвижный)	Ртуть (валовое)	Мышьяк(валовое)
подвижная (пламя): $y = 0,048x + 0,001$ вентвыбросы (электротермическая): $y = 0,993x + 0,011$	$y = 0,031x + 0,001$	$y = 0,217x$	$y = 1,980x + 0,016$	$y = 0,014x$

Предел обнаружения составлял: для меди – 0,08 мкг/см³, для никеля – 1,9 мкг/см³, для цинка – 0,05 мкг/см³.

Известно, что в экоаналитическом контроле особенно нежелательным является занижение содержания загрязнителя, что вполне вероятно при использовании сложной процедуры пробоподготовки (как в нашем случае). Именно стадия пробоподготовки в основном определяет погрешность используемой методики. Проверка правильности проведения аналитического измерения путем увеличения массы навески и использования метода добавок невозможна как при работе с почвами, так и при работе с вентвыбросами (определение содержания меди). В связи с этим целью исследования являлась оценка вклада стадии измерения и стадии подготовки пробы

в общую погрешность определения. Для этого брали 4–5 проб одного и того же образца почвы и проводили парные определения содержания в ней аналита. Все результаты получены в условиях повторяемости. Одновременно в лаборатории непрерывно реализовывалась процедура контроля стабильности получаемых результатов путем построения контрольных карт Шухарта. За весь период проведения эксперимента получаемые в ходе контрольной процедуры результаты не превышали предела предупреждения (тревожный признак), что позволяет говорить о выполнении всех требований, предъявляемых к аналитическому оборудованию и квалификации персонала.

Расчеты дисперсий (B – этап измерения, $B+T$ – общая погрешность методики) проводили по формулам [4]:

$$S_B^2 = \frac{\sum(x_1 - \bar{x})^2}{2m} \quad \text{и} \quad S_{B+T}^2 = S_B^2 + n_A \cdot S_T^2 = \frac{n_A \cdot \sum(\bar{x} - \bar{x})^2}{m-1},$$

где \bar{x} – общее среднее; \bar{x} – среднее в паре; m – число проб; n_A – число параллельных определений.

Полученные результаты приведены в табл. 2

(определение содержания в почве подвижных форм меди, никеля, цинка) и табл. 3 (определение в почве валового содержания ртути и мышьяка).



Таблица 2

Определение содержания подвижных форм меди, никеля и цинка

№ пробы	Концентрация, мг/кг									
	меди			никеля			цинка			
	X_1	X_2	Сред.	X_1	X_2	Сред.	X_1	X_2	Сред.	
1	2,0	1,9	1,95	3,3	3,1	3,20	46	45	45,5	
2	1,9	1,8	1,85	3,6	3,6	3,60	44	44	44,0	
3	2,0	2,0	2,00	3,7	3,6	3,65	45	43	44,0	
4	2,0	1,9	1,95	3,2	3,1	3,15	46	46	46,0	
5	–			3,7	3,6	3,65	45	45	45,0	
–			Общее среднее	–			Общее среднее	–		Общее среднее
				1,9				3,5		
Измерение (дисперсия)			4x10 ⁻³				7x10 ⁻³			5x10 ⁻¹
Общая погрешность (дисперсия)			1x10 ⁻¹				1x10 ⁻¹			1,6

Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, во всех случаях определения содержания подвижных форм меди, никеля и цинка в образцах почв общая погрешность аналитической процедуры многократно превышает погрешность стадии измерения. При этом оценка относительной погрешности методики в условиях неопределенности ($p = 0,95$) показала, что она не превышает 10%, что полностью удовлетворяет требованиям нормативных документов. Следует отметить, что содержание подвижных форм ионов в отобранных для работы образцах почв многократно превышало пределы обнаружения для используемого оборудования. При более низком содержании загрязнителя в почвах возможно получение

результатов, не удовлетворяющих требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 [5], что объясняется несоответствием характеристик оборудования, используемого для разложения пробы, уникальным возможностям атомно-абсорбционной спектроскопии. В дальнейшем планируется провести для стадии пробоподготовки замену автоклава на микроволновую печь или HPAS. Иная картина наблюдается при определении содержания ртути и мышьяка в виде гидридов (см. табл. 3). В этом случае дисперсии стадии измерения и общая погрешность методики практически одинаковы, а принципиальными являются характеристики средства измерения (атомно-абсорбционного спектрометра с гидридной приставкой).

Таблица 3

Определение валового содержания ртути и мышьяка

№ пробы	Концентрация, мг/кг						
	ртути			мышьяка			
	X_1	X_2	Сред.	X_1	X_2	Сред.	
1	0,41	0,40	0,405	0,62	0,62	0,620	
2	0,41	0,41	0,410	0,63	0,62	0,625	
3	0,42	0,42	0,420	0,61	0,62	0,615	
4	0,43	0,42	0,425	0,61	0,61	0,610	
5	0,42	0,42	0,420	0,61	0,61	0,610	
–			Общее среднее	–			Общее среднее
				0,42			
Измерение (дисперсия)			2x10 ⁻⁵				2x10 ⁻⁵
Общая погрешность (дисперсия)			3x10 ⁻⁵				1x10 ⁻⁴



Оценка относительной погрешности методики определения содержания в почве валового содержания ртути и мышьяка в условиях неопределенности ($p = 0,95$) показала, что она не превышает 3% и удовлетворяет требованиям нормативных документов.

Трудности возникают также при определении содержания меди в вентвыбросах [6]. В этом случае занижение содержания загрязнителя за счет присутствия систематической погрешности является практически очевидным. Действительно, отбираемый объем пробы пропускается через фильтр, который озоляется при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, полученный при этом зольный остаток растворяется в смеси соляной и азотной кислот, после чего избыток кислот удаляют и переносят пробу в мерную колбу объемом 50 см^3 . Выявление численного значения систематической погрешности возможно в ходе проведения процедуры оперативного внутрилабораторного контроля с использованием ГСО. Анализ проводился на ААС «Analytic Jena», модель ZEE nit 700P (электротермическая атомизация, предел обнаружения меди при $324,8\text{ нм}$ с коррекцией фона по Зеemannу – $0,15\text{ мкг/л}$). Поскольку содержание меди в вентвыбросах одного из предприятий г. Самары многократно определялось ранее, процедура градуирования оборудования проводилась для более узкого интервала концентраций меди – до $0,2\text{ мкг/см}^3$ (коэффициент корреляции более $0,999$). Фильтр помещался в тигель и смачивался $0,5\text{ см}^3$ раствора меди (ГСО с концентрацией $10,0\text{ мкг/мл}$), что соответствовало присутствию в анализируемой пробе 5 мкг меди. Далее фильтр озолялся и обрабатывался кислотами так, как было описано выше. Концентрация меди определялась в мкг/см^3 . Было проведено парное определение содержания меди в 30 контрольных пробах. По первым 20 результатам определялись характеристики, необходимые для построения контрольной карты Шухарта и карты систематической погрешности (ранее такие результаты в лаборатории не были получены), другие использовались для проведения оперативного внутрилабораторного контроля. Относительная погрешность определения составила $16,8\%$, что можно признать удовлетво-

рительным, так как в работе [6] для такого интервала концентраций разрешена относительная погрешность $\pm 20\%$. Однако все полученные в лаборатории результаты были занижены за счет присутствия линейно меняющейся погрешности. Численное значение систематической погрешности, рассчитанное в соответствии с [4], составило $0,83$. Для этапа измерения $\text{СКО} = 2 \times 10^{-3}$, а для стадии пробоподготовки – 4×10^{-3} . На основании рассчитанного поправочного коэффициента был оценен показатель правильности методики, который составил $98,5\text{--}101,4\%$.

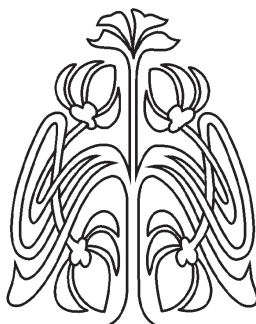
Таким образом, проведенное исследование позволяет утверждать, что наличие систематической погрешности при определении содержания загрязнителей в почве и вентвыбросах может быть учтено и минимизировано при правильном подборе оборудования для разложения проб почвы и введением поправочных коэффициентов для вентвыбросов.

Список литературы

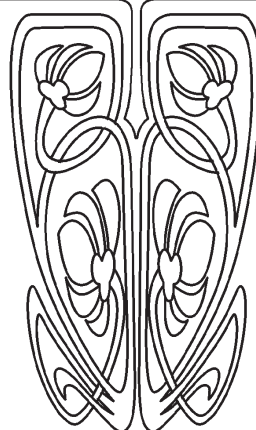
1. РД 52.18.289-90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, никеля, цинка) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М. : Госкомитет СССР по гидрометеорологии, 1991. 11 с.
2. МУК 4.1.1471-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в почвах и твердых минеральных материалах. М. : Стандартформ, 2003. 12 с.
3. ПНД Ф 16.1:2.2:3.17-98. Методика выполнения измерений массовой доли мышьяка и сурьмы в твердых сыпучих материалах атомно-абсорбционным методом с предварительной генерацией гидридов. М. : Стандартформ, 2004. 11 с.
4. Руководство по аналитической химии / под ред. Ю. А. Клячко. М. : Мир, 1975. С. 14–41.
5. ГОСТ 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М. : Изд-во стандартов, 2002. 42 с.
6. МВИ-М-34-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов в воздухе рабочей зоны и выбросах в атмосферу промышленных предприятий атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. СПб. : ООО «Мониторинг», 2004. 25 с.



БИОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



УДК 577.125.8:57.043

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ МЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА НА НЕКОТОРЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА

С. Ю. Перов, Е. В. Богачева, Л. М. Безрукавникова, Н. А. Лазарашвили

Научно-исследовательский институт медицины труда, Москва
E-mail: theorangenight@rambler.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния электромагнитного поля метрового диапазона на интенсивность процессов перекисного окисления липидов и общую антиокислительную активность сыворотки крови крыс. В результате проведенных исследований были выявлены достоверные изменения в концентрации диеновых конъюгатов, кетодиенов и общей антиокислительной активности сыворотки крови при различной длительности экспозиции животных.

Ключевые слова: электромагнитное поле, метровый диапазон частот, перекисное окисление липидов, окислительный стресс, система антиоксидантной защиты.

Experimental Study of Electromagnetic Fields the Meter Band Some Indicators of Oxidative Stress

S. Yu. Perov, E. V. Bogacheva, L. M. Bezrukavnikova, N. A. Lazarashvili

The paper presents the results of an experimental study of VHF band electromagnetic field on the intensity of lipid peroxidation and total antioxidant activity of rats blood serum. As a result of the conducted research it were revealed valid changes in the concentration of diene conjugates, ketodienes and of the activity of the antioxidative system at different duration of exposure.

Key words: electromagnetic field, meter frequency range, lipid peroxidation, oxidative stress, antioxidant defense system.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-44-48

В числе важнейших проблем современности наибольшую актуальность приобрела проблема сохранения здоровья человека от воздействия физических факторов производственной и внепроизводственной сред, среди которых особое место занимают электромагнитные поля (ЭМП). В последнее время наблюдается резкое увеличение количества и видов новой техники, оборудования и устройств, эксплуатация которых сопровождается эмиссией электромагнитной энергии в окружающую среду. Существующие темпы развития научно-технического прогресса повлекли за собой усложнение электромагнитной обстановки и увеличение масштабов возможного ее негативного влияния на здоровье пользователей.

В последние годы активно изучается действие на живые организмы электромагнитных полей в широком диапазоне частот от 3 Гц до 300 ГГц. В основном внимание уделяется микроволновой части электромагнитного спектра, тогда как диапазон метровых



длин волн от 30 до 300 МГц остается в стороне от основных направлений медико-биологических исследований. Следует отметить, что именно эта часть диапазона электромагнитных полей в соответствии с действующими в настоящее время российскими гигиеническими нормативами и стандартами безопасности практически всех зарубежных стран считается наиболее неблагоприятной по сравнению с другими частотами [1–3].

В научной литературе встречаются описания исследований, целью которых являлось выявление окислительного стресса у биологических объектов, подверженных воздействию ЭМП от мобильных устройств связи, путем оценки количества продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) и определения активности антиоксидантной защиты. Известно, что чрезмерная активация свободнорадикальных и перекисных реакций является одним из главных факторов повреждения клеточных мембран [4]. Процессы ПОЛ играют определенную роль в регуляции липидного состава биомембран и активности ферментов. Продукты липопероксидных реакций могут оказывать как прямое действие на активность ферментов, так и опосредованное – через изменение состояния мембран, с которыми ассоциированы молекулы многих ферментов [5]. Усиление процессов ПОЛ имеет существенное значение в этиологии и патогенезе многих заболеваний и развитии последствий различных экстремальных воздействий. При развитии патологического процесса может нарушаться баланс образования и инактивации продуктов ПОЛ, метаболиты ПОЛ накапливаются в тканях и биологических жидкостях, что приводит к нарушениям в первую очередь в биологических мембранах. Это вызывает изменение физико-химических свойств мембранных белков и липидов, изменение активности мембранно-связанных ферментов, нарушение проницаемости мембран, ионного транспорта, уменьшение электрической стабильности липидного бислоя мембран [6].

Значительное большинство работ по выявлению окислительного стресса посвящено изучению влияния мобильных телефонов, работающих на основе стандарта цифровой мобильной сотовой связи GSM (от англ. Global System for Mobile Communications – глобальная система мобильной связи) в диапазонах 900 и 1800 МГц. В различных литературных источниках отмечаются изменения в уровнях концентрации продуктов ПОЛ, а также снижение антиоксидантной активности [7–10]. Помимо анализа биологических эффектов воздействия ЭМП стандарта GSM в научной литературе встречаются отдельные дан-

ные по оценке влияния ЭМП на ПОЛ и состояние антиоксидантной защиты при облучении ЭМП биологических объектов в других частотных диапазонах. В настоящее время проводятся интенсивные исследования, посвященные изучению влияния на живые организмы ЭМП в диапазонах от 2400 МГц и выше [11]. Однако работ, связанных с оценкой биологического действия ЭМП в диапазоне метровых длин волн на процессы ПОЛ, совершенно недостаточно. Известно лишь, что ежедневное облучение самцов крыс линии Wistar в метровом диапазоне частот приводит к изменению сигнальных белков лимфоцитов [12, 13].

Материалы и методы

Для выявления возможных процессов окислительного стресса у лабораторных животных, подверженных влиянию ЭМП метрового диапазона, было проведено комплексное исследование, включающее определение концентрации продуктов ПОЛ, а также оценку общей антиоксидантной активности в сыворотке крови.

Источником излучения ЭМП метрового диапазона частот служила носимая радиостанция «Радий-301» («Ижевский радиозавод», Россия), работающая в диапазоне метровых длин волн и с максимальной выходной мощностью 5 Вт. Данная радиостанция является типичным представителем такого рода устройств, используется для организации оперативной связи и рекомендована к использованию в различных структурных подразделениях ОАО «РЖД».

В качестве объекта облучения выступали самцы белых беспородных лабораторных крыс массой 200–220 г. В экспериментальных исследованиях была использована 81 крыса. Животные случайным образом были разделены на группы истинного и мнимого облучения по 12 штук, при этом 9 животных в течение всего эксперимента содержались в условиях вивария.

Эксперименты проводились на лабораторных животных в соответствии с современными требованиями правил лабораторной практики по экспериментальному (доклиническому) исследованию в РФ (ГОСТ 351000.3-96 и 51000.4-96).

Животные размещались в индивидуальных радиопрозрачных контейнерах головой к источнику излучения. Контроль уровней излучения, осуществляемый с помощью широкополосного измерителя ЭМП Narda NBM-550 (Narda Inc., США), показывает, что напряженность электрической составляющей ЭМП составила 160 В/м. В зависимости от длительности воздействия ЭМП в экспериментальных исследованиях были выделены следующие серии:



I) однократная экспозиция длительностью 9 мин, с 30-секундным интервалом каждые 3 мин;

II) ежедневная экспозиция животных в одно и то же время в течение пяти дней длительностью 9 мин, с 30-секундным интервалом каждые 3 мин;

III) ежедневная экспозиция животных в одно и то же время в течение пяти дней длительностью 30 мин, с 30-секундным интервалом каждые 3 мин.

По окончании серии облучений осуществлялись декапитация и забор крови опытных и контрольных групп животных. Полученная кровь центрифугировалась в течение 15 мин со скоростью 3000 об/мин, после чего проводилась оценка концентрации продуктов ПОЛ – диеновых конъюгатов ($C_{ДК}$), кетодиенов ($C_{КД}$) и карбониллов ($C_{КБ}$), а также оценивалась общая антиокислительная активность (АОА) сыворотки крови спектрофотометрическим методом на спектрофотометре «Сary-50» (Agilent Technologies Inc., США).

Определение продуктов перекисного окисления липидов проводили в сыворотке крови. Липиды количественно экстрагировали смесью этанол – гексан 1:2 на вортексе в присутствии 1% аскарбата при pH = 4,5. 3 метаболита определяли спектрально в одном и том же гексановом экстракте конвейерным способом в одной кювете. Спектрофотометрически определяли катаболиты перекисного окисления липидов по их коэффициентам экстинкции ($\epsilon M, M^{-1} \times cm^{-1}$) в максимумах поглощения против холостой пробы: диеновые конъюгаты при 233 нм ($\epsilon M = 23200$), кетодиены при 268 нм ($\epsilon M = 21200$) и карбонилы при 203–205 нм ($\epsilon M = 13500$) в гексановом экстракте [14].

Общую АОА сыворотки крови определяли с помощью реакции восстановления антиоксидантами свободного радикала – дифенилпикрилгидраза (ДФПГ). Исходный раствор готовился путем растворения несколько миллиграммов ДФПГ в хлороформе таким образом, чтобы раствор имел подходящую оптическую плотность (около 0,5–0,6 cm^{-1}) при длине волны 517 нм. Также готовился хлороформный экстракт сыворотки путем центрифугирования в течение 5 мин смеси 0,35 мл сыворотки крови с 3,5 мл хлороформа. Контрольный раствор готовился путем смешивания 3 мл хлороформа с 1 мл ДФПГ. При добавлении в контрольный раствор 40 мкл антиоксиданта (гидрохинон) происходило снижение оптической плотности, а разница между этими показателями характеризовала количество антиоксидантов в контрольной пробе. Количество антиоксидантов в исследуемой пробе определялось таким же образом: 1 мл ДФПГ смешивали с 3 мл хлороформного экстракта сыворотки, затем добавляли в раствор 40 мкл антиоксиданта и оценивали изменения в оптической плотности после добавления антиоксиданта. Разница между показателями количества антиоксидантов в контрольной и исследуемой пробах характеризовала общую АОА сыворотки крови [15].

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием критерия Стьюдента в вычислительной среде табличного процессора Statistica (StatSoft.Inc, США).

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов исследования, представленных в таблице, свидетельствует о влиянии экспозиции ЭМП на процессы ПОЛ.

Концентрация продуктов перекисного окисления липидов и уровни общей антиокислительной активности в сыворотке крови экспериментальных животных

Серия		$C_{ДК}$, мкмоль/мл	$C_{КД}$, мкмоль/мл	$C_{КБ}$, мкмоль/мл	АОА, мэкв
I	Контроль	11,39 ± 0,87	3,79 ± 0,79	129,05 ± 10,37	0,34 ± 0,08
	Облучение	15,08 ± 1,05 ^{*,**}	4,60 ± 0,58	129,51 ± 9,20	0,42 ± 0,12
II	Контроль	13,84 ± 0,95	4,67 ± 1,03	122,14 ± 5,18	0,30 ± 0,05
	Облучение	10,76 ± 1,08 [*]	6,64 ± 1,02 ^{**}	131,39 ± 8,79	0,15 ± 0,04 ^{*,**}
III	Контроль	13,56 ± 1,25	4,51 ± 0,47	137,76 ± 17,58	0,32 ± 0,05
	Облучение	8,85 ± 1,91 ^{*,**}	6,28 ± 0,69 ^{*,**}	112,17 ± 11,23	0,18 ± 0,04 ^{*,**}
Виварий		12,57 ± 1,01	4,30 ± 0,67	134,80 ± 16,61	0,35 ± 0,08

Примечание. * – достоверные различия с группой контроля, ** – достоверные различия с группой животных, содержащейся в виварии.



У экспонированных групп были выявлены достоверные различия $S_{ДК}$ во всех сериях экспериментов по сравнению с группой контроля. Из таблицы видно, что в первой серии экспериментов уровень $S_{ДК}$ достоверно увеличился ($p < 0,05$) на 32%, тогда как во второй серии экспериментов этот показатель достоверно снизился ($p < 0,05$) на 22%. При максимальной длительности экспозиции в третьей серии эксперимента было отмечено снижение $S_{ДК}$ на 35% с большей достоверностью ($p < 0,01$), причем как по сравнению с группой контроля, так и по сравнению с группой, содержащейся в виварии.

Уровень $S_{КД}$ облученных животных в первой серии не отличались ни от контроля ни от показателей животных, находившихся в виварии. Во второй серии эксперимента значение $S_{КД}$ облученных животных достоверно не отличался от контроля, но был достоверно выше ($p < 0,05$), чем у животных, находившихся в виварии. В третьей серии экспериментов $S_{КД}$ достоверно увеличился ($p < 0,05$) на 35% у группы облученных животных, причем как по сравнению с группой контроля, так и по сравнению с группой, содержащейся в виварии.

Достоверных изменений $S_{КБ}$ во всех сериях зарегистрировано не было.

Однако установлено достоверное ($p < 0,05$) снижение общей АОА сыворотки крови во второй и третьей сериях экспериментов, тогда как в первой серии исследований таких различий не наблюдалось.

Достоверных различий контролируемых параметров в группах мнимого облучения и группе, содержащейся в виварии, не установлено, что свидетельствует об отсутствии каких-либо иных факторов, кроме облучения, воздействующих на все исследуемые показатели.

Известно, что под воздействием внешних факторов активация процессов ПОЛ может возникать вследствие изменений кислородного режима клеток живого организма [16]. Таким образом, в наших исследованиях при однократном кратковременном воздействии ЭМП на организм животного наблюдается некоторое усиление процессов ПОЛ, что не влечет за собой образования компенсаторных процессов антиоксидантной защиты организма. Тем не менее при ежедневном воздействии на организм ЭМП с интенсивностью ниже порога теплового действия в условиях острого эксперимента установлено смещение прооксидантно-антиоксидантного равновесия сыворотки крови. Полученные данные могут свидетельствовать об активации свободно радикальных реакций и наличии явлений окислительного

стресса при увеличении времени и неизменном уровне экспозиции ЭМП.

Выводы

Однодневное облучение экспериментальных животных ЭМП метрового диапазона с представленными параметрами приводит к первичному усилению процессов ПОЛ. Регулярное воздействие на организм экспериментальных животных ЭМП метрового диапазона с представленными параметрами приводит к нарушению равновесия в системе прооксиданты–антиоксиданты, что свидетельствует о повреждающем действии ЭМП на мембраны и клеточные структуры.

Можно предполагать, что воздействие ЭМП метрового диапазона с интенсивностью ниже порога теплового действия может индуцировать развитие процессов окислительного стресса в организме.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.8/2.2.4.1190-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к размещению и эксплуатации средств сухопутной подвижной радиосвязи». М., 2003.
2. СанПиН 2.2.4.1191-03 «Электромагнитные поля в производственных условиях». М., 2003.
3. Directive 2004/40/EC of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on the minimum health and safety requirements regarding the exposure of workers to the risks arising from physical agents (electromagnetic fields). Eighteenth individual Directive within the meaning of Article 16 (1) of Directive 89/391/EEC// Off J. Eur. Union. 2004. Т. 159. С. 1–26.
4. Кузнецов В. И., Моррисон В. В., Лиско О. Б., Царева Т. Д., Сретенская Д. А., Гаврилова И. Б., Хлебозжарова О. А. Липиды в структуре и функционировании биологических мембран // Саратов. науч.-мед. журн. 2014. Т. 10, № 2. С. 262–266.
5. Bochkov V. N., Oskolkova O. V., Birukov K. G., Levonen A. L., Binder C. J., Stöckl J. Generation and biological activities of oxidized phospholipids // Antioxid. Redox. Signal. 2010. Vol 12, № 8. P. 1009–1059.
6. McIntyre T. M. Lipid Oxidation and Cardiovascular Disease : Introduction to a Review // Series Circ. Res. 2010. Vol. 107. P. 1167–1169.
7. Mohamed F. A., Ahmed A. A., El-Kafoury B. M. A., Lasheen N. N. Study of the Cardiovascular Effects of Exposure to Electromagnetic Field // Life Sci. J. 2011. Vol. 8, № 1. P. 260–274.
8. Megha K., Deshmukh P. S., Banerjee B. D., Tripathi A. K., Abegaonkar M. P. Microwave radiation induced oxidative stress, cognitive impairment and inflammation in brain of Fischer rats // Indian J. of Exp. Biol. 2012. Vol. 50. December. P. 889–896.
9. Kerman M., Senol N. Oxidative stress in hippocampus induced by 900 MHz electromagnetic field emitting mobile



- phone: Protection by melatonin // Biomed. Res. 2012. Vol. 23, № 1. P. 147–151.
10. Çenesiz M., Atakişi O., Akar A., Onbilgin G., Ormanci N. Effects of 900 and 1800 MHz electromagnetic field application on electrocardiogram, nitric oxide, total antioxidant capacity, total oxidant capacity, total protein, albumin and globulin levels in Guinea pigs // J. Veterinary Med. Fac. Kafkas Univ. Vol. 17, № 3. P. 357–362.
 11. Moussa S. A. Oxidative stress in rats exposed to microwave radiation // Romanian J. Biophys. 2009. Vol. 19, № 2. P. 149–158.
 12. Dabala D., Surcel D., Szanto C., Miclaus S., Botoc M., Toader S., Rotaru O. Cellular response in experimental exposure to electromagnetic fields // Rev. Roum. Sci. Techn. Électrotechn. et Énerg. 2008. № 53. P. 21–29.
 13. Dabala D., Surcel D., Szanto C., Miclaus S., Botoc M., Toader S., Rotaru O. Oxidative and Immune Response in Experimental Exposure to Electromagnetic Fields // Electromagnetic Field, Health and Environment. 2008. Vol. 29. P. 105–109.
 14. Pompella A., Maellaro E., Casini A.F., Ferrali M., Ciccolli L., Comporti M. Measurement of lipid peroxidation in vivo: comparison of different procedures // Lipids. 1987. № 22. P. 206–211.
 15. Величковский Б. Т. Экологическая пульмонология (Роль свободнорадикальных процессов). Екатеринбург, 2003. 141 с.
 16. Жигулина В. В. Биохимический ответ организма на стресс (Обзор литературы) // Верхневолж. мед. журн. 2014. № 4. С. 25–30.

УДК 579.26

БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАКТЕРИЙ – АССОЦИАНТОВ ЯБЛОННОЙ ТЛИ (*APHIS POMI* DEGEER, 1773)

Е. В. Глинская, В. В. Аникин, Р. А. Верховский, А. А. Абалымов

Саратовский государственный университет
E-mail: elenavg-2007@yandex.ru, anikinvasiliiv@mail.ru



Изучены биологические особенности ассоциативных микроорганизмов яблонной тли, паразитирующей на древесных растениях на территории Саратовской области. Выделено 12 видов бактерий из 2 родов. 94.2% видов способны расщеплять глюкозу; 76.5% – сахарозу. Щелочное значение pH предпочитают 100% изолятов. *Bacillus funiculus*, *B. clausii*, *B. oleronius*, *B. soli* обладают пектиназной активностью, 83% видов имеют фермент нитрогеназу, 58% видов способны к расщеплению целлюлозы.

Ключевые слова: ассоциативные бактерии, яблонная тля, Саратовская область.

Biological Properties of Bacteria – Associants *Aphis Pomi* Degeer, 1773

Е. В. Glinskay, В. В. Anikin,
Р. А. Verchovsky, А. А. Abalymov

The biological features of associative microorganisms *Aphis pomi* in the Saratov Region were studied. 12 species of bacteria from 2 genera were isolated. 94.2% of the species are able to use glucose; 76.5% – saccharose. Alkaline pH is preferred 100% of the isolates. *Bacillus funiculus*, *B. clausii*, *B. oleronius*, *B. soli* have pectinase activity, 83% of the species have the enzyme nitrogenase, 58% of species are capable to recove cellulose.

Key words: bacteria - associants, *Aphis pomi*, Saratov Region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-48-51

В последние годы интерес исследователей все чаще привлекают микроорганизмы, ассоциированные с макроорганизмами. Изучение симбиотических отношений – это важный этап пони-

мания функционирования экосистем, разработки новых микробиологических методов ограничения численности паразитических микроорганизмов и основа создания уникальных препаратов на основе факультативных симбионтов [1–5].

Целью настоящей работы являлось определение биологических особенностей ассоциативных микроорганизмов яблонной тли (*Aphis pomi*), обитающей на территории право- и левобережья Саратовской области.

Работа проводилась на базе кафедры микробиологии и физиологии растений и лаборатории молекулярной биологии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского в период с 2014 по 2015 г.

Объектом исследования являлись бескрылые особи яблонной тли, собранные в весенне-летний период 2014 г. с деревьев яблони домашней (*Malus domestica* Borkh., 1803), растущих на дачных участках Саратовского, Хвалынского, Энгельсского и Пугачевского административных районов Саратовской области в период с мая по август 2014 г. Систематическое положение насекомых определяли по Блэкмэну и Эстопу [6].

В ходе исследования было изучено 1600 особей тли.

Перед бактериологическим посевом в лаборатории насекомых усыпляли эфиром. Поверхность насекомых обрабатывали 70%-ным



этиловым спиртом путем полного погружения в течение 10 мин. После чего насекомых промывали в физиологическом растворе. Далее 10 насекомых гомогенизировали в ступке с 0,5 мл физиологического раствора, в котором общая масса насекомых составляла 0,005 г. После этого проводили посев по 0,1 мл суспензии на питательные среды: ГРМ-агар (Россия, Оболенск), картофельную среду (КС) (200 г картофеля на 1 литр воды + 2% голодного агара).

Бактериологические посеы культивировали при температуре 28°C в течение 48 – 72 ч. Далее проводили количественный учет выросших колоний микроорганизмов и отсеивали выделенных штаммов на скошенные питательные среды. Идентификацию выделенных штаммов проводили по Определителю бактерий Берджи [7].

В ходе исследований нами были изучены биологические свойства микроорганизмов, такие как: способность к использованию различных сахаров (глюкоза, сахароза, маннит, лактоза, ксилоза, арабиноза, мальтоза, сорбит), цитрата натрия, способность к гидролизу крахмала, желатина, продукции сероводорода, аммиака, индола. При изучении ферментативной активности определяли наличие у выделенных штаммов каталазы и оксидазы.

При определении устойчивости выделенных штаммов к абиотическим факторам изучали способность к росту при различных показателях рН среды (5, 6, 9, 10), концентрациях NaCl в среде (7, 10, 15%), действию температурного фактора (+10 и +43°C).

При выявлении факторов фитопатогенности выделенные штаммы исследовали на наличие целлюлолитической и пектиназной активности.

Выявление пектиназы проводили путем постановки теста на мацерацию. Тестовыми объектами служили корнеплоды моркови и свёклы, а также клубни картофеля. В стерильные чашки Петри с дисками фильтровальной бумаги помещали кусочки растительных органов, площадь которых составляла 1 см². После чего на каждый из кусочков бактериологической петлей наносили исследуемую культуру. Чашки Петри инкубировали при температуре 28°C в течение 48 ч. Учет проводили по наличию зон мацерации [8].

Наличие целлюлазы определяли путем посева на среду Гетченсона – Клейтона следующего состава (г/л): КН₂РO₄ – 1.0; MgSO₄ – 0.5; FeSO₄ – 0.01; NaNO₃ – 2.5; карбоксиметилцеллюлоза – 10; агар – 20 [9].

Изучение способности к фиксации молекулярного азота, связанной с наличием фермента нитрогеназы, осуществляли на безазотистой среде Эшби следующего состава (г/л): маннит – 20.0; K₂HPO₄ – 0.2; MgSO₄ – 0.2; NaCl – 0.2; K₂SO₄ – 0.1; CaCO₃ – 5.0; агар – 20.0; рН 7.1–7.3 [10].

В результате проведенных исследований из 1600 особей яблонной тли было выделено 18 штаммов бактерий, которые были отнесены к 2 родам (*Bacillus* и *Pseudomonas*) и 12 видам [10, 11].

В ходе постановки биохимических тестов нами были проведены исследования сахаролитических свойств микроорганизмов – ассоциантов яблонной тли (табл. 1).

Таблица 1

Биохимическая активность микроорганизмов – ассоциантов яблонной тли, %

Название теста	Результат		
	положительный	отрицательный	
Рост в анаэробных условиях	82.4	17.6	
Каталазная активность	100	0	
Оксидазная активность	94.2	5.8	
Использование цитрата	35.3	64.7	
Редукция нитратов	82.4	17.6	
Гидролиз:	желатина	53	47
	крахмала	70.6	29.4
Образование кислоты из:	глюкозы	94.2	5.8
	маннита	64.7	35.3
	арабиноа	35.3	64.7
	ксилозы	76.5	23.5
	сахарозы	76.5	23.5
	сорбита	29.5	70.5
	лактозы	17.6	82.4
	мальтозы	41.2	58.8



Анализ полученных данных показал, что 94,2% видов способны расщеплять глюкозу; 76,5% – сахарозу, что согласуется с данными о химическом составе флоэнного сока. В его состав у плодовых растений входят сахароза, глюкоза, фруктоза, олигосахариды (стахиоза, вербаскоза) и полиолы (маннит) [12]. Наименее востребованными углеводами являлись сорбит и лактоза, которые утилизировали 29,5 и 17,6% видов микроорганизмов-ассоциантов соответственно.

Рост в анаэробных условиях показали 82,4% от всего числа выделенных видов, что обусловлено обитанием микроорганизмов во внутренней среде насекомых.

Кроме того, был изучен диапазон устойчивости выделенных из тли бактерий к некоторым физико-химическим факторам: температура, pH, концентрация NaCl в среде. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Устойчивость микроорганизмов – ассоциантов яблонной тли к физико-химическим факторам, %

Название теста		Результат	
		положительный	отрицательный
Температура культивирования, °С	10	53	47
	43	47	53
Концентрация NaCl, %	7	82.4	17.6
	10	76.5	23.5
	15	0	100
Диапазон pH	5	53	47
	6	59	41
	8	100	0
	11	82.4	17.6

Выявлено, что щелочное значение pH предпочитают 100% изолятов. Все бактерии-ассоцианты культивировались при температуре 28°C. При понижении температуры на 18°C наличие роста наблюдалось у 53%, а при повышении на 15°C – лишь у 47% изолятов. Наличие 15% NaCl в среде стало летальным для 100% исследуемых штаммов.

Результаты изучения мацерирующей активности показали, что штаммы *Bacillus funiculus*, *B. clausii*, *B. oleronius*, *B. soli* расщепляют весь спектр растительных объектов. *B. niacini* и *B. bataviensis*, напротив, не проявляют способности к деструкции растительных тканей (табл. 3).

Таблица 3

Способность микроорганизмов – ассоциантов яблонной тли к мацерации растительных тканей

Вид бактерий	Морковь	Свёкла	Картофель
<i>Pseudomonas sp.</i>	–	+	+
<i>Bacillus bataviensis</i>	–	–	–
<i>Bacillus lentus</i>	–	+	+
<i>Bacillus funiculus</i>	+	+	+
<i>Bacillus nealsonii</i>	–	+	+
<i>Bacillus soli</i>	+	+	+
<i>Bacillus horikoshii</i>	–	+	+
<i>Bacillus clausii</i>	+	+	+
<i>Bacillus niacini</i>	–	–	–
<i>Bacillus pumilus</i>	–	+	+
<i>Bacillus halodurans</i>	–	+	+
<i>Bacillus oleronius</i>	+	+	+

Анализ результатов по изучению целлюлолитической активности показал, что 58% штам-

мов способны к расщеплению целлюлозы на среде Гетченсона – Клейтона (табл. 4).



Таблица 4

Целлюлолитическая активность микроорганизмов – ассоциантов яблонной тли

Вид бактерий	Целлюлолитическая активность
<i>Pseudomonas</i> sp.	–
<i>Bacillus bataviensis</i>	–
<i>Bacillus lentus</i>	+
<i>Bacillus funiculus</i>	+
<i>Bacillus nealsonii</i>	–
<i>Bacillus soli</i>	–
<i>Bacillus horikoshii</i>	+
<i>Bacillus clausii</i>	+
<i>Bacillus niacini</i>	+
<i>Bacillus pumilus</i>	–
<i>Bacillus halodurans</i>	+
<i>Bacillus oleronius</i>	+

Рост на безазотистой среде Эшби, связанный с наличием фермента нитрогеназы и фиксацией молекулярного азота, проявили 83% изолированных штаммов (табл. 5). Во флоэмном соке очень низкое содержание аминокислот [13]. Недостаток органического азота тли восполняют за счёт азотофиксирующих ассоциативных микроорганизмов [14, 15].

Таблица 5

Способность микроорганизмов – ассоциантов яблонной тли к фиксации молекулярного азота

Вид бактерий	Фиксация N ₂
<i>Pseudomonas</i> sp.	+
<i>Bacillus bataviensis</i>	+
<i>Bacillus lentus</i>	+
<i>Bacillus funiculus</i>	–
<i>Bacillus nealsonii</i>	+
<i>Bacillus soli</i>	–
<i>Bacillus horikoshii</i>	+
<i>Bacillus clausii</i>	+
<i>Bacillus niacini</i>	+
<i>Bacillus pumilus</i>	+
<i>Bacillus halodurans</i>	+
<i>Bacillus oleronius</i>	+

Таким образом, наши исследования показали, что организм яблонной тли является средой обитания для достаточно широкого круга сапрофитических бактерий. Насекомое обеспечивает этих бактерий пищевым субстратом, тем самым сглаживая негативное влияние факторов внешней среды. Ассоциативные бактерии же, в

свою очередь, могут участвовать в решении ряда физиологических проблем организма хозяина, связанных с питанием растительными соками.

