



УЧРЕДИТЕЛЬ – САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2015 Том 15

ISSN 1814-753X
ISSN 1816-9775

Издается с 2001 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 4

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918 и «Ученых записок СГУ» 1923–1962

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Пожаров М. В., Захарова Т. В. Синтез и изучение люминесцентных свойств комплекса тербия с 2,6-дибензилиденциклогексаномом

5

Егунова О. Р., Герман С. В., Врабие Я. А., Штыков С. Н.

Синтез монодисперсного магнетита: влияние температуры, концентрации гидроксида натрия и лимонной кислоты на размер наночастиц

10

Чернова Р. К., Варыгина О. В., Березкина Н. С.

Избирательное определение гистидина в смешанных растворах α -аминокислот

15

Бойко И. С., Подколотная О. А., Лысачок С. Г., Шмаков С. Л.

Вязкостная деградация кислотных растворов хитозана и её изучение методом ионного зонда

21

Кузьмина Р. И., Пилипенко А. Ю., Хорошилов И. И., Фролов М. П.

Конверсия этанола на цеолитах

30

Биология

Степанов С. А., Шляхтин Г. В. Саратовские истоки и пути изучения физиологии растений в России

42

Макаров Н. О., Глинская Е. В., Верховский Р. А., Абалымов А. А.

Биологические свойства бактерий – ассоциантов злаковой тли (*Schizaphis graminum* Rondani, 1852)

49

Полуконова Н. В., Демина И. В., Ермохин М. В. Особенности видовой диагностики имаго подсемейства Chironominae из пойменных озёр р. Волги (Саратовская область) при исследовании потоков вещества и энергии между водными и наземными экосистемами

52

Глинская Е. В., Аль-Баяти Б. М., Нечаева О. В., Лулева И. О.

Чувствительность к антибиотикам патогенных микроорганизмов при смешанных инфекциях мочевыводящих путей

63

Ветчинкина Е. П., Купряшина М. А., Петров С. В., Горшков В. Ю., Гоголев Ю. В., Никитина В. Е. Экспрессия гена специфического фактора транскрипции ehr1 в процессе морфогенеза ксилотрофного базидиомицета *Lentinus edodes*

67

Сунгурцева И. Ю., Любунь Е. В., Муратова А. Ю., Плешакова Е. В.

Исследование динамики биоаккумуляции кадмия (II) ризобактерией *Vacillus* sp. 14

74

Павлова Н. С., Аникин В. В., Рига Е. Ю. Особенности биологии муравьев

(Hymenoptera, Formicidae) в Национальном парке «Хвалынский» (Саратовская область)

78

Экология

Аникин В. В., Сусарев С. В. Экологическое распределение и сравнение фаунистических комплексов разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Heterocera) различных биотопов и ландшафтов Мордовии

83

Архипова Е. А., Волков Ю. В. Новые данные о распространении некоторых охраняемых видов растений Саратовской области

96

Давиденко О. Н., Невский С. А., Лысенко Т. М., Гребенюк С. И.

Редкие галофитные сообщества Саратовской области.

Сообщение 1. Растительность солоноватых водоемов и солончаков гидроморфных

99

Давиденко О. Н., Гребенюк С. И., Невский С. А. Новые сведения о редких видах-галофитах Саратовской области. Материалы к третьему изданию региональной Красной книги

107

Булуқтаев А. А., Сангаджиева Л. Х., Даваева Ц. Д.

Влияние нефтедобывающего комплекса на свойства почв в зоне заповедного режима

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 учредителя и редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89
E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 22.12.2015.
Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 14,41 (15,0).
Тираж 500 экз. Заказ 202-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.
Адрес типографии:
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 редколлегией, 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

Pozharov M. V., Zakharova T. V. Synthesis and Luminescence Studies of Terbium Complex with 2,6-dibenzylidenecyclohexanone 5

Egunova O. R., German S. V., Vrabie Y. A., Shtykov S. N. Synthesis of Monodisperse Magnetite: The Effect of Temperature, Sodium Hydroxide and Citric Acid Concentrations on the Size of Nanoparticles 10

Chernova R. K., Varygina O. V., Bereskina H. S. Selective Determination of Histidine in Mixed Solutions of α -Amino Acids 15

Boyko I. S., Podkolodnaya O. A., Lysachok S. G., Shmakov S. L. Viscous Degradation of Acidic Chitosan Solutions and its Ionic Probe Study 21

Kuzmina R. I., Pilipenko A. Y., Khoroshilov I. I., Frolov M. P. Ethanol Conversion on Zeolites 30

Biology

Stepanov S. A., Shliakhtin G. V. The Saratov Sources and Studying Ways Physiology of Plants in Russia 42

Makarov N. O., Glinskaya E. V., Verckovsky R. A., Abalymov A. A. Biological Properties of Bacteria – Associants Schizaphis Graminum Rondani, 1852 49

Polukonova N. V., Djomina I. V., Yermokhin M. V. Features of Species Diagnostics of the Imago of the Subfamily of Chironominae from Floodplane Lakes of Volga River (Saratov Region). At Research of Flows of Substance and Energy between Water and Land Ecosystems 52

Glinskaya E. V., Al-Bayati B. M., Nechaeva O. V., Luneva I. O. Antibiotic Susceptibility of Pathogens in Urinary Tract Infections in Community 63

Vetchinkina E. P., Kupryashina M. A., Petrov S. V., Gorshkov V. Yu., Gogolev Yu. V., Nikitina V. E. Gene Expression of Specific Factors Transcription *Exp1* during Morphogenesis Xylotrophic Basidiomycete *Lentinus Edodes* 67

Sungurtseva I. U., Lyubun Ye. V., Muratova A. Y., Pleshakova E. V. Bioaccumulation of Cadmium (II) by *Bacillus* sp. 14 Rhizobacteria 74

Pavlova N. S., Anikin V. V., Riga E. Yu. Biology Features of Ants (Hymenoptera, Formicidae) in the National Park «Khvalynsky» (Saratov Region) 78

Ecology

Anikin V. V., Susarev S. V. Ecological Distribution and Comparison of the Faunistic Complexes of Heterocera (Lepidoptera, Heterocera) of Various Biotopes and Landscapes of Mordovia 83

Arkhipova E. A., Volkov Yu. V. New Data on Distribution of Some Protected Species of Plants Saratov Region 96

Davidenko O. N., Nevskiy S. A., Lysenko T. M., Grebenuk S. I. Rare Halophytes Plants Communities of the Saratov Region. Message 1. Vegetation of Brackish Water and Hydromorphic Solonchaks 99

Davidenko O. N., Grebenuk S. I., Nevskiy S. A. New Information about Rare Plants Halophytes Species of Saratov Region. Materials to the Third Edition of the Regional Red Book 107

Buluktaev A. A., Sangadzhieva L. Kh., Davaeva Ts. D. Influence of the Tengutinsky Oil-extracting Complex on