Список литературы

1. Leach J. G. Insect Transmission of Plant Diseases. Denver : Daya Publishing House, 2007. 615 p.
2. Dunbar H. E., Wilson A. C., Ferguson N. R., Moran N. A. Aphid Thermal Tolerance Is Governed by a Point Mutation in Bacterial Symbionts // PLoS Biol. 2007. Vol. 15. P. 231–242.
3. Stavrinides J., Mc Closkey J. K., Ochman H. Pea aphid as both host and vector for the phytopathogenic bacterium *Pseudomonas syringae* // Appl. and Envir. Microbiology. 2009. Vol. 75, № 7. P. 2230–2235.
4. Oliver K. M., Degnan H., Burke G. R., Moran N. A. Facultative symbionts in aphids and the horizontal transfer of ecologically important traits // An. Rev. of Entomol. 2010. Vol. 55. P. 247–266.
5. Tsuchida T., Koga R., Sakura M., Fukatsu T. Facultative bacterial endosymbionts of three aphid species, *Aphis craccivora*, *Megoura crassicauda* and *Acyrtosiphon pisum*, sympatrically found on the same host plants // Science. 2006. Vol. 14. P. 211–232.
6. Blackman R. L., Eastop V. F. Aphids on the World's Herbaceous Plants and Shrubs. L. : The Natural History Museum, 2006. 1439 p.
7. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. N.Y. : Springer, 2001. Vol. 3. 1450 p.
8. Головин П. Н., Арсеньева М. В., Тропова А. Т., Шестиперова З. И. Практикум по общей фитопатологии. Л. : Колос, 1977. 239 с.
9. Нетрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М. Практикум по микробиологии. М. : Академия, 2005. 608 с.
10. Глинская Е. В., Верховский П. А., Абальмов А. А. Ассоциативные микроорганизмы яблонной тли (*Aphis pomi* DeGeer, 1773), паразитирующей на древесных растениях правобережной зоны Саратовской области // Энтомол. и паразитол. исслед. в Поволжье. 2015. Вып. 12. С. 114–117.
11. Глинская Е. В., Абальмов А. А., Верховский П. А. Ассоциативные микроорганизмы яблонной тли (*Aphis pomi* DeGeer, 1773), паразитирующей на древесных растениях левобережной зоны Саратовской области // Энтомол. и паразитол. исслед. в Поволжье. 2015. Вып. 12. С. 117–121.
12. Медведев С. С. Физиология растений. СПб. : Изд-во СПбГУ., 2004. 336 с.
13. Dinant S., Bonnemain J. L., Girousse C., Kehr J. Phloem sap intricacy and interplay with aphid feeding // Comptes Rendus Biologies. 2010. Vol. 333. P. 504–515.
14. Bishop P. E., Premakumar R. Alternative nitrogen fixation systems // Biological nitrogen fixation. N.Y. : Chapman & Hall, 1992. P. 736–762.
15. URL: <http://www.biomedcentral.com/1471-2148/7/55> (дата обращения: 25.06.2015).



УДК 581.9

СБОРЫ ВИДОВ POTAMOGETONACEAE В ГЕРБАРИИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (SARAT). ЧАСТЬ 2

Е. А. Архипова, В. А. Болдырев, О. В. Седова,
М. В. Сеницына, Е. С. Шишкина

Саратовский государственный университет
E-mail: arhipovaea@mail.ru

В статье приводятся результаты инвентаризации гербарных сборов шести видов семейства Potamogetonaceae, хранящихся в Гербарии СГУ (SARAT), подготовлена база данных мест нахождения указанных видов, включающая 205 записей с территории Астраханской, Волгоградской, Пензенской, Самарской, Саратовской областей и Западного Казахстана.

Ключевые слова: Potamogetonaceae, Гербарий СГУ (SARAT).

Potamogetonaceae in Herbarium SSU (Sarat). Part 2

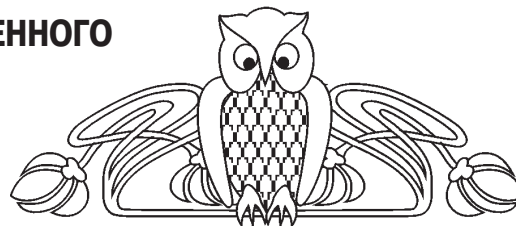
Е. А. Arkhipova, V. A. Boldyrev, O. V. Sedova,
M. V. Sinitcyina, E. S. Shishkina

The article presents the results of the inventory of herbarium collections of six species of Potamogetonaceae, stored in the Herbarium of SSU, a database of locations of these species, including 205 record from the territory of Astrakhan, Volgograd, Penza, Samara, Saratov region and Western Kazakhstan.

Keywords: Potamogetonaceae, Herbarium of Saratov State University (SARAT).

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-52-57

Продолжение (см. 2015, вып. 2. С. 89–92). После проведения инвентаризации семейства Potamogetonaceae во всех отделах Гербария СГУ получен полный на сегодняшний день перечень этикеток этого семейства. Все листы проверены на предмет верного определения и в случае необходимости переопределены, этикетки занесены в электронную базу данных Гербария СГУ. Поскольку названия и границы регионов, представленных в гербарных этикетках, неоднократно изменялись, авторы, сохраняя названия населенных пунктов, упоминаемые в этикетках, выяснили, на территории какого региона этот пункт находится в настоящее время (местонахождения видов структурированы в соответствии с современным административно-территориальным делением регионов). Те этикетки, для которых принадлежность к административному району не удалось установить, цитируются точно и обозначаются звездочкой. Частично эти сборы были опубликованы [1–4], однако самая полная информация на сегодняшний день приводится здесь.



Potamogeton Friesii Rupr.

Астраханская область

Ахтубинский район

озеро Ильмень у хутора Заполянского,
6.7.1929, Determ Архипова Е. А.;

Саратовская область

Аткарский район

окр. с. Лисичкино, 14.6.1920, Беляков Е.;

Петровский район

озеро в пойме р. Медведицы в 2-х верстах
выше г. Петровска, 12.8.1928, Legit Чернов, De-
term Клинка Г.Ю.;

Татищевский район

северо-западная окраина пос. Татищево,
пруд, 10 VIII 1996, М. Березуцкий;

Хвалынский район

окр. с. Елшанка, пруд, в воде, 8.8.2008,
Седова О. В., Закурдаева М. В., Бекренева Е.С.;

Potamogeton heterophyllus Schreb.

Астраханская область

в водоемах Астраханской области;

Астраханский гос. заповедник, Обжоровский
участок, Взморье, 25.7.1936, Князевская В.;

Астраханский заповедник, Дамчикский
участок, коса на вытечке р. Правой Моренной,
18.7.1946, Вишневская;

Харабалинский район

с. Селитренное, пойма Волго-Ахтубы,
20.7.1935, Пахмурина Е.;

ильмень «Гусиный», 16.7.1935, Ладушкина;

Камызякский район

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский
участок, ерик Гранушин, в воде, 1.8.1940, Яков-
лева Л.;

*Бороздино (предположительно Астрахан-
ская область) около косы, 10.7., Legit Вишневская;

*Бороздино (предположительно Астрахан-
ская область), Астраханский заповедник, около
косы, 15.7.1946, Десятова;

Волгоградская область

Калачевский район

озеро Лопатино, в окр. хутора Б. Набатово,
6.9.1926, Фурсаев А.Д.;



Самарская область

г. Самара и его окрестности

озера поймы р. Волги против г. Куйбышева, 1959, Матвеев;

Борский район

долина реки Самары, террасовое озеро «Казачье» около станции Неприк, 7.1956, Матвеев В.И.;

Саратовская область

Саратов и его окрестности

Зеленый остров на середине озера Бритвенного, 16.8.1935, Чуевская З.;

Зеленый остров. Песчаное озеро, 16.8.1935, Чуевская;

Зеленый остров, середина озера Бритвенного, 16.8.1935, Князевская;

Зеленый остров в воде в конце озера Песчаного, 28.8.1935, Князевская;

Балаковский район

р. Маянга близ с. Маянги, 23.8.1927, Смоленская;

Вольский район

окр. г. Вольска, 9.1923, Янишевский Д.;

Энгельсский район

Покровск, озеро за Сазанкой, 17.9.1926, Янишевский Д.;

левый берег Волги д/о «Ударник», окр. Саратова, 30.6.1954, Манистина;

д/о «Ударник», окр. Саратова, левый берег Волги, вода, 30.6.1954;

левый берег Волги д/о «Ударник», окр. Саратова, 30.6.1954, Биро;

*левый берег Хопра, 12.7.1925, Legit Монакова, Пахмурина;

*2 Донской округ, р. Паньшинка, (предположительно Волгоградская область) 2.9.1926, Фурсаев А.Д.;

*2 Донской округ, озеро Поплужное, р. Паньшинка, (предположительно Волгоградская область) 5.9.1926, Фурсаев А.Д.;

*2 Донской округ, р. Паньшинка озеро Калужное, (предположительно Волгоградская область), 5.9.1926, Фурсаев А.Д.;

*Краснокутский кантон, совхоз № 97 «Чижи», пруд «Чижи», 31.7.1932, Заварькин;

***Potamogeton natans* L.**

Саратовская область

Аткарский район

окр. д. Палатовки, 5.9.1920, Беляков Е.;

Лысогорский район

р. Медведица в 5–6 км от с. Б. Копены к югу, 8.6.1939, Простомолотова;

Ртищевский район

близ с. Макарово, пойма Хопра, озеро Долгое, 7.1921, Монакова;

Татищевский район

с. Ягодная Поляна, пруд за больницей, в воде, 21.6.1949;

Хвалынский район

трасса Саратов-Сызрань, Лосиное озеро, пруд, в воде, 18.7.2009, Седова О.В., Бекренева Е.С., Закурдаева М.В.;

Энгельсский район

о. Сазанка, пруд, 17.7.1975, Legit Цыкун Т.;

*река Еруслан, 5.8.1936, Кениг Г.;

***Potamogeton nodosus* Poir.**

Астраханская область

Астраханский гос. заповедник, дельта Волги, р. Быстрая, 20.8.1936, Legit Крымская Л., Determ Клинкова Г. Ю.;

дельта р. Волги, Обжоровский участок заповедника, 23.7.1937, Басов, Гришанин, Кирсанов;

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, култук Гранушин, 1.8.1937, Кениг Г.;

дельта р. Волги, Обжоровский участок заповедника, 12.8.1937, Гришанин, Басов, Кирсанов;

Астраханский заповедник, около косы, Бороздино, 17.7.1946, Вишневская;

Астраханский заповедник, Дамчикский участок на косе на вытечке р. Правой Морянской, 14.8.1946, Вишневская;

Астраханский заповедник, Дамчикский участок на Бороздине, 14.8.1946, Вишневская;

Астраханский заповедник, Дамчикский участок, 17.7.1979, Потемкин;

Камызякский район

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, култук Тухлый, в воде, 25.7.1940, Яковлева Л.;

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, Тухлый култук, 25.7.1940, Крячко Н.;

Саратовская область

Аткарский район

с. Озерное, болото у ж. д. моста через р. Идолга, Legit Вениг, Determ Клинкова Г. Ю.;

Воскресенский район

с. Усовка, 25.8.1972, Legit Чигуряева А. А., Determ Клинкова Г. Ю.;

Лысогорский район

с. Б. Дмитриевка, на поверхности воды р. Карамыш, 7.7.1939, Legit Нуман, Determ Архипова Е. А.;

с. Н. Пески, р. Медведица, 14.7.1975, Legit Новикова, Determ Архипова Е. А.;

с. Новые Пески, 14.7.1975, Legit Алимова, Determ Архипова Е.А.;

к югу от с. Небезжино, р. Медведица, 24.7.1977, Determ Архипова Е. А.;

с. Небезжино, р. Медведица, 7.7.1980, Березуцкий М.;



Пензенская область

Сердобский район

г. Сердобск, р. Сердоба около леса «Демин угол» и за мельницей, 9.1937, Legit Танатин Борис, Determ Архипова Е. А.;

г. Сердобск, р. Сердоба около урочища «Демин угол» в воде, 7.1938, Legit Танатин Борис, Determ Архипова Е. А.;

г. Сердобск, р. Сердоба, около урочища «Липки», 7.1938, Legit Танатин, Determ Архипова Е. А.;

г. Сердобск, р. Сердоба около урочища «Копыловка», целиком в воде, листья плавающие, 7.1938, Legit Танатин Борис, Determ Архипова Е. А.;

*пойма р. Медведицы у Б. Кельни, 22.7.1931, Determ Клинова Г. Ю.;

***Potamogeton pectinatus* L.**

Астраханская область

Астраханский заповедник, Determ Архипова Е. А.;

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, 1 кордон, в воде около правого берега р. Быстрой, 25.8.1936, Князевская В.;

Бороздино, Астраханский заповедник, около косы, 15.7.1946, Вишневская;

Бороздино, Астраханский заповедник, около косы, 15.7.1946, Десятова;

дельта Волги, островная зона Гандуринский банк, 25.6.1977, Legit Неменкова;

Дамчик, Турчановский прокос, Астраханский заповедник, 9.6.1977, Неменкова;

Дамчик, Турчановский прокос, Астраханский заповедник, 9.6.1977, Косарева;

Волгоградская область

Сарпинские озера, озеро Глубокое, 4.8.1927, Фурсаев А. Д.;

р. Паньшинка, 1.9.1927, Фурсаев А. Д.;

Сарпинские озера, озеро Пришиб, 5.9.1928, Фурсаев А. Д.;

Сарпинские озера, оз. Барманда, сев. конец озера, 26.6.1929, Фурсаев А. Д.;

Сарпинские озера, 27.6.1929, Фурсаев А. Д.;

Сарпинские озера, озеро Пришиб, 5.9.1929, Фурсаев А. Д.;

Ольховский район

р. Иловля в районе Гусевки, 18.8.1926, Legit Янишевский Д.;

Палласовский район

р. Смарада, озеро Эльтон, 13.9.1927, Фурсаев А. Д.;

с. Савинка, пруд Прозорский, 4.8.1932, Заварыкин;

озеро Эльтон, р. Смарагда, 29.10.1934, Чигуряева А., Воробьев В.;

озеро Эльтон, р. Смарагда, «Переход» – единичные экземпляры у берега, 10.1934, Legit Чигуряева, Воробьев;

окр. Эльтона, река М. Самарада, 10.10.1937, Legit Хвалина и Чистякова, Determ Архипова Е. А.;

Старополтавский район

с. Моргентау, пруд «Яма» 8.7.1932, Legit Заварыкин, Determ Архипова Е. А.;

с. Моргентау, 8.7.1932, Заварыкин;

Саратовская область

Саратов и его окрестности

Пойма Волги, 1930, Фурсаев А. Д.;

Зеленый остров, в воде в конце озера Песчаного, на вязной иловатой почве, в ассоциации *Potamogeton perfoliatus* + *P. pectinatus*, 28.8.1935, Князевская;

Гуселки, Чернов В.;

Аткарский район

окр. г. Аткарск, 30.6.1918, Беляков Е.;

окр. г. Аткарск, 18.7.1920, Беляков Е.;

Балаковский район

из озера «Иловатое» в пойме Волги в окр. г. Балаково, 5.7.1920, Трауберг Ю.;

с. Маянга, пойма р. Иргиз, 20.8.1927, Смоленская;

Вольский район

окр. г. Вольск, 9.1923, Янишевский Д.;

Дергачевский район

окр. с. Матвеевка, заливаемый берег р. Алтаты, Legit Гаврилина Н., Determ Еленевский А. Г.;

Дергачи, по берегу р. Алтаты, Камышлейский орошаемый участок, 16.6.1925, Булычева;

Лысогорский район

р. Медведица в 5 км к югу от с. Б. Копены, 14.7.1939, Legit Простомолотова, Determ Архипова Е. А.;

окр. с. Б. Копены, река, 12.6.1959, Бутина;

с. Б. Копены, берег р. Медведицы (отлогий) в воде, 12.6.1959;

с. Нежежино, р. Медведица, 10.7.1980, Березуцкий М.;

Петровский район

р. Медведица, окр. г. Петровск, 22.7.1927, Чернов В.;

озеро в пойме р. Медведицы в 2-х верстах выше г. Петровск, 12.8.1928, Legit Чернов В., Determ Архипова Е. А.;

Ровенский район

пойменное озеро в окр. с. Штрауб, 9.8.1932, Ледавская Э.;

Ртищевский район

близ с. Макарово, 7.1921, Монакова;

Хвалынский район

окр. с. Подлесное, пруд, 6.8.2008, Седова О. В., Закурдаева М. В., Бекренева Е. С.;



Энгельский район

Зеленый остров, «Щучье озеро»;
д/о «Ударник», вода, 30.6.1954, Кузнецова Г.;

левый берег Волги, окр. д/о «Ударник»,
30.6.1954, Манистина;

окр. д/о «Ударник», 30.6.1954, Рожа;

Республика Казахстан

Западно-Казахстанская область

озеро Чапурино, высыхающий конец, у
Уральска, пойма Урала, 10.8.1928, Фурсаев А. Д.;

Пензенская область

Сердобский район

г. Сердобск, совхоз «Большевик», озеро
«Малое Наводное» целиком погруженный в воде,
9.1937, Танатин Борис;

г. Сердобск, р. Сердоба, за мельницей, цели-
ком в воде, кроме цветов, 9.1937, Танатин Борис;

г. Сердобск, озеро «Сородково» залив реки
Сердобы целиком погруженный в воде, 9.1937,
Танатин Борис;

озеро Барманцак, в воде (солёное озе-
ро в Калмыкии (Малодербетовский район)
и Волгоградской области (Светлоярский район)),
15.7.1930, Legit Баринаова, Determ Михайлова;

*с. Бородинское, Б. Узень, 3.7.1926, Земля-
ниченко;

*Б. Узень, близ с. Бородинское, 30.7.1926,
Земляниченко;

*Уральская губ., близ озера Золотого ? соле-
ное озеро, на дне, 7.7.1926, Legit Земляниченко,
Determ Архипова Е. А.;

*озеро Рыбный Сакрыл, солоноватая почва,
речка близ камышей, 16.6.1927;

*озеро Рыбный Сакрыл, дно на глубине 1 м,
16.6.1927, Legit Земляниченко, Determ Архипо-
ва Е. А.;

*Камыш-Самарские озера, оз. Рыбный
Сакрыл, дно на глубине 1.5 м, 16.6.1927, Зем-
ляниченко;

*озеро Рыбный Сакрыл, речка, впадающая
в озеро, 16.6.1927, Земляниченко;

*озеро Рыбный Сакрыл, солоноватая речка,
16.6.1927, Legit Земляниченко, Determ Архипо-
ва Е. А.;

*озеро Рыбный Сакрыл, дно на глубине
1.5 м, 16.6.1927, Legit Земляниченко, Determ
Архипова Е. А.;

*старица р. Айзе-Сай, 19.6.1927;

*Камыш-Самарские озера, старица р. Айзе-
Сай, 19.6.1927, Земляниченко;

*Камыш-Самарские озера близ Бород. пос.,
старица речки Айзе-Сай, 19.6.1927, Земляни-
ченко;

*Западный Казахстан, Уральская губ.,
с. Бородинское, оз. Старицкое, 24.6.1927, Зем-
ляниченко;

*ст. Бородинская, озеро Ак-Сор, 24.6.1927,
Legit Земляниченко, Determ Архипова Е. А.;

*Западный Казахстан, Бородинское, озеро
Ак-Сор, 24.6.1927, Земляниченко;

*Западный Казахстан, Уральская губ.,
с. Бородинское, озеро Б. Степановское, 10.7.1927,
Земляниченко;

*Западный Казахстан, Уральская губ., Ка-
мыш-Самарские озера, озера соленые близ аулов:
Алиман и Аксуат, 23.7.1927, Земляниченко;

*соленое озеро, М. аул Алиман и Аксуат,
23.7.1927;

*озеро Ходочек у пристани Каменный Яр,
24.7.1927, Маркина;

*Западный Казахстан, Уральская губ., Ка-
мыш-Самарские озера, Н. Казанки – оз. Раймак.
ю.-з. от Казанки, 3.8.1927, Земляниченко;

*Камыш-Самарские озера, р. Мухор,
15.7.1928, Legit Земляниченко, Determ Пахму-
рина Е.;

*Западный Казахстан, озеро Черхал,
11.8.1928, Фурсаев А. Д.;

*Западный Казахстан, озеро Черхал,
15.8.1928, Фурсаев А. Д.;

*Западный Казахстан, берег Узень, р. Мухор,
20.8.1928, Земляниченко;

*Западный Казахстан, М. Татарский, ве-
стовый шалаш у озера Камышова, 25.8.1937,
Захаров;

*озеро Рыбный Сакрыл, дно на глубине
1 м, Legit Земляниченко, Determ Архипова Е. А.;

*Пушкино, 3.8.1920, Determ Архипова Е. А.;

*Пушкино, 30.8.1920, Determ Архипо-
ва Е. А.;

*Пушкино, 31.8.1920,;

*Новоузенский уезд, Валуйская опытная
мелиоративная станция, в воде соленой Кубы, на
старом хуторе, 18.6.1921, Калинина А.;

*Саратовская губерния, Балашовский уезд,
пруд в Макаровом поле, 1925, Монакова;

*левый берег Хопра, 11.7.1925, Монакова;

*Балашовский уезд, пойма р. Хопра близ
Зубрилово, 2-ое озеро на левом берегу, (предпо-
ложительно, Пензенская область, Тамалинский
район), 27.7.1925, Монакова П.;

*пойма Хопра, луг, дамба под мостом, боло-
то, 9.6.1934, Куничкина А.;

*Саратовский край, Дергачевский район, со-
вхоз «Краснореченский», пруд Местный, (пред-
положительно Саратовская область Пугачевский
район) 30.7.1936, Legit Пахмурина Е., Determ
Архипова Е. А.;



*Саратовский край, Дергачевский район, совхоз «Краснореченский», пруд без названия, (предположительно Саратовская область Пугачевский район) 11.8.1936, Legit Пахмурина Е., Determ Архипова Е. А.;

*Краснореченский, у пруда (предположительно Саратовская область Пугачевский район), 4.7., Determ Архипова Е. А.;

***Potamogeton perfoliatus* L.**

Астраханская область

Астраханский заповедник, Обжоровский участок, дельта р. Волга, 1.8.1937, Кирсанов, Басов, Гришанин;

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, взморье, 24.8.1937, Кениг Г.;

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, взморье, 3.8.1937;

Бороздино, Астраханский заповедник, 15.7.1946, Вишневецкая;

Волго-Ахтубинская пойма, 18.8.1935, Смотрица А.;

Камызякский район

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, Тухлый култук, 25.7.1940, Крячко Н.;

Волгоградская область

Паньшинка, 10.8.1926, Фурсаев А. Д.;

р. Паньшинка, 31.8.1926, Фурсаев А. Д.;

р. Паньшинка, озеро Светленькое, 12.9.1926, Фурсаев А. Д.;

оз. Рубежное, близ р. Паньшинки, 2.9.1926, Фурсаев А. Д.;

р. Голубая, 4.8.1926, Фурсаев А. Д.;

Николаевский район

займище г. Николаевск, озера Таловатое, 29.7.1932, Зайченко;

Ольховский район

р. Иловля в р-не Гусевки, 18.8.1926, Янишевский Д. Е.;

Руднянский район

р. Терса, у с. Терсинки, 11.7.1929;

Старополтавский район

с. Моргентан, пруд Яма, 8.7.1932, Заварыкин;

окр. ВОМС, 1953 Legit Миловидова И. Б., Determ Архипова Е. А.;

ВОМС, главное водохранилище, 3.7.1953, Determ Пастухова;

Чернышковский район

с. Тормосино, правый приток Дона, Аксенец у плотины, 25.6.1925, Фурсаев А. Д.;

Пензенская область

Сердобский район

г. Сердобск, р. Сердоба, «Аники исток», залив р. Сердобы, целиком погруженное в воду, 9.1937, Танатин Бор.;

г. Сердобск, р. Сердоба у «Липок», около правого берега, глубина 1 метр, 7.1938, Танатин Бор.;

Самарская область

окр. г. Сызрань, залив р. Усы, Determ Архипова Е. А.;

Саратовская область

Саратов и его окрестности

Зеленый остров, озеро Шаталинское, левое побережье, 7.8.1927;

Зеленый остров, не далеко от берега озера Бритвенного, 16.8.1935, Чуевская З.;

Зеленый остров, погружен в воду в конце озера Песчаного, на вязкой иловатой почве, в асс. *Potamogeton perfoliatus* + *P. pectinatus*, 28.8.1935, Князевская;

Зеленый остров, в Щучьем озере, 5.9.1951;

Алгыйский район

с. Варфоломеевка, р. Узень, 20.7.1957, Манистина Н.;

Аткарский район

окр. г. Аткарск, 31.6.1931, Беляков Е.;

Балаковский район

близ с. Маянга, пойма Иргиза, 23.8.1927, Смоленская;

Воскресенский район

с. Усовка, 25.8.1972, Чигуряева А. А.;

Дергачевский район

окр. с. Новый Мир, пруд Шутковский, 23.7.1962, Legit Гаврилина Н., Determ Князевская В.;

Ершовский район

окр. с. Дмитриевка, в р. Миус, 28.5.1961, Гарбузов;

Лысогорский район

в реке в 1.5 км от д. Нежежино, 22.6.1939, Determ Простомолотова;

с. Николаевка, Медведица, 10.8.1940, Determ Архипова Е. А.;

водоем к северо-востоку от с. Нежежино, 1972, Legit Храмова, Determ Архипова Е. А.;

с. Нежежино, р. Медведица, 7.7.1972, Legit Трегубова, Determ Архипова Е. А.;

водоем к северо-востоку от с. Нежежино, 19.7.1973, Молчанова;

с. Нежежино, р. Медведица, 9.7.1980, Березуцкий М. А.;

Петровский район

р. Медведица, окр. г. Петровск, 21.7.1927, Чернов В.;

Пугачевский район

к югу от г. Пугачев, в р. Иргиз, 6.9.1928, Тереножкин И. И.;

Ртищевский район

р. Хопер у с. Макарово, 1926, Монакова;



Энгельский район
окр. г. Энгельс, 10.9.1922;
р. Сазанка, 27.6.1954, Legit Шестов В., Determ Архипова Е. А.;
левый берег Волги, окр. д/о «Ударник», вода, 30.6.1954, Determ Архипова Е. А.;
о. Шумейка, в озере, 25.7.1967, Legit Худякова Л., Determ Тарасов А. О.;

Пензенская область

Тамалинский район

окр. с. Зубриловка, левый берег Хопра, 31.5.1925, Монакова;

*Краснокутский кантон, пруд, 31.8.1924, Бычкова;

*Западный Казахстан, р. М. Узень, 23.7.1926, Земляниченко;

*Западный Казахстан, р. М. Узень, Земляниченко;

*р. Узень около с. Бородинского, 1.8.1926;

*Западный Казахстан, Уральская губ., оз. Рыбный Сакрыл, дно на глубине 1.5 м, 16.6.1927, Земляниченко;

*Западный Казахстан Уральская губ., с. Бородинское, озеро Б. Степановское, 10.7.1927, Земляниченко;

*р. Еруслан, 5.8.1936, Кениг Г.;

*АССРНП, Палласовский кантон, с. Хариповка, пруд Отрожный, 12.7.;

*окр. с. Белые Ключи, 17.7.;

*р. М. Узень, озера в окр. с. Нов. Казанка (предположительно Жангалинский район За-

падно-Казахстанская область), 15.7.1926, Земляниченко;

*Западный Казахстан, озеро Черхал, 15.8.1928, Фурсаев А. Д.;

* Западный Казахстан, Флегонтово, пески «Бирюк» в озере, 1935, Determ Худяков;

*Мухор (предположительно Казахстан), 12.7.1947, Determ Архипова Е. А.

Благодарим доктора биологических наук, профессора В. Г. Папченкова, кандидата биологических наук, доцента Г. Ю. Клинкову за консультационную помощь.

Список литературы

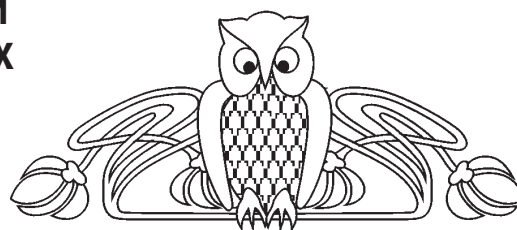
1. Архипова Е. А., Березуцкий М. А., Бочкова А. Ю., Костецкий О. В., Седова О. В., Серова Л. А., Скворцова И. В. Новые и редкие виды флоры Саратовской области // Бот. журн. 2007. Т. 92, № 8. С. 1235–1240.
2. Седова О. В., Болдырев В. А. Характеристика и синтаксономический состав растительности мелководий Волгоградского водохранилища в пределах Саратовской области // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2007. Т. 9, № 1. С. 217–221.
3. Бекренева Е. С., Закурдаева М. В., Седова О. В. Самарская Лука : проблемы региональной флоры и глобальной экологии // Самарская Лука. 2009. Т. 18, №4. С. 118–124.
4. Седова О. В., Закурдаева М. В., Бекренева Е. С., Волкова В. Д., Архипова Е. А., Лаврентьев М. В. Новые и редкие виды гидрофильной флоры Саратовской области // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 53–56.

УДК 634.03.30

ВОДНЫЙ ДЕФИЦИТ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Р. Х. Гиниятуллин, А. Ю. Кулагин

Уфимский институт биологии Российской академии наук
E-mail: grafak2012@yandex.ru



Представлены материалы по водному дефициту березы повислой и тополя бальзамического в условиях полиметаллического загрязнения. Целью данной работы явилось определение содержания воды в листьях березы, тополя в утренние, полуденные и послеполуденные часы, оценка относительного жизненного состояния древесных растений в условиях загрязнения Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля, а также исследование корневых систем древесных растений. Объектом исследований были березовые и топольные насаждения, расположенные на различном удалении от промышленных предприятий г. Стерлитамака. В результа-

те выявлено, что в условиях промышленного центра и в зоне условного контроля в полдень, с увеличением температуры и уменьшением относительной влажности воздуха расход влаги увеличивается, достигая максимального водного дефицита в дневное время с 13–15 ч. В условиях загрязнения наиболее высокий водный дефицит у тополя бальзамического по сравнению с березы повислой. В полуденные часы водный дефицит у тополя составляет 24,7%. Жизненное состояние насаждения тополя в условиях Стерлитамакского промышленного центра оценено как сильноослабленное, а у березы повислой оценено как здоровое. Причина увеличения значений водного дефици-



та у тополя бальзамического в условиях промышленного загрязнения является ухудшение жизненного состояния дерева. В результате проведенных исследований установлено, что в условиях полиметаллического загрязнения Стерлитамакского промышленного центра с ухудшением жизненного состояния и с понижением доли поглощающих корней березы повислой (*Betula pendula* Roth.) и тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) отмечаются значительные изменения показателей водного дефицита.

Ключевые слова: береза повислая, тополь бальзамический, водный дефицит, категория жизненного состояния, поглощающие корни, Стерлитамакский промышленный центр.

Water Deficit of Woody Plants in Different Environmental Conditions

R. Kh. Giniyatullin, A. Yu. Kulagin

Materials on birch, balsam poplar water deficit under polymetallic pollution are presented in this article. The purpose of this work content of water in leaves of a birch, poplar in morning, midday and afternoon hours is defined. The relative vital condition of wood plants in the conditions of pollution of the Sterlitamak industrial center and in a zone of conditional control is estimated. There have been investigated root systems of wood plants. The object of investigations was birch, balsam poplar, located in different distance from industrial enterprises of Sterlitamak. As a result are revealed that in the conditions of the industrial center and in a zone of conditional control at noon with increase in temperature and reduction of relative humidity of air the consumption of moisture increases, reaching the maximum water deficiency in the afternoon from 13–15 h. In the conditions of pollution the highest water deficiency at a poplar balsam in comparison with a birch povisly. At midday o'clock water deficiency at a poplar makes 24,7%. The vital condition of planting of a poplar in the conditions of the Sterlitamak industrial center is estimated as «strongly attenuated», and at a birch povisly is estimated as «healthy». The reason of increase in values of water deficiency at a poplar balsam in the conditions of industrial pollution is deterioration of a vital condition of a tree. It is shown that in a complex industrial centre with Sterlitamak's pollution deterioration the living condition and the decline in the Share of absorbing roots birch and poplar there are significant changes in balsamic water deficit.

Key words: birch, balsam poplar, water deficit, category relative, living condition, absorbing roots, Sterlitamak industrial center.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-57-64

Введение

Одной из актуальных экологических проблем Стерлитамакского промышленного центра является загрязнение окружающей среды выбросами промышленных предприятий. Интенсивное развитие промышленности предъявляет определенные требования к подбору ассортимента растений, обладающих высоким уровнем адаптивных реакций. Санитарно-защитные насаждения Стерлитамакского промышленного центра (СПЦ) в основном представлены насаждениями березы повислой (*Betula pendula* Roth.)

и тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) [1]. В СПЦ лесные насаждения находятся под влиянием техногенного воздействия. Валовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу составляет 105,9 тыс.т/год [2]. Мощный источник выбросов в городе связан с развитой химической промышленностью, которая представлена такими предприятиями, как ОАО «Сода», ОАО «Каустик», ЗАО «Каучук» и Стерлитамакский нефтехимический завод.

Климат района характеризуется континентальностью и недостаточным увлажнением. Влияние континента сказывается в основном на увеличении годовых и суточных амплитуд температуры воздуха, а также на непостоянстве выпадения осадков. Среднее годовое количество осадков составляет 449–469 мм. Наиболее интенсивное понижение относительной влажности воздуха происходит от апреля к маю. Преобладают ветра южного, юго-западного и северного направлений. Процент дней со штилями в среднем составляет 17–19 с максимумом в декабре–марте и в августе. Среднегодовая скорость ветра составляет 3,2–4,3 м/с и имеет хорошо выраженный суточный ход, определяемый в первую очередь суточным ходом температуры воздуха. Средний максимум температуры 24–26 °С [3].

Древесные растения, произрастающие в условиях промышленного центра, испытывают недостаток влаги на фоне влияния загрязнения. Вода является основной составной частью растений, ее содержание в растении составляет от 40 до 90% [4]. Водный обмен древесного растения – динамический процесс, зависящий от характеристик дерева, прежде всего сопротивления движению воды и ее запасов в разных частях водопроводящей системы, и от факторов внешней среды [5].

Водный дефицит в листьях проявляется с момента некомпенсированной отдачи воды листьями, когда поглощение ее корнями отстает от интенсивности транспирации [6]. Появление водного дефицита у растений в условиях загрязненной атмосферы является следствием, с одной стороны, снижения скорости водопоглощения корнями, а с другой – потери способности участков и целого листа регулировать расход воды на транспирацию [7]. Водный дефицит проявляется при отмирании части корневых систем [8].

Цель исследования – изучить водный дефицит листьев древесных растений в условиях промышленного центра и в зоне условного контроля.



Материалы и методика исследований

Исследования проводились в березовых и тополевых насаждениях, расположенных на различном удалении от промышленных предприятий г. Стерлитамака и в зоне условного контроля (ЗУК). Объектами исследования были деревья березы и тополя (возраст 40–50 лет). Работа проводилась на двух объектах СПЦ и на двух объектах ЗУК. Пробные площади (ПП) № 1–2 размером 18×50 м, заложенные в культурах березы повислой и тополя бальзамического, расположены в 1,5–2 км от источника загрязнения. ПП № 3–4 размером 16×50 м в культуре березы и тополя расположены в 25–30 км от источника загрязнения.

В полевых условиях в динамике исследовались такие показатели водного обмена, как общее содержание воды в листьях березы и тополя, водный дефицит. В полевых условиях для определения водного дефицита применяли методику Catsky [9]. В условиях загрязнения СПЦ пробы листьев и верхушечных вегетативных годичных побегов брали в верхней, средней и нижней частях кроны древесных растений со стороны источника загрязнения с помощью секатора на шесте. Первое взвешивание проводили сразу после срезания. Отделенные от растения листья после взвешивания ставили во влажную камеру черешками в воду. А второе взвешивание листьев производили через 120 мин. В летние месяцы (июнь, июль, август) в листьях растений отмечался водный дефицит. От степени выраженности водного дефицита зависит устойчивость и продуктивность как отдельных деревьев, так и насаждений в целом [10].

Содержание воды в листьях определяли в утренние часы (M_1) и в полуденные (M_2), разница в этих показателях $M_1 > M_2$ за определенный период времени указывала на отрицательный водный баланс.

Убыль воды в дневные часы ($M_1 - M_2$) – водный дефицит, который выражается в процентах от общего содержания воды в листьях [5].

Оценку жизненного состояния деревьев определяли по методике В. А. Алексеева (1990) [11].

При исследовании насаждений для каждого экземпляра березы повислой и тополя бальзамического пробной площадки оценивались густота кроны, наличие на стволе мертвых сучьев, степень поражения листьев (хлорозы, некрозы и другие повреждения древостоев атмосферными загрязнениями). Относительное

жизненное состояние (ОЖС) всего насаждения определялось по формуле: $Ln = (100N_1 + 70N_2 + 40N_3 + 5N_4) / N$, где Ln – показатель ОЖС насаждения, вычисленный по количеству деревьев, %; N_1 – количество здоровых деревьев, шт.; N_2 – количество ослабленных деревьев, шт.; N_3 – количество сильно ослабленных деревьев, шт.; N_4 – количество сухих деревьев, шт.; N – общее количество деревьев, шт.; 100, 70, 40, 5 – коэффициенты, выражающие в процентах состояние соответственно здоровых, ослабленных, сильно ослабленных и отмирающих деревьев. При показателе ОЖС 80–100% насаждение характеризуется как здоровое, при 50–79% – ослабленное, при 20–49% – сильно ослабленное, при 19% и ниже – полностью разрушенное.

Исследование корневых систем березы повислой и тополя бальзамического в условиях СПЦ и в ЗУК проводили методом количественного учета – методом монолитов [12, 13]. Траншеи (почвенные разрезы) на пробных площадях закладывали перпендикулярно направлению роста горизонтальных корней на расстоянии 70 см от ствола. Расположение траншеи по сторонам горизонта произвольное. Все почвенные разрезы имели одинаковые размеры 1×1 м.

Результаты и их обсуждение

Особенности водного дефицита древесных растений были изучены в условиях СПЦ и в ЗУК. Средние за летние месяцы данные (табл. 1, 2) позволяют отметить, что древесные растения в условиях СПЦ испытывают значительно больший водный дефицит по сравнению с растениями в ЗУК.

При изучении зависимости водного дефицита от параметров внешней среды в разных условиях было выявлено следующее: на одних и тех же объектах в июне 2012 г. утренний водный дефицит составляет с 9.00 до 11.00 ч у березы 7,9% у тополя – 8,9%. Полуденный водный дефицит в условиях СПЦ у березы 15,3%, а у тополя – 15,1%, что превышает норму всего на 1,5%.

В 2012 г. июль и август были довольно сухими. В июле и в августе относительная влажность воздуха в полуденные часы падала до 26–30%, а температура поднималась до 28–32 °С. В июле в условиях СПЦ полуденный водный дефицит у березы составляет 20%, а у тополя – 24,7%. В условиях СПЦ и в ЗУК у березы и тополя в полдень с увеличением температуры и уменьшением относительной влажности воздуха расход влаги увеличивался, достигая максимального водного



Таблица 1

Водный дефицит березы повислой (*Betula pendula* Roth.) в условиях Стерлитамакского промышленного центра (СПЦ) и в зоне условного контроля (ЗУК) в % к весу воды в насыщенном листе при 120-минутном насыщении

Варианты	Месяц, год	Часы наблюдений		
		9–11	13–15	17–19
СПЦ	Июнь 2012	7.9	15.3	10.4
ЗУК	Июнь	6.5	10.9	8.3
	T, С°	18–24	30–27	25–20
	H, %	43–32	27–32	34–45
СПЦ	Июль	15.1	20.4	18.7
ЗУК	Июль	12.3	15.7	13.7
	T, С°	20–26	30–32	28–25
	H, %	42–33	28–25	32–39
СПЦ	Август	16.3	18.7	17.6
ЗУК	Август	11.1	14.1	11.2
	T, С°	17–21	26–23	20–17
	H, %	50–45	32–34	36–46
СПЦ	Июнь 2013	6.3	9.3	5.2
ЗУК	Июнь	3.1	6.3	4.7
	T, С°	18–22	28–26	24–17
	H, %	53–40	34–31	34–46
СПЦ	Июль	7.8	13.2	8.5
ЗУК	Июль	3.0	7.1	3.4
	T, С°	19–22	29–26	24–19
	H, %	48–43	36–29	35–43
СПЦ	Август	4.3	6.5	3.8
ЗУК	Август	2.1	3.3	2.0
	T, С°	16–18	22–21	20–16
	H, %	68–58	52–54	60–65

дефицита в дневное время с 13–15 ч. В вечерние часы, с 17 до 19 ч., водный дефицит в ЗУК у тополя и березы снижался.

В ночные часы, когда транспирация почти отсутствует, создавшийся водный дефицит компенсируется поступлением воды из почвы через корни растений. Это наблюдается в случае наличия в почве доступной для растений влаги [5]. Однако в июле, августе 2012 г. в условиях СПЦ в утренние часы водный дефицит у березы и тополя составил от 15,1 до 16,8%, а в ЗУК – в пределах 10–12,3%. Видимо, в условиях СПЦ у изученных деревьев в ночные часы расход воды не покрывался ее поступлением, поэтому следующий день начинался с некоторым водным дефицитом. Влажность почвы в условиях СПЦ в июле, августе в верхнем слое почвы (от 0 до 20 см) составляла 14–15%. При уменьшении влажности почвы вода становится все менее доступной для растений, а сопротивление ее передвижению по

направлению к корням повышается [11]. В 2012 г. июль и август были засушливыми, лишь в конце августа выпали небольшие осадки. В условиях СПЦ зависимость водного дефицита растений от влажности почвы хорошо прослеживается в июле и августе. В условиях СПЦ в период наблюдений влажность почвы в 2012 г. в течение вегетации изменилась в пределах от 6 до 7%. Влажность почвы в июне составляла в слое от 0 до 10 см – 20%, а к концу вегетации понизилась в верхнем слое (0–10 см) на 7% и составила 13%.

Для объяснения различий в водном режиме деревьев, произрастающих в различных условиях, приведена оценка состояния корневых систем березы и тополя в условиях СПЦ и в ЗУК. Установлено, что в условиях промышленного загрязнения СПЦ отмечается снижение корневоснащенности почвы поглощающими корнями березы и тополя по сравнению с контролем (рис. 1, 2). Следовательно, одной из причин



Таблица 2

Водный дефицит тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) в условиях СПЦ и в ЗУК в % к весу воды в насыщенном листе при 120-минутном насыщении

Варианты	Месяц, год	Часы наблюдений		
		9–11	13–15	17–19
СПЦ	Июнь 2012	8.9	15.1	10.9
ЗУК	Июнь	5.2	10.7	8.3
	Т, С° Н, %	19–24 42–33	30–28 27–30	26–20 34–43
СПЦ	Июль	14.7	24.7	17.6
ЗУК	Июль	10.5	18.1	12.5
	Т, С° Н, %	20–25 40–32	30–32 27–26	29–26 32–38
СПЦ	Август	16.8	19.9	15.7
ЗУК	Август	10.8	15.5	11.6
	Т, С° Н, %	16–20 50–45	26–24 32–34	20–18 36–46
СПЦ	Июнь 2013	9.6	14.2	8.6
ЗУК	Июнь	5.5	8.7	4.9
	Т, С° Н, %	18–22 52–42	28–26 32–30	24–18 34–46
СПЦ	Июль	8.3	17.6	9.5
ЗУК	Июль	4.1	10.2	3.2
	Т, С° Н, %	18–22 48–43	29–27 36–39	24–19 35–42
СПЦ	Август	5.1	6.8	5.6
ЗУК	Август	2.1	3.4	2.0
	Т, С° Н, %	16–18 68–59	22–21 52–54	20–16 60–64

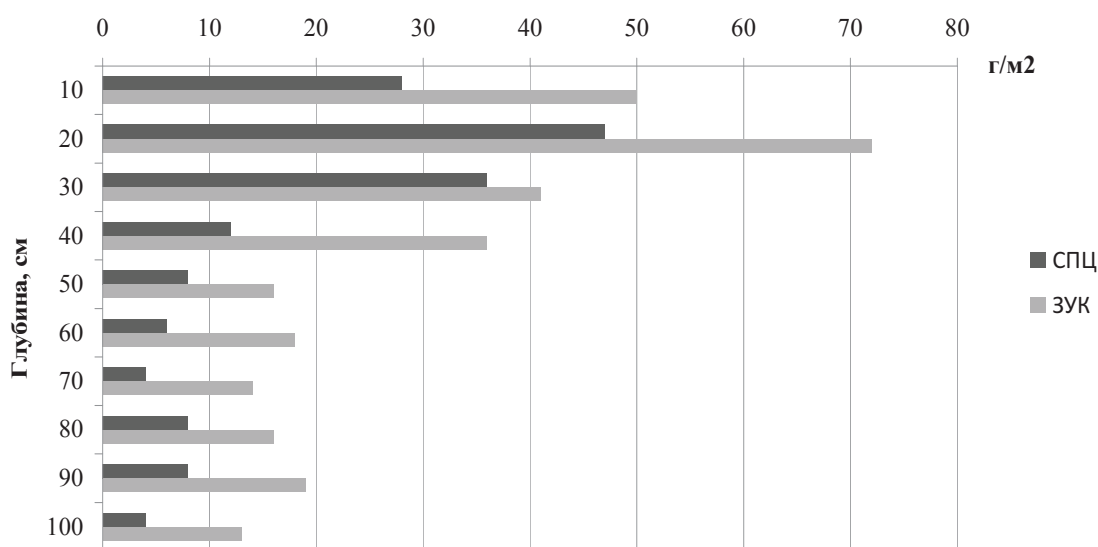


Рис. 1. Насыщенность почвы поглощающими корнями березы повислой в условиях Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля

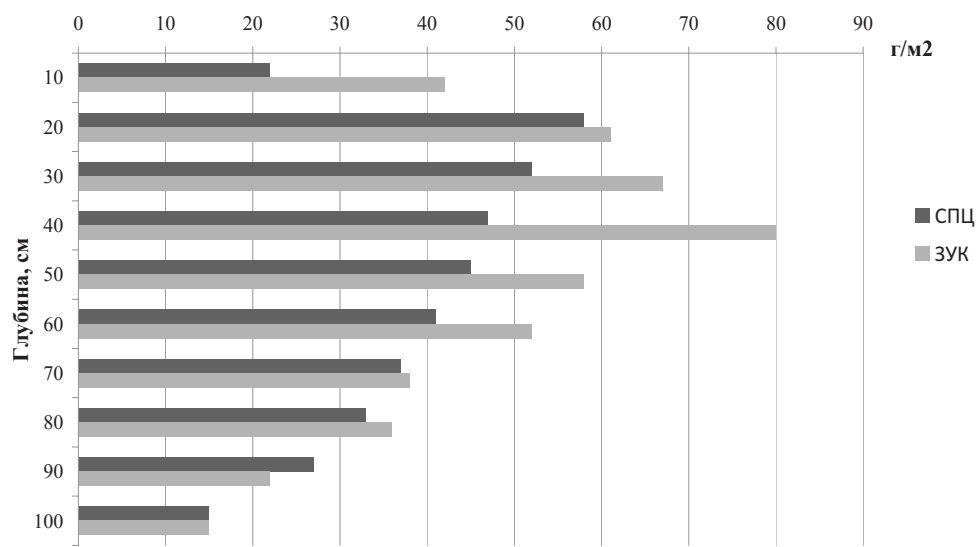


Рис. 2. Насыщенность почвы поглощающими корнями тополя бальзамического в условиях Стерлитамакского промышленного центра и в зоне условного контроля

увеличения значений утреннего, полуденного и послеполуденного водного дефицита у древесных растений в условиях СПЦ может являться снижение корненасыщенности почвы поглощающими корнями.

Исследование зависимости показателей водного дефицита древесных растений от температуры (T), относительной влажности (H), влажности почвы, а также относительное жизненное состояние показало ее неидентичность для разных видов древесных растений. Так, в условиях СПЦ и в ЗУК наиболее высокий водный дефицит у тополя бальзамического по сравнению с березой повислой. В условиях СПЦ у тополя в 2012 г. в полуденные часы водный

дефицит составил 24,7% (см. табл. 2). Также были измерены величины водного дефицита тополя бальзамического в зоне условного контроля. Для дерева в относительно хорошем состоянии утренний водный дефицит составляет 10,5–10,8%, а полуденный 15–18%. При исследовании ОЖС насаждения тополя бальзамического оценивалась густота кроны, наличие на стволе мертвых сучьев, степень поражения листьев (хлорозы, некрозы, повреждения насекомыми, скручивания). Жизненное состояние насаждения тополя в условиях СПЦ оценено как сильно ослабленное. Жизненное состояние насаждения березы повислой в условиях СПЦ оценено как здоровое (табл. 3).

Таблица 3

Относительное жизненное состояние насаждений (1963 года посадки) березы и тополя в санитарно-защитной зоне СПЦ и в ЗУК

Насаждения	Месторасположение	Средние показатели			Соотношение деревьев в насаждениях, %				Жизненное состояние древостоя	
		Всего п/п, шт	Диаметр, см	Высота, м	Здоровые	Ослабленные	Сильно -ослабленные	Сухие	%	Категория
Береза	СПЦ	30	22	24	22	6	2	0	90	Здоровое
	ЗУК	30	24	27.5	25	5	0	0	96.5	Здоровое
Тополь	СПЦ	30	27	26.4	4	12	5	9	44.5	Сильно ослабленное
	ЗУК	30	26.5	28	18	9	5	0	87.8	Здоровое



Средние значения утреннего, полуденного и вечернего водного дефицита у тополя в условиях СПЦ изменились в пределах 4–8% по сравнению с ЗУК. Результаты, полученные нами, согласуются с данными, полученными Т. А. Сазоновой с соавт. (2007) [14]. Причиной увеличения значений водного дефицита у древесных растений в условиях промышленного загрязнения является также ухудшение жизненного состояния дерева.

Несколько иная картина наблюдается в значениях водного дефицита древесных растений в 2013 г. в условиях СПЦ и в ЗУК. Средние за летние месяцы данные, представленные в табл. 1, 2, показывают, что растения в условиях СПЦ и в ЗУК в 2013 г. испытывали значительно меньший водный дефицит по сравнению с 2012 г. В 2013 г. июнь был сухим, а конец июля и весь август были довольно влажными. В период выпадения осадков в июле и августе относительная влажность воздуха в полуденные часы повышалась до 53%, а температура падала до 18–22 °С.

Значения утреннего и вечернего водного дефицита листьев березы и тополя сравнительно низкие (см. табл. 1, 2), максимальные – отмечены в июле: 7,8–9,5%. Максимальное увеличение водного дефицита наблюдалось в условиях СПЦ и в ЗУК у березы и тополя в полуденные часы в июне, июле. Водный дефицит в условиях СПЦ у березы и тополя в июне, июле в полуденные часы на 3–4% выше, чем в ЗУК (см. табл. 1, 2). В августе в условиях СПЦ и в ЗУК у березы, тополя водный дефицит намного выше, чем в июне и июле. Причиной уменьшений в величинах водного дефицита деревьев в августе были изменения погодных условий в дневное время.

Так, влажная погода в течение августа не привела к значительным колебаниям водного дефицита деревьев. Утром, в полдень древесные растения почти не испытывали дефицита воды (2–3%). Также следует отметить, что во влажные августовские дни, характеризуемые небольшим водным дефицитом и его слабыми колебаниями, величина водного дефицита мало зависела от категории состояния дерева. Как правило, в условиях СПЦ водный дефицит у деревьев березы, тополя нарастал от 2 до 3% по сравнению с ЗУК.

Нами в течение двух лет проводилось определение водного дефицита березы повислой, тополя бальзамического в различных экологических условиях г. Стерлитамака. Как показали наши исследования, водный дефицит в условиях СПЦ древесных растений в той или иной степени у разных видов и в разные годы исследований является более высоким, чем у древесных растений в ЗУК.

Средние за летние месяцы нескольких лет данные, представленные в табл. 1, 2, показывают, что древесные растения в условиях СПЦ испытывают значительно больший водный дефицит по сравнению с растениями в ЗУК. Величина водного дефицита березы, тополя в условиях СПЦ в среднем за период исследований в 2012 г. превышала в 5–6 раз, в 2013 г. в июне и в начале июля в 3–4,5 раза, а в конце – в 2–2,5 раза, чем в ЗУК.

Выводы

Совокупный анализ характеристик водного режима, состояния корневых систем и относительного жизненного состояния деревьев березы и тополя свидетельствует о взаимной обусловленности этих параметров, что в целом обеспечивает успешное произрастание в условиях загрязнения окружающей среды.

Следует также отметить, что причиной изменений величины водного дефицита были изменения погодных условий в дневное время. Так, сухая жаркая погода в 2012 г. сформировала значительный водный дефицит в деревьях березы, тополя в условиях СПЦ. В условиях СПЦ увеличение водного дефицита древесных растений также зависит от влажности почвы. Подобный эффект проявляется и при уменьшении доли поглощающих корней березы, тополя в условиях СПЦ на глубине от 0 до 10 (20) см.

Таким образом, полученные нами значения водного дефицита в деревьях березы, тополя в зоне сильного воздействия воздушного загрязнения (СПЦ) в сухой год изменялись в пределах 5,5–6% по сравнению с ЗУК.

Проведенные исследования позволили оценить адаптивные возможности березы повислой и тополя бальзамического, обеспечивающие способность их произрастания в условиях полиметаллического загрязнения Стерлитамакского промышленного центра, несмотря на нарушения показателей элементов водного режима на фоне усиления загрязнения окружающей среды.

Список литературы

1. Кулагин А. Ю., Гиниятуллин Р. Х., Уразгильдин Р. В. Средостабилизирующая роль лесных насаждений в условиях Стерлитамакского промышленного центра. Уфа : Гилем, 2010. 108 с.
2. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2010 г. Уфа, 2011. 344 с.
3. Агроклиматические ресурсы Башкирский АССР. Л. : Гидрометеоздат, 1976. 235 с.



4. Жунгетиу Г. И., Жунгетиу И. И. Химическая экология высших растений. Кишинев : Изд-во Штиинца, 1991. 200 с.
5. Крамер П. Д., Козловский Т. Г. Физиология древесных растений. М. : Лес. пром., 1983. 464 с.
6. Пахомова Г. И., Безуглов В. К. Водный режим растений. Казань : Изд-во Казан. ун-та. 1980. 249 с.
7. Илькун Г. М. Загрязнения атмосферы и растения. Киев : Наукова думка, 1978. 247 с.
8. Кайбиянен Л. К., Болодинский В. К., Сазонова Т. А., Сафронова Г. И. Водный режим и фотосинтез сосны в условиях промышленного загрязнения среды // Физиология растений. 1995. Т. 42, № 3. С. 451–456.
9. Catsky L. Determination of Water Deficit in Disks cut out from leaf blades // Phisiol. Plantarum. 1960. Vol. 2, № 1. P. 76.
10. Кулагин А. Ю. Ивы: техногенез и проблемы оптимизации нарушенных ландшафтов. Уфа : Гилем, 1998. 193 с.
11. Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение / под ред. В. А. Алексеева. Л. : Наука, 1990. 200 с.
12. Красильников П. К. Методика полевого изучения подземных частей растений (с учетом специфики ресурсоведческих исследований). Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1983. 208с.
13. Рахтеенко И. Н., Якушев Б. И. Комплексный метод исследования корневых систем растений // Методы изучения продуктивности корневых систем и организмов ризосферы : междунар. симп. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1968. С. 174.
14. Сазонова Т. А., Колосова С. В., Исаева Л. Г. Водный режим *Pinus sylvestris* и *Picea obovata* (PINACEAE) в условиях промышленного загрязнения // Бот. журн. 2007. Т. 92, № 5. С. 740–750.

УДК 574.34

СОСТОЯНИЕ ЦЕНОПОПУЛЯЦИИ *DELPHINIUM PUBIFLORUM* (DC.) TURCZ. EX HUTH ИЗ ТАТИЩЕВСКОГО РАЙОНА САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Н. Н. Ермолаева, И. В. Шилова, А. С. Кашин, Н. А. Петрова

Саратовский государственный университет
Учебно-научный центр «Ботанический сад»
E-mail:dike08@rambler.ru



Delphinium pubiflorum произрастает рассеянно в лугово-степном разнотравно-злаково-кустарниковом сообществе на чернозёмовидной карбонатной довольно богатой почве. Условия обитания соответствуют умеренно-переменному лугово-степному увлажнению. Пространственная структура ценопопуляции (ЦП) неоднородная: встречаются как скопления растений, так и отдельно стоящие экземпляры; плотность популяции составила около 7–8 растений на 100 м². ЦП живокости является малой, зрелой, с индексом восстановления, равным нулю, а её состояние плохое, среднедепрессивное, с неполночленным, близким к центрированному, онтогенетическим спектром с максимумом на молодых генеративных особях, но с приобретением регрессивного характера. Коэффициент плодоцветения в 2013 и 2014 гг. составил в возрастной группе g_1 54.22 и 0,37%, а в группе g_2 – 60.71 и 0.02% соответственно. Старые растения в течение двух лет наблюдений плодов не образовали. Потенциальная семенная продуктивность живокости очень велика – от 6604 шт. у молодых до 31661 шт. у зрелых растений, но реализуется она лишь на 10–15%.

Ключевые слова: *Delphinium pubiflorum*, Ranunculaceae, ценопопуляция, онтогенетический спектр, пространственная структура, морфологические параметры, изменчивость, виталитет, семенная продуктивность.

The State of the Cenopopulation *Delphinium Pubiflorum* (Dc.) Turcz. Ex Huth in Tatishevskiy District of the Saratov Region

N. N. Ermolaeva, I. V. Shilova, A. S. Kashin, N. A. Petrova

Delphinium pubiflorum grows sparsely in the meadow-steppe forb-grass-shrub community on carbonate chernozem fairly rich soil.

Habitat conditions correspond to moderately variable meadow-steppe hydration. The spatial structure of populations of non-uniform: there are a multitude of plants and detached instances; population density was approximately 7–8 plants per 100 m². CP larkspur is a small, mature, with an index of recovery equal to zero, and its condition is poor, srednedepressivnoe with nepolnochlennym close to centered, developmental range with a maximum at young generative individuals, but with the acquisition of the regressive nature. Plodotsveteniya factor in 2013 and 2014. was aged g_1 54.22 and 0.37%, and in group g_2 – 60.71 and 0.02%, respectively. Older plants within two years of observation did not form fruits. Potential seed production larkspur is very high – from 6604 pcs. young to 31661 units. of mature plants, but it is realized only by 10–15%.

Keywords: *Delphinium pubiflorum*, Ranunculaceae, cenopopulation, ontogenetic spectrum, spatial structure, morphological parameters, variability, vitality, seed production.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-64-76

Живокость пушистоцветковая (*Delphinium pubiflorum* (DC.) Turcz. ex Huth) является очень редким на территории Саратовской области видом. В Красной книге Саратовской области (2006) [1] указания на нахождение растений вида в пределах области отсутствуют. Судя по литературным данным, единственной находкой растений вида в пределах области в последнее время является обнаружение их в окрестностях



с. Красноармейское, Энгельсского района [2, 3]. При этом авторами обнаружено 6 особей растений на площади 200 м² (личн. сообщ.). Немногочисленные ценопопуляции (ЦП) растений *D. pubiflorum* были недавно обнаружены нами в окрестностях с. Садовое и с. Каменка в Красноармейском районе и в окрестностях д. Ильиновка Татищевского района (неопубл. данные). Самой многочисленной по числу особей является последняя из указанных ЦП. Её размер хотя бы в какой-то мере позволяет говорить о репрезентативной выборке для популяционного анализа.

Очевидно, что в такой ситуации исследования особенностей биологии и экологии и состояния популяций этого вида в естественных условиях крайне важны. Наличие такой информации необходимо для организации работ по сохранению и увеличению численности его особей и популяций на территориях их естественного произрастания.

Цель данной работы – охарактеризовать состояние ценопопуляции *D. pubiflorum* на территории Татищевского района Саратовской области. Для этого были решены следующие задачи: проведено фитоценологическое описание, измерены морфологические параметры особей, определены их семенная продуктивность, пространственная структура и онтогенетический спектр.

Материал и методика

В вегетационные периоды 2013 и 2014 гг. была обследована ЦП *D. pubiflorum* в окрест-

ностях д. Ильиновка Татищевского района Саратовской области.

Исследования проводились в фазу цветения и в фазу созревания плодов. В 2013 г. фитоценологическое описание и измерения проведены на пробной площади 100 м², а в 2014 г. из-за сильного негативного антропогенного воздействия на ЦП и повреждения генеративной сферы растений живокости насекомыми-фитофагами – на всей ее площади (325 м²).

Экологическая оценка местообитаний по растительному покрову проведена В. И. Гориним с использованием экологических шкал [4, 5] по оригинальной компьютерной программе. Название типа почвы дано согласно рекомендациям В. А. Болдырева [6, 7].

Состояние ЦП оценивалось по следующим параметрам: соотношение возрастных групп, пространственная структура, значение морфометрических параметров, коэффициент семенной продуктивности (K_c) и коэффициент плодоцветения ($K_{пц}$).

Возрастные состояния выделялись по общепринятым методикам, исходя из размеров и количества вегетативных и генеративных органов, исключая уничтожение растений [8, 9]. Описания возрастных состояний *D. pubiflorum* в литературе не обнаружено. В описании возрастных состояний мы использовали общепринятую классификацию возрастных групп (табл. 1) [10], отталкивались от интерпретации ее для родственной группы видов рода *Adonis* L. [11].

Таблица 1

Онтогенетические состояния и их характеристики

Периоды и этапы	Возрастное состояние	Индексы	Возрастность (Δ)	Эффективность (ω)
I. Латентный	Семена	<i>se</i>	0.0025	0.0099
II. Прегенеративный	Проросток	<i>p</i>	0.0067	0.0266
	Ювенильное	<i>j</i>	0.0180	0.0707
	Имматурное	<i>im</i>	0.0474	0.1807
	Виргинильное	<i>v</i>	0.1192	0.4200
III. Генеративный	Молодое Генеративное	g_1	0.2700	0.7864
	Зрелое Генеративное	g_2	0.5	1.0
	Старое Генеративное	g_3	0.7310	0.7864
IV. Постгенеративное	Субсенильное	<i>ss</i>	0.8808	0.4200
	Сенильное	<i>s</i>	0.9529	0.1807
	Отмирающее	<i>sc</i>	0.9819	0.0707



Распределение особей по возрастным группам представлено в виде онтогенетического спектра.

Вычисляли нижеперечисленные индексы, разработанные И. Н. Коваленко (2004) [12]:

индекс возобновляемости:

$$I_{\text{возобн}} = \frac{\sum_{i=1}^{p-v} n_i}{\sum_{i=1}^{p-s} n_i} \cdot 100,$$

где $\sum_{i=1}^{p-v} n_i$ – совокупность растений прегенеративного периода развития, $\sum_{i=1}^{p-s} n_i$ – совокупность всех растений в исследуемой популяции (от проростков до сенильных растений);

индекс генеративности:

$$I_{\text{генер}} = \frac{\sum_{i=1}^{g_1-g_3} n_i}{\sum_{i=1}^{p-s} n_i} \cdot 100,$$

где $\sum_{i=1}^{g_1-g_3} n_i$ – совокупность всех растений генеративного периода развития, $\sum_{i=1}^{p-s} n_i$ – совокупность всех растений в исследуемой популяции (от проростков до сенильных растений);

индекс старения популяции:

$$I_{\text{стар}} = \frac{\sum_{i=1}^{g_1-s} n_i}{\sum_{i=1}^{p-s} n_i} \cdot 100,$$

где $\sum_{i=1}^{g_1-s} n_i$ – совокупность растений от стареющих до сенильных, $\sum_{i=1}^{p-s} n_i$ – совокупность всех растений в исследуемой популяции (от проростков до сенильных растений);

индекс общей возрастности популяции:

$$I_{\text{возр}} = I_{\text{стар}} / I_{\text{возобн}} [12].$$

Кроме того, определяли индекс возрастности (см. табл. 1) по формуле, рекомендованной А. А. Урановым [13]:

$$\Delta = \sum K_i m_i / \sum K_i,$$

где $\sum K_i$ – сумма растений всех возрастных состояний, m_i – возрастность особей.

Индекс восстановления I определяли по формуле, рекомендованной Л. Б. Заугольной с соавт. [14]:

$$I = \sum j \rightarrow v / \sum g_1 \rightarrow g_3,$$

где $\sum j \rightarrow v$ – сумма растений всех возрастных

состояний прегенеративного периода, $\sum g_1 \rightarrow g_3$ – сумма растений всех возрастных состояний генеративного периода. Популяция, способная к самовозобновлению, характеризуется индексом восстановления >1 .

Среднюю энергетическую эффективность популяции (ω), или индекс эффективности как средневзвешенное значение величин e_i , рассчитывали по формуле

$$\omega = \sum n_i e_i / \sum n_i,$$

где n_i – это абсолютное число растений i -го возрастного состояния, e_i – эффективность растений i -го возрастного состояния, $\sum n_i$ – общее число растений [15]. Данные о средней энергетической эффективности представлены в табл. 1.

Для характеристики пространственной структуры ЦП руководствовались рекомендациями Г. И. Дохман, А. М. Якшиной, О. В. Шаховой [16], а именно измеряли расстояние от одного экземпляра (выбранного случайным образом), который принимали за центр, до четырех ближайших экземпляров того же вида. Проводили сто таких измерений. Данные промеров, выраженные в сантиметрах, разбивали на классы (по 30 см). При построении кривой по горизонтальной оси наносили классы расстояний, а по вертикальной – число расстояний между экземплярами данного вида, относящихся к тому или иному классу.

Плотность ЦП определяли прямым учетом особей в связи с их малочисленностью и неравномерностью распределения по площади.

Для изучения морфологических признаков измеряли высоту и диаметр куста, длину генеративного побега, длину и диаметр междоузлия под наиболее развитым листом, длину, ширину и толщину наиболее развитого. Длину, высоту и ширину цветка, длину и ширину плода; подсчитывали количество побегов в кусте, листьев, цветков и плодов на побеге.

Подсчет семенной продуктивности осуществляли, руководствуясь рекомендациями И. В. Вайнагия [17]. Потенциальную семенную продуктивность рассчитывали, исходя из числа семязачатков в бутоне (повторность составляла 30 бутонов, собранных с разных особей). Для расчёта реальной семенной продуктивности в 2013 г. у 13 экземпляров собрали плоды с одного побега и подсчитали количество семян, приходящихся на один побег, затем путём пересчёта определили их среднее количество на одном растении. В 2014 г. была подсчитана лишь потенциальная семенная продуктивность, так как на момент



анализа реальную семенную продуктивность рассчитать было невозможно из-за усыхания цветков, повреждения завязей насекомыми, невызревания большинства плодов, потери части семян при диссеминации. K_c рассчитывали как отношение показателей реальной семенной продуктивности к потенциальной и выражали в процентах. $K_{\text{пл}}$ и $K_{\text{пл}}$ рассчитывали как умноженное на 100 отношение среднего количества плодов на побеге к соответствующему количеству цветков [17]. При этом $K_{\text{пл}}$ в 2014 г. был рассчитан как для особей, завязавших плоды, так и для всей ЦП.

Оценку изменчивости изучаемых признаков проводили по значению коэффициента вариации ($C_v, \%$) с учетом шкалы уровней изменчивости для травянистых растений [18,19]: $C_v < 7\%$ – очень низкий, $C_v = 7-15\%$ – низкий, $C_v = 16-25\%$ – средний, $C_v = 26-35\%$ – повышенный, $C_v = 36-50\%$ – высокий, $C_v > 50\%$ – очень высокий уровень.

Индекс восстановления определяли по формуле, рекомендованной Л. Б. Заугольной с соавт. [14].

При определении типа популяции использовали классификацию «дельта-омега» для нормальных популяций [15].

Виталитетная структура популяций оценивалась по методике Ю. А. Злобина [12]. Для оценки виталитета особи использовался индекс IVI (индекс виталитета особи), который рассчитывался по формуле А. Р. Ишбирдина с соавт. [20, 21]:

$$IVI = \frac{\sum_{i=1}^N X_i^1 / X_i^2}{N},$$

где X_i^1 – значение i -го признака особи, X_i^2 – сред-

нее значение i -го признака для всей выборки, N – число признаков. Ключевые признаки для расчетов индекса IVI устанавливались с применением корреляционного анализа.

Ранжированный по индексу виталитета ряд особей разбивался на три класса виталитета – высший (a), средний (b) и низший (c). Установка границ класса b проводилась в пределах границ доверительного интервала среднего значения ($x_{\text{ср}} \pm \sigma$). Результаты представлены в виде виталитетных спектров ценопопуляций.

Виталитетный тип ценопопуляции определялся с использованием критерия Q [10]:

Процветающие ценопопуляции –

$$Q = 1/2(a+b) > c,$$

Равновесные ценопопуляции –

$$Q = 1/2(a+b) = c,$$

Депрессивные ценопопуляции –

$$Q = 1/2(a+b) < c.$$

Для оценки степени процветания или депрессивности ценопопуляции использовали $I_Q = (a+b)/2c$ [10]. В этом случае значения выше единицы соответствуют процветающему состоянию, а значения ниже единицы – депрессивному. Степень отклонения от единицы, соответствующей равновесному состоянию, отражает степень процветания или депрессии.

Сведения о погодных условиях в вегетационные периоды лет наблюдения приведены в табл. 2.

Результаты измерений и подсчетов подвергали статистической обработке с помощью программы «Microsoft Excel». Данные достоверны при уровне значимости $P \leq 0.05$ [22, 23].

Таблица 2

Метеорологические данные для г. Саратова по вегетационному периоду 2013–2014 гг.

Год	Месяц	Температура воздуха, °С			Осадки, мм		
		фактическая	норма (N)	отклонение от нормы (Δt)	фактическая	норма (N)	отклонение от нормы (%)
2013	Апрель	9.6	6.6	3	31.0	29	107
	Май	19.6	15.0	4.6	44.0	43	102
	Июнь	20.9	19.4	1,5	141.0	45	113
	Июль	21.3	21.4	-0.1	37.0	51	72
	Август	21.4	19.9	1.5	11.0	44	25
	Сентябрь	13.2	14.0	-0.8	115.0.	39	76
2014	Апрель	7.4	6.6	0.8	35.0	29	121
	Май	18.9	15.0	3,9	17.0	43	40
	Июнь	19.1	19.4	-0.3	74.0	45	164
	Июль	22.2	21.4	0.8	14.0	51	27
	Август	23.0	19.9	3.1	3.0	44	7
	Сентябрь	14.3	14.0	0.3	4.0	39	10



Результаты и их обсуждение

Изученная ЦП живокости пушистоцветковой находится в устье короткой балки. Условия обитания соответствуют умеренно-переменному лугово-степному увлажнению. Почва под сообществом – черноземовидная карбонатная, довольно богатая. Влияния выпаса и сенокошения не выявлено, но в сообществе присутствовали следы пожара (обгоревшие стволы деревьев). Кроме того, в 2014 г. ЦП подверглась сильному негативному воздействию, выразившемуся в вытаптывании, срезе генеративных побегов населением и повреждении большинства бутонов насекомыми-фитофагами.

Численность ЦП составила 32 растения на 325 м². По соотношению размера популяционного поля и численности особей состояние популяции признается плохим, если популяционное поле оказывается менее 1 га, а численность особей – менее 10³ шт. [24]. Для редких видов растений такие критерии пока не разработаны. Но, по мнению В. Г. Кияк [25], критерием маленькой популяции является численность взрослых особей меньше 1000 шт. и площадь популяции меньше 1000 м². Согласно этим мнениям, состояние исследуемой нами популяции однозначно плохое.

Для редких видов растений особенно важен мониторинг численности особей в локальных популяциях на протяжении достаточно длительного времени, чтобы установить, являются ли погодичные условия флюктуациями вокруг не-

которого среднего количества особей или имеют определенный (позитивный или негативный) тренд [12]. На протяжении двух лет наблюдений за популяцией тренд изменения количества особей был отрицательным.

Живокость в исследуемой ЦП произрастает в разнотравно-злаково-кустарниковом сообществе с очень высоким общим проективным покрытием, достигающим 90–100%. В ценозе зарегистрировано 67 видов высших сосудистых растений, из них – один вид древесный – подрост *Quercus robur* L., девять видов – кустарники (*Acer tataricum* L., *Amygdalus nana* L., *Cerasus fruticosa* Pall., *Chamaecytis usruthenicus* (Fisch. ex Wolosz.) Klaskova, *Euonymus verrucosa* L., *Lonicera tatarica* L., *Malus domestica* Borkh., *Rhamnus cathartica* L., *Ulmus* sp.), два вида – охраняемые растения (*Paeonia tenuifolia* L., *Adonis wolgensis* Stev. Ex DC). Живокость встречается рассеянно, с низким проективным покрытием – ниже 10%.

Онтогенетический спектр изученной ЦП *D. pubiflorum* представлен на рис. 1. В оба года наблюдения ЦП была неполноценной. В ней полностью отсутствовали особи прегенеративного периода. В 2013 г. в ЦП обнаружены лишь растения генеративного периода развития: молодые (g_1), средневозрастные, или зрелые (g_2), и старые (g_3). Спектр у данного вида был близок к центрированному с пиком на молодых генеративных особях, низкой долей зрелых и старых генеративных особей, отсутствием особей прегенеративного периода.

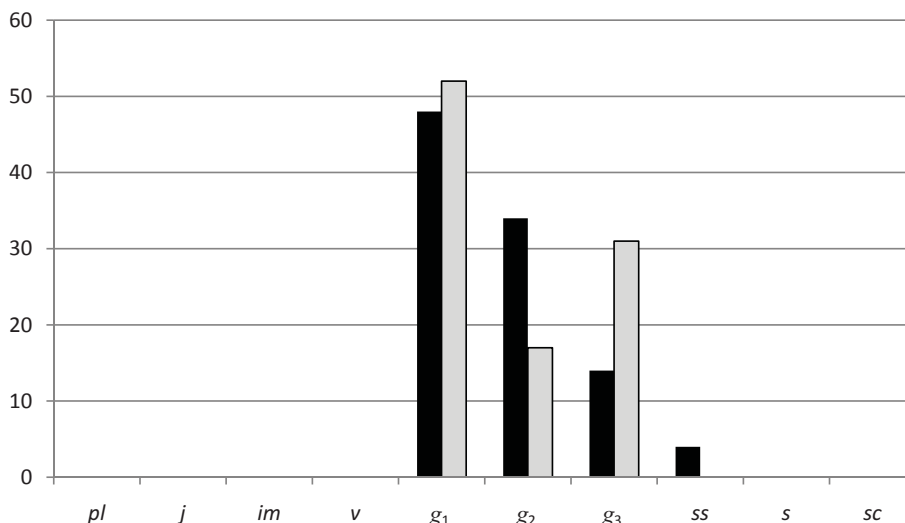


Рис. 1. Онтогенетический спектр ценопопуляции *Delphinium pubiflorum*: по оси абсцисс – возрастные состояния особей, по оси ординат – доля особей отдельных возрастных состояний, %: *sm* – семена, *pl* – проростки, *j* – ювенильные, *im* – имматурные, *v* – вергинильные, g_1 – молодые генеративные, g_2 – зрелые генеративные, g_3 – старые генеративные, *ss* – вубсенильные, *s* – сенильные, *sc* – отмирающие; черным обозначены данные за 2014 г., светло-серым – за 2013 г.



В 2014 г. в изученной ценопопуляции живности, кроме растений генеративного периода развития (g_1, g_2, g_3), было обнаружено одно растение постгенеративного периода – *ss*. Возрастной спектр изученной ценопопуляции *D. pubiflorum* в 2014 г., как и в 2013 г., был близок к центрированному – прегенеративные особи отсутствовали, преобладали молодые генеративные особи, был характерен низкий процент зрелых и старых генеративных и субсенильных особей. В типичном случае в центрированном онтогенетическом спектре преобладают особи зрелого генеративного состояния. Однако в популяциях редких и исчезающих растений как раз под действием стрессовых факторов и при выраженном антропогенном воздействии имеют место некоторые типичные изменения онтогенетических спектров популяций, среди которых переход спектра в правосторонний, неполночленный и приобретение популяцией регрессивного характера [12]. Не исключено, что преобладание в онтогенетическом спектре исследованной ЦП *D. pubiflorum* особей молодого генеративного состояния связано с наибольшей продолжительностью возрастного состояния g_1 и с наименьшей элиминацией в этой группе особей. Остаётся неизвестна продолжительность прегенеративных и постгенеративных возрастных состояний. Различия в онтогенетических спектрах за 2013 и 2014 гг. могут быть связаны с переходом некоторых особей возрастных состояний g_1 и g_3 в более позднее возрастное состояние – g_2 и *ss* соответственно.

Таким образом, исследованная ЦП на данный период времени испытывает однонаправленное изменение возрастного состава. Согласно Л. Б. Заугольной с соавт. [14], ценопопуляции, испытывающие однонаправленное изменение возрастного состава, численности, продуктивности, жизнестойкости и др., называются сукцессионными. Однако сукцессионными в более поздних работах [26] считают ЦП, в которых возобновительный процесс преобладает над отмиранием растений. Исходя из этого, так как в исследуемой ЦП в годы наблюдения возобновительный процесс полностью отсутствовал, к сукцессионным её отнести нет оснований. По классификации Б. М. Миркина с соавт. [27] в силу преобладания в ЦП генеративных, отсутствия прегенеративных особей и смещения в 2014 г. онтогенетического спектра в сторону зрелых генеративных и субсенильных растений, её следует отнести к категории нормальной с тенденцией к регрессу.

Индекс возрастности (Δ) для популяции составил 0,45201, а индекс эффективности (ω) – 0,822712. Как видно из рис. 2, по критерию $\Delta - \omega$ популяция являлась зрелой.

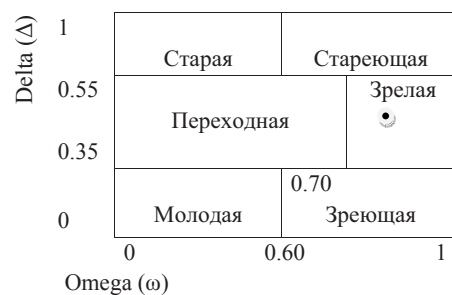


Рис. 2. Тип популяции, выделяемый критерием «дельта-омега» на основе значений индекса возрастности (Δ) и индекса эффективности (ω)

Индекс восстановления как в 2013 г., так и в 2014 г. был равен нулю, поскольку особи прегенеративного периода в ЦП отсутствуют полностью. Из этого следует, что ЦП в годы наблюдения не воспроизводилась семенным путём. Учитывая, что растениям данного вида вегетативное размножение не свойственно, по результатам исследования можно дать только негативный прогноз для существования ЦП в будущем. В пользу этого говорит и тот факт, что за два года наблюдения онтогенетический спектр ЦП сместился от молодых генеративных в сторону зрелых генеративных – субсенильных особей. Однако известно, что у редких растений онтогенетическая структура популяций может существенно варьировать, в том числе и по годам, и эти вариации иногда мало сопряжены с устойчивостью вида. Популяции редких видов независимо от угрозы их выпадения оказываются полночленными или неполночленными, мономодальными или бимодальными, лево- или правосторонними. Поэтому для получения материала, пригодного для оценки устойчивости популяций редких видов растений на основании онтогенетических спектров, необходимы достаточно долгосрочные наблюдения, то есть не меньше, чем время смены одного поколения растений изучаемого вида [12]. По этой причине только по двум годам наблюдения можно сделать лишь предварительный вывод о негативном прогнозе для существования исследуемой ЦП *D. pubiflorum* в будущем.

По результатам исследования индекс восстановления ($I_{\text{возобн}}$) ЦП *D. pubiflorum* в 2013 г. и 2014 г. оказался равен нулю, индекс генеративности ($I_{\text{генер}}$) в 2013 г. составил 100%, а в 2014 г. – 96.55%, индекс старения ($I_{\text{стар}}$) в 2013 г. оказался равен 31.04%, а в 2014 г. – 62.07%.

Индекс общей возрастности $I_{\text{возр}} = I_{\text{стар}} / I_{\text{возобн}}$ для данной популяции рассчитать невозможно, так как возобновление отсутствует.



Индекс возрастности по формуле, рекомендованной А. А. Урановым [13], составил 0.45201.

Результаты изучения пространственной структуры ЦП в 2013 г. и 2014 г. представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, растения живокости в фитоценозе распределены неравномерно: на отдельных участках наблюдалась высокая плотность особей, на других – лишь отдельно

стоящие растения. Чаще всего расстояние между растениями составляло 90–129 см. Отличие графика пространственной структуры за 2014 г. от такового за 2013 г. объясняется большей пробной площадью в 2014 г. (причины указаны в разделе «Материал и методика»), при этом были учтены практически все особи ЦП, в том числе и наиболее удалённые.

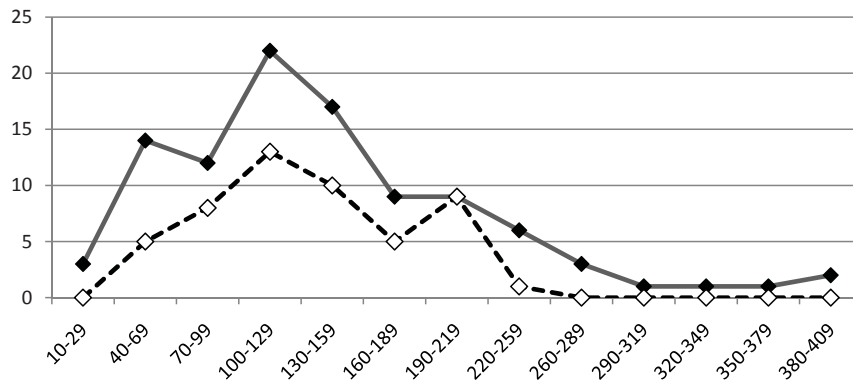


Рис. 3. Пространственная структура ценопопуляции *Delphinium pubiflorum*: по оси абсцисс – классы расстояний между соседними особями, см.; по оси ординат – число расстояний между экземплярами данного вида, относящимися к тому или иному классу; сплошная линия – данные за 2014 г., прерывистая – данные за 2013 г.

Растения в скоплениях находились на расстоянии от 30 до 65 см. На разреженных участках расстояние до соседних особей достигало 300–400 см. Средняя плотность растений в ЦП была низкой – 7–8 шт. на 100 м².

Данные о морфометрических и количественных показателях растений *D. pubiflorum* в изученной ЦП за оба года исследований приведены в табл. 3 и 4.

Из табл. 3 видно, что в 2013 г. максимальной высотой характеризовались растения из возрастной группы g_1 , несколько меньшей – растения из группы g_2 , минимальной – из группы g_3 . Однако количество побегов было максимальным у средневозрастных, а минимальным – у молодых генеративных растений. Диаметр куста молодых генеративных особей был меньше, чем у почти равных между собой растений двух других возрастных групп.

Таблица 3

Морфометрическая и количественная характеристика *Delphinium pubiflorum* в 2013 г.

Возрастное состояние		g_1	g_2	g_2
Высота растения, см		138.40±5.10	130.8±6.43	105.78±11.29
Диаметр куста, см		58.00±4.94	71.00±11.91	68.78±6.26
Количество побегов, шт		4.87±0.53	19.00±3.65	16.33±3.00
Длина побега, см		135.00±5.33	130.80±6.43	106.22±11.17
Количество листьев, шт	на побеге	25.00±2.32	20.00±2.28	16.67±1.23
	на растении	121.75±1.23	380.00±8.32	272.22±3.69
Длина листа, см		15.29±0.65	15.00±0.65	14.61±0.96
Ширина листа, см		13.07±0.66	14.70±0.98	11.48±0.65
Количество цветков, шт	на побеге	4.33±0.44	11.50±2.99	9.43±0.96
	на растении	21.09±0.23	218.5±10.91	153.99±2.88
Длина цветка, см		3.01±0.45	2.98±0.15	3.09±0.17
Высота цветка, см		2.37±0.17	2.72±0.09	2,51±0,08
Ширина цветка, см		2.10±0.09	2.56±0.20	2.70±0.10
Длина плода, см		1.29±0.06	1.38±0.06	–
Ширина плода, см		0.80±0.04	0.83±0.05	–



Таблица 4

Морфометрическая и количественная характеристика *Delphinium pubiflorum* в 2014 г.

Возрастное состояние		g_1	g_2	g_2	ss
Высота растения, см		110,14±6.49	115.00±5.74	101.75±6.33	75.00
Диаметр куста, см		53.57±9.20	94.10±9.77	92.75±8.60	30.00
Количество побегов, шт		3.14±0.38	13.10±1.92	10.25±8.92	7.00
Длина побега, см		117.86±7.96	119.30±4.02	107.75±5.12	75.00
Длина междоузлия, см		4.31±0.41	3,89±0.29	3.47±0.41	5.60
Диаметр междоузлия, см		0.52±0.05	0.51±0.04	0.40±0.03	0.31
Количество листьев, шт	на побеге	22.86±1.80	25.50±2.15	25.50±3.25	15.00
	на растении	71.78±0.69	334.05±4.13	261.37±28.99	105
Длина листа, см		9.77±0.57	10.63±0.67	8.88±0.55	7.00
Ширина листа, см		15.14±0.86	15.49±0.72	12.05±0.76	4.50
Толщина листовой пластинки, см		0.03±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00	0.03
Количество цветков, шт	на побеге	40.29±6.70	46.30±9.44	38.00±5.58	–
	на растении	126.51±2.55	606.53±18,13	389.5±49.77	–
Длина цветка, см		2.52±0.18	2.40±0.14	1.34±0.00	–
Высота цветка, см		1.91±0.14	1.59±0.11	1.92±0.00	–
Ширина цветка, см		2.11±0.15	1.55±0.09	1.61±0.00	–
Длина плода, см		–	–	–	–
Ширина плода, см		–	–	–	–

Наиболее крупными и многочисленными листьями обладали побеги растений из возрастной группы g_1 . Наиболее мелкие и малочисленные листья развились на побегах старых генеративных растений. Благодаря многочисленности побегов у зрелых особей последние были в целом самыми олиственными.

Количество цветков в 2013 г. было максимальным в возрастной группе g_2 , а минимальным – в g_1 . Длина, ширина и высота цветков сильно различались во всех возрастных группах. Максимальная длина цветка отмечена у почти равных по этому показателю молодых и старовозрастных экземпляров. Максимальной высотой цветка отличались средневозрастные, а шириной старые особи.

Размер плодов в возрастной группе g_2 оказался несколько большим, чем в группе g_1 . Старые генеративные растения вовсе не завязали плодов.

В 2014 г. максимальную высоту имели растения из возрастной группы g_2 , несколько меньшую – растения из группы g_1 и g_3 , минимальную высоту имело единственное, обнаруженное в ЦП, растение из группы ss (см. табл. 4).

Диаметр куста самых молодых растений был меньше, чем у почти равных между собой растений двух других генеративных возрастных групп, но самым низким этот показатель оказался

в постгенеративной возрастной группе. Количество побегов было максимальным у средневозрастных растений, а минимальным – у самых молодых. У экземпляра в ss -стадии насчитывалось 7 вегетативных побегов. Длина побегов была максимальна у зрелых растений, а минимальна – у субсенильных растений. Молодые растения имели наиболее длинные и толстые междоузлия.

Количество листьев на побеге было максимальным в возрастных группах g_2 и g_3 , а минимальным – в ss . Наиболее крупные и, в пересчете на куст, многочисленные листья развились на зрелых экземплярах.

Количество цветков как на побеге, так и на всем растении было наибольшим в средневозрастной группе. По сумме размерных показателей самыми крупными цветками обладали молодые растения.

В период ожидаемого созревания плодов надземная масса многих особей живокости оказалась высохшей. Соответственно у этих растений в большинстве случаев плоды не завязались. На 11 растениях из 32 хотя и были обнаружены плоды, но большинство из них не вызрело из-за высыхания растений.

При сравнении табличных значений (см. табл. 3 и 4) видно, что в 2014 г. большинство морфологических параметров имели более низкие значения, чем в 2013 г.: кусты были



ниже, но шире (кусты развалились); уменьшилось количество побегов и их длина, размеры листовой пластинки и цветков. Вероятно, это явилось следствием засушливой весны 2014 г. (см. табл. 2) (зима 2014 г. была малоснежной, а осадков в мае выпало лишь 40% от нормы, в то время как в 2013 г. количество выпавших осадков в мае было близко к среднемугодовой норме). Однако и в 2013 г. растения, вероятно, существенно уступали по высоте растениям предыдущих лет вегетации. О чём можно судить по остаткам отмерших побегов, достигавших в предыдущие годы почти

двухметровой высоты. Вероятно, это связано с тем, что в 2013 г. при оптимальном количестве осадков и в апреле, и в мае среднемесячные температуры были на 3–5 °С выше среднегогодовой нормы. Из вышеизложенного напрашивается заключение о том, что, вероятнее всего, на росте и развитии растений угнетающе в первую очередь сказывается дефицит влаги, а во вторую очередь высокие температуры апреля – мая.

Об изменчивости различных признаков растений живокости клиновидной в изученной ценопопуляции можно судить по данным рис. 4.

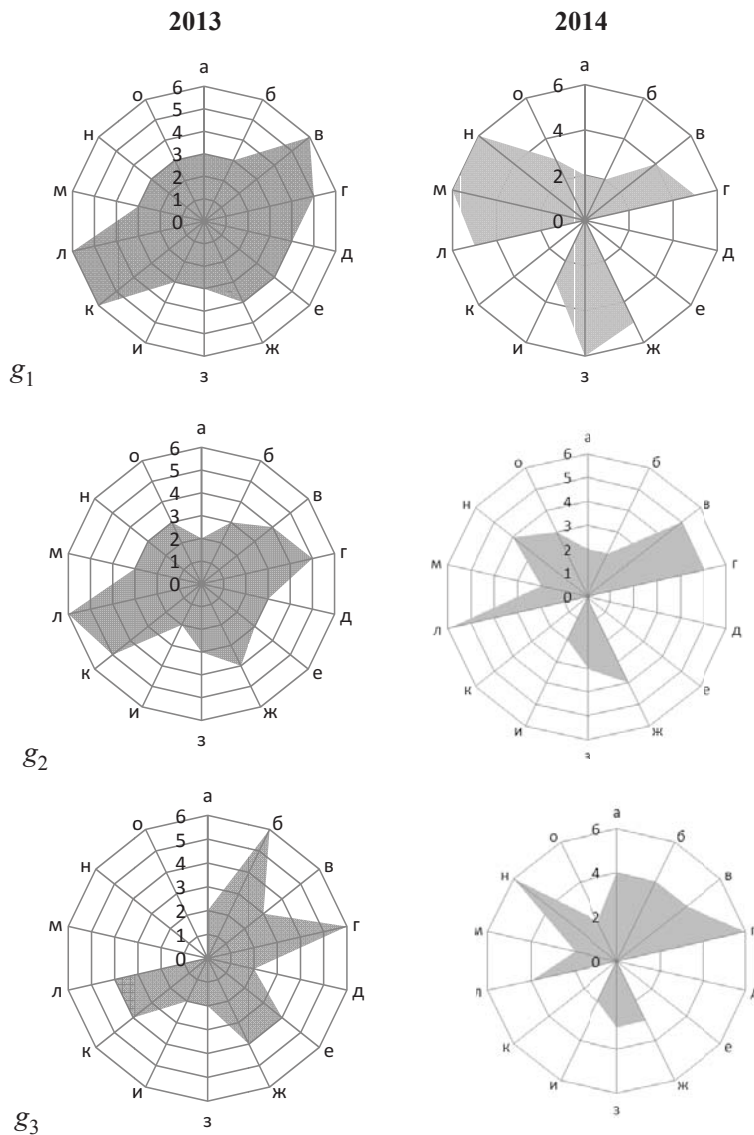


Рис. 4. Изменчивость признаков *Delphinium pubiflorum* в 2013, 2014 гг.: цифрами обозначены коэффициенты вариации: 1 – очень низкий, 2 – низкий, 3 – средний, 4 – повышенный, 5 – высокий, 6 – очень высокий; буквами обозначено: а – высота растения, б – длина побега, в – ширина куста, г – количество генеративных побегов, д – длина междоузлия, е – диаметр междоузлия, ж – количество листьев на генеративном побеге, з – длина листа, и – ширина листа, к – толщина листовой пластинки, л – количество цветков на побеге, высота цветка, длина цветка, о – ширина цветка



Из рисунков видно, что коэффициент вариации сильно отличается у разных признаков. Наибольшей изменчивостью характеризовались молодые растения. Уровень изменчивости от повышенного до очень высокого был характерен во всех возрастных группах для количественных показателей, касающихся в 2013 г. плодов и семян, некоторых параметров цветка, а также количества побегов; в 2014 г. – количества побегов, листьев и цветков. Во всех возрастных группах изменчивость от низкого до среднего уровня в 2013 г. отмечена у таких признаков, как размер плода, ширина листа; в 2014 г. – высота растения и ширина листа, а также длина, высота, ширина цветка.

Как отмечает Е. Л. Любарский [10], коэффициент варьирования важнейших признаков растений обычно очень высок (от 40 до 100%).

Для определения виталитета ЦП по результатам корреляционного анализа были

отобраны семь ключевых признаков: высота, диаметр куста, длина побега, длина и ширина листа, количество побегов в кусте, количество цветков на побеге. Коэффициент корреляции r между этими признаками составил от 0,55 до 0,93. По результатам анализа был построен виталитетный спектр ЦП (рис. 5). Ценопопуляция имеет спектр с преобладанием особей низшего класса виталитета: $\frac{1}{2}(a+b) < c$ (в 2013 г. – $\frac{1}{2}(11 + 3) < 16$; в 2014 г. – $\frac{1}{2}(9 + 6) < 14$), т.е. является депрессивной. Степень депрессивности, рассчитанная по индексу JQ , который составил в 2013 г. 0,44, а в 2014 г. – 0,54, является средней. Подобные закономерности отмечаются для редких растений и другими авторами. Согласно данным Ю. А. Злобина [26], у редких растений разных жизненных форм и разного ценофитического статуса при ухудшении условий виталитетная структура популяций трансформируется с переходом из процветающих в депрессивные.

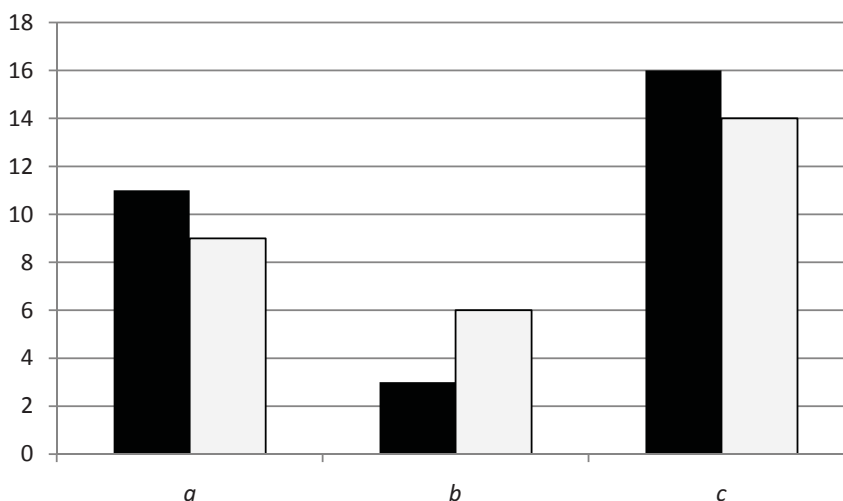


Рис. 5. Индекс виталитета популяции *Delphinium pubiflorum*: по оси абсцисс – классы виталитета особей (a – высший, b – средний, c – низший); по оси ординат – количество особей данного класса в популяции; черным обозначены данные за 2013 г., светло-серым – за 2014 г.

Немаловажным критерием оценки состояния популяции является определение семенной продуктивности и подсчет $K_{\text{шц}}$. Основные подсчеты были проведены в 2013 г., экстраполируя сведения о числе семязачатков на число генеративных органов на стадии плодоношения. За весь период цветения у дельфиниума развилось цветков гораздо больше их количества, отмеченного в начале фазы, о чём свидетельствовало общее количество развитых, недоразвитых плодов и засохших цветков.

$K_{\text{шц}}$ в 2013 г. составил: в возрастной группе g_1 – 46%, в группе g_2 – 61%, в группе g_3 – 0%. Несмотря на очень низкую реальную продуктив-

ность, каждый куст в ЦП дал, как указано в табл. 5, от 1347 до 2717 шт. семян. Однако семенное возобновление затруднено (не обнаружено растений прегенеративного возрастного состояния), вероятно, из-за очень густого травяного покрова (проективное покрытие – около 100%, более 60 видов растений) и нескольких засушливых вегетационных периодов подряд в предыдущие годы. К тому же живокость пушистоцветковая имеет достаточно низкую энергию прорастания (15–36%) [28]. А при низкой энергии прорастания появление всходов в полевых условиях растягивается на более продолжительное время, что увеличивает угрозу гибели проростков [27, 28].



Таблица 5

Семенная продуктивность *Delphinium pubiflorum* в 2013 г.

Возрастное состояние	Потенциальная продуктивность, шт		Реальная продуктивность				K _{пц} , %
	побега	растения	побега		растения		
			штук	K _с , %	штук	K _с , %	
g ₁	2364.75±40.87	11516.40±21.64	276.63±81.55	11.70	1347.00±43.20	11.70	43.81
g ₂	1188.60±26.36	22583.40±96.21	143.00±43.87	12.03	2717.00±159.87	12.03	60.65
g ₃	556.38±5.03	9085.68±15.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

В 2014 г. потенциальная семенная продуктивность была максимальной в группе зрелых растений (табл. 5, 6). У молодых и старых растений отдельные побеги имели несколько меньшую потенциальную продуктивность. В пересчете на весь куст у старых растений потенциальная продуктивность примерно в полтора раза, а у молодых почти в пять раз ниже, чем у зрелых. Реальную продуктивность в ЦП

вычислить было невозможно из-за ничтожно малого числа вызревших плодов у растений.

K_{пц} в 2014 г. у растений, завязавших плоды, возрастной группы g₁ составил 42%, а в группе g₂ – 46%. В пересчете на популяцию эти значения гораздо ниже: 4 шт. (0,37%) на растении возрастного состояния g₁ и 1 шт. (0,02%) на растении возрастного состояния g₂. Растения возрастной группы g₃, как и в 2013 г., плодов не образовали.

Таблица 6

Семенная продуктивность *Delphinium pubiflorum* в 2014 г.

Возрастное состояние	Потенциальная продуктивность, шт.		Реальная продуктивность	K _{пц} , %
	побега	растения		
g ₁	2103.14±30.82	6603.82±11.73	–	0.37
g ₂	2416.86±43.43	31660.87±83.40	–	0.02
g ₃	1983.60±25.67	20331.90±228.94	–	0.00

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

Таким образом, основной вклад в реальную семенную продуктивность растений в ЦП вносят, вероятно, особи молодого и зрелого генеративного состояния, в то время как, несмотря на относительно высокую потенциальную семенную продуктивность особей старого генеративного состояния, их вклад в реальную семенную продуктивность ЦП равен 0.

Заключение

Delphinium pubiflorum произрастает рассеянно, в лугово-степном разнотравно-злаково-кустарниковом сообществе, представленном 67-ю видами высших сосудистых растений, на чернозёмовидной карбонатной довольно богатой почве. Условия обитания соответствуют умеренно-переменному лугово-степному увлажнению.

Пространственная структура ценопопуляции неоднородная: встречаются как скопления растений, так и отдельно стоящие экземпляры; большинство растений находилось на расстоянии 100–129 см друг от друга. Плотность популяции составила около 7–8 растений на 100 м².

ЦП живокости является малой, зрелой, с индексом восстановления, равным нулю. Её

состояние плохое, среднедепрессивное, с неполночленным, близким к центрированному, онтогенетическим спектром с максимумом на молодых генеративных особях, но с тенденцией к регрессу. Имеет отрицательный тренд изменение численности особей. Растения исследуемой ЦП характеризуются широкой амплитудой морфологической изменчивости.

Вероятнее всего, из погодных условий на росте и развитии растений в ЦП угнетающе в первую очередь сказывается дефицит влаги, а во вторую – высокие температуры апреля – мая.

Коэффициент плодоцветения в 2013 и 2014 гг. составил в возрастной группе g₁ 45,81% и 0,37%, а в группе g₂ – 60,65% и 0,02% соответственно. Старые растения в течение двух лет наблюдений плодов не образовали. Потенциальная семенная продуктивность живокости очень велика (в 2013 г. – от 9086 шт. семян у старых растений до 22583 шт. у зрелых, в 2014 г. – от 6604 шт. у молодых до 31661 шт. у зрелых растений), но реализуется она лишь в малой (в 2013 г. на 12% у молодых и зрелых, составив 1347–2717 шт. семян соответственно) и даже – в ничтожно малой степени (в 2014 г. коэффициент плодоцве-



тения у молодых и зрелых растений был близок к нулю, а у старых растений в течение двух лет не образовывались семена).

Основной вклад в реальную семенную продуктивность растений в ЦП вносят, вероятно, особи молодого и зрелого генеративного состояния, в то время как, несмотря на относительно высокую потенциальную семенную продуктивность особей старого генеративного состояния, их вклад в реальную семенную продуктивность ЦП равен 0.

Состояние популяции год от года сильно ухудшается. Этому способствуют такие факторы, как резко негативное антропогенное воздействие, повреждение генеративной сферы растений живокостями насекомыми-фитофагами и неблагоприятные погодные условия. Если эти факторы будут оказывать большое влияние на состояние популяции и в последующие годы, то популяция вскоре может исчезнуть.

Двух лет наблюдения за состоянием ЦП, безусловно, недостаточно для выявления полной картины происходящих в ней процессов. Поэтому реальная картина динамики численности особей, онтогенетического спектра, семенной продуктивности и виталитетного состояния в исследуемой ЦП *D. pubiflorum* может быть установлена только по результатам многолетнего мониторинга.

Список литературы

1. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные / Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов Саратов. обл. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
2. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : Изд. центр «Наука», 2008. 232 с.
3. Харитонов А. Н., Березуцкий М. А. О находке дельфиниума пушистоцветкового (*Delphinium pubiflorum* (DC.) Turcz. ex Huth) на территории Саратовской области // Принципы и способы сохранения биоразнообразия : материалы III Всерос. науч. конф. Йошкар-Ола ; Пушкино : Изд-во Мар. гос. ун-та, 2008. С. 216–217.
4. Раменский Л. Г., Цаценкин И. А., Чижиков О. Н., Антипин Н. А. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М. : Сельхозгиз, 1956. 472 с.
5. Горин В., Болдырев В. Расширение шкал Раменского. Дополнение шкал данными по экологии видов флоры Саратовской области. Saarbrücken, Deutschland : LAPLAMBERT Academic Publishing, 2013. 62 с.
6. Болдырев В. А. Основные закономерности почвенного покрова Саратовской области : учеб. пособие для студ. геогр. и биол. фак. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1997. 16 с.
7. Болдырев В. А. Естественные леса Саратовского Правобережья. Эколого-ценоотический очерк. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2005. 92 с.
8. Заугольнова Л. Б. Типы возрастных спектров нормальных ценопопуляций растений // Ценопопуляции растений. М. : Наука, 1976. С. 81–91.
9. Правила сбора редких и находящихся под угрозой исчезновения видов растений (для ботанических садов) / Комиссия по охране растений Совета ботанических садов СССР // Бюл. Гл. бот. сада. 1981. Вып. 119. С. 94–96.
10. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценоотических популяций растений. Казань : Изд-во Казанского ун-та, 1989. 146 с.
11. Прошкурлат А. П. Род горичвет – *Adonis* L. Систематика, распространение, биология. М. : Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 199 с.
12. Злобин Ю. А., Скляр В. Г., Клименко А. А. Популяции редких видов растений: теоретические основы и методика изучения. Сумы : Универ. кн., 2013. 439 с.
13. Уранов А. А. Возрастной спектр фитоценопопуляций как функция времени и энергетических волновых процессов // Биол. науки. 1975. № 2. С. 7–34.
14. Заугольнова Л. Б., Жукова А. А., Комаров А. С., Смирнова О. В. Ценопопуляции растений (очерки популяционной биологии). М. : Наука, 1988. 184 с.
15. Животовский Л. А. Онтогенетические состояния, эффективная плотность и классификация популяций растений // Экология, 2001. № 1. С. 3–7.
16. Воронов А. Г. Геоботаника : учеб. пособие для ун-тов и пед. ин-тов. Изд. 2-е, испр. и доп. М. : Высш. шк., 1973. 384 с.
17. Томилова Л. И. Возрастные изменения семенной продуктивности уральских эндемичных гвоздик при интродукции на Среднем Урале // Биология семян интродуцированных растений. М. : Наука, 1985. 158 с.
18. Мамаев С. А., Чуйко Н. М. Индивидуальная изменчивость признаков листьев у дикорастущих видов костяники // Индивидуальная эколого-географическая изменчивость растений. Свердловск : УрНЦ АН СССР, 1975. С. 114–118.
19. Озёрская Е. С. Изменчивость морфологических признаков в популяциях двух видов семейства кувшиниковых на Среднем Урале // Исследование форм внутривидовой изменчивости растений. Свердловск : УрНЦ АН СССР, 1981. С. 110–116.
20. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М. Методы популяционной биологии // Материалы докладов VII Всерос. популяционного семинара : в 2 ч. Сыктывкар, 2004. Ч. 2. С. 113–120.
21. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М., Журнова Т. В. Стратегии жизни ценопопуляции *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. на территории Башкирского государственного заповедника // Вестн. Нижегород. ун-та



- им. Н. И. Лобачевского. Сер. Биология. Н. Новгород : Изд-во ННГУ, 2005. Вып. 1 (9). С. 85–98.
22. *Рокицкий П. Ф.* Биологическая статистика. Минск : Высш. школа, 1973. 320 с.
23. *Гланц С.* Медико-биологическая статистика. М. : Практика, 1999. 459 с.
24. *Останко В. М.* Эйдологические, популяционные и ценогические основы фитосоциологии на юго-востоке Украины. Донецк : Лебедь, 2005. 408 с.
25. *Кияк В. Г.* Малі популяції рослин і проблемі і перспективи досліджень // Ботаніка та мікологія : проблеми і перспективи на 2011–2020 рр. Київ, 2011. С. 18–20.
26. *Злобин Ю. А.* Популяционная экология растений : современное состояние, точки роста. Сумы : Универ. кн., 2009. 263 с.
27. *Миркин Б. М., Наумова Н. Г., Соломещ А. И.* Современная наука о растительности. М. : Логос, 2001. 264 с.
28. *Ермолаева Н. Н., Петрова Н. А., Шилова И. В.* Семенное возобновление *Delphinium pubiflorum* (DC.) Turcz. Ex Nutt в Саратовской области // Труды IX Международ. конф. по экологической морфологии растений, посвященной памяти Ивана Григорьевича и Татьяны Ивановны Серебряковых. М., 2014. Т. 1. С. 184–187.
29. *Фирсова М. К.* Семенной контроль. М. : Колос, 1969. 280 с.

УДК 615.281

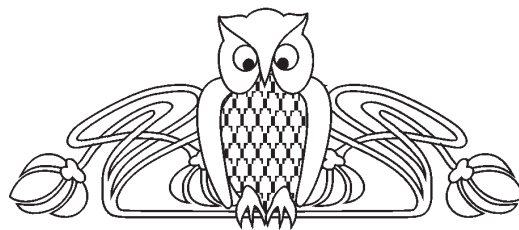
РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ ИННОВАЦИОННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ «ЯДРО–ОБОЛОЧКА»

Н. Ф. Шуршалова¹, О. В. Нечаева², М. М. Вакараева³,
Е. И. Тихомирова³, Д. А. Заярский³

¹Саратовский государственный университет
E-mail: francissella@rambler.ru

²Саратовский государственный медицинский университет
E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

³Саратовский государственный технический университет
E-mail: ecology@sstu.ru



Разработаны варианты биологически активных препаратов по технологии структуры «ядро–оболочка», полученные путем послойного нанесения на поверхности носителей биосовместимого полимера. В качестве «ядра» использовали гетероциклическое соединение ряда енаминов и наноагрегаты флавоноидов; в качестве оболочки – полиазолидинаммоний, модифицированный гидрат-ионами йода. Установлено значительное повышение антимикробной активности разработанных препаратов. Выявлено сокращение сроков регенерации полнослойных ран у животных при использовании инновационного препарата на основе стабилизированных биополимером наноагрегатов флавоноидов.

Ключевые слова: полиазолидинаммоний, антимикробная активность, биополимер, инновационные препараты, структура «ядро–оболочка».

Developing and Testing Laboratory Samples of Innovative Biologically Active Preparations Based on the Core-shell Structure

N. F. Shurshalova, O. V. Nechaeva, M. M. Vakaraeva,
E. I. Tikhomirova, D. A. Zayarskiy

We developed various options of biologically active agents based on the core–shell structure technology. They were obtained by layering biocompatible polymer on the surface of the carriers. As a core, we used a heterocyclic compound comprising of enamines and flavonoid nanoaggregates. As a shell, we used poly azolidine ammonium modi-

fied by iodine hydrate-ions. Our results implied a significant increase in antimicrobial activity of the preparations developed by us. Using innovative preparation based on flavonoid nanoaggregates stabilized by a biopolymer, we observed faster wound regeneration in animals.

Key words: poly azolidine ammonium, antimicrobial activity, biopolymer, innovative preparations, core–shell structure.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-76-80

Одним из перспективных направлений применения нанотехнологических методов в медицинской и фармацевтической практике является создание структуры «ядро–оболочка». Препараты, созданные по такому принципу, характеризуются высокой биологической активностью и обеспечивают возможность адресной доставки биологически активных и лекарственных средств. Это позволяет обеспечить защиту активного вещества от действия ферментов макроорганизма, а также увеличивает его биодоступность [1].

В качестве ядра может быть использовано любое твердое вещество с заданными свойствами, нерастворимое или малорастворимое в воде и имеющее размеры от нескольких микрон до нескольких десятков нанометров. Для формирования



оболочки применяются биосовместимые полиэлектролиты, обладающие низкой токсичностью и высоким значением LD_{50} . В настоящее время препараты, созданные по технологии «ядро–оболочка», находят широкое применение в медицинской практике для лечения онкологических заболеваний и фотодинамической терапии [2–5].

Для борьбы с возбудителями инфекционных заболеваний в практической медицине и ветеринарии широкое применение находят химиотерапевтические препараты, в основе которых содержатся гетероциклические химические соединения. Однако ко многим из них у большинства патогенных и условно-патогенных микроорганизмов формируется лекарственная устойчивость [6–8]. Поэтому с целью преодоления развития множественной лекарственной устойчивости и распространения полирезистентных штаммов микроорганизмов осуществляется поиск новых высокоэффективных гетероциклических соединений, обладающих антимикробной активностью, а также применение новых современных технологий [9, 10].

Ранее нами была установлена высокая антимикробная активность полимерного соединения – полиазолидинаммония, модифицированного гидрат-ионами йода (ПААГ-М) в отношении стандартных и клинических штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий, микроскопических грибов [11, 12]. В зависимости от концентрации полимер проявлял бактериостатическое или бактерицидное действие на данные микроорганизмы.

В этой связи представляло интерес создание структуры «ядро–оболочка» на основе гетероциклических соединений с антимикробной активностью и наноагрегатов флавоноидов с использованием биосовместимого полимера для повышения их эффективности.

Целью нашей работы являлась разработка лабораторных моделей инновационных препаратов с антимикробной и регенеративной активностью на основе структуры «ядро–оболочка» и испытание их свойств.

Материалы и методы

Объектом исследования являлся полиазолидинаммоний, модифицированный гидрат-ионами йода (ПААГ-М), представляющий собой неограниченно растворимый в воде полимер с молекулярной массой полимерной линейной цепи порядка 100–200 кДа, на концах которой присоединены молекулы сахарозы [13]. По результатам токсикологических испытаний данное соединение было отнесено к IV группе токсичности.

Структуры «ядро–оболочка» создавали методом последовательной адсорбции 1% раствора ПААГ-М на поверхности носителя. В качестве «ядра» в первом варианте препаратов использовали гетероциклическое соединение ряда енаминов – адамантилметилена-циклогексен-дикарбоксилат (А-2). Во втором варианте «ядром» являлись наноагрегаты флавоноидов, которые, согласно литературным данным, характеризуются выраженной регенеративной активностью [14–17].

В качестве экспериментальных моделей использовали референс-штаммы грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* 113-13, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, грамположительных бактерий *Bacillus cereus* 8035, *Staphylococcus aureus* 209P, а также клинические изоляты золотистого стафилококка *S. aureus* № 2, 6, 21, 23(MRSA), 92(MRSA), 430 из музея кафедры микробиологии, вирусологии, иммунологии СГМУ им. В. И. Разумовского.

Антимикробную активность исследуемых препаратов определяли методом серийных разведений (МУК 4.2.1890-04.) в мясо-пептонном бульоне (МПБ) и устанавливали минимальную подавляющую концентрацию (МПК) каждого препарата [15]. Через сутки высевали по 0,1 мл бульонной культуры на поверхность мясо-пептонного агара (МПА) в чашки Петри для определения характера действия исследуемых препаратов и их минимальной бактерицидной концентрации (МБК).

Оценку ранозаживляющего действия структур «ядро–оболочка», содержащих наноагрегаты флавоноидов, покрытые полимером, проводили на модели экспериментальных полнослойных ран у лабораторных мышей по ежедневному изменению площади раневой поверхности [16, 17].

Все результаты, полученные при проведении исследований, обработаны методами вариационной статистики с определением средних арифметических величин (M) и средней ошибки средней арифметической (m) по формуле Петерса с использованием константы Молденгауэра [18].

Результаты и их обсуждение

При создании высокоэффективного препарата с антимикробной активностью нами были проведены сравнительные исследования антибактериальных свойств ПААГ-М, А-2 и структур «ядро–оболочка» на их основе.

Было установлено, что все исследованные бактерии проявили высокую чувствительность к полимеру, однако наименьшей чувствительностью характеризовался стандартный тест-штамм *P. aeruginosa* ATCC 27853 (таблица).



Антимикробная активность ПААГ-М, А-2 и структуры «ядро–оболочка» на их основе

№	Исследуемый штамм	Концентрация соединения, мкг/мл			
		ПААГ-М		А-2	ПААГ-М+А-2
		МПК	МБК	МПК (МБК)	(МПК) МБК
1	<i>S. aureus</i> 209 P	2	16	25	0,4
2	<i>S. aureus</i> № 2	2	32	50	1,6
3	<i>S. aureus</i> № 6	2	16	100	1,6
4	<i>S. aureus</i> № 21	2	32	25	0,8
5	<i>S. aureus</i> № 23	2	64	50	0,8
6	<i>S. aureus</i> № 92	2	64	100	3,2
7	<i>S. aureus</i> № 430	2	16	100	6,4
8	<i>B. cereus</i> 8035	2	32	50	3,2
9	<i>E. coli</i> 113-13	2	250	100	50
10	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	64	–	–	25

Примечание. «–» – отсутствие антимикробного действия.

Соединение ряда енаминов А-2 обладало выраженной антимикробной активностью и проявило бактерицидный характер действия, поэтому показатели МПК и МБК совпадали и для большинства исследованных микроорганизмов лежали в пределах от 25 до 100 мкг/мл. Наименьшей чувствительностью к гетероциклическому соединению характеризовался стандартный штамм *P. aeruginosa* ATCC 27853, для которого не удалось определить МПК. Так, при использовании всех рабочих концентраций препарата наблюдался рост в виде равномерного помутнения со слизистой пленкой на поверхности. При концентрации соединения А-2 100 мкг/мл у синегнойной палочки наблюдалось нарушение пигментации.

Модификация соединения А-2 ряда енаминов полимером ПААГ-М приводила к повышению биологической активности данного соединения. Полученные структуры «ядро–оболочка» характеризовались бактерицидным действием в отношении всех исследованных микроорганизмов. Наблюдалось уменьшение значений МПК инновационного препарата по сравнению с исходным гетероциклическим соединением для *S. aureus* 209 P, *S. aureus* № 6 и № 23 в 62 раза, *S. aureus* № 2, № 21 и № 92 – в 32 раза, *B. cereus* 8035 и *S. aureus* № 430 – в 16 раз, *E. coli* 113-13 – в 2 раза.

МПК модифицированного соединения А-2 для *P. aeruginosa* ATCC 27853 составила 25 мкг/мл, хотя при использовании соединения А-2 в исследуемых концентрациях МПК для синегнойной палочки установить не удалось. Помимо этого, во всех случаях наблюдался синергидный эффект взаимодействия гетероциклического соединения с полимером, который в итоге приводил к повышению антимикробных свойств ПААГ.

Особенно ярко это проявлялось в отношении *P. aeruginosa* ATCC 27853: происходило увеличение антимикробной активности структуры «ядро–оболочка» по сравнению с ПААГ-М в 2,5 раза.

Установлено, что повышение биологической активности структуры «ядро–оболочка» соединения А-2 и ПААГ-М в большей степени выражено в отношении стандартных и клинических штаммов грамположительных бактерий. Более высокие значения МПК в отношении стандартных штаммов грамотрицательных бактерий, вероятно, связаны с особенностями строения их клеточной стенки и сложностью проникновения через пориновые каналы крупных химических соединений с высокой молекулярной массой.

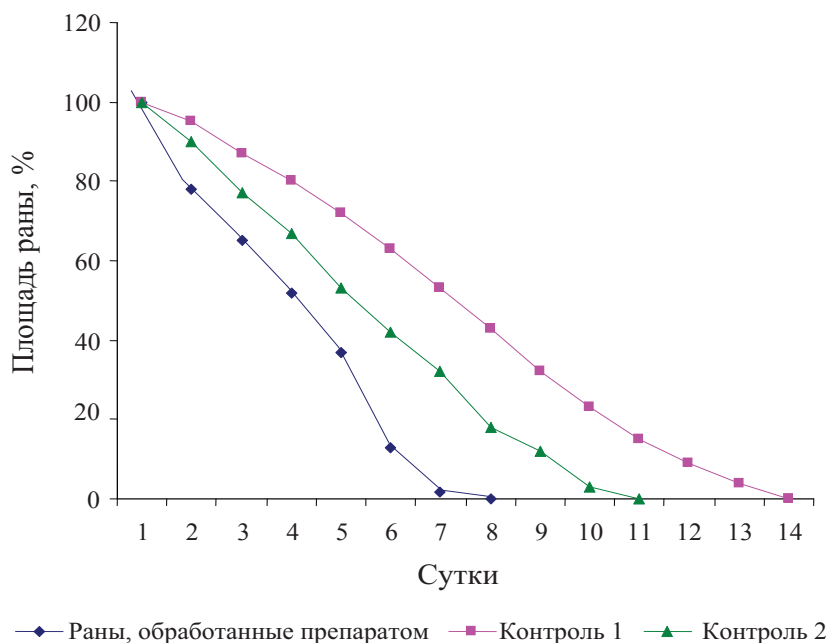
При создании инновационного ранозаживляющего препарата была проведена сравнительная оценка эффективности наноагрегатов флавоноидов, а также структуры «ядро–оболочка», в которых биофлавоноиды были стабилизированы ПААГ-М. Экспериментальные лабораторные мыши были разделены на 3 группы:

1 – опытная группа, раны которой обрабатывали инновационным препаратом;

2 – контрольная группа 1, раны которой не обрабатывали;

3 – контрольная группа 2, раны которой обрабатывали суспензией нестабилизированных наноагрегатов флавоноидов.

Установлено, что в опытной группе животных наблюдалось статистически достоверное уменьшение площади раневой поверхности начиная со вторых суток эксперимента, а полное заживление ран происходило на 8-е сутки с полной эпителизацией и отсутствием гнойных осложнений (рисунок).



Динамика изменения площади экспериментальных ран у лабораторных мышей

Уменьшение площади раневого дефекта контрольных групп животных происходило медленнее. В первой контрольной группе животных полное заживление ран наступало на 14-е сутки от начала эксперимента, однако на 3-й день после проведения операции у мышей появлялись очаги нагноения подкожно-жировой клетчатки, а регенерация происходила с образованием рубца. Полное заживление ран второй контрольной группы мышей происходило на 11-е сутки, гнойные осложнения не возникали, однако длительно сохранялись гиперемия и отек близлежащих тканей, и регенерация раневого дефекта характеризовалась формированием нежного соединительнотканного рубца.

Установлено, что нанесение препаратов, содержащих как стабилизированные, так и нестабилизированные наноагрегаты флавоноидов, ускоряет заживление полнослойных ран кожи путем стимуляции репаративных процессов и усиливает барьерно-защитную функцию кожи.

Полученные результаты позволяют предположить, что большая эффективность структуры «ядро–оболочка» по сравнению с нестабилизированными агрегатами биофлавоноидов связана с синергидным эффектом и большей биодоступностью созданных инновационных препаратов. Помимо этого, наличие в составе структур «ядро–оболочка» полимера, обладающего антимикробной активностью, снижает риск развития воспаления и контаминации раневой поверхности различными микроорганизмами.

Таким образом, созданные препараты, содержащие структуры «ядро–оболочка» на основе биосовместимого полимера ПААГ-М и биологически активных носителей, являются более эффективными по сравнению с исходными и могут быть рекомендованы к использованию в медико-биологической и ветеринарной практике в качестве инновационных антимикробных и ранозаживляющих средств.

Список литературы

1. *Perr D., Karp J. M., Hong S.* Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy // *Nature Nanotechnology*. 2007. Vol. 2, № 12. P. 751–760.
2. *Orru F.* Design of functional colloidal magnetic nanoparticles for biomedical applications: PhD Thesis. Cagliari: University of Cagliari, 2012. 152 p.
3. *Nishio K., Ikeda M., Gokon N.* Preparation of size-controlled (30–100 nm) magnetite nanoparticles for biomedical applications // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 310. P. 2408–2410.
4. *Szekeres M., Tóth I. Y., Illés E.* Chemical and colloidal stability of carboxylated core-shell magnetite nanoparticles designed for biomedical applications // *Intern. J. Molecular Sciences*. 2013. № 14. P. 14550–14574.
5. *Sen T., ShePard S. J., Mercer T.* Simple one-pot fabrication of ultra-stable core-shell superparamagnetic nanoparticles for potential application in drug delivery // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2. P. 5221–5228.
6. *Козлов П. С.* Клиническое значение резистентности грамположительных бактерий // *Инфекции в хирургии*. 2009. Т. 7, № 1. С. 3–10.



7. *Deshpande L. M., Jones R. N.* Bactericidal activity and synergy studies of BAL9141, a novel pyrrolidinone-3-ylidene cephem, tested against streptococci, enterococci and methicillin-resistant staphylococci // *Clin. Infect. Dis.* 2003. Vol. 9. P. 1120–1124.
8. *Graffunder E. M., Venezia A. R.* Risk factors associated with nosocomial methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) infection including previous use of antimicrobials // *J. Antimicrob. Chemother.* 2002. Vol. 49, № 6. P. 999–1005.
9. *Нечаева О. В., Шуришалова Н. Ф., Заярский Д. А., Тихомирова Е. И., Сорокин В. В., Вакараева М. М., Веденева Н. В.* Биологическая активность соединений ряда енаминов и их модифицированных аналогов в отношении референс-штаммов и клинических изолятов бактерий // *Фундаментальные исследования.* 2013. № 12-1. С. 127–130.
10. *Нечаева О. В., Тихомирова Е. И., Шуришалова Н. Ф., Плотников О. П.* Перспективы использования гетероциклических соединений в медико-биологической практике // *Международ. журн. эксперимент. образования.* 2014. № 3–2. С. 186–187.
11. *Нечаева О. В., Заярский Д. А., Вакараева М. М., Веденева Н. В., Тихомирова Е. И.* Изучение биологической активности полиазолидинаммония, модифицированного гидрат-ионами галогенов, и его модификаций в отношении микроорганизмов // *Вестн. развития науки и образования.* 2014. № 1. С. 32–36.
12. *Нечаева О. В., Ульянов В. Ю., Заярский Д. А., Тихомирова Е. И., Вакараева М. М.* Влияние биосовместимого полимерного соединения на выживаемость возбудителей инвазивных микозов // *Проблемы мед. микологии.* 2014. Т. 6, № 2. С. 106.
13. Пат. 2492773 РФ. Способ хранения продуктов / *Заярский Д. А., Камалян А. Б., Нечаева О. В.*
14. Пат. 2446852 РФ. Способ получения экстрактов растительного сырья и продуктов пчеловодства / *Заярский Д. А., Портнов С. А., Матросов Н. А.*
15. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам // МУК 4.2.1890-04. М. : Изд. отдел Федерального центра Госсанэпиднадзора Минздрава РФ, 2004. 91 с.
16. *Кузин М. И., Костюченко Б. М.* Раны и раневая инфекция : руководство для врачей. М. : Медицина, 1990. 592 с.
17. *Gul N. Y., Topal A., Cangul T.* The effects of topical tripeptide copper complex and helium-neon laser on wound healing in rabbits // *Veterinary Dermatology.* 2008. Vol. 19, № 1. P. 7–14.
18. *Ашмарин И. П.* Статистические методы в микробиологических исследованиях. Л. : Изд-во мед. лит., 1986. 184 с.

УДК 579.26

АССОЦИАТИВНЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ ПОБЕГОВ ЯБЛОНЬ (*MALUS P. MILL, 1754*) В САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Х. Мохамед, А. М. Петерсон, А. В. Козлова

Саратовский государственный университет
E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Изучены видовой состав, количественные показатели и встречаемость бактерий и грибов, ассоциированных с побегами яблонь в Саратовской области. С поверхности побегов выделено 12 видов бактерий и 4 вида грибов, из внутренней среды – 14 видов бактерий и 3 вида грибов. Наиболее распространёнными ассоциантами поверхности побегов яблонь оказались бактерии *Bacillus subtilis*, *Pantoea agglomerans*, грибы *Alternaria sp.* и *Fusarium tricinctum*, внутренней среды побегов – *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Penicillium sp.* Выявлена незначительная сорто-специфичность микробных ассоциаций побегов яблонь.

Ключевые слова: побеги яблонь, бактерии, грибы.

Associative Microorganisms Shoots Apple Tree (*Malus P. Mill, 1754*) in Saratov Region

H. Mohamed, A. M. Peterson, A. V. Kozlova

Species composition, quantitative indicators and the occurrence of bacteria and fungi associated with apple shoots in the Saratov region were studied. On the surface shoots isolated 12 species of bacteria, and 4 species of fungi, of the internal environment – 14 species of bacteria

and 3 species of fungi. The most common surface associates apple shoots appeared bacterium *Bacillus subtilis*, *Pantoea agglomerans*, fungus *Alternaria sp.* and *Fusarium tricinctum*, internal environment shoots – *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Penicillium sp.* Few sorts specificity of microbial associations shoots of apple was found.

Key words: apple shoots, bacteria, fungi.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-80-84

Введение

Любой растительный организм является средой обитания для огромного количества микроорганизмов, выполняющих множество значимых для хозяина функций. Поддерживая на поверхности своих органов, в тканях и клетках микробный консорциум, отдавая ему часть своих ресурсов, растения получают взамен улучшение минерального питания, защиту от фитопатогенов, фитофагов, абиотических стрессов и т.д. [1–6]. Исследования





последних лет свидетельствуют, что не только поверхность, но и внутренние ткани здоровых растений могут быть заселены различными микроорганизмами [7, 8]. Сегодня бактерии, ассоциированные с поверхностью и внутренней средой растений, привлекают внимание исследователей перспективой их хозяйственного использования в практике экологически чистых биотехнологий растениеводства [9]. Однако большая часть работ в этой области посвящена микроорганизмам, ассоциированным с корневой системой растений. Микрофлора надземных вегетативных частей растений изучена значительно хуже. В связи с этим целью данной работы явилось изучение бактерий, ассоциированных с побегами яблонь.

Материал и методы

Исследования проводились в 2014 г. Материалом послужили одно- и двулетние побеги яблонь сортов Беркутовское, Уэлси и Голден Делишес, произрастающие в фермерских садах Саратовского (с. Багаевка) и Хвалынского (г. Хвалыnsk) районов Саратовской области. Беркутовское – зимний сорт селекции Саратовской опытной станции садоводства, Голден Делишес и Уэлси — зимние сорта американской селекции.

Побеги срезали секатором и помещали в стерильные пакеты. Материал для исследований доставлялся в лабораторию в течение 4–5 часов. Всего было исследовано 100 побегов яблонь.

При изучении микрофлоры поверхности побегов осуществляли посев методом отпечатка на картофельную среду (картофель – 300 г, агар-агар – 15 г, вода – 1 л) и среду PDA (картофель – 200 г, агар-агар – 15 г, глюкоза – 20 г, вода – 1 л). Для выявления микроорганизмов, обитающих во внутренней среде растения, первоначально производили стерилизацию поверхности побегов по экспериментально подобранной методике. Для этого побег помещали в 70%-ный раствор этилового спирта (C_2H_5OH) на 5 минут, затем – в моющее средство «Белизна», содержащее гипохлорит натрия ($NaOCl$) на 30 минут. После обработки побег дважды промывался в стерильном физиологическом растворе. Далее проводился тест на стерильность методом отпечатка на картофельную среду. Затем 0,1 г побега растирали с 0,9 мл физиологического раствора и по 0,1 мл полученной суспензии высевали на чашки с картофельной средой и PDA. Посевы на картофельной среде культивировались в течение 2–3 суток, на PDA – 5–7 суток при 28°C.

Для идентификации выделенных штаммов бактерий были изучены морфологические, культуральные, биохимические свойства изолятов. С каждым исследуемым штаммом было поставлено 30 биохимических тестов.

Видовую принадлежность бактерий определяли с помощью 9-го и 10-го издания определителя бактерий Берджи [10, 11]. Видовую принадлежность доминирующих штаммов бактерий и грибов подтверждали путём выявления видоспецифичных участков рибосомальных РНК методом ПЦР. Молекулярные исследования проводили в Институте фармацевтической биологии и биотехнологии (г. Дюссельдорф, Германия).

Индексы общности видового состав микробных ассоциаций побегов разных сортов яблонь рассчитывали как отношение видов, общих для двух сравниваемых групп, к общему количеству выделенных из них видов, выраженное в процентах. Встречаемость рассчитывали как число проб, в которых обнаруживались микроорганизмы данной таксономической группы, к общему числу проб, выраженное в процентах.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что побеги яблонь являются средой обитания для большого количества микроорганизмов. Причём богатая микрофлора была характерна не только для поверхности побегов, но и для их внутренней среды (рис. 1). Большее видовое разнообразие было характерно для эпифитной микрофлоры: в 55,2% проб изолировалось по 4–5 видов микроорганизмов, в 6,9% проб одновременно изолировалось 6 и более видов. Из внутренней среды побегов чаще выделялось 2–3 вида (45,7% проб) или 1 вид (37,1%). В 17,1% проб из внутренней среды побега роста микроорганизмов на используемых питательных средах не наблюдалось.

С поверхности побегов яблонь было выделено 12 видов бактерий и 4 вида грибов, из внутренней среды побегов – 14 видов бактерий и 3 вида грибов.

Наиболее разнообразно в видовом отношении оказался представлен род *Bacillus*, по 7 представителей которого было изолировано с поверхности и из внутренней среды побегов, остальные роды были представлены единичными видами.

Показано, что часть микроорганизмов (9 видов) может обитать как на поверхности, так и во внутренней среде побегов яблонь. Некоторые виды встречались лишь в одном из вышеперечисленных мест обитания (табл. 1). Если это виды с низкой встречаемостью, то их обнаружение только в одном местообитании может быть случайностью. Однако были микроорганизмы, которые достаточно часто выделялись с поверхности побегов и очень редко или совсем не выделялись из внутренней среды. К числу таких видов можно отнести бактерий *Bacillus neidei* (встречаемость

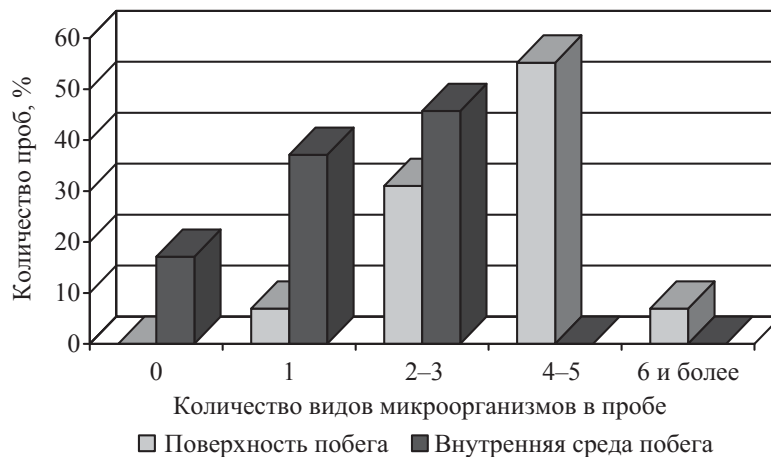


Рис. 1. Видовое разнообразие микроорганизмов на поверхности и во внутренней среде побегов яблонь

10 и 0% соответственно), *B. pumillus* (16 и 2%), *Microbacterium lacticum* (8 и 0%), *Pantoea agglomerans* (22 и 8%), грибы *Cladosporium cladosporioides* (8 и 0%), *Fusarium tricinctum* (40 и 3%), *Alternaria sp.* (79 и 3%). Реже встречались виды,

обитающие преимущественно во внутренней среде побегов. К их числу можно отнести бактерию *Bacillus amyloliquefaciens* (встречаемость на поверхности и во внутренней среде побегов 10 и 16% соответственно) и гриб *Penicillium sp.* (4 и 13%).

Таблица 1

Встречаемость отдельных видов микроорганизмов (%) на поверхности и во внутренней среде исследованных побегов яблонь

	Таксоны микроорганизмов	Поверхность побега	Внутренняя среда побега
Бактерии	<i>Aureobacterium barkeri</i>	2	0
	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	10	16
	<i>B. farraginis</i>	0	1
	<i>B. lentus</i>	0	2
	<i>B. megaterium</i>	2	0
	<i>B. methylotrophicus</i>	11	9
	<i>B. neidei</i>	10	0
	<i>B. pumillus</i>	16	2
	<i>B. simplex</i>	5	6
	<i>B. subtilis</i>	31	31
	<i>Brevibacterium halotolerans</i>	2	0
	<i>Deinobacter grandis</i>	0	1
	<i>Listeria welshmeri</i>	14	0
	<i>Microbacterium lacticum</i>	8	0
	<i>M. nishinomyaensis</i>	0	1
	<i>Micrococcus sedentarius</i>	0	2
	<i>Pantoea agglomerans</i>	22	8
	<i>Serratia ficaria</i>	0	1
	<i>Staphylococcus auricularis</i>	0	2
	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	0	2
Грибы	<i>Alternaria sp.</i>	79	3
	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	8	0
	<i>Fusarium tricinctum</i>	40	3
	<i>Penicillium sp.</i>	4	13



Наиболее распространёнными эпифитами побегов яблонь оказались бактерии *B. subtilis* (общая встречаемость в пробах 31%), *Pantoea agglomerans* (22%), грибы *Alternaria sp.* (79%) и *Fusarium tricinctum* (40%). Наибольшая встречаемость во внутренней среде растения была характерна для *B. subtilis* (31%), *Bacillus amylo-liquefaciens* (16%), *Penicillium sp.* (13%). Однако количественное содержание этих микроорганизмов существенно варьировало в разных пробах: от 10² до 10⁶ КОЕ/см² или КОЕ/г. Следует отметить, что виды с низкой встречаемостью в ряде случаев также могли достигать очень высокой численности как на поверхности, так и во внутренней среде растения. Так, на поверхности побегов могли активно размножаться такие редко встречающи-

еся виды как *Bacillus amyloliquefaciens*, *B. neidei*, *B. pumillus* (10⁶ КОЕ/см²), во внутренней среде – *Bacillus amyloliquefaciens*, *B. methylotrophicus*, *B. megaterium*, *B. simplex*, *Microbacterium lacticum*, *Stenotrophomonas maltophilia* (10⁶ КОЕ/г).

Для выявления сортоспецифичности микробной ассоциации было исследовано по 30 побегов яблонь сортов Беркутовское, Уэлси и Голден Делишес, произрастающих в одинаковых условиях (табл. 2). Оказалось, что у всех исследованных сортов в микробных ассоциациях присутствуют только наиболее распространённые виды микроорганизмов: бактерии *B. subtilis*, *Pantoea agglomerans*, грибы *Fusarium tricinctum*, *Penicillium sp.*, *Alternaria sp.* Встречаемость остальных видов сильно варьировала.

Таблица 2

Сортоспецифичность микробной ассоциации побегов яблонь (встречаемость микроорганизмов (%)) на поверхности и во внутренней среде побегов яблонь разных сортов)

Таксоны микроорганизмов	Беркутовское		Уэлси		Голден Делишес	
	поверх.	внутр. среда	поверх.	внутр. среда	поверх.	внутр. среда
<i>Aureobacterium barkeri</i>	0	0	6,7	0	0	0
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	0	0	26,7	40,0	6,7	13,4
<i>B. farraginis</i>	0	6,7	0	0	0	0
<i>B. lentus</i>	0	6,7	0	0	0	0
<i>B. megaterium</i>	0	26,7	0	0	6,7	0
<i>B. methylotrophicus</i>	0	0	36,7	36,7	0	6,7
<i>B. neidei</i>	33,4	0	0	0	0	0
<i>B. pumillus</i>	20,0	0	0	0	26,7	13,4
<i>B. simplex</i>	13,4	13,4	0	0	0	0
<i>B. subtilis</i>	63,4	46,7	6,7	33,4	33,4	33,4
<i>Brevibacterium halotolerans</i>	0	0	3,4	0	6,7	0
<i>Deinobacter grandis</i>	0	0	0	0	0	0
<i>Listeria welshmeri</i>	13,4	0	0	0	0	0
<i>Microbacterium lacticum</i>	0	0	0	0	26,7	0
<i>M. nishinomyaenis</i>	0	0	0	0	0	0
<i>Micrococcus sedentarius</i>	0	0	0	0	0	0
<i>Pantoea agglomerans</i>	26,7	6,7	40,0	0	20,0	13,4
<i>Serratia ficaria</i>	0	0	0	3,4	0	0
<i>Staphylococcus auricularis</i>	0	0	0	0	0	0
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	0	0	0	6,7	0	0
<i>Alternaria sp.</i>	73,4	0	90,0	6,7	93,4	0
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	6,7	0	0	0	20,0	0
<i>Fusarium tricinctum</i>	46,7	3,4	73,4	6,7	73,4	0
<i>Penicillium sp.</i>	13,4	10,0	6,7	10,0	0	26,7

У некоторых таксонов микроорганизмов выявлена определённая приуроченность к тем или иным сортам яблонь. Так, *B. megaterium* и *B. neidei* чаще выделялись с побегов Беркутов-

ского, *B. amyloliquefaciens* и *B. methylotrophicus* – с побегов Уэлси, *Microbacterium lacticum* и *Cladosporium cladosporioides* – с побегов Голден Делишес.



При сравнении видового состава микрофлоры побегов яблонь разных сортов оказалось, что более схожими являются микробные ассоциации сортов американской селекции Уэлси и Голден Делишес (рис. 2, 3). Причём высокое сходство было характерно как для эпифитной микрофлоры, так и для микрофлоры внутренней среды побегов. Видовой состав микробной ассоциации побегов сорта Беркутовское был более специфичен и имел более низкие индексы общности как с микрофлорой Уэлси, так и с микрофлорой Голден Делишес.



Рис. 2. Индексы общности видового состава эпифитной микрофлоры побегов яблонь разных сортов

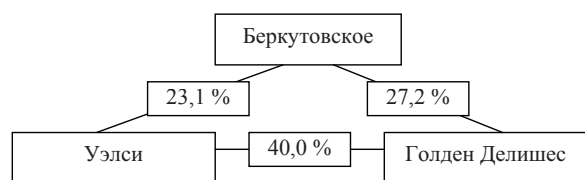


Рис. 3. Индексы общности видового состава эндофитной микрофлоры побегов яблонь разных сортов

Большая часть выделенных нами микроорганизмов является широко распространёнными обитателями окружающей среды. На поверхность растений они могут попадать из почвы, с осадками, из воздуха, во внутреннюю среду – через корневые волоски с раствором минеральных веществ с дальнейшим распространением через ксилему. Часть видов может попадать на растения с мигрирующими насекомыми, в частности с тлями [12, 13]. Доминирующий вид *B. subtilis* часто выделяется и при исследованиях микрофлоры других видов растений, причём ряд авторов указывают его как эндофита, способствующего устойчивости растения-хозяина к широкому кругу возбудителей болезней [14, 15].

Наряду с сапрофитическими микроорганизмами в состав нормальной микрофлоры побегов яблонь входят и фитопатогены: *Stenotrophomonas maltophilia*, *Fusarium tricinctum*, *Alternaria* sp. Причём фитопатогенные грибы имели очень высокие показатели встречаемости на здоровых побегах яблонь. При благоприятных условиях они не наносят значительного вреда растениям, так как некоторые эпифитные микроорганизмы являются антагонистами фитопатогенных

грибов и сдерживают их развитие [9]. Если же в микрофлоре растения произойдёт дисбаланс, то это может повлечь за собой бурное развитие фитопатогенных организмов и, как следствие, развитие патологического процесса.

Список литературы

1. Боронин А. М. Ризосферные бактерии рода *Pseudomonas*, способствующие росту и развитию растений // Сорос. образоват. журн. 1998. № 10. С. 25–31.
2. Заикина И. А. Эпифитная микрофлора здоровых растений. Пенза : РИО ПГСХА, 2007. С. 40–44.
3. Заикина И. А. Экологическая роль бактериального сообщества эпифитов филлосферы в жизнедеятельности растений : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ставрополь, 2008. 150 с.
4. Dunn R. M., Mikola J., Bol R., Bardgett R. D. Influence of microbial activity on plant-microbial competition for organic and inorganic nitrogen // Plant and Soil. 2006. № 289. P. 321–334.
5. Clarholm M. Interactions of bacteria, protozoa and plants leading to mineralization of soil nitrogen // Soil Biology and Biochemistry. 1985. № 17. P. 181–187.
6. Harrison M. J. Signaling in the arbuscular mycorrhizal symbiosis // Ann. Rev. Microbiol. 2005. № 59. P. 19–42.
7. Reinhold-Hurek B., Hurek T. Living inside plants : bacterial endophytes // Curr. Opin. Plant Biol. 2011. Vol. 14, № 4. P. 435–443.
8. Rosenblueth M., Martínez-Romero E. Bacterial endophytes and their interactions with hosts // Molecular Plant-Microbe Interactions. 2006. Vol. 19, № 8. P. 827–837.
9. Романенко Н. Д., Попов И. О., Таболин С. Б., Бугаева Е. Н., Заец В. Г. Перспективы использования бактерий-антагонистов против наиболее фитопатогенных видов нематод, вирусов и грибов // АГРО XXI. 2008. № 1. С. 23–27.
10. Определитель бактерий Берджи : в 2 т. Т. 2. М. : Мир, 1997. 368 с.
11. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. N.Y. : Springer, 2001. Vol. 3. 1450 p.
12. Петерсон А. М., Глинская Е. В., Зарезина Д. О., Малышина М. С. Динамика микроценоза яблонной тли (*Aphis pomi* Deg.) в Саратовской области в 2007–2009 годах // Энтومол. и паразитол. исслед. в Поволжье. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2010. Вып. 8. С. 96–100.
13. Глинская Е. В., Петерсон А. М., Малышина М. С. Организм тли как резервуар сапрофитных и фитопатогенных бактерий // Фундаментальные проблемы энтомологии в XXI веке : материалы международ. науч. конф. СПб., 2011. С. 32.
14. Хайруллин Р. М., Минина Т. С., Иргалина Р. Ш., Загребин И. А., Уразбахтина Н. А. Эффективность новых эндофитных штаммов *Bacillus subtilis* в повышении устойчивости пшеницы к болезням // Вестн. ОГУ. 2009. № 2. С. 133–137.
15. Егоршина А. А. Биологическая активность эндофитных штаммов *Bacillus subtilis*, перспективных в качестве основы новых препаратов для растениеводства : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2012. 24 с.



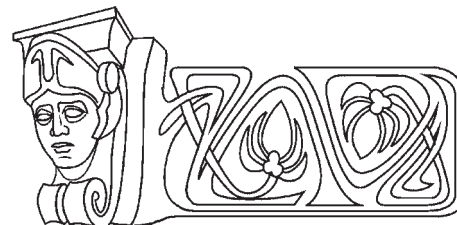
УДК 58.009:582.918.3

К БИОЛОГИИ РЕДКОГО ВИДА *PRIMULA FARINOSA* L. В РИЦИНСКОМ РЕЛИКТОВОМ НАЦИОНАЛЬНОМ ПАРКЕ (РЕСПУБЛИКА АБХАЗИЯ)

И. В. Тания¹, Л. М. Абрамова², А. Н. Мустафина²

¹Рицинский реликтовый национальный парк,
Абхазский государственный университет, Сухум
E-mail: agnaainat@mail.ru

²Ботанический сад-институт УНЦ РАН, Уфа
E-mail: abramova.lm@mail.ru, alfverta@mail.ru



Проведено исследование восьми популяций редкого вида *Primula farinosa* L. (syn. *P. algida* auct. fl. colch.) в Рицинском реликтовом национальном парке (Республика Абхазия). Изученные ценопопуляции расположены на высотах 1645–2250 м над уровнем моря. Общая численность вида в них составляет примерно 2200 шт. По большинству морфометрических параметров лидируют ценопопуляции из урочища Пыв. По жизненному состоянию три популяции отнесены к процветающим, две – к равновесным и три популяции депрессивные. Определены наиболее благоприятные условия для произрастания *Primula farinosa*.

Ключевые слова: популяция, *Primula farinosa* L., морфометрические параметры, фенотипическая изменчивость, виталитетная структура.

To Biology of a Rare Species of *Primula Farinosa* L. in Ritsinsky Relic National Park (Abkhazia Republic)

I. V. Tania, L. M. Abramova, A. N. Mustafina

Research of eight populations of a rare species *Primula farinosa* L. (syn. *P. algida* auct. fl. colch.) in Ritsinsky relic national park (Abkhazia Republic) is conducted. The studied coenopopulations are located at the height of 1645–2250 m above sea level. Total number of species in them makes about 2200 pieces. In the majority of morphometric parameters coenopopulations from the natural boundary Pyv. On vital state three populations are carried to prospering, two – to equilibrium and three populations depressive. Optimum conditions for growth of *Primula farinosa* are defined.

Key words: population, *Primula farinosa* L., morphometric parameters, fenotypical variability, vital structure.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-85-89

Рицинский реликтовый национальный парк (РРНИП) располагается в горной части Абхазии – на южном склоне Главного Водораздельного хребта Кавказа. В РРНИП, площадь которого составляет 4,6% территории Абхазии, сосредоточено 70% видов растений республики, т.е. около 900 видов (по гербарию АН ИБ РА). Основой флоры являются виды со средиземногорным типом ареалов, их насчитывается 627, что составляет 63,3% от всей флоры. Сильная дифференциация рельефа создаёт богатый спектр экологических условий для произрастания редких видов растений, их в

национальном парке насчитывается 179 видов. Одним из редких видов парка является объект нашего исследования *Primula farinosa* L. (syn. *P. algida* auct. fl. colch.) – первоцвет мучнистый.

Род *Primula* L. (семейство Primulaceae Vent.) – типично средиземногорный, почти исключительно евразийский, насчитывает около 500 видов. Наиболее крупные центры видообразования расположены в Гималаях, на Кавказе, в Передней Азии и Европе, где преобладают альпийские виды первоцветов. Это преимущественно многолетние травянистые растения, свойственные лесам, лугам, берегам ручьев и другим экотопам. В Абхазии встречается 5 альпийских и 2 лесных вида рода. Все они – ценные декоративные растения [1].

Целью работы было изучение изменчивости морфометрических параметров и выявление виталитетной структуры ценопопуляций (ЦП) *Primula farinosa* в РРНИП.

Материал и методика

Primula farinosa L. имеет продолговатолопатчатые или обратнойцевидные листья, к основанию постепенно суженные, сидячие, снизу голые (var. *algida* (Adam) Trautv.) или с густым золотисто-желтым (var. *armena* C. Koch) или беловатым налетом, коротко острозубчатые или почти цельнокрайние, 3–4 (10) см длиной, 0,5–1,5 (2) см шириной. Цветочные стрелки 3–15 (30) см высотой, оканчиваются зонтиковидным соцветием. Прицветники узколанцетные, при основании слегка расширенные. Чашечка колокольчатая, до половины надрезанная, с продолговатоланцетными, острыми или туповатыми зубцами. Отгиб венчика плоский, розово-фиолетовый, около 10 мм в диаметре, с двураздельными долями. Коробочка продолговато-цилиндрическая. Растет в альпийском поясе, по берегам ручейков, на альпийских коврах и щебнистых местах, в ледниковых цирках. Средиземногорно-арктический, гемигигрофильный, криофильный [1].



В 2013–2014 гг. было проведено обследование Ауадхарского лесничества РРНП. В результате были выявлены и изучены восемь ценопопуляций *P. farinosa* (рис. 1).

Изучение морфометрических параметров в природных условиях проводилось согласно методу В. Н. Голубева [2] на 25 среднегенеративных особях во всех 8 популяциях *P. farinosa*. Наблюдения и измерения проводились в фазе цветения, при этом учитывались следующие параметры:

высота генеративного побега, см – h ; диаметр генеративного побега, см – d ; число листьев на одном генеративном побеге, шт. – Nl ; длина листа, см – Ll ; ширина листа, см – Sl ; число цветков на один генеративный побег, шт. – Nfl ; диаметр цветка, см – Dfl . Кластерный анализ проводили по программе Statistica 6,0 для 8 выборок [3]. В качестве меры различия выборок использовали евклидово расстояние, дендрограмму строили по методу «одионочной связи» [4].

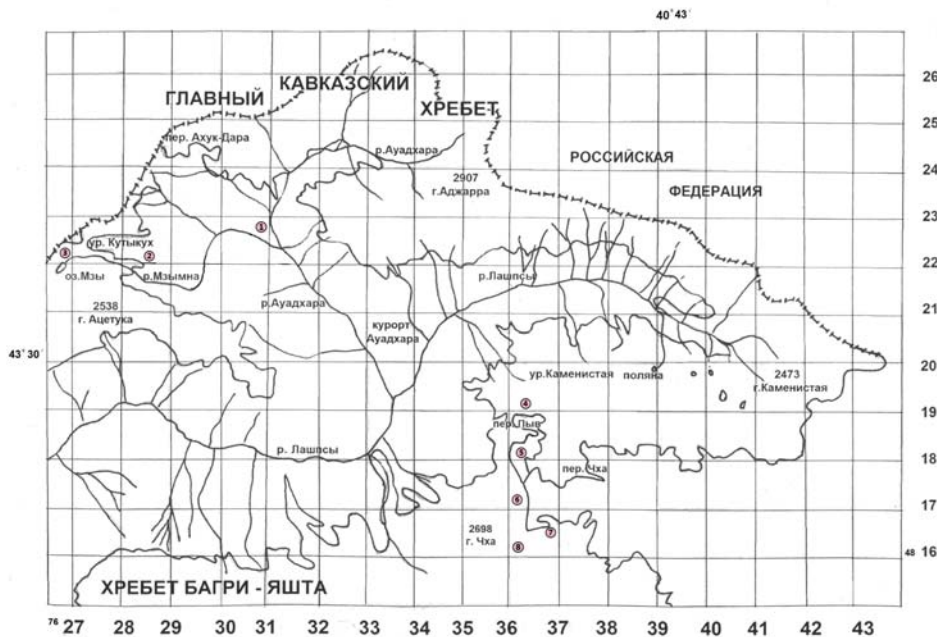


Рис. 1. Карта распространения *P. farinosa*

В качестве объектов виталитетного анализа использовались растения средневозрастного генеративного онтогенетического состояния, которое в наибольшей степени влияет на самоподдержание ценопопуляции. Предварительно были проведены факторный и корреляционный анализы, позволившие выделить среди биометрических показателей детерминирующий комплекс признаков. Для оценки жизнестойкости популяций были составлены виталитетные спектры, отражающие соотношения растений высшего (a), промежуточного (b) и низшего (c) классов виталитета, а также определен индекс качества ценопопуляции и виталитетные типы: процветающие, равновесные, депрессивные [5, 6].

Статистический анализ провели в MS Excel 2010 при помощи пакета статистических программ Statistica 6,0 с использованием стандартных показателей [7, 8]. При статистическом анализе количественных показателей рассчитывали средние арифметические значения, среднее квадратичное отклонение, коэффициенты вариации [9, 10].

Результаты и их обсуждение

Исследованные ценопопуляции *P. farinosa* расположены на высотах 1645–2250 м над уровнем моря. На самых низких высотах сформировалась ЦП 1, на самых больших – ЦП 8. Общая численность вида в исследованных ЦП составляет примерно 2200 особей. Характеристика местообитаний вида и основных параметров ценопопуляций приведена ниже:

1 – урочище Ауадхара – Студенческая поляна: аллювиальные отложения в пойме рек Мзымна и Ауадхара, 1645 м над ур. м. Площадь заросли – 200 м², численность – 400–500 шт.;

2 – тропа к озеру Мзы, южный склон в субальпийском поясе, на заболоченном участке, 2000 м над ур. м. Площадь заросли – 50 м², численность – 100–200 шт.;

3 – урочище Кутыкух, на берегу водотока, вытекающего из оз. Мзы, 2050 м над ур. м. Площадь заросли – 10 м², численность – 50 шт.;

4 – урочище Пыв, южный склон, край букового леса, на моренных отложениях, 1855 м



над ур. м. Площадь заросли – 100 м², численность – 300–400 шт.;

5 – урочище Пыв, северный склон, край букового леса, на моренных отложениях, 1900 м над ур. м. Площадь заросли – 170 м², численность – 400–500 шт.;

6 – тропа в сторону озера Чха, у родника и на берегах временного водотока, 2050 м над ур. м. Площадь заросли – 25 м², численность – 50–100 шт.;

7 – за водопадом по тропе к озеру Чха, на крутом склоне с крупнообломочными порода-

ми, 2100 м над ур. м. Площадь заросли – 30 м², численность – 150–200 шт.;

8 – над озером Чха, на краю снежника с крупно-среднеобломочными породами, 2250 м над ур. м. Площадь заросли – 45 м², численность – 200–250 шт.

При изучении состояния ценопопуляций редких видов важное значение имеет анализ изменчивости качественных и количественных признаков. Результаты изучения морфометрических параметров *P. farinosa* представлены в табл. 1.

Таблица 1

Внутрипопуляционная изменчивость морфометрических признаков *P. farinosa*

ЦП	Средние значения морфометрических параметров						
	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>Nl</i>	<i>Li</i>	<i>Sl</i>	<i>Nfl</i>	<i>Dfl</i>
1	27,0±0,86	0,4±0,03	14,9±0,91	12,5±0,62	2,7±0,17	12,4±0,61	2,0±0,08
<i>C_v</i> , %	15,9	31,6	30,4	24,8	30,9	24,6	19,3
2	23,3±0,70	0,4±0,01	11,8±0,58	11,1±0,48	2,9±0,13	12,7±0,78	1,5±0,06
<i>C_v</i> , %	14,9	15,2	28,9	21,4	22,8	30,7	18,7
3	23,5±0,93	0,3±0,01	8,6±0,36	10,0±0,45	2,5±0,09	11,8±0,52	1,1±0,04
<i>C_v</i> , %	19,8	18,3	20,7	22,4	19,1	21,9	17,5
4	30,9±0,81	0,4±0,02	15,8±0,96	14,5±0,54	3,7±0,15	14,8±0,86	1,8±0,05
<i>C_v</i> , %	13,1	23,1	30,4	12,1	20,1	29,2	14,4
5	33,4±0,96	0,3±0,01	14,1±0,42	14,1±0,48	2,5±0,11	11,6±0,48	1,6±0,04
<i>C_v</i> , %	14,3	16,5	14,9	17,0	22,7	20,7	12,3
6	22,6±1,12	0,3±0,01	13,1±0,60	9,6±0,63	2,4±0,10	9,4±0,30	1,6±0,05
<i>C_v</i> , %	24,8	22,2	23,0	32,8	20,9	16,0	15,9
7	22,7±0,56	0,3±0,01	14,7±0,74	9,5±0,34	2,6±0,10	11,9±0,46	1,2±0,06
<i>C_v</i> , %	12,4	16,0	25,1	17,7	18,8	19,5	24,3
8	14,5±0,65	0,3±0,01	11,7±0,43	5,9±0,36	1,9±0,12	8,9±0,26	0,9±0,05
<i>C_v</i> , %	22,4	18,3	18,3	30,1	31,1	14,4	26,2

Визуализация диапазона варьирования морфометрических параметров представлена на рис. 2.

В результате проведенного кластерного анализа (древовидная кластеризация, метод одиночной связи) по средневыборочным значениям морфометрических параметров растений была получена дендрограмма различных выборок (рис. 3). Для дифференциации популяций по морфометрическим параметрам использован метод одиночной связи, при котором объединяются два наиболее близких объекта, т.е. имеющие максимальную меру сходства, далее к ним присоединяется объект с максимальным сходством с одним из объектов кластера. По результатам кластеризации исследуемые популяции на расстоянии 9,01

разделились на два кластера: отдельную ЦП 8, имеющую наименьшие показатели по всем морфометрическим параметрам, и кластер из семи популяций, который на расстоянии 5,03 делится на две ветви. Первая включает ЦП 4 и 5, расположенные на южном и северном склонах урочища Пыв. Обе представляют собой крупные, хорошо сохранившиеся популяции в ненарушенных и слабо нарушенных человеком местообитаниях, имеющие максимальные показатели по большинству морфометрических параметров. Вторая ветка на расстоянии 4,75 делится на отдельно стоящую ЦП 1, с довольно высокими морфометрическими значениями особей и остальные четыре ценопопуляции, где отмечены низкие показатели по большинству морфометрических параметров.

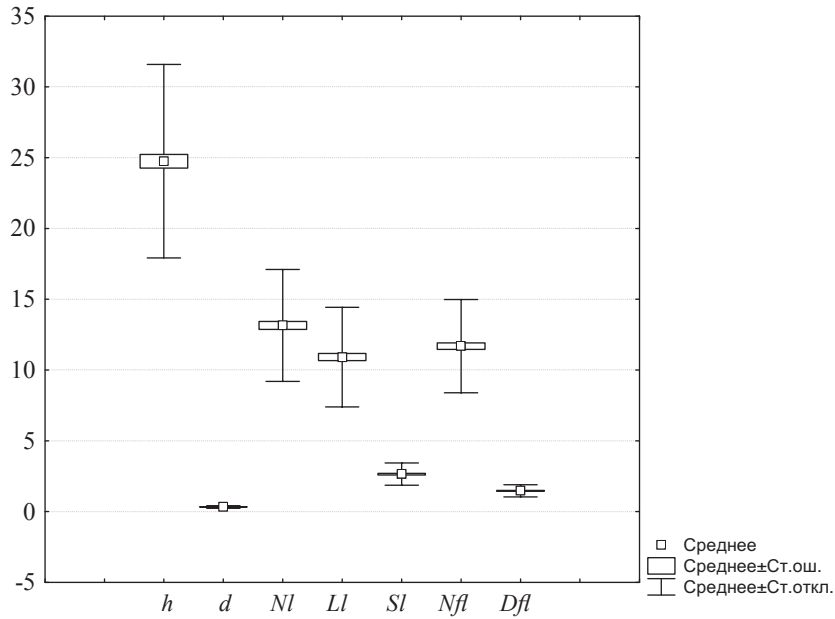


Рис. 2. Средние значения и амплитуда варьирования средних морфометрических значений у особей *Primula farinosa*

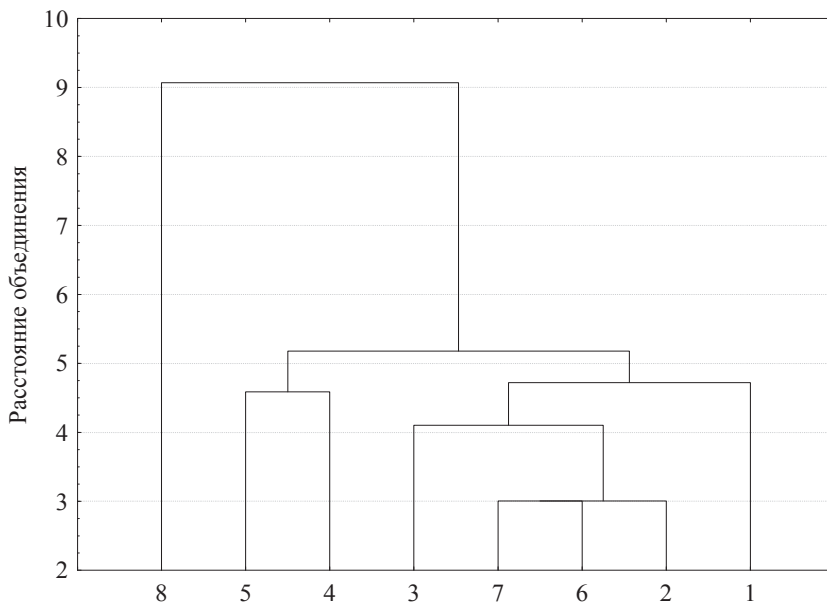


Рис. 3. Дендрограмма различий выборок *Primula farinosa* по средневывборочным значениям морфометрических параметров растений

Виталитетная структура характеризует жизненное состояние особей популяций, с опорой на морфометрические параметры, оценивающие рост, продукцию растений [5]. Проведенный факторный и корреляционный анализы позволили выделить среди исследованных биометрических показателей детерминирующий комплекс признаков: высоту генеративного побега и длину листа, которые в дальнейшем были использованы для оценки виталитетного спектра ценопопуляций. Распределение особей *P. farinosa* по классам

виталитета приведены в табл. 2. В трех ЦП (1, 4 и 5) отмечено преобладание особей высшего класса, и они отнесены к категории процветающих. Индекс качества ЦП здесь максимален и составляет 0,50. Эти популяции приурочены к ненарушенным или слабо нарушенным местообитаниям. В условиях достаточного увлажнения и при наличии умеренных нарушений в этих ЦП сохраняется высокий уровень жизненности отдельных особей. Здесь, по-видимому, находится экологический оптимум вида и зарегистрирова-



ны максимальные значения размерных параметров растений. ЦП 2 и 3, расположенные в районе оз. Мзы, отнесены к равновесным, с индексом качества ЦП – 0,32. Ценопопуляции, изученные в окрестностях оз. Чхы (6, 7 и 8), отнесены к депрессивным, качество популяции здесь составляет от 0,02 до 0,16. Это сбитые пастбищные сообщества и сообщества на больших высотах.

По-видимому, на фоне общего эколого-ценотического стресса, обусловленного пастбищной нагрузкой, процессы роста особей *P. farinosa* значительно подавляются. ЦП 8, самая слабая, в ней полностью отсутствуют особи высшего класса виталитета. Она расположена на краю снежника северного склона г. Чха на крупнообломочных породах с маломощным почвенным покровом.

Таблица 2

Распределение особей *Primula farinosa* по классам виталитета

ЦП	Относительная частота размерных классов			Качество популяции, Q	Виталитетный тип ЦП
	c	b	a		
4	0	0,04	0,96	0,50	Процветающая
5	0	0,08	0,92	0,50	«
1	0	0,28	0,72	0,50	«
2	0,36	0,28	0,36	0,32	Равновесная
3	0,36	0,28	0,36	0,32	«
6	0,68	0,12	0,20	0,16	Депрессивная
7	0,72	0,08	0,20	0,14	«
8	0,96	0,04	0	0,02	«

Виталитетный анализ первоцвета мучнистого показал, что изученные ЦП неоднородны по своему составу. Виталитетный тип их изменяется от процветающего до депрессивного. Соотношение в популяции особей разного уровня виталитета является важной самостоятельной характеристикой, которая дает оценку уровню жизнеспособности популяции в конкретных условиях обитания и, в свою очередь, является индикатором качества экотопов.

Заключение

Исследованные ценопопуляции *Primula farinosa* расположены на высоте 1645–2250 м над уровнем моря. Общая численность вида в них составляет примерно 2200 шт. По большинству морфометрических параметров лидируют ЦП 4 и 5, находящиеся на краю букового леса, где, по-видимому, формируются наиболее благоприятные условия произрастания растений. Минимальные значения по всем параметрам отмечены в ЦП 8. Все изученные параметры имеют нормальную степень изменчивости (13,1–32,8%). По жизненному состоянию выделено три типа ценопопуляций: процветающие – 3 ЦП, равновесные – 2 ЦП и депрессивные – 3 ЦП. По результатам исследований наиболее благоприятные условия для произрастания первоцвета мучнистого формируются в ненарушенных или слабо нарушенных местообитаниях, расположенных на опушках или по краю буковых лесов. Здесь находится экологический оптимум вида и зареги-

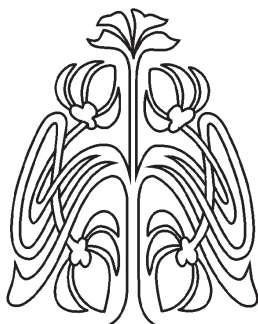
стрированы максимальные значения размерных параметров растений. Ухудшение жизненного состояния ценопопуляций *P. farinosa* наблюдается в нарушенных выпасом и малочисленных ЦП, расположенных на больших высотах.

Список литературы

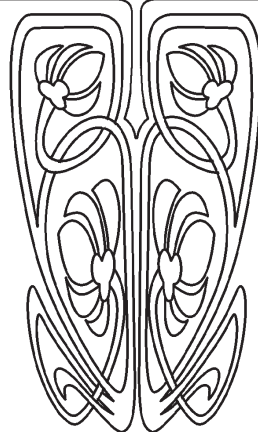
1. Колаковский А. А. Флора Абхазии : в 4 т. Тбилиси : Мецниереба, 1985. Т. 3. С. 138–140.
2. Голубев В. Н. Основы биоморфологии травянистых растений центральной лесостепи // Тр. Центр.-чернозем. заповедника им. В. В. Алехина. Воронеж, 1962. Вып. 7. 602 с.
3. Халафян А. А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. М. : ООО «Бином-Пресс», 2008. 512 с.
4. Песенко Ю. А. Принципы и методы количественного анализа в фаунистических исследованиях. М. : Наука, 1982. 287 с.
5. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценотических популяций растений. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 146 с.
6. Злобин Ю. А., Скляр В. Г., Клименко А. А. Популяции редких видов растений : теоретические основы и методика изучения. Сумы : Универ. кн., 2013. 444 с.
7. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М. : Агропромиздат, 1985. 351 с.
8. Зайцев Г. Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М. : Наука, 1984. 424 с.
9. Зайцев Г. Н. Математика в экспериментальной биологии. М. : Наука, 1990. 296 с.
10. Лакин Г. Ф. Биометрия. М. : Высш. шк., 1990. 352 с.



ЭКОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



УДК 595.763/768

БИОТОПИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТАФИЛИНИД (COLEOPTERA, STAPHYLINIDAE) НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

К. А. Гребенников¹, В. В. Аникин²

¹Государственный заповедник «Богдинско-Баскунчакский», Астрахань
E-mail: kgrebennikov@gmail.com

²Саратовский государственный университет
E-mail: vasanikin@gmail.com

В статье приведены результаты многолетнего исследования распределения стафилинид (Coleoptera, Staphylinidae) по основным типам биотопов в Нижнем Поволжье. Рассматривается взаимосвязь экологических условий региона, биотопического распределения и видового состава стафилинид.

Ключевые слова: стафилиниды, Staphylinidae, биотопическое распределение, Нижнее Поволжье.

Biotopical Distribution of Orve Beetles (Coleoptera, Staphylinidae) of the Lower Volga Region

K. A. Grebennikov, V. V. Anikin

The result of study of distribution of rove beetles (Coleoptera, Staphylinidae) in the main types of biotopes of the Lower Volga region during many years in the paper is given. Correlation between ecological features of the region, biotopical distribution and species composition of rove beetles is considered.

Key words: rove beetles, Staphylinidae, biotopical distribution, Lower Volga region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-90-95

Введение

Стафилиниды (Staphylinidae) – одно из наиболее распространенных и разнообразных семейств жуков – как во всем мире, так и в Нижнем Поволжье. Важной особенностью является необычайно широкий экологический спектр семейства – его виды заселяют почти все наземные биотопы во всех климатических зонах и ландшафтных выделах. Видовой состав стафилинид Нижнего Поволжья рассматривался в ряде публикаций [1–4], а также представлен в регулярно пополняемой и корректируемой электронной базе данных в сети Интернет [5]. Подробный анализ экологического распределения стафилинид Нижнего Поволжья ранее не приводился, за исключением одной обзорной статьи, посвященной ландшафтному распределению представителей семейства в регионе [4]. Данная работа была посвящена анализу распределения стафилинид Нижнего Поволжья в занимаемых ими биотопах. «Биотоп» понимается авторами как экосистема в широком безранговом смысле Ю. Одума [6]. В связи со скрытым образом жизни практически всех представителей се-



мейства в регионе их распределение в большей степени связано с наличием крайне незначительных участков с определенными условиями, нежели с условиями биогеоценоза.

Цели и задачи

Целью проведенного исследования было выявление распределения видового разнообразия стафилинид Нижнего Поволжья в существующей структуре биотопов региона, заселяемых представителями семейства. Для достижения указанной цели был поставлен и решен ряд частных задач: установление общего таксономического разнообразия стафилинид Нижнего Поволжья; определение спектра и пространственного распределения в регионе биотопов, потенциально заселяемых представителями семейства (на основе литературных данных и натурных обследований местности); последовательное обследование каждого из имеющихся типов биотопов для определения частной фауны стафилинид в нем; обобщение и анализ полученных данных для получения целостной картины биотопического распределения стафилинид Нижнего Поволжья.

Материал и методы

Материалом для представленного в статье анализа послужили собственные сборы первого автора с 1994 г. по настоящее время, а также сборы ряда коллег, любезно предоставивших их для обработки (прежде всего – волгоградских энтомологов Е. В. Комарова, О. Г. Брехова, А. В. Кравца и др.). В ходе сбора материала систематически исследовались все биотопы, заселяемые стафилинидами, при этом для выявления видового состава семейства в каждом из биотопов применялся почти весь спектр известных методов сбора насекомых [7], нередко с оригинальными их модификациями. В общей сложности за время исследования в различных типах биотопов Нижнего Поволжья было собрано и проанализировано распределение около 10000 экземпляров стафилинид. Сборы в большинстве типов биотопов проводились с ранней весны до поздней осени, что позволяет исключить влияние на полученную картину биотопического распределения сезонных факторов. Математический анализ полученных результатов проводился при помощи стандартных методов [8]. Непосредственно для анализа собранных данных использовались табличный редактор OpenOffice Calc из пакета Apache OpenOffice 4.0.1 и специализированная программа «Кластерный анализ» версии 4.4.2.1.

Исследования

В общей сложности в ходе исследования в Нижнем Поволжье было выявлено 448 видов стафилинид. Для последующего анализа выявленное многообразие видов было распределено по нескольким условным типам биотопов. Несмотря на некоторую неоднородность большинства из них (более детально рассмотренную ниже), принятое деление представляется естественным и наглядно характеризующим распределение выявленной фауны. Распределение стафилинид Нижнего Поволжья (как в целом, так внутри выявленных подсемейств) по основным типам биотопов приведено в таблице. Ниже рассмотрен состав фауны каждого из указанных типов биотопов.

Лесная подстилка. Данный тип биотопа объединяет слой разлагающегося листового опада в различных типах лесов Нижнего Поволжья – как байрачных, так и пойменных. Отмеченное незначительное распространение в природных комплексах Нижнего Поволжья (лесные экосистемы занимают менее 5% площади региона) лесная подстилка отличается высоким разнообразием стафилинид – здесь выявлено 60 видов. Наиболее многочисленны представители подсемейств Staphylininae, заметную часть составляют также Paederinae, Tachyporinae и Xantholoninae. Разнообразие двух последних подсемейств, как и небольшого по числу видов Omaliinae, в Нижнем Поволжье в данном типе биотопов наиболее высоко. Напротив, для жуков подсемейств Steninae, Oxytelinae, Aleocharinae и некоторых других (меньших по объему) в Нижнем Поволжье лесная подстилка не является типичным местом обитания. В целом виды семейства, приуроченные в регионе к данному типу биотопа, отличаются более северным распространением (транспалеарктические, европейские и другие виды умеренной и северной полосы). Кроме того, здесь наиболее велико разнообразие относительно примитивных групп. Таким образом, лесная подстилка в Нижнем Поволжье представляет собой один из важных для формирования разнообразия стафилинид типов биотопов, отличающихся значительным своеобразием, несмотря на малую распространенность.

Растительные остатки. Условная сборная группа биотопов, представляющих собой любые массы «мертвых» частей растений, имеющие достаточную влажность для обитания в них стафилинид. Ввиду разнородности происхождения таких остатков какое-либо деление данной группы представляется затруднительным. Выявленная



Распределение подсемейств стафилинид Нижнего Поволжья по основным типам биотопов

Подсемейство	Биотопы													Итого
	Лесная подстилка	Растительные остатки	Литоральная зона водоемов	Прибрежная растительность	Мокрые солончаки	Навоз копытных	Падала	Норы грызунов	Гнезда общественных насекомых	Грибы	Стволы деревьев	Толща почвы	Не известно	
Omalinae	4	2	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	3	13
Oxytelinae	1	7	30	5	7	4	0	5	0	0	0	0	16	75
Steninae	3	2	17	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	28
Euaestetinae	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
Oxyporinae	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
Paederinae	10	16	15	16	1	0	0	0	0	0	0	1	19	78
Xantholininae	6	5	0	2	0	3	0	0	0	0	1	0	2	19
Staphylininae	22	28	5	21	2	16	3	6	1	1	0	0	12	117
Tachyporinae	10	6	2	2	0	1	0	0	0	3	1	0	3	28
Aleocharinae	3	12	4	20	0	9	1	2	9	3	5	0	7	75
Pselaphinae	0	0	0	7	0	0	0	0	1	0	0	0	0	8
Scaphidiinae	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	5
Итого	60	79	75	78	10	33	4	15	11	8	10	2	63	448

же общность их фауны делает необходимость подобного деления сомнительной. При заметных отличиях в фауне стафилинид данного биотопа в Нижнем Поволжье ее структура на уровне подсемейств близка к таковой фауны лесной подстилки. Обращает на себя внимание лишь заметно большее участие в фауне растительных остатков подсемейств Oxytelinae и Aleocharinae. Разнообразие фауны здесь является наибольшим среди всех типов биотопов в Нижнем Поволжье (79 видов). Основу данной биотопической группы составляют широко распространенные врзитоппные виды.

Литоральная зона водоемов. Также сборная группа биотопов – состав фауны в конкретных местообитаниях может значительно различаться в зависимости от характеристик как самого водоема (гидрологических, гидротермических, гидрохимических), так и прибрежной зоны (уклон берега, состав почвы и т.д.). Однако изучение внутренней экологической структуры прибрежной фауны стафилинид Нижнего Поволжья возможно в рамках отдельного комплексного исследования

и в задачи работы авторов не входило. Фауна литоральной зоны весьма богата (75 видов) и отличается крайне своеобразной структурой. Большую часть видов (47) составляют представители подсемейств Steninae и Oxytelinae, в основном – высокоспециализированных родов, зачастую в других биотопах почти не встречающихся – *Bledius*, *Carpophilus*, *Thinobius* и др. Значительную часть (15 видов) составляют виды подсемейства Paederinae, прочие группы представлены лишь немногими видами. В силу разнородности данной биотопической группы ее составляют виды самого разного происхождения. Для водоемов одного типа могут быть характерны более северные виды (и даже бореомонтанные реликты [2]), для других – напротив, виды южного происхождения (средиземноморские, туранские). Широкое разнообразие природно-климатических условий Нижнего Поволжья формирует столь же большой спектр типов водоемов с различными условиями, что позволяет заселять регион огромному числу околотовных стафилинид с самыми разными экологическими характеристиками.



Прибрежная растительность. Последняя из групп биотопов с наибольшим числом заселяющих ее в условиях Нижнего Поволжья видов стафилинид – 78 (лишь на 1 вид меньше, чем в растительных остатках). Под данным типом биотопа здесь понимаются все варианты зарослей гигрофитной и мезогигрофитной растительности близ самых разных водоемов, в том числе временных. Несмотря на значительные отличия в составе и структуре растительного и почвенного покрова в таких местообитаниях, фауна стафилинид в них в Нижнем Поволжье не имеет, чаще всего, больших отличий. Можно лишь отметить малое различие в фауне представителей семейства в данном типе биотопа в поймах крупных рек и близ мелких водоемов среди зональных стадий. В первом случае фауна имеет заметный элемент северных видов, использующих поймы как коридор для распространения, во втором – увеличивается доля «средиземноморских» в широком смысле видов, особенно в южной части региона и у берегов засоленных водоемов. Таксономическая структура стафилинид, обитающих среди прибрежной растительности, близка к таковой в растительных остатках и отличается несколько меньшим числом видов подсемейства Staphylininae и, напротив, большим – Aleocharinae.

Мокрые солончаки. Специфический тип биотопа, характерный для южной части Нижнего Поволжья. В связи с экстремальными условиями таких местообитаний стафилиниды отличаются в них сравнительно низким разнообразием при высокой специфике состава. Абсолютно преобладают на солончаках представители подсемейства Oxytelinae (рода *Bledius*) – 7 из 10 выявленных здесь видов. Большой частью это понтийские, туранские (понтийско-туранские) виды, связанные в распространении с аридными внутренними областями Палеарктики.

Навоз копытных. В процессе исследования обследовался навоз различных видов домашнего скота – крупного и мелкого рогатого и лошадей. Принципиальных отличий в видовом составе стафилинид в разных вариантах при этом не было выделено. Сборы, проводившиеся в разных ландшафтах, также не показали принципиальных отличий. Таким образом, можно говорить о навозе копытных как едином биотопе стафилинид в Нижнем Поволжье с устойчивым специфическим видовым составом. Наиболее разнообразны здесь представители подсемейств Staphylininae и Aleocharinae, менее многочисленны – Oxytelinae, Xantholoninae и Tachyporinae, в общей сложности выявлено 33 вида. Почти все копрофильные виды (кроме описанного в процессе исследования

одним из авторов и слабо изученного *Leptacinus astrakhanicus* Grebennikov, 2001) имеют широкое распространение.

Падаль. На разлагающихся трупах различных позвоночных животных выявлено всего 4 широко распространенных вида. Обследование трупов различных млекопитающих (копытных, хищных, грызунов, насекомоядных), птиц и рептилий не показало каких-либо различий, зависящих от таксономического происхождения погибшего животного. Состав фауны стафилинид менялся только в зависимости от размеров и стадии разложения трупа.

Норы грызунов. В норах и гнездах различных грызунов в Нижнем Поволжье, с учетом литературных данных, известно 15 видов стафилинид. Преимущественно это виды подсемейств Staphylininae и Oxytelinae, а также некоторые Omaliinae и Aleocharinae. Большая часть жуков связана с норами и гнездами наземных беличьих (сусликов и сурков), а также некоторых других колониальных грызунов (песчанок, полевок) в аридных ландшафтах. Конкретный характер биоценоза при этом слабо влияет на состав нидиальных стафилинид, что позволяет считать норы и гнезда единым характерным типом биотопа для них. Норы и гнезда других млекопитающих (хищных, насекомоядных) и птиц в ходе исследования остались крайне слабо изученными, стафилинид в них не выявлено.

Гнезда общественных насекомых. Еще один тип биотопа, используемый стафилинидами вне прямой связи с окружающим биоценозом. Данный тип биотопа является сборным: фауна стафилинид в гнездах различных муравьев и общественных ос весьма специфична. Тем не менее общность приспособлений к социальному паразитизму позволяет рассматривать весь данный комплекс как единую биотопическую группировку. В Нижнем Поволжье она представлена преимущественно видами трибы Zygasini (и некоторых других) подсемейства Aleocharinae. Кроме того, по одному высокоспециализированному виду известно в подсемействах Staphylininae и Pseaphinae. В связи с технической трудностью обследования местообитаний данная экологическая группа стафилинид остается в Нижнем Поволжье слабо изученной. Вероятно, спектр видов-хозяев (прежде всего – муравьев) ее шире, а число видов и доля в ней подсемейства Pseaphinae – выше.

Грибы. В плодовых телах макромицетов в Нижнем Поволжье выявлено 8 видов стафилинид – из подсемейств Oxytelinae, Tachyporinae, Aleocharinae и Staphylininae. Единственный представитель последнего из перечисленных



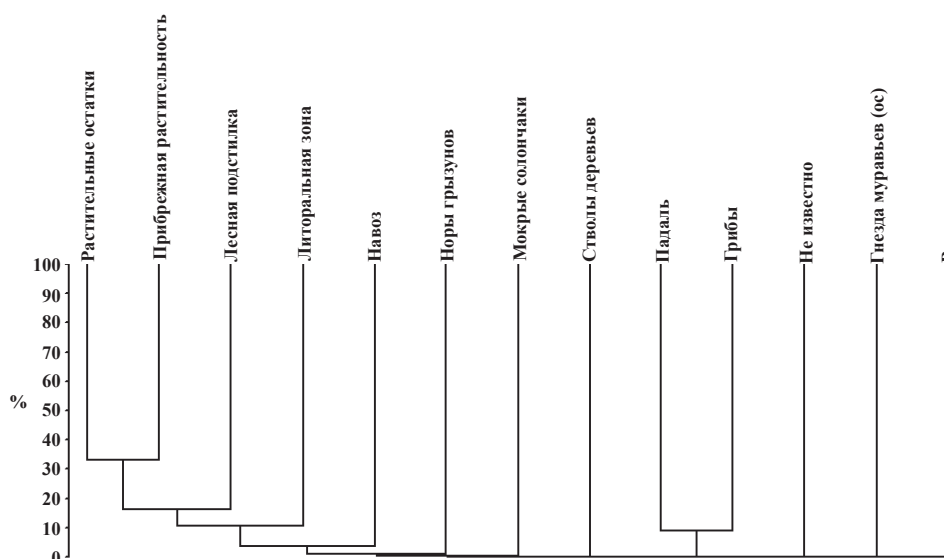
подсемейств (*Philonthus succicola* Thomson, 1860) стоит в данной группировке особняком. Этот вид чаще встречается на трупах животных, однако в ходе исследования авторов неоднократно отмечался на разлагающихся плодовых телах грибов (единственный из некрофильных видов). Прочие же стафилиниды Нижнего Поволжья – обитатели грибов относятся к облигатным мицетобионтам, питающимся исключительно живым мицелием и спорами. В регионе они приурочены главным образом к мезофитным ландшафтам и ксилотрофным макромицетам, однако фауна мицетофильных стафилинид в разных биоценозах при ее наличии отличается слабо. В связи с этим мы рассматриваем плодовые тела грибов как единый для них тип биотопа, вне зависимости от природного сообщества, в котором плодовые тела образованы.

Стволы деревьев. Немногочисленная группировка, представленная в Нижнем Поволжье 10 видами – в основном подсемейств Aleocharinae и Scaphidiinae (а также по одному виду Tachyroginae и Xantholininae). Наличие безусловной приуроченности данной группировки к лесным ландшафтам не показало принципиальных отличий состава ксилобионтных стафилинид в пойменных и байрачных лесах региона или в лесах, образованных различными породами. Принципиальное значение имел только размер более или менее крупных мертвых стволов деревьев на начальных стадиях утилизации. Это дало основание авторам рассматривать стволы деревьев как самостоятельный тип биотопа для стафилинид. В зоогеографическом отношении данная группировка, как и предыдущая, со-

ставлена преимущественно из широко распространенных видов с центром распространения в лесной зоне.

Почва. В данном случае авторами понимается как местообитание специфических эдафических форм стафилинид – глубокие (0,5 м и более) слои грунта. Пока недостаточно исследованный в связи с трудоемкостью известных методов сбора тип биотопов. Выявлено лишь по одному виду из подсемейств Paederinae и Euaesthetinae (при этом оба известны по единственной находке). Для представителей последнего данный биотоп наиболее характерен (в связи с чем находки их крайне редки. Чрезвычайно слабая изученность данной «биотопической» группы (как в целом, так и в регионе) не позволят делать какие-либо выводы или даже предположения о ее структуре. Тем более, есть вероятность, что на состав видов будет влиять и сам состав почвы.

Результаты анализа сходства видового состава стафилинид Нижнего Поволжья представлены на дендрограмме (рисунок). Данная дендрограмма наглядно показывает высокую специализацию фауны каждого из рассмотренных типов биотопов. Условно в единый кластер могут быть объединены лишь виды, обитающие в растительных остатках, и обитатели прибрежной растительности (коэффициент сходства 0,33). Это определяется отчасти сходными условиями местообитаний. Заросли растительности, как правило, имеют более или менее развитый слой отмерших частей растений. Однако отличие в составе фауны стафилинид, обусловленное иными свойствами биотопов, слишком значительно для их объединения.



Дендрограмма сходства фауны стафилинид основных типов биотопов Нижнего Поволжья, построенная на основе коэффициента сходства (Жаккара)



Отчасти примыкают к указанному выше кластеру фауны лесной подстилки и литоральной зоны (коэффициент 0,15 и 0,1 соответственно). Однако уже здесь общие для биотопов виды достаточно редки. Прочие же типы местообитаний стафилинид в Нижнем Поволжье имеют крайне специфический, практически уникальный по отношению к другим состав представителей семейства. Некоторая близость при этом состава крайне немногочисленных групп некрофильных и мицетофильных видов объясняется наличием в обоих упомянутого выше *Ph. succicola* с сомнительным положением в представленной классификации. В остальном же эти группы почти без исключений составлены крайне специализированными формами, строго ограниченными единственным типом биотопа. Таким образом, представленная классификация биотопов Нижнего Поволжья, заселяемых стафилинидами, представляется естественной и отражающей действительную экологическую структуру фауны.

Выводы

Стафилиниды Нижнего Поволжья характеризуются крайне широким спектром заселяемых ими биотопов. Приведенные данные наглядно демонстрируют структуру биотопического распределения представителей семейства в регионе. Сравнительный анализ состава биотопических групп показывает высокую специализацию каждой из них. Видовой состав, соотношение таксономических и зоогеографических групп в каждом биотопическом комплексе стафилинид Нижнего Поволжья определяется историей его формирования природно-климатическими

условиями Нижнего Поволжья. Представленные данные, по мнению авторов, достаточно репрезентативно и достоверно показывают биотопическое распределение представителей семейства в регионе.

Список литературы

1. Гребенников К. А. Фауна и экологические особенности коротконадкрылых жуков (Coleoptera, Staphylinidae) Нижнего Поволжья // Биоразнообразии насекомых юго-востока Европейской части России. Волгоград: Нисса-Регион, 2002. С. 52–92.
2. Гребенников К. А. *Dianous coeruleus* (Gyllenhal, 1810) – новый для Нижнего Поволжья бореомонтанный вид жуков-стафилинид (Coleoptera, Staphylinidae) в составе комплекса гляциальных реликтов // Научный аспект. 2013. Вып. 4. С. 158–160.
3. Гребенников К. А. Новые находки стафилинид (Coleoptera, Staphylinidae) в Богдинско-Баскунчакском заповеднике. URL: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1421407083> (дата обращения: 27.02.2015).
4. Гребенников К. А., Аникин В. В. Экологическая структура фауны коротконадкрылых жуков семейства (Coleoptera, Staphylinidae) Нижнего Поволжья // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 89–95.
5. Стафилиниды (Coleoptera: Staphylinidae) Нижнего Поволжья. URL: http://kgbase.ru/?page_id=37 (дата обращения: 27.02.2015).
6. Одум Ю. Экология: в 2 т. М.: Мир, 1986. Т. 1. 328 с.
7. Фасулати К. К. Полевое изучение наземных беспозвоночных. М.: Высшая школа, 1971. 424 с.
8. Песенко Ю. А. Принципы и методы количественного анализа в фаунистических исследованиях. М.: Наука, 1982. 228 с.

УДК [599.742.42](470.44)

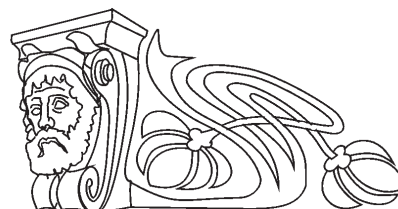
СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ПИТАНИЯ АМЕРИКАНСКОЙ НОРКИ (*NEOVISON VISON SCHREBER, 1777*) В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ Р. БОЛЬШОЙ ИРГИЗ

А. А. Савонин, Г. В. Шляхтин, А. О. Филипьев

Саратовский государственный университет
E-mail: savonin.aa@mail.ru

Проведена сезонная оценка рациона американской норки на р. Большой Иргиз в период с 2000 по 2011 гг. Основу питания хищника составляют: весной – амфибии (24.5% BIO), речные раки (43.1% BIO), млекопитающие (21.3% BIO); летом – рыба (29.3% BIO), амфибии (22.6% BIO), млекопитающие (13.3% BIO); осенью – амфибии (43.3% BIO), рыбы (15.5% BIO), млекопитающие

(11.8% BIO); зимой – рыбы (30.8% BIO), млекопитающие (30.1% BIO). Установлено закономерное изменение состава рациона в условиях антропогенной нагрузки. Наибольшая трофическая ниша зафиксирована летом ($B_A = 0.76$), наименьшая – зимой ($B_A = 0.12$).
Ключевые слова: американская норка, рацион, трофическая ниша, антропогенная нагрузка, р. Б. Иргиз.





**Seasonal Dynamics of Nutrition American Mink
(*Neovison vison* Schreber, 1777)
in the Coastal Zone River B. Irgiz**

A. A. Savonin, G. V. Shlyakhtin, A. O. Filipechev

Spend seasonal estimation diet of American mink on the river B. Irgiz between 2000 and 2011. The basis of nutrition predator: spring – amphibians (24.5% BIO), crayfish (43.1% BIO), mammals (21.3% BIO); summer – fish (29.3% BIO), amphibians (22.6% BIO), mammals (13.3% BIO); autumn – amphibians (43.3% BIO), fish (15.5% BIO), mammals (11.8% BIO); winter – fish (30.8% BIO); mammals (30.1% BIO). The regularities of changes in the composition of the diet in the conditions of anthropogenic load. The highest trophic niche fixed summer ($B_A = -0.76$), the lowest – in the winter ($B_A = 0.12$).

Key words: American mink, diet, trophic niche, anthropogenic load, r. B. Irgiz.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-95-102

Введение

Инвазивные виды в настоящее время рассматриваются в качестве одной из причин антропогенных изменений среды обитания [1] и снижения биоразнообразия [2–8]. В частности, инвазивные хищники нередко оказывают определённое воздействие не только на местные виды, но и на их добычу, что в свою очередь может привести к локальному исчезновению видов, что было показано для некоторых видов птиц и млекопитающих [9].

Американская норка (*Neovison vison* Schreber, 1777) один из наиболее опасных инвазивных млекопитающих в Европе [3, 4]. Этот вид был введен для пушного звероводства в Европе, Азии и Южной Америке. На территории бывшего СССР акклиматизация американской норки началась в 1933 г. После локального высвобождения из отдельных зверопитомников и звероферм она начала усиленно осваивать аборигенные экосистемы России и стала серьезным конкурентом для местных видов (хищников), в частности европейской норки и черного хоря [10–12].

Американская норка в большинстве источников описывается как вид с высоким уровнем хищничества, питающийся главным образом млекопитающими, рыбами и земноводными, реже птицами и беспозвоночными [13–17]. Диета хищника может сильно варьировать в весенне-летний и осенне-зимний сезоны, что связано с особенностью распределения добычи в различных условиях обитания [14–16].

В настоящее время существует много отечественных работ по питанию хищника [2, 5, 6, 18], где достаточно полно описан состав его рациона. Однако практически отсутствуют данные об энергетической ценности объектов питания хищника, а также статистическая обработка кор-

ректно отражающая результаты исследований. Кроме того, нам не известны работы по питанию американской норки в биотопах с различной антропогенной нагрузкой.

В связи с этим была поставлена цель оценить характер питания американской норки на р. Большой Иргиз, имеющей довольно большую антропогенную нагрузку.

Материалы и методы

Исследования проводились в период с 2000 по 2011 г. на р. Б. Иргиз в окрестностях с. Канаевка (Саратовская область, 52.19°N, 49.64°E). Река протекает в пределах Заволжской ландшафтной провинции степной зоны Русской равнины. Это крупный левобережный волжский приток протяженностью 375 км, с водосбором площадью 23980 км² [19]. Согласно классификации рек по размерам, Б. Иргиз относится к средней реке, так как протекает в одной природной зоне, имеет протяженность более 100 км и площадь водосбора до 50 тыс. км² [20]. Исток реки, представляющий собой группу родников, находится на границе Самарской и Оренбургской областей, а устье – в районе впадения реки в Волгу, на территории Саратовской области. Река является водотоком снегового питания, доля которого в годовом балансе составляет более 80%. Для водосбора характерна бедность грунтовыми и поверхностными водами, что объясняется сухостью климата, степным характером местности и близким залеганием водонепроницаемых глин. Верховье реки имеет характер степной балки с задернованными склонами. Климат умеренно-континентальный с холодной продолжительной зимой и жарким летом. Среднегодовая температура: от –7.1 °C до –7.9 °C в феврале и +22.7 °C в июле; среднегодовая сумма осадков около 460 мм (данные получены с портала «RP5» – www.rp5.ru).

Фауна данной территории довольно разнообразна. Среди млекопитающих здесь встречается рыжая полевка (*Clethrionomys glareolus* Schreber, 1780) – типичный представитель стенопных видов; малая лесная мышь (*Apodemus uralensis* Pallas, 1811), обитающая в защитных лесополосах; редко встречается обыкновенная полевка (*Microtus arvalis* Pallas, 1778) и желтогорлая мышь (*Apodemus flavicollis* Melchior, 1834), представленная реликтовой популяцией [21]. В начале XX в. долина р. Б. Иргиз была покрыта богатой растительностью. Ввиду этого численность мышевидных грызунов была на высоком уровне. После 40-х гг. XX в. началась обширная экспансия человека в данный район, которая привела к окультуриванию территории



и уменьшению разнообразия некоторых видов грызунов. В результате чего рацион американской норки изменился, включив в себя менее излюбленные и типичные виды пищи. В настоящее время на этой территории часто встречается суслик (*Spermophilus* sp. Cuvier, 1825) и ондатра (*Ondatra zibethicus* Linnaeus, 1766). Птицы представлены в основном мелкими воробьинообразными. Среди ракообразных доминирует речной рак (*Astacus astacus* Linnaeus, 1758); велико разнообразие насекомых. Рыба в питании норки представлена в основном карасем (*Carassius* sp. Nilsson, 1832). Среди рептилий встречаются обыкновенный уж (*Natrix natrix* Linnaeus, 1758), водяной уж (*Natrix tessellata* Laurenti, 1768), прыткая ящерица (*Lacerta agilis* Linnaeus, 1758); из амфибий – озерная лягушка (*Pelophylax ridibundus* Pallas, 1771); редко можно встретить моллюсков.

Для анализа питания американской норки было собрано 734 образца экскрементов: весенних – 99, летних – 199, осенних – 183, зимних – 253. Все образцы были описаны и сохранены в условиях глубокого замораживания (–20 °С). Затем были разморожены для анализа. Каждый образец отдельно замачивали в воде, промывали через сито (0,5 мм) и сушили при 55 °С в течение 24 ч. В ходе анализа остатки растительного материала (стебли, корни) были помечены как «прочие», а также были исключены мелкие камни, так как они не имеют отношения к питанию. Для более точного установления видовой принадлежности некоторые образцы изучали с помощью биноклярного микроскопа.

В конечном итоге было выделено 11 категорий пищи: рыба, амфибии, рептилии, птицы, млекопитающие (мышевидные грызуны, насекомоядные), моллюски, членистоногие (насекомые), растительная пища и прочее. Идентификация проводилась до уровня вида и, если это было невозможно, то до следующего более высокого таксономического уровня.

Остатки рыб (фрагменты черепа, глоточных зубов, позвонки), млекопитающих (зубы, фрагменты черепа и кости, волосы), птиц (перья и фрагменты скелета), а также остатки земноводных и рептилий (фрагменты скелета и кожи) были определены с использованием справочных коллекций Зоологического музея СГУ имени Н. Г. Чернышевского, а также по определителям [22–25].

Для изучения диеты американской норки были использованы критерий встречаемости (relative frequency of occurrence – RFO), который указывает лишь на спектр излюбленных кормов и, как правило, на основании этого критерия

очень часто переоценивается значимость того или иного типа пищи [26]. Применялся также критерий биомассы (percentage biomass – BIO), для подсчета которого использовались поправочные коэффициенты, разработанные М. Brzeziński и М. Marzec [27]: млекопитающих – 17.3, птиц – 17.2, рыб – 30.8, амфибий – 61.3, ракообразных и моллюсков – 14,8. Кроме того, для насекомых использовалось значение коэффициента – 5.0 [28], для рептилий – 28.6; плодов и ягод – 27; прочее – 5, разработанные для барсука J. Goszczynski с соавт. [29]. Коэффициент рассчитывается из отношения массы свежего какого-либо компонента пищи хищника к его сухой массе, найденного в экскрементах. Расчет биомассы отражает реальное потребление пищи, так как он учитывает различные размеры и усвояемость добычи, показывает их энергетическую ценность для хищника.

Исследования проводились по сезонам: весной (март–май), летом (июнь–август), осенью (сентябрь–ноябрь) и зимой (декабрь–февраль). При этом изучались изменения состава диеты норки в течение года. Такая сезонная фрагментация определяет биологический ритм поведения норки и существенно зависит от наличия пищевых ресурсов.

Для определения степени специализации по сезонам рассчитывали ширину ниши, используя стандартизованную форму индекса Левинса: $B_A = (B-1)/(n-1)$, где B_A – стандартизованный индекс Левинса, B – мера ширины ниши Левинса, n – число категорий пищи [30]. Мету ширины ниши Левинса рассчитывали по формуле: $B = 1/\sum p_j^2$, где p_j – доля корма. Индекс Левинса зависит от количества категорий пищи в диапазоне от 1 до n . Но стандартизованный индекс простой для интерпретации, так как изменяется в диапазоне от 0 до 1, где 1 – широкая ширина ниши [31].

С целью сопоставимости данных были проведены ранговые корреляции Спирмена между 11 категориями пищевых объектов по индексу RFO и BIO для каждого сезона. Корреляция Спирмена для 11 категорий составила: весной – $r_s = 0.91$, $p = 0.002$; летом – $r_s = 0.82$, $p = 0.005$; осенью – $r_s = 0.81$, $p = 0.003$; зимой – $r_s = 0.93$, $p = 0.001$. Таким образом установлена достоверная корреляционная зависимость между используемыми индексами питания.

Для установления достоверности выборки был проведен анализ методом главных компонент (ССА) и рассчитано стандартное квадратичное отклонение. В итоге метод ССА показал достоверное распределение выборки по годам и сезонам ($p = 0.02$ и $p = 0.01$ соответственно). Стан-



дартное квадратичное отклонение по сезонам составило: весной – 4.01, летом – 3.21, осенью – 3.25, зимой – 2.05. Все данные были получены с использованием «R version 2.7.1» (R Development Core Team, 2008) и «STATISTICA 8.0».

Результаты и их обсуждение

Основные объекты питания американской норки и их сезонная динамика представлены в таблице. На протяжении всех годов исследования рацион американской норки преимущественно состоял из мышевидных грызунов, амфибий и рыб. Часто встречались речные раки, насекомые и растительные корма, но их обилие в рационе зависит от сезона жизнедеятельности хищника. В общем наблюдается типичная картина для околководного хищника. Район исследования на р. Б. Ирғиз, а именно пойма реки, обладает слабым развитием, следовательно, оказывает значительное влияние на численность обитающих здесь видов. Кроме того, данный биотоп несет большую агрокультурную нагрузку, что негативно влияет на популяцию не только самого хищника, но и его потенциальных жертв.

Весной американская норка активно питается амфибиями ($\chi^2 = 28.5$; $df = 4$; $p < 0.0001$) и речными раками ($\chi^2 = 38.1$; $df = 4$; $p < 0.0001$). Как правило, в это время года при прогревании водоемов до 16–19 °С у амфибий начинается сезон размножения, в результате чего они становятся легкой добычей для хищника. В начале весны норка продолжает добывать их из зимовальных ям, а с середины апреля в массе ловит амфибий, идущих на нерест (рисунок). Среди амфибий преобладает озёрная лягушка – фоновый вид околководных биотопов [32]. Речные раки также наиболее активны в теплые сезоны. Существует некоторое свидетельство того, что норки активно питаются ракообразными [31, 33]. Подобные результаты изложены А. Ж. Кравczyk с соавт. [34] при изучении питания норки в Западной Польше, где ракообразные были основой рациона хищника в агрокультурных угодьях. Весной норка питается также млекопитающими ($\chi^2 = 28.5$; $df = 4$; $p < 0.0001$) (рыжей полевкой и лесной мышью), которых активно отлавливает в полях и в защитных лесополосах. Весенний паводок значительно сокращает площадь доступной для них территории, и мыши концентрируются на самых высоких незатапливаемых гривах [35]. Птицы в рационе хищника относятся к различным экологическим группам, что обусловлено охотой норки в разнообразных местообитаниях. Наземногнездящихся птиц норка добывает во время паводка, который продолжается две-три недели в мае и приводит к

гибели многих кладок или выводков. Рыба в данный сезон также является важным составляющим рациона ($\chi^2 = 31.9$; $df = 3$; $p < 0.0001$).

Летний рацион значительно отличается от весеннего. Хищник в это время активно питается млекопитающими ($\chi^2 = 28.1$; $df = 5$; $p < 0.001$), видовой состав которых остался прежним. Данное явление вполне закономерно, так как район исследования богат посадками культурных растений, в которых популяции грызунов довольно многочисленны. Рыба также является основой рациона; норка продолжает отлавливать в основном карася. По мнению В. Е. Сидоровича [36] и А. Г. Полозова [37], в летний период для американской норки наиболее значимы рыба ($\chi^2 = 24.5$; $df = 5$; $p < 0.01$) и земноводные ($\chi^2 = 34.5$; $df = 5$; $p < 0.001$), особенно это выражено во влажный период. Подобные результаты были получены нами и для территории Волгоградского водохранилища [38, 39]. Моллюски встречаются в экскрементах редко; возможно, часть раковин попадает из содержимого желудков рыб. Речные раки и озерные лягушки в это время менее приоритетны для хищника. Рептилии и птицы также встречаются довольно редко. В питании хищника значительно повышается доля насекомых и растительных кормов ввиду их широкого распространения. Однако показатели ВЮ для этих объектов находятся на довольно низком уровне, что свидетельствует об их малой энергетической ценности. Вместе с тем на севере России, по мнению Д. В. Терновского [2], насекомые играют значительную роль в питании норки. Аналогичные данные известны на Южном Урале, где насекомые являются важным компонентом питания наряду с мышевидными грызунами, амфибиями и рыбой [40].

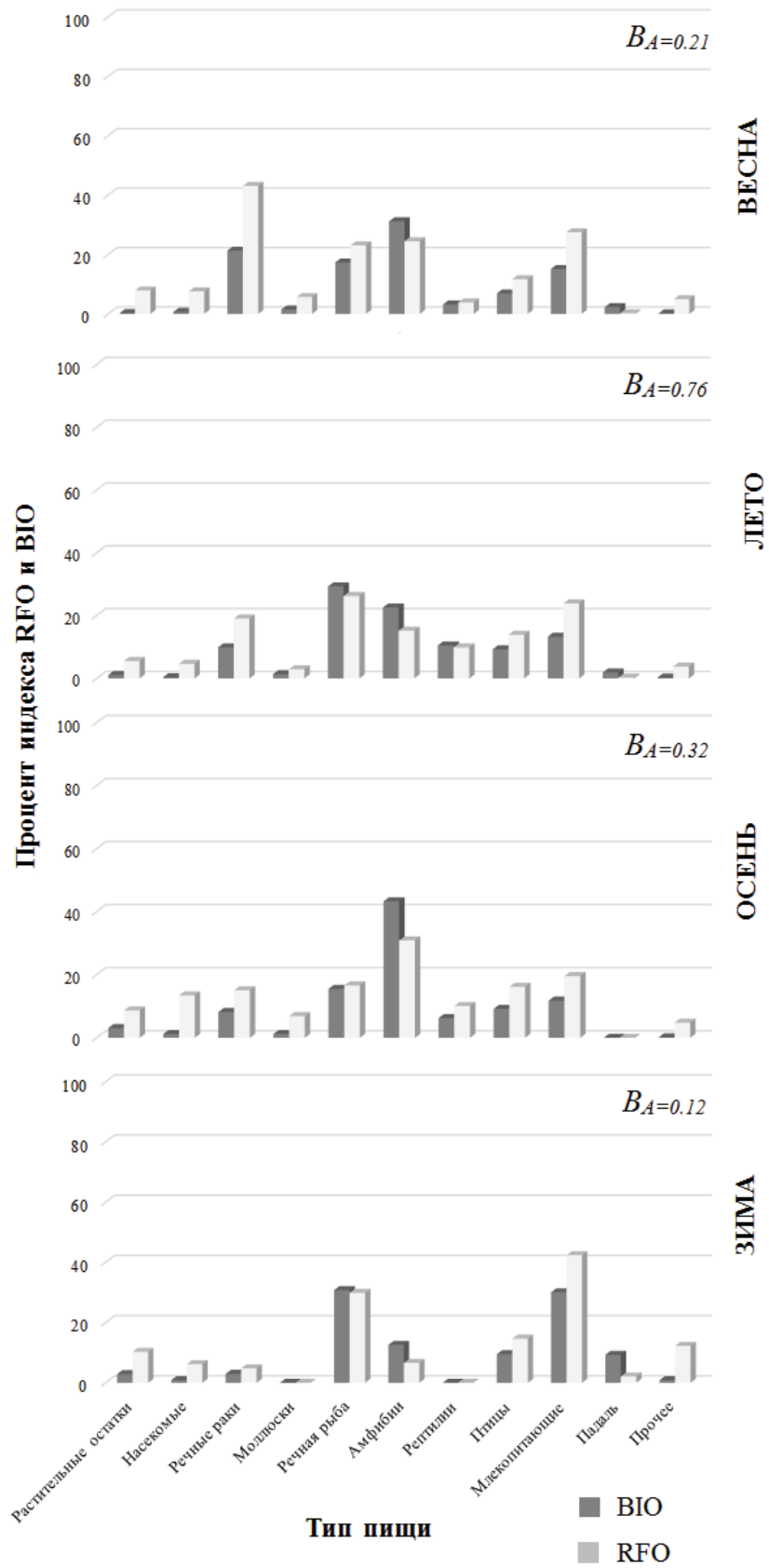
Осенью норка питается в основном амфибиями ($\chi^2 = 24.1$; $df = 4$; $p < 0.001$), даже при наличии высокой численности мышевидных грызунов ($\chi^2 = 19.8$; $df = 5$; $p < 0.001$). В это время амфибии активно мигрируют и поэтому становятся легкой добычей. Второстепенное значение имеют мышевидные грызуны, которых норка активно ловит в степях, полях и лесополосах, прилегающих к устью реки. Продолжает также отлавливать рыбу и ракообразных. Вероятно, что уменьшение рыбы в рационе норки связано с промыслом, а именно с фактором беспокойства, так как человек активно заходит на территорию кормовой зоны норки. В рационе чаще встречаются растительные корма (плоды яблони, груши, вишни и терна) и насекомые (жесткокрылые и прямокрылые), но значимость этих кормов очень низкая, это либо замещающий корм, либо он попадает с желудками грызунов (рисунок).



Таблица 1

Сезонная динамика питания американской норки на р. Б. Иргиз (в период с 2000 по 2011 гг.)

Вид корма	Весна n = 99				Лето n = 199				Осень n = 183				Зима n = 253			
	RFO	BIO	χ^2 (p)	df	RFO	BIO	χ^2 (p)	df	RFO	BIO	χ^2 (p)	df	RFO	BIO	χ^2 (p)	df
Растительные остатки	7.9	0.3	14.6 (<0.01)	1	5.6	1.1	14.9 (0.1)	3	8.7	3.1	22.3 (<0.01)	4	10.3	2.9	20.8 (0.3)	4
Насекомые	7.6	0.7	25.4 (<0.01)	3	4.7	0.4	24.3 (<0.01)	3	13.5	1.2	44.8 (<0.01)	3	6.2	0.9	14.2 (0.1)	6
Речные раки	43.1	21.3	38.1 (<0.01)	4	19.1	9.9	27.4 (<0.01)	4	15.1	8.2	19.9 (<0.01)	3	4.8	3	4.2 (0.5)	4
Моллюски	5.7	1.5	6.5 (0.01)	1	2.9	1.4	3.2 (0.3)	3	6.9	1.2	24.1 (<0.01)	2	-	-	-	-
Рыба	23.1	17.3	31.9 (<0.01)	3	26.3	29.3	24.9 (<0.01)	3	16.6	15.5	24.1 (<0.01)	2	29.9	30.8	20.4 (<0.01)	3
Амфибии	24.5	31.2	57.3 (<0.01)	4	15.2	22.6	34.5 (<0.01)	3	30.9	43.3	45.6 (<0.01)	2	6.6	12.6	25.7 (<0.01)	3
Рептилии	3.9	3.2	0.67 (0.4)	1	9.9	10.5	1.8 (0.8)	5	10.1	6.3	13.1 (0.2)	4	-	-	-	-
Птицы	11.7	6.9	8.4 (0.36)	3	13.9	9.3	9.9 (0.7)	5	16.2	9.2	10.1 (0.3)	4	14.7	9.5	4.6 (0.3)	5
Млекопитающие	27.5	15.1	28.5 (<0.01)	4	23.9	13.3	28.2 (<0.01)	3	19.6	11.8	19.8 (<0.01)	3	42.4	30.1	32.1 (<0.01)	2
Прочее	5	0.2	14 (0.9)	4	3.8	0.3	13.3 (0.3)	5	4.8	0.2	12.3 (0.1)	5	12.3	0.9	25.1 (0.1)	6



Сезонное изменение индекса BIO и RFO на территории р. Б. Иргиз (B_A – ширина ниши)



Зимой американская норка охотится на млекопитающих ($\chi^2 = 32.2$; $df = 7$; $p < 0.00001$) (видовой состав дополняется обыкновенной полевкой) и рыбу ($\chi^2 = 20.5$; $df = 7$; $p < 0.01$). Низкий уровень воды в холодные сезоны, а также локальная агрегация рыбы способствуют активной охоте норки в различных водоемах. Подобные показатели характерны также для территории Северо-Запада России [40] и Республики Беларусь [37]. Зимой норка продолжает отлавливать мышевидных грызунов и птиц. Обилие мелких млекопитающих зимой ниже, чем в другие сезоны, но временный снежный покров не способен полностью защитить грызунов от хищника. Кроме того, норка способна откапывать зимующих амфибий. Редко в рационе встречаются растительные корма.

Исследования ширины трофической ниши, как показателя успешности положения особи в пищевой цепи той или иной реализованной экологической ниши, показали, что широкая ниша характерна для теплых сезонов ($B_A = 0.32-0.76$); зимой ниша наиболее узкая ($B_A = 0.12$). Данный факт вполне объясним, ввиду того что в теплое время обилие основных групп питания американской норки больше, чем в холодное время. К тому же сильная антропогенная нагрузка на данный район исследования способствует снижению популяции некоторых излюбленных групп кормов (мышевидных грызунов), в результате чего происходит частичное замещение ресурсной базы хищника.

Список литературы

1. Clout M. N., Williams P. A. Invasive species management. A handbook of principles and techniques. Oxford : Oxford University Press, 2009. 308 p.
2. Терновский Д. В. Биология и акклиматизация американской норки на Алтае. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1977. 138 с.
3. Соколов В. Е. Систематика млекопитающих. М. : Высш. шк., 1979. 528 с.
4. Дгебуадзе Ю. Ю. Проблемы инвазий чужеродных организмов // Экологическая безопасность и инвазии чужеродных организмов. М. : ИПЭЭ им. А. Н. Северцева, 2002. С. 11–14.
5. Туманов И. Л. Биологические особенности хищных млекопитающих России. СПб. : Наука, 2003. 409 с.
6. Данилов П. И. Новые виды млекопитающих на Европейском Севере России. Петрозаводск : КАРнц РАН, 2009. 308 с.
7. Macdonald D. W., Harrington L. A. The American mink : the triumph and tragedy of adaptation out of context // New Zeal J. Zool. 2003. № 30. P. 421–441.
8. Sidorovich V. E., Jędrzejewska B., Jędrzejewski W. Winter distribution and abundance of mustelids and beavers in the river valleys of Bialowieza Primeval Forest // Acta Theriologica. 1996. Vol. 41, № 2. P. 155–170.
9. Clode D., Macdonald D. W. Evidence for food competition between mink and otter on Scottish islands // J. Zool. 1995. № 237. P. 435–444.
10. Туманов И. Л., Зверев Е. Л. Современное распространение и численность европейской норки (*Mustela lutreola*) в СССР // Зоол. журн. 1986. Т. 65, № 3. С. 426–435.
11. Сидорович В. Е. Куньи в Беларуси. Эволюция, биология, демография и биоэкологические связи. Минск : Ураджай, 1997. 263 с.
12. Valenzuela A., Rey A. R., Fasola L. Trophic ecology of a top predator colonizing the southern extreme of South America : Feeding habits of invasive American mink (*Neovison vison*) in Tierra del Fuego // Mammalian Biology. 2013. Vol. 78. P. 104–110.
13. Lode T. Diet composition and habitat use of sympatric polecat and American mink in western France // Acta Theriol. 1993. № 38. P. 161–166.
14. Harrington L. A., Harrington A. L., Hughes J., Stirling D., Macdonald D. W. The accuracy of scat identification in distribution surveys: American mink, *Neovison vison*, in the northern highlands of Scotland // Eur. J. Wildl. Res. 2010. № 56. P. 377–384.
15. Jędrzejewska B., Sidorovich V. E., Pikulik M. M., Jędrzejewski W. Feeding habits of the otter and the American mink in Bialowieza Primeval Forest (Poland) compared to other Eurasian populations // Ecography. 2001. № 24. P. 165–180.
16. Sidorovich V. E., Macdonald D. W., Pikulik M. M., Kruuk H. Individual feeding specialization in the European mink, *Mustela lutreola* and the American mink, *M. vison* in north-eastern Belarus // Folia Zool. 2001. № 50. P. 27–42.
17. Bartoszewicz M., Zalewski A. American mink, *Mustela vison* diet and predation on waterfowl in the Słowiński Reserve, western Poland // Folia Zool. 2003. № 52. P. 225–238.
18. Туманов И. Л., Смелов В. А. Кормовые связи куньих на северо-западе РСФСР // Зоол. журн. 1980. Т. 59, № 10. С. 1536–1544.
19. Чибилев А. А. Степи Северной Евразии (эколого-географический очерк и библиография). Екатеринбург : УрО РАН, 1998. 188 с.
20. Папченко В. Г., Щербаков А. В., Ланцуров А. Г. Основные гидробиотические понятия и сопутствующие им термины // Гидробиотика : методология, методы : материалы школы по гидробиотике. Рыбинск : ОАО «Рыбинский дом печати», 2003. С. 27–38.
21. Беляченко А. В., Сонин К. А. Распространение желтогорлой мыши (*Apodemus flavicollis Samariensisognev*, 1922) в долине р. Большой Иргиз и прииргизских районах Саратовского левобережья // Поволж. экол. журн. 2002. № 2. С. 154–157.
22. Мамаев Б. М., Медведев Л. Н., Правдин Ф. И. Определитель насекомых европейской части СССР : учеб. пособие для студентов биол. спец. пед. ин-тов. М. : Просвещение, 1976. 304 с.



23. Плавильщиков Н. Н. Краткий определитель наиболее распространённых насекомых европейской части России. М. : Топикал, 1994. 544 с.
24. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части СССР. Л. : Колос, 1964. 876 с.
25. Виноградов Б. С., Громов И. М. Краткий определитель грызунов фауны СССР. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1984. 149 с.
26. Conroy J. W. H., Watt J., Webb J. B., Jones A. A guide to the identification of prey remains in otter spraints // The Mammal Society. L., 1993. 52 p.
27. Brzezinski M., Marzec M. Correction factors used for estimating prey biomass in the diet of American mink // Acta theriologica. 2003. Vol. 48. P. 247–254.
28. Lockie J. The food of the pine marten *Martes martes* in west ross shire Scotland // J. of zool. society of London. 1961. Vol. 53. P. 187–195.
29. Goszczynski J., Jedrzejewska B., Jedrzejewski W. Diet composition of badgers (*Meles meles*) in pristine forest and rural habits of Poland compared to other European populations // J. Zool. 2000. № 250. P. 495–505.
30. Krebs C. J. Ecological methodology, 2nd edn. Benjamin Cummings, Menlo Park, 1990. 624 p.
31. Fischer D., Pavluvík P., Sedláček F., Šálek M. Predation of the alien American mink, *Mustela vison* on native crayfish in middle-sized streams in central and western Bohemia // Folia Zool. 2009. № 58. P. 45–56.
32. Шляхтин Г. В., Табачишин В. Г., Завьялов Е. В., Табачишина И. Е. Животный мир Саратовской области : в 4 кн. Кн. 4. Амфибии и рептилии : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та., 2005. 116 с.
33. Previtali A., Cassini M. H., Macdonald D. W. Habitat use and diet of the American mink (*Mustela vison*) in Argentinian Patagonia // J. Zool. Lond. 1998. № 246. P. 482–486.
34. Krawczyki A. J., Bogdziewicz M., Czyż M. J. Diet of the American mink *Neovison vison* in an agricultural landscape in western Poland // Folia Zool. 2013. Vol. 62, № 4. P. 303–309.
35. Млекопитающие севера Нижнего Поволжья : в 3 кн. Кн. I. Состав териофауны / Шляхтин Г. В. [и др.]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2009. 248 с.
36. Sidorovich V. Study on the decline in the European mink *Mustela lutreola* population in connection with the American mink expansion in Belarus: story of the study, review of the results and research priorities // Säugetierkundliche Informationen. 2001. Vol. 5, № 25. P. 133–154.
37. Polozov A. G., Zalewski A., Sidorovich V. E. Food niche variation of European and American mink during the American mink invasion in north-eastern Belarus // Biol. Invasions. 2010. Vol. 12. P. 2207–2217.
38. Савонин А. А., Филипьев А. О. Особенности питания, основные и замещающие корма в рационе американской норки (*Neovison vison* Schreber, 1777) на территории Приволжских венцов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, № 4. С. 81–85.
39. Савонин А. А., Филипьев А. О. Особенности летнего питания американской норки (*Neovison vison* Schreber, 1777) на водоемах различного типа // Экол. сб. – 4 : тр. молодых ученых Поволжья. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Тольятти : Кассандра, 2013. С. 154–158.
40. Киселёва Н. В. Трофические и пространственные взаимоотношения лесной куницы (*Martes martes*) и американской норки (*Neovison vison*) на горных реках Южного Урала // Зоол. журн. 2011. Т. 90, № 12. С. 1502–1508.
41. Данилов П. И., Туманов И. Л. Куницы Северо-Запада СССР. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1976. 256 с.

УДК 581.526

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИНТАКСОНОМИЧЕСКОМ РАЗНООБРАЗИИ ГАЛОФИЛЬНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

О. Н. Давиденко

Саратовский государственный университет
E-mail: alenka71980@mail.ru

В статье дана характеристика новых ассоциаций галофильной растительности Саратовской области, описанных автором на территории дальнего Заволжья в 2014 году. Приводятся данные по составу, структуре растительности, редким видам растений. Даны рекомендации по охране выделенных сообществ в составе новых памятников природы региона.

Ключевые слова: галофильная растительность, Саратовская область, синтаксономическое разнообразие.



New Data about Syntaxonomic Diversity of Halophytic Vegetation in the Saratov Region

O. N. Davidenko

In this article the new halophytic vegetation associations from the territory of far Saratov left Volga bank regions are characterizing. The information about vegetation composition, structure and rare plants species is provided. The recommendations for conservation



all new vegetation communities in the new integrated natural monuments of the region are given.

Key words: halophytic vegetation, Saratov region, syntaxonomic diversity.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-102-108

В последние годы появилось несколько работ, рассматривающих вопросы современного состава и структуры галофильной растительности Саратовской области, а также особенностей ее динамики [1–3]. Однако действительное разнообразие галофильной растительности региона выявлено еще не полностью, о чем свидетельствуют находки новых сообществ. В данной статье приводятся описания новых для Саратовской области сообществ галофильной растительности, сделанные автором в 2014 г. При отнесении ассоциации к новой для области проводили анализ литературных данных по галофильной растительности на основании публикаций А. О. Тарасова [4, 5], С. И. Гребенюк [1, 6, 7] и опубликованных ранее данных собственных исследований. Описание сообществ выполнено по стандартной методике [8, 9], при названии ассоциаций использовали доминантно-детер-

минантный подход. При характеристике редких видов растений в составе изученных сообществ их категория и статус приведены в соответствии с Красной книгой Саратовской области [10].

На территории Озинского района нами были описаны 13 новых для области ассоциаций из пяти формаций. Ниже приведена их характеристика. В табл. 1–5 приведены данные по описаниям конкретных сообществ, на основании которых выделялись ассоциации.

Формация *Aegilops cylindrical*

В последнем издании конспекта флоры Саратовской области указано единственное местонахождение эгилопса цилиндрического (*Aegilops cylindrical*) – Саратовский район [11]. В списке редких видов области не значится.

В Озинском районе в окрестностях с. Балаши на солончах луговых была описана ассоциация *Aegilops cylindrical* – *Limonium bungei*; в окрестностях с. Синегорский асс. *Aegilops cylindrical* – *Polygonum salsugineum*. Общее проективное покрытие в сообществах обеих ассоциаций не превышает 30%. В качестве сопутствующих видов отмечены *Atriplex tatarica*, *Kochia prostrata*, *Glaux maritima* и др. (см. табл. 1).

Таблица 1

Характеристика сообществ формации *Aegilops cylindrical*

Сообщество	<i>Aegilops cylindrical</i> – <i>Polygonum salsugineum</i>				<i>Aegilops cylindrical</i> – <i>Limonium bungei</i>					Встречаемость, %
	Дата выполнения описания	26.08.14; 21.09.14			22.08.14–23.08.14					
Размер площадки, м ²	4	4	4	Встречаемость, %	25	20	100	25	25	
ОПП, %	25	30	25		25	30	30	30	20	
Число видов в описании	4	5	4		6	7	5	5	4	
Порядковый номер описания	1	2	3		1	2	3	4	5	
<i>Aegilops cylindrical</i>	15	20	15	100	12	15	15	15	10	100
<i>Artemisia santonica</i>	–	–	–	0	–	2	–	2,5	–	40
<i>Atriplex tatarica</i>	0,5	–	–	33	1	0,5	–	–	1	60
<i>Glaux maritima</i>	–	1	–	33	0,5	1	1	–	–	60
<i>Kochia prostrata</i>	–	1	–	33	–	1	2	–	–	40
<i>Lepidium perfoliatum</i>	0,5	–	0,5	67	2	–	–	2,5	–	40
<i>Limonium bungei</i>	–	–	–	0	10	12	10	8	7	100
<i>Limonium gmelinii</i>	–	–	–	0	–	2	–	–	–	20
<i>Polygonum salsugineum</i>	8	10	10	100	–	–	–	4	5	40
<i>Puccinellia distans</i>	–	–	1	33	2	–	4	–	–	40
<i>Salsola soda</i>	–	0,5	–	33	–	–	–	–	–	0

**Формация *Salicornia perennans***

Асс. *Salicornia perennans* – *Aegilops cylindrical*. Сообщества данной ассоциации описаны в Озинском районе в окрестностях с. Синегорский

на солончаках. Общее проективное покрытие до 50%. Помимо доминантов в составе фитоценозов обычны *Salsola soda*, *Limonium bungei*, *Plantago cornutii* и некоторые другие (см. табл. 2).

Таблица 2

Характеристика сообществ ассоциации *Salicornia perennans* – *Aegilops cylindrical*

Дата выполнения описания	4.08.14; 18.09.14–22.09.14								Встречаемость, %
Размер площадки, м ²	4	4	4	3	6	16	25	4	
ОПП, %	50	45	40	50	50	50	50	45	
Число видов в описании	7	5	6	7	7	4	6	7	
Порядковый номер описания	1	2	3	4	5	6	7	8	
<i>Aegilops cylindrical</i>	20	12	15	20	20	20	22	15	100
<i>Artemisia santonica</i>	2	–	0,5	1	1	–	–	–	50
<i>Atriplex tatarica</i>	–	–	2	1	–	–	–	1	38
<i>Salicornia perennans</i>	30	20	20	22	25	25	25	25	100
<i>Kochia prostrata</i>	0,5	–	–	–	–	–	–	–	13
<i>Suaeda acuminata</i>	–	–	–	–	0,5	–	2	2	38
<i>Limonium bungei</i>	2	0,5	–	–	1	1	4	3	75
<i>Plantago cornutii</i>	4	4	–	7	2	1	2	–	75
<i>Polygonum salsugineum</i>	–	–	0,5	–	–	–	–	0,5	25
<i>Puccinellia distans</i>	2	–	–	1	1	–	–	–	38
<i>Salsola soda</i>	0,5	5	2	1	–	–	3	4	75

Формация *Ofaiston monandrum*

Офайстон однотычинковый (*Ofaiston monandrum*) внесен во второе издание Красной книги Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. Отмечается, что все известные для области популяции вида малочисленные [12]. В настоящий момент для территории области имеется лишь одно указание на описание сообществ, где данный вид выступает в роли доминанта [13].

В августе 2014 г. в Озинском районе в долине реки Камышлак в окрестностях с. Солянка на солончаках гидроморфных и намывных засоленных почвах нами были описаны сообщества двух новых ассоциаций: *Ofaiston monandrum* – *Limonium suffruticosum*, *Ofaiston monandrum* – *Atriplex verrucifera*. Общее проективное покрытие 40–60%. В качестве сопутствующих видов единично встречаются *Lepidium perfoliatum*, *Petrosimonia triandra*,

Puccinellia distans, *Suaeda acuminata*, *Artemisia santonica* (см. табл. 3).

Формация *Limonium suffruticosum*

Кермек полукустарниковый (*Limonium suffruticosum*) внесен во второе издание красной книги Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. Отмечается, что вид встречается всего в двух районах области, и его популяции очень малочисленны [14].

В долине реки Камышлак в окрестностях с. Солянка Озинского района были описаны сообщества с доминированием кермека полукустарникового из трех ассоциаций: асс. *Limonium suffruticosum*, *Limonium suffruticosum* + *Atriplex verrucifera*, *Limonium suffruticosum* – *Ofaiston monandrum*. Общее проективное покрытие в сообществах всех названных ассоциаций составляет 40–60%. Наибольшие значения (60%) характерны для монодоминантных фитоценозов. Состав сопутствующих видов в сообще-



Таблица 3

Характеристика сообществ формации *Ofaiston monandrum*

Сообщество	Ofaiston monandrum – <i>Limonium suffruticosum</i>						Ofaiston monandrum – <i>Atriplex verrucifera</i>					
	25.08.14						25.08.14–26.08.14					
Дата выполнения описания												
Размер площадки, м ²	10	25	25	20	20	Встречаемость, %	25	20	20	25	25	Встречаемость, %
ОПП, %	40	45	40	50	50		60	45	55	55	60	
Число видов в описании	6	6	7	6	6		8	8	10	6	4	
Порядковый номер описания	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
<i>Artemisia santonica</i>	5	–	2	2	1		80	2	2	4	2	
<i>Atriplex tatarica</i>	–	–	0,2	–	–	20	0,1	–	–	–	–	20
<i>Atriplex verrucifera</i>	–	3	–	0,5	–	40	25	18	20	20	25	100
<i>Kochia prostrata</i>	–	–	–	–	–	0	–	–	1,5	–	2	40
<i>Lepidium perfoliatum</i>	0,5	1	0,5	–	–	60	–	0,5	3	3	2	80
<i>Limonium suffruticosum</i>	15	20	15	20	20	100	1	–	4	–	–	40
<i>Ofaiston monandrum</i>	20	25	20	25	25	100	30	22	30	30	30	100
<i>Petrosimonia triandra</i>	0,5	0,5	–	0,1	1	80	0,5	1	1	–	–	60
<i>Polygonum salsugineum</i>	–	–	–	–	–	0	–	–	0,5	–	–	20
<i>Puccinellia distans</i>	–	1	2	3	0,5	80	2	4	2	2	–	80
<i>Suaeda acuminata</i>	0,5		0,1	–	1	60	2	1	0,5	1	–	80

ствах всех ассоциаций схож (*Puccinellia distans*, *Ofaiston monandrum*, *Limonium bungei*, *Plantago tenuissima*, *Lepidium perfoliatum*), на их долю приходится в сумме не более 10% проективного покрытия (см. табл. 4).

В 2,5 км севернее пос. Сланцевый Рудник Озинского района описаны следующие сообщества формации *Limonium suffruticosum*: *Limonium suffruticosum* + *Artemisia lerchiana*, *Limonium suffruticosum* + *Camphorosma lessingiana*, *Limonium suffruticosum* – *Puccinellia distans*, *Limonium suffruticosum* + *Atriplex cana*, *Limonium suffruticosum* + *Kochia prostrata*. Общее проективное покрытие в сообществах первых двух ассоциаций достигает 60%, в остальных 40–50%. В числе сопутствующих видов *Lepidium perfoliatum*, *Petrosimonia triandra*, *Agropyron desertorum*, *Eremopyrun triticeum*, *Artemisia pauciflora*, *Bassia sedoides* и др. (табл. 5).

Формация *Artemisia pauciflora*

Сообщества новой для области ассоциации – *Artemisia pauciflora* + *Camphorosma lessingiana* были описаны в Озинском районе

в окрестностях с. Восточный, в окрестностях с. Ленинский, в окрестностях пос. Сланцевый Рудник. Наибольшие площади данные фитоценозы занимают у с. Восточный – тысячи кв. метров. Общее проективное покрытие составляет 40–50%. Состав фитоценозов не отличается большим разнообразием: кроме доминирующих видов отмечены *Kochia prostrata*, *Leymus ramosus*, *Bassia sedoides*, *Parmelia vagans*. Встречаемость всех названных видов составляет 10–40%, на их долю приходится не более 12% проективного покрытия.

Таким образом, полученные данные расширяют представления о синтаксономическом разнообразии галофильной растительности Саратовской области. Приведенные сведения о редких видах растений могут быть использованы при работе над третьим изданием Красной книги Саратовской области. На основании проведенных исследований считаем возможным рекомендовать все вновь описанные сообщества, в которых в качестве доминантов выступают редкие виды растений, к охране на региональном уровне.



Таблица 4

Характеристика сообществ формации *Limonium suffruticosum* в окрестностях с. Солянка

Сообщество	Limonium suffruticosum						Limonium suffruticosum + Atriplex verrucifera						Limonium suffruticosum – Ofaiston monandrum					
	22.08.14						22.08.14						23.08.14–24.08.14					
	Встречаемость, %						Встречаемость, %						Встречаемость, %					
Дата выполнения описания	25	25	50	50	25	25	25	25	40	25	25	25	50	25	40	40	25	
Размер площадки, м ²	60	55	50	60	55	55	40	45	45	50	50	50	40	40	45	40	45	
ОПП, %	5	5	6	43	3	3	4	6	5	6	3	3	3	4	6	4	3	
Число видов в описании	1	2	3	4	4	5	1	2	3	4	5	5	1	2	3	4	5	
Порядковый номер описания	1	–	–	2	–	–	2	–	5	–	–	–	–	–	2	–	–	
<i>Artemisia santonica</i>	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,5	–	–	
<i>Atriplex tatarica</i>	–	–	3	–	–	–	15	20	20	22	20	20	–	–	–	–	–	
<i>Atriplex verrucifera</i>	–	–	–	–	2	2	–	1	2	–	–	–	–	–	–	–	–	
<i>Kochia prostrata</i>	0,5	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
<i>Lepidium perfoliatum</i>	2	4	–	–	–	–	1	–	–	2	–	–	–	–	2	2,5	–	
<i>Limonium bungei</i>	55	45	45	55	50	100	20	25	25	25	30	100	25	25	25	20	25	
<i>Limonium suffruticosum</i>	–	–	–	2	–	20	–	–	–	–	–	–	15	15	20	15	20	
<i>Ofaiston monandrum</i>	–	0,1	–	–	–	20	–	0,5	–	1	–	40	–	1	–	–	–	
<i>Petrosimonia triandra</i>	2	–	1,5	–	–	40	–	1	–	0,5	–	40	–	–	–	–	2	
<i>Plantago tenuissima</i>	–	5	4	2	2	80	–	4	2	4	–	60	–	–	–	1	–	
<i>Puccinellia distans</i>	–	–	0,5	–	–	20	–	–	–	–	0,5	20	0,5	–	–	–	–	
<i>Suaeda acuminata</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	



Таблица 5

Характеристика сообществ формации *Limonium suffruticosum* в окрестностях пос. Сланцевый Рудник

Сообщество	Limonium suffruticosum + Artemisia lerchiana						Limonium suffruticosum + Kochia prostrata						Limonium suffruticosum + Samphorosma lessingiana		Limonium suffruticosum – Puccinellia distans		Limonium suffruticosum + Atriplex cana		
	100	100	25	50	100	Встречаемость, %	25	25	25	25	25	Встречаемость, %	25	16	10	16	25	25	
Дата выполнения описания																			
Размер площадки, м ²	100	45	9	1	5	60	40	40	40	40	40	80	2	3	–	–	–	–	–
ОПШ, %	45	45	40	50	50	100	20	15	20	20	100	2	4	3	–	–	–	–	–
Число видов в описании	9	5	5	5	6	60	4	1	–	–	0	–	–	–	–	–	–	–	–
Порядковый номер описания	1	2	3	4	5	–	–	–	–	–	–	1	2	3	4	5	2	1	2
<i>Agropyron desertorum</i>	5	3	–	4	–	–	–	–	–	–	–	1	1	3	–	4	2	3	–
<i>Artemisia lerchiana</i>	20	20	15	20	20	100	2	4	4	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Artemisia pauciflora</i>	4	1	–	–	2	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Atriplex cana</i>	–	–	–	–	–	0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Atriplex sp.</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Bassia sedoides</i>	0,5	–	–	4	–	40	0,5	–	–	2	–	40	–	–	–	–	–	–	–
<i>Samphorosma lessingiana</i>	1	–	–	–	2	40	–	–	–	3	–	40	25	20	–	–	–	–	–
<i>Erenopurum triticeum</i>	2	2	–	4	0,5	80	1	2	2	2	0,5	100	2	1	–	–	–	–	–
<i>Kochia prostrata</i>	4	–	2	3	–	60	15	20	15	15	20	100	–	0,5	–	–	–	–	–
<i>Lepidium perfoliatum</i>	–	–	–	–	0,5	20	0,5	2	2	2	–	80	–	0,5	–	–	–	–	–
<i>Limonium suffruticosum</i>	25	25	20	25	25	100	20	20	25	25	22	100	30	30	25	25	25	25	20
<i>Petrosimonia triandra</i>	2	–	0,5	–	–	40	–	–	0,5	–	–	20	0,1	–	–	–	–	–	–
<i>Plantago tenuissima</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	0,5	–	–	80	–	–	0,5	–	–	–	–
<i>Puccinellia distans</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	15	–	–	–
<i>Suaeda acuminata</i>	–	–	0,5	–	–	20	–	–	–	–	–	–	–	–	2	1	–	–	–

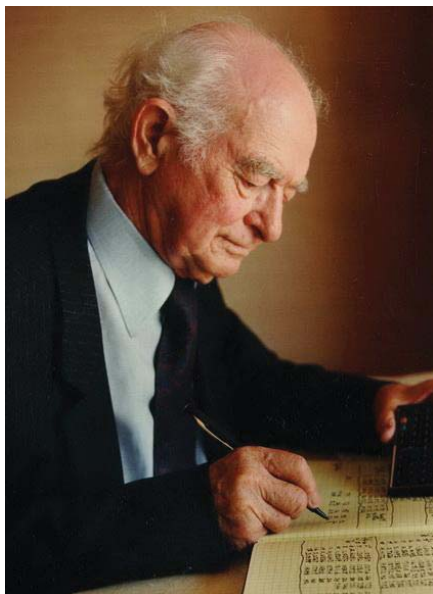


Список литературы

1. Гребенюк С. И. Растительность засоленных почв // Биоразнообразие и охрана природы в Саратовской области : в 4 кн. Кн. 3. Растительность. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. С. 60–79.
2. Невский С. А., Давиденко О. Н., Пискунов В. В., Давиденко Т. Н. Растительные комплексы побережий солоноватых озер восточной части саратовского Заволжья // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2012. Т. 14, № 1 (4). С. 1077–1079.
3. Давиденко О. Н. Новые ассоциации галофитной растительности саратовского Заволжья // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 95–98.
4. Тарасов А. О. Растительность, зоны, геоботанические районы // Вопр. биогеографии Среднего и Нижнего Поволжья. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1968. С. 7–56.
5. Тарасов А. О. Основные географические закономерности растительного покрова Саратовской области. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 21 с.
6. Гребенюк С. И. Растительность солонцов саратовского Заволжья // Бюл. Бот. сада Саратов. ун-та. 2003. Вып. 2. С. 67–74.
7. Гребенюк С. И. Растительность солончаков Саратовской области // Бюл. Бот. сада Саратов. ун-та. 2005. Вып. 4. С. 66–84.
8. Юнатов А. А. Типы и содержание геоботанических исследований. Выбор пробных площадей и заложение экологических профилей // Полевая геоботаника : в 6 т. М. ; Л. : Наука, 1964. Т. 3. С. 9–36.
9. Матвеев Н. М. Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны) : учеб. пособие. Самара : Изд-во Самар. ун-та, 2006. 311 с.
10. Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
11. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
12. Гребенюк С. И. Офайстон однотычинковый – *Ofaiston topandrum* (Pall.) Moq. // Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. С. 114–115.
13. Давиденко О. Н., Невский С. А., Лысенко Т. М. Новые данные о галофитной растительности Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 82–87.
14. Гребенюк С. И. Кермек полукустарниковый – *Limonium suffruticosum* (L.) O. Kuntze // Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. С. 186–187.



PERSONALIA



ПАМЯТИ ЛАЙНУСА ПОЛИНГА (1901–1994)

**М. С. Синькеев, Ю. И. Скворцов,
Т. М. Богданова**

Саратовский государственный
медицинский университет
им. В. И. Разумовского
E-mail: bogtanmih@mail.ru

В очерке описываются жизнь и научная деятельность дважды лауреата нобелевской премии Лайнуса Полинга. Приводится концепция Л. Полинга о роли аскорбиновой кислоты в происхождении сердечно-сосудистых заболеваний.
Ключевые слова: Лайнус Полинг, аскорбиновая кислота, сердечно-сосудистые заболевания.

In Memory of Linus Pauling (1901–1994)

M. S. Sinkeev, Yu. I. Skvortsov, T. M. Bogdanova

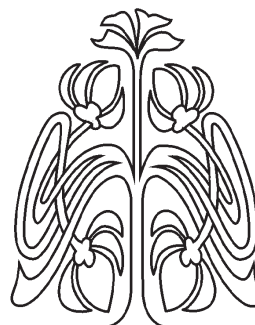
At the essay long and scientific achievement of Linus Pauling are described. Special attention is paid to the role of ascorbat in the cardiac genesis.

Key words: Linus Pauling, ascorbat, cardiovascular disease.

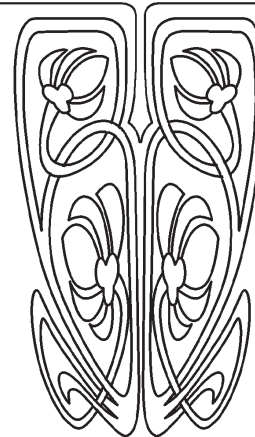
DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-109-114

В августе 2014 г. исполнилось 20 лет со дня смерти в 1994 г. Лайнуса Полинга, чья жизнь вместила в себе гениальные научные открытия, необыкновенную широту интересов и интуицию, гражданскую стойкость, чьи гипотезы и предвидения еще ждут своего научного подтверждения посредством новых, еще пока и не изобретенных методов исследований. Для своего времени Полинг являлся и чисто физиологическим чудом, прожившим почти весь XX век со всеми его потрясениями и скончавшимся в возрасте 93 лет.

Лайнус Карл Полинг (Linus Carl Pauling) родился 28 февраля 1901 г. в Портленде (штат Орегон), он был первенцем в семье немецкого иммигранта Германа Полинга и Люси Изабель Дарлинг, происходившей из старинного ирландского рода. Отец Полинга был дистрибьютором лекарств, выпускавшихся фармацевтическим гигантом, и в этом качестве исколесил все восточное побережье штатов. Накопив достаточно средств, он перевез свою семью в засушливый городок Кондон на востоке и открыл собственную аптеку. Лайнус с раннего детства проявлял необычное для ребенка любопытство и стал дома по-детски пытаться повторять работу отца по приготовлению лекарств. По свидетельствам домочадцев, он «нагревал все, что греется». Полинг рано научился читать, про-



ПРИЛОЖЕНИЯ





глатывая каждое печатное слово, что попадалось ему под руку; уже в 8-9 лет изучил библию и «Происхождение видов» Дарвина. С ранних пор учебы в школе он проявил неподдельный интерес к биологии и геохимии, собрав коллекции насекомых и минералов. По примеру своего одноклассника Ллойда Джеффресса он оставил школу и поступил в Орегонский сельскохозяйственный колледж на специальность химического инженера, а в летние каникулы подрабатывал инспектором дорожного покрытия штата. В это же время ранняя смерть отца (в 34 года) побудила мать просить его оставить колледж и найти работу для финансовой поддержки семьи. Лайнусу была предложена работа преподавателя по качественному анализу на химическом факультете.

В 1922 г. Полинг поступил в аспирантуру Калифорнийского технологического института, в 1925 г. успешно защитил докторскую диссертацию (степень доктора философии, Ph.D). В 1922 г., будучи аспирантом, он женился на Аве Эллен Миллер, которая родила ему четверых детей и с которой он прожил пятьдесят восемь лет.

Докторская диссертация Полинга касалась изучения кристаллической решетки молекул методом рентгеновской дифференциации. Работа получила единодушное признание коллег, и декан факультета Артур Нойес получил для новоявленного Ph.D стипендию Гуггенхайма, благодаря которой он послал Полинга и его молодую жену в Европу для продолжения исследований под руководством Арнольда Зоммерфельда в институт теоретической физики в Мюнхене. С апреля 1926 г. Полинг стал в Мюнхене единственным химиком в институте и сразу понял возможности объединения методов химии и физики для понимания структуры и поведения молекул, так как в это время модель Бора–Зоммерфельда уже вытеснялась положениями квантовой механики.

Это был решающий выбор как для самого Полинга, так и для новой науки – химической физики. На склоне лет Полинг вспоминал: «Я понял, что не было в мире другого места... в котором меня подготовили бы лучше для моей карьеры ученого» [1]. После Мюнхена Полинг посетил лаборатории Э. Шредингера в Цюрихе, Н. Бора – в Копенгагене, У. Брэгга – в Лондоне, где изучал методы исследований. Полученные результаты, по его признанию, обогатили его как ученого и укрепили уверенность в рождающейся концепции нового направления в науке: изучения строения молекул и природы химических связей. Одним из результатов его мюнхенских исследований была статья, опубликованная в трудах Королевского общества в Лондоне в 1927 г. В ней

Полинг утвердил положения кристаллографии как основы так называемой структурной химии, где он доказал стабильность кристаллических структур простых веществ и динамичную изменчивость структур более сложных соединений [2].

Существовавшая в то время волновая функция Берро не могла полностью объяснить физическую стабильность веществ, и Полинг нашел способ решить это с помощью волновой механики: он сумел определить свойства многоэлектронных атомов на основе эмпирических границ колебаний внутренних электронов. Это было первым примером метода линейной комбинации атомных орбиталей, которая оказалась пригодной для теории, разработанной Ф. Хундом, Э. Хюккелем и Р. С. Малликеном. Основываясь именно на этой теории молекулярных орбиталей, стало возможным компьютерное моделирование многоцентровых молекул [3].

Свою постоянную научно-преподавательскую деятельность после возвращения из Европы Полинг начал в 1927 г. в Калифорнийском технологическом институте в качестве ассистента профессора теоретической химии. С 1927 по 1939 гг. им было опубликовано серия выдающихся статей, которые создали ему международную репутацию основателя структурной химии, выработавшего новые воззрения на молекулярную структуру веществ и соединений [2–5]. Благодаря исследовательским и педагогическим успехам карьера Полинга стремительно развивалась: через два года (в 1929 г.) он уже доцент кафедры, через четыре (1931) – профессор, в этом же году ему была присуждена премия Ленгмюра, а в 1933 г. Полинг был избран в Национальную академию наук (в тридцатидвухлетнем возрасте). Нужно отметить, что он сам совершенно равнодушно относился к своим продвижениям по служебной лестнице, был всегда внутренне абсолютно свободен и занимался только тем, что возбуждало его любопытство и интерес.

В 1954 г. Нобелевский комитет удостоил Полинга премии по химии «за изучение природы химической связи и объяснение строения сложных молекул». В Нобелевской лекции он предсказал, что «химики в своих будущих исследованиях будут основываться на геометрических взаимоотношениях между атомами в молекулах и новых структурных принципах и что, благодаря этой методике, будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины химическими путями».

Во время Второй мировой войны Полинг был включен в Национальную комиссию по обзору и комиссию по изучению национальной без-



опасности (1942–1946). Он активно участвовал в разработке различных видов взрывчатки и горючих смесей, плазмо- и кровезаменителей. Плоды работы Полинга во время войны были удостоены признания, и он был в 1948 г. награжден президентом Труменом медалью «За заслуги», самой высокой наградой для гражданских лиц, которую ему лично вручил президент.

Природа химической связи, которая признана научным сообществом как высшее достижение Полинга, была обобщена в его книге «Природа химической связи» [5], посвященная основам структурной химии, выпущенная на русском языке в 1947 г. Интерес к разновидностям химической связи у Полинга в дальнейшем переключился на структуры и функции биологических молекул. Он начал осознавать и в последующем изложил значение водородных связей для стабилизации белковых молекул в нативной конфигурации. Впоследствии будет доказано, что значение водородных связей для физиологии имеет огромное значение и их нарушения приводят к молекулярным основам патологии [3–5]. Полинг подтвердил эти гипотезы в исследованиях гемоглобина, в молекулярных аномалиях, вызывающих средиземноморскую серповидно-клеточную анемию [6]. Совместно с Дж. Берналом и У. Брэггом он разработал представления о структуре полипептидной спирали в белках и в соавторстве с Р. Б. Кори описал альфа-спираль.

В это же время Полинг ввел в исследовательский обиход четыре принципа структуры белка:

- первичная структура: чередование аминокислотных остатков;
- вторичная структура: соотношение типичных для различных молекул фрагментов;
- третичная структура: пространственные координаты расположения атомов или аминокислотных остатков;
- четвертичная структура: наличие субъединиц (частиц, из которых в процессе развития формируется целостная молекула белка). Эти понятия были в дальнейшем подтверждены путем рентгеноструктурного анализа белков.

Жизненная позиция Полинга отличалась широтой и всеохватностью: он не мог оставаться безучастным к событиям, происходившим в мире, что доказала его эффективная работа для обороны США в годы войны. После испытаний американской ядерной бомбы на атолле Бикини и атомной бомбардировки Хиросимы и Нагасаки Полинг осознал, какую угрозу для Земли несет ядерное оружие, и стал активно и аргументированно бороться с наращиванием

ядерных вооружений. Полинг после экспериментальных исследований показал, что воздействие радиоактивного излучения уже после собственно взрыва вызывает лейкозы, рак костей, опухоли щитовидной железы. В 1957 г. он написал обращение американских ученых президенту о необходимости прекращения ядерных испытаний, в следующем году он передал Генеральному секретарю ООН обращение, подписанное учеными уже из 49 стран мира. В 1958 г. Полинг обосновал свои воззрения в книге «Не бывать войне». За свои пацифистские взгляды он вызывал раздражение и даже ярость американского истеблишмента. В 1969 г. в знак протеста против политики тогдашнего губернатора Калифорнии Р. Рейгана он оставил alma mater, калифорнийский технологический институт, и стал работать в Санта-Барбаре и одновременно в Станфордском университете, где продолжал исследования в области молекулярной медицины. Его обращения и протесты против термоядерного оружия привлекли внимание ФБР и других правительственных служб, занимающихся выявлением лиц, представляющих угрозу безопасности Соединенных Штатов. Травля Полинга продолжалась в течение многих лет, но он продемонстрировал свое несгибаемое мужество и продолжал работу против применения ядерного оружия и любых военных конфликтов. В 1961 г. Нобелевский комитет единогласно присудил ему Нобелевскую премию мира за многолетнюю борьбу в его защиту. Таким образом, Полинг стал единственным единоличным двукратным Нобелевским лауреатом. До него дважды Нобелевскую премию получила Мария Склодовская-Кюри – первый раз единолично, а второй – разделив приз с мужем Фредериком Жолио-Кюри. Кстати, феномен Полинга заключается еще и в том, что дважды лауреат Нобелевской премии не имеет аттестата о среднем образовании: не окончив средней школы, он поступил в сельскохозяйственный колледж, по окончании которого получил степень бакалавра. Полингу было чуждо почивать на лаврах и он продолжил борьбу, «приемля равнодушно и клевету, и ложь», обращаясь к мировой общественности с проектом договора о запрещении ядерных испытаний. Уступив требованиям мира, правительство США, СССР и Великобритании подписали этот договор, заслуги в этом были приписаны правительствам этих стран, но Полинг, несмотря на денежные затруднения, продолжал свою работу, сделав основной акцент на биомедицинских исследованиях. Вероятным толчком и основным мотивом было несколько обстоятельств жизненного пути



нашего героя. Он не отличался крепким здоровьем и, рано потеряв родителей, видимо, думал о том, что также обречен на короткую жизнь. Это, несомненно, повлияло на формирование его характера: стойкости, воли, целеустремленности и выбор жизненных приоритетов. Он вел здоровый образ жизни, избегал соблазнов, не курил, не пил алкоголя и всю жизнь посвятил выяснению неизученных проблем. В сорокалетнем возрасте (в 1941 г.) он заболел хроническим гломерулонефритом, который в те годы назывался по имени автора, впервые его описавшего, – болезнью Брайта. Диагноз был неизбежно фатален. И по состоянию на сегодняшний день этот диагноз является пожизненным, то есть болезнь непременно приводит к абсолютной почечной недостаточности, от которой человек впоследствии умирает. Паллиативным методом сейчас является системный (постоянный) гемодиализ, при котором кровь больного пропускается через специальные фильтры и на время (определяемое по клинике у каждого больного) восстанавливается кислотно-щелочной баланс крови. Конечно, в сороковые годы о гемодиализе в практическом его использовании и речи не было. Сведения о том, какие медицинские препараты принимал Л. Полинг, в доступной литературе нам неизвестны, однако не вызывает сомнения факт, что он детально вник в самую суть болезни на патогенетическом уровне и стал использовать строжайшую диету: полностью исключил поваренную соль и продукты, богатые азотсодержащими компонентами. Вероятно, Полинг использовал и другие нам неизвестные методы лечения, но и для сегодняшних врачей остается загадкой факт излечения Полинга через 12 лет от неизлечимого по сию пору страдания. Объясняя подобные факты, не укладывающиеся в рамки современной медицины, врачи обычно объясняют это тем, что изначально был поставлен неверный диагноз. Однако подобное суждение в отношении Полинга-аналитика выглядит легковесным. Корректно предположить, что Полинг на уровне знаний кристаллографии молекул и электронных связей использовал не применявшиеся в то время в медицине вещества, изменившие патологический обмен веществ в ходе болезни и приведшие к его выздоровлению. Представляется обоснованной наша догадка о том, что именно в пору своего страдания у Полинга появились основы того, что в семидесятые годы он назвал ортомолекулярной медициной. Позже появились термины «молекулярная биология» и «молекулярная медицина», с которыми связаны серьезные достижения химии

XX века. Еще с 1934 г. Полинг пытался сделать заключение о структуре белков, судя по их биохимическим функциям. Затем с 1936 г. он проводил рентгенографическое изучение структуры аминокислот как главного компонента белков, в том числе и энзимов. Именно тогда, еще в Калифорнийском технологическом институте, им в коллективе исследователей были определены кристаллические структуры некоторых аминокислот. В 1951 г. была опубликована статья, в которой Л. Полинг и Р. Б. Кори, основываясь на рентгеноструктурных данных, показали конформационную структуру полипептидной цепи как основы структуры любой белковой молекулы.

Американский биохимик И. Стоун (I. Stone) с 1931 г. занимался экспериментальным и клиническим изучением содержания в организме витамина С (ascorbat) и влияния его недостаточности на состояние жизнедеятельности человека [1]. В 1966 г. он направил письмо Л. Полингу с описанием полученных результатов. После ознакомления с этими исследованиями Полинг в своем научном коллективе занялся изучением свойств витамина и начал сам принимать по 3 грамма аскорбиновой кислоты в день. Он сразу же почувствовал улучшение своего не слишком хорошего самочувствия, через несколько лет перестал болеть простудными и вирусными инфекциями, о чем не преминул, с присущей ему живостью, делиться собственной верой в живительные свойства витамина С. Уже тогда он вызвал противоречивые отклики Американского медицинского сообщества. В 1971 г. Полинг изложил свои теоретические и клинические обоснования положительных свойств витамина С [7]. Книга стала бестселлером во всем мире, вызвав ярость представителей фармацевтических концернов, когда в США и других англоговорящих странах миллионы людей убедились в том, что ежедневный прием 1–2 граммов витамина С оказывает общеукрепляющее воздействие на здоровье. В публикациях противников взглядов Л. Полинга содержались прямые оскорбления, он даже назывался «неудачливым коммивояжером, пытающимся продать витамины под видом лекарств». Полинг понимал природу этих поношений: своей концепцией он косвенно наносил финансовый ущерб фармацевтической промышленности и, как прежде, не обращал на это никакого внимания.

В семидесятых годах он основал Научный медицинский институт Лайнуса Полинга в Пало-Альто, где в течение первых двух лет был его президентом, а затем профессором. В эти же годы Полинг сформулировал свою теорию



ортомолекулярной медицины, где основную роль при различных болезнях отводил нарушениям обмена аминокислот, пептидов и белков [8].

В 1979 г. вышла книга Л. Полинга и Е. Каме-рона «Рак и витамин С», посвященная лечению рака при поддерживающей терапии витамином С. Книга стала популярной у широкой публики, тогда как медики продолжали сомневаться в приводимых аргументах. Со временем связь между раком и витамином С обсуждалась на конференции в 1990 г., которая была проведена в Вашингтоне Национальным онкологическим институтом. Эффективность витамина С при его использовании в онкологии зависит от формы рака: при одних поражениях аскорбат оказывает протекторное действие, а при других формах влияние может отсутствовать [1, 9].

Полинг продолжал заниматься изучением положений ортомолекулярной медицины. Помимо защитных свойств витамина С при некоторых видах злокачественных опухолей Полинг установил патогенетическую концепцию сердечно-сосудистых заболеваний человека. В ней он убедительно обосновал роль недостаточности аскорбиновой кислоты, которая является одной из главных причин сердечно-сосудистой патологии. На основании эволюционных, генетических, метаболических и клинических данных Ру и Полинг установили следующее: в отличие от животных, человеческий организм не способен к эндогенному синтезу аскорбиновой кислоты и потому особо чувствителен к ее поступлению извне. В онтологическом аспекте человечество осваивало районы севернее места своего зарождения (Африка), где усугублялся недостаток аскорбиновой кислоты, поступающей с пищевыми продуктами. Первыми ощутили это мореплаватели в длительных путешествиях, у которых начинали выпадать зубы, появлялись кровотечения десен, внутренние кровотечения, приводившие к смерти. Тогда же появилось название заболевания (скорбут, или цинга). Главным следствием дефицита аскорбата явилось ослабление сосудистой стенки за счет разрушения коллагена, главного структурного компонента тканей, и утраты барьерной функции эндотелия сосудов. В качестве средства компенсации и необходимого восстановления плотности сосудов организм использовал альфапротеин(а), который прикреплялся к участку повреждения эндотелия и являлся основой атеросклеротической бляшки. В дальнейшем генетически и морфологически эти процессы в эволюционном порядке усиливались и приводили к ухудшению кровоснабжения органов и тканей, что, в конечном итоге, стало

причиной «взрыва» болезней соединительной ткани (ревматизм, склеродермия, системная красная волчанка) и ишемической болезни сосудов сердца и мозга, которые до сих пор являются главной причиной смертности и потери трудоспособности в мире среди лиц молодого активного возраста. Придя к этим выводам, Лайнус Полинг в качестве заместительной терапии стал рекомендовать прием аскорбиновой кислоты и лизина – аминокислоты, служащей основой коллагеновых волокон. Эти взгляды М. Д. Рата и Л. Полинга [8] встретили положительный отклик мировой научной среды [10, 11].

Были опубликованы результаты исследований по изменению концентрации свободных аминокислот крови и белков при стенозе коронарных артерий, а также при псориазе и железодефицитной анемии [12–14]. Была предпринята попытка компенсировать нарушения спектра свободных аминокислот крови при производственном воздействии малых доз токсических веществ на клинически здоровых лиц с помощью пищевых продуктов, подобранных с учетом выявленного дисбаланса аминокислот по принципу заместительной терапии [13]. Однако появился и эффект «рикошета», когда стали стремительно наполнять рынок биологически активные добавки – БАДы, многие из которых оказались не только бесполезными, но и способными нанести вред организму.

Полученные в целом обнадеживающие результаты создают широкую перспективу для дальнейших исследований, первооткрывателем и автором которых являлся Лайнус Карл Полинг.

Список литературы

1. *Kauffman G. B., Kauffman L. M.* An interview with Linus Pauling // *J. Chem. Educ.* 1996. Vol. 73, № 29. P. 32.
2. *Pauling L.* The theoretical prediction of the physical properties of manyelectron atoms and ions : Mole Refraction, diamagnetic susceptibility and extension in space // *Proc. R. Soc. Lond.* 1927. Vol. A114, № 181. P. 211–225.
3. *Pauling L.* The application of the quantum mechanics to the structure of hydrogen molecule and hydrogen molecule-ion and to related problems // *Chem. Rev.* 1928. Vol. 5, № 173. P. 213–222.
4. *Pauling L.* The principles determining the structure of complex ionic crystals // *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. Vol. 51, № 1010. P. 26–30.
5. *Pauling L.* The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules // *J. Amer. Chem. Soc.* 1931. Vol. 53, № 367. P. 1400–1430.



6. *Pauling L., Itano H. A., Singer S. J., Wells I. C.* Sickle cell anemia, a molecular disease // *Science*. 1949. Vol. 110. P. 543–548.
7. *Pauling L.* Vitamin C and the Common Cold and the Flu. N.Y. : Berkley Books, 1981. 454 p.
8. *Cameron E., Pauling L.* Ascorbic Acid and the glycosaminoglycan's : an orthomolecular approach to cancer and other diseases // *Oncology*. 1973. Vol. 27, № 181. P. 92–115.
9. Intravenous vitamin C and Cancer. URL: <http://orthomolecular.org/library/ivccconcept.shtml>.
10. *Fraga C. Q., Motchik P. A., Shigenaga M. K.* Ascorbic acid protects against endogenous oxidative DNA damage in human sperm // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1991. Vol. 88. P. 11003–11006.
11. *Ginter E.* Marginal vit C deficiency, lipid metabolism and atherosclerosis // *Lipid Research*. 1973. Vol. 16. P. 166–220.
12. *Иванов А. П.* Содержание некоторых свободных аминокислот в сыворотке крови больных железодефицитным малокровием : дис. ... канд. мед. наук. Саратов, 1970. 270 с.
13. *Скворцов Ю. И.* Измерения спектра свободных аминокислот сыворотки крови у работающих на производствах капрона и акрилонитрила и возможности их коррекции с помощью рационального питания : дис. ... канд. мед. наук. Л., 1981. 211 с.
14. *Тряпшико А. Д.* К вопросу содержания некоторых свободных аминокислот в сыворотке крови при коронарной недостаточности : дис. ... канд. мед. наук. Саратов, 1967. 162 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Абальмов Анатолий Анатольевич – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: snowman.27@icloud.com

Абрамова Лариса Михайловна – заведующий лабораторией дикорастущей флоры и интродукции травянистых растений Ботанического сада-института Уфимского научного центра Российской академии наук, д-р биол. наук, профессор. E-mail: abramova.lm@mail.ru

Акчурин Сергей Вячеславович – научный сотрудник НИТЦ «Экохим», Саратов. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Аль-Саиди Мохаммед Забун Тхани – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: m19z73@yahoo.com

Аникин Василий Викторович – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Архипова Екатерина Александровна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Безрукавникова Людмила Михайловна – ведущий научный сотрудник лаборатории медико-биологических исследований НИИ медицины труда, Москва, канд. биол. наук. E-mail: biochimiamt@mail.ru

Богачева Елена Васильевна – младший научный сотрудник научно-организационного отдела НИИ медицины труда, Москва. E-mail: elenav567@gmail.com

Богданова Татьяна Михайловна – ассистент кафедры пропедевтики внутренних болезней Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского, канд. мед. наук. E-mail: bogtanmih@mail.ru

Болдырев Владимир Александрович – заведующий кафедрой ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Вакараева Малика Мовсаровна – аспирант Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. E-mail: ogshapoval@gmail.com

Верховский Роман Аркадьевич – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: 4ugunok1993@mail.ru

Гайсина Альфия Рафаилевна – ассистент кафедры высшей математики факультета математики и информаци-

онных технологий Астраханского государственного университета. E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Гиниятуллин Рафак Хизбуллинович – старший научный сотрудник лаборатории лесоведения Уфимского института биологии РАН, канд. биол. наук. E-mail: grafak2012@yandex.ru

Глинская Елена Владимировна – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: elenavg-2007@yandex.ru

Гребенников Константин Алексеевич – заместитель директора по научной работе Государственного природного заповедника «Богдинско-Баскунчакский», Ахтубинск. E-mail: kgrebennikov@gmail.com

Давиденко Ольга Николаевна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: alenka71980@mail.ru

Демахин Анатолий Григорьевич – главный научный сотрудник ГосНИИЭНП, Саратов, профессор, д-р хим. наук. E-mail: demakhin@rambler.ru

Денисов Николай Сергеевич – доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук, доцент. E-mail: katrin783@mail.ru.

Ермолаева Наталия Николаевна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, биолог УНЦ «Ботанический сад». E-mail: kashinas@sgu.ru

Заярский Дмитрий Александрович – ассистент Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., канд. физ.-мат. наук. E-mail: ogshapoval@gmail.com

Кашин Александр Степанович – профессор кафедры генетики биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: kashinas@sgu.ru

Козлова Анна Владимировна – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Кузнецов Николай Николаевич – старший научный сотрудник ГосНИИЭНП, Саратов, канд. хим. наук. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Кулагин Алексей Юрьевич – заведующий лабораторией лесоведения Института биологии Уфимского научного центра РАН, д-р биол. наук. E-mail: coolagin@list.ru



Курсков Святослав Николаевич – ведущий научный сотрудник ГосНИИЭНП, Саратов, канд. хим. наук. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Лазарашвили Нана Анзориевна – старший научный сотрудник лаборатории медико-биологических исследований НИИ медицины труда, Москва, канд. мед. наук. E-mail: nanamt@mail.ru

Лобачев Анатолий Леонидович – заведующий кафедрой аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, профессор, д-р хим. наук. E-mail: lobachev@samsu.ru

Лобачева Ирина Викторовна – доцент кафедры аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, канд. хим. наук. E-mail: lobachev@samsu.ru

Мохамед Хассан – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Мустафина Альфия Науфалевна – младший научный сотрудник Ботанического сада-института Уфимского научного центра Российской академии наук, канд. биол. наук. E-mail: alfvverta@mail.ru

Нечаева Ольга Викторовна – ассистент кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского, канд. биол. наук. E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

Палагин Александр Юрьевич – старший научный сотрудник ГосНИИЭНП, Саратов, канд. хим. наук. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Панкратов Алексей Николаевич – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

Перов Сергей Юрьевич – ведущий научный сотрудник научно-организационного отдела НИИ медицины труда, Москва, канд. биол. наук. E-mail: perov1980@mail.ru

Петерсон Александра Михайловна – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Петрова Надежда Андреевна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: nasch-1@yandex.ru

Ревинская Елена Викторовна – доцент кафедры аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, канд. хим. наук. E-mail: lobachev@samsu.ru

Редькин Александр Анатольевич – магистр Самарского государственного университета. E-mail: lobachev@samsu.ru

Савонин Алексей Александрович – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: savonin.aa@mail.ru

Седова Оксана Владимировна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: sedova_ov@mail.ru

Синицына Марина Вячеславовна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Синькеев Михаил Сергеевич – аспирант Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского. E-mail: sinkeev@gmail.com

Скворцов Юрий Иванович – заведующий кафедрой пропедевтики внутренних болезней Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского, профессор, д-р мед. наук. E-mail: yurij.skvortsov@yandex.ru

Тания Инга Васильевна – доцент кафедры географии биолого-географического факультета Абхазского государственного университета, Сухум, Абхазия, заместитель директора по науке и экологическому просвещению Ричинского реликтового национального парка, п. Бзыбь, Абхазия, канд. геогр. наук. E-mail: agnaainat@mail.ru

Тихомирова Елена Ивановна – заведующий кафедрой экологии факультета экологии и сервиса Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., д-р биол. наук, профессор. E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

Тумский Роман Сергеевич – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: katrin783@mail.ru.

Угланова Варсения Загидовна – доцент кафедры нефтехимии и техносферной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: uglanovavz@mail.ru

Филиппчев Алексей Олегович – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: badger13@yandex.ru

Цивилева Ольга Михайловна – ведущий научный сотрудник лаборатории микробиологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, д-р биол. наук. E-mail: tsivileva@ibppm.sgu.ru

Цымбал Олег Александрович – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: olegtsymbal1990@yandex.ru

Шилова Ирина Васильевна – ведущий биолог УНЦ «Ботанический сад» Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas@sgu.ru



Шишкина Елена Сергеевна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Шляхтин Геннадий Викторович – декан биологического факультета, заведующий кафедрой морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: biofac@sgu.ru

Штыков Сергей Николаевич – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: shtykovsn@mail.ru

Шуршалова Наталья Фердинандовна – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологическо-

го факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: francissella@rambler.ru

Элькин Михаил Давыдович – профессор кафедры прикладной физики физического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р физ.-мат. наук. E-mail: elkinmd@mail.ru

Юрасов Николай Александрович – старший научный сотрудник лаборатории неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

Якунина Екатерина Андреевна – магистр Самарского государственного университета. E-mail: lobachev@samsu.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Abalymov Anatoly Anatolievich – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: snowman.27@icloud.com

Abramova Larisa Michailovna – Head of Laboratory of Wild Fauna and Introduction of Herbaceous Plants, Botanical Garden-Institute, Ufa Scientific Center, Doctor of Biological Science, Professor. E-mail: abramova.lm@mail.ru

Akchurin Sergey Vyacheslavovich – Leading Researcher, «Ecochim» (Saratov), Ph. D. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Al-Saidi Mochammed Zabun Thani – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: m19z73@yahoo.com

Anikin Vasilii Viktorovich – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Arhipova Ekaterina Alexandrovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Bezrukavnikova Lujdmila Michailovna – Leading Researcher, Scientific-Research Institute of Occupational Medicine (Moscow), Ph. D. E-mail: biochimiamt@mail.ru

Bogacheva Elena Vasilievna – Junior Researcher, Scientific-Research Institute of Occupational Medicine (Moscow). E-mail: elenav567@gmail.com

Bogdanova Tatiana Michailovna – Assistant, Chair of Pro-paedeutics of Internal Diseases, Saratov State Medical University, Ph. D. E-mail: bogtanmih@mail.ru

Boldyrev Vladimir Alexandrovich – Head of Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Davidenko Olga Nikolaevna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: alenka 71980@mail.ru

Demakhin Anatoliy Grigorievich – Chief Researcher, State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology (Saratov), Doctor of Chemical Science, Professor. E-mail: demakhin@rambler.ru

Denisov Nikolay Sergeevich – Associate Professor, Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: katrin783@mail.ru.

Elkin Mikhail Davydovich – Professor, Chair of Applied Physics, Physics Department, Saratov State University, Doctor of Physical and Mathematical Sciences. E-mail: elkinmd@mail.ru

Ermolaeva Natalia Nikolaevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: kashinas@sgu.ru

Filipechev Alexey Olegovich – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: badger13@yandex.ru

Gaisina Alfiya Rafailevna – Assistant, Chair of Mathematics, Mathematics and Information Technologies Department, Astrakhan State University. E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Giniyatullin Rafak Hizbullinovich – Senior Researcher, Laboratory of Forest Science, Ufa Institute of Biology, Ph. D. E-mail: grafak2012@yandex.ru

Glinskay Elena Vladimirovna – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: elenavg-2007@yandex.ru

Grebennikov Konstantin Alexeevich – Vice Director of Science, «Bogdinsko-Baskunchakskiy» State Natura Reserve (Akhtubinsk). E-mail: kgrebennikov@gmail.com

Kashin Alexandr Stepanovich – Professor, Chair of Genetics, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: kashinas2@yandex.ru

Kozlova Anna Vladimirovna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Kulagin Alexey Yurievich – Head of the Laboratory of Forest Science, Ufa Institute of Biology, Doctor of Biological Science. E-mail: coolagin@list.ru

Kurskov Svaytoslav Nikolaevich – Leading Researcher, State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology (Saratov), Ph. D. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Kuznetcov Nikolay Nikolaevich – Senior Researcher, State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology (Saratov), Ph. D. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Lazarashvili Nana Anzorievna – Senior Researcher, Scientific-Research Institute of Occupational Medicine (Moscow), Ph. D. E-mail: nanamt@mail.ru

Lobachev Anatoly Leonidovich – Head of Chair of Analytical and Expert Chemistry, Samara State Technical University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: lobachev@samsu.ru

Lobacheva Irina Viktorovna – Associate Professor, Chair of Analytical and Expert Chemistry, Samara State University, Ph. D. E-mail: lobachev@samsu.ru

Mohamed Xassan – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru



Mustafina Alfia Naufalevna – Junior Researcher, Botanical Garden-Institute, Ufa Scientific Center, Ph. D. E-mail: alfverta@mail.ru

Nechaeva Olga Viktorovna – Assistant, Chair of Microbiology, Virology and Immunology, Saratov State Medical University, Ph. D. E-mail: ogshapoval@gmail.com

Palagin Alexandr Yurievich – Senior Researcher, State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology (Saratov), Ph. D. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Pankratov Alexey Nikolaevich – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

Perov Sergey Yurievich – Leading Researcher, Scientific-Research Institute of Occupational Medicine (Moscow), Ph. D. E-mail: perov1980@mail.ru

Peterson Alexandra Michailovna – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Petrova Nadezhda Andreevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: nasch-1@yandex.ru

Redkin Alexandr Anatolievich – Magister, Samara State Technical University. E-mail: lobachev@samsu.ru

Revinskaya Elena Viktorovna – Associate Professor, Chair of Analytical and Expert Chemistry, Samara State Technical University, Ph. D. E-mail: lobachev@samsu.ru

Savonin Alexey Alexandrovich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: savonin.aa@mail.ru

Sedova Oksana Vladimirovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: sedova_ov@mail.ru

Shilova Irina Vasilievna – Leading Biologist, Botanical Garden, Saratov State University. E-mail: kashinas@sgu.ru

Shishkina Elena Sergeevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Shlyakhtin Gennady Viktorovich – Dean of Biological Department, Head of Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: biofac@sgu.ru

Shtykov Sergey Nikolaevich – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: shtykovsn@mail.ru

Shurshalova Natalia Ferdinandovna – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: francissella@rambler.ru

Sinitcyna Marina Vyacheslavovna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Sinkeev Michail Sergeevich – Graduate Student, Saratov State Medical University. E-mail: sinkeev@gmail.com

Skvortsov Yuri Ivanovich – Head of Chair of Propaedeutics of Internal Diseases, Saratov State Medical University, Professor, Doctor of Medical Science. E-mail: yurij.skvortsov@yandex.ru

Tania Inga Vasilievna – Associate Professor, Chair of Geography, Biology and Geographic Department, Abkhaz State University (Abkhazia), Deputy Director, Relic Ritsa National Park (Abkhazia), Ph. D. E-mail: agnaainat@mail.ru

Tikhomirova Elena Ivanovna – Head of Chair of Ecology, Saratov State Technical University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

Tsvileva Olga Mikhailovna – Leading Researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Doctor of Biological Sciences. E-mail: tsvileva@ibppm.sgu.ru

Tsymbal Oleg Alexandrovich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: olegtsymbal1990@yandex.ru

Tumskiy Roman Sergeevich – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: katrin783@mail.ru.

Uglanova Varsenia Zagidovna – Associate Professor, Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: uglanovavz@mail.ru

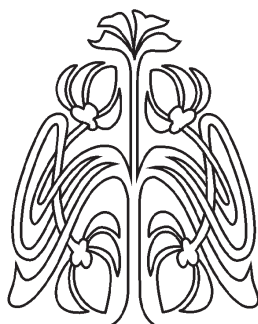
Vakaraeva Malika Movsarovna – Graduate Student, Saratov State Technical University. E-mail: ogshapoval@gmail.com

Verchovskii Roman Arkadievich – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: 4ugunok1993@mail.ru

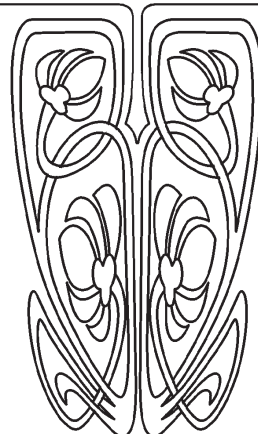
Yurasov Nikolay Alexandrovich – Senior Researcher, Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

Yakynina Ekaterina Andreevna – Magister, Samara State University. E-mail: lobachev@samsu.ru

Zayrskiy Dmitry Alexandrovich – Assistant, Saratov State Technical University, Ph. D. E-mail: ogshapoval@gmail.com



ПОДПИСКА



Подписка на I полугодие 2016 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013,
раздел 26 «Природа. Мир животных и растений».

Журнал выходит 4 раза в год.

Подписка оформляется по заявочным письмам

непосредственно в редакции журнала.

Заявки направлять по адресу:

410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

Тел. (845-2) 51-45-49, 52-26-89; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: ElenaVG-2007@yandex.ru

Каталожная цена одного выпуска 350 руб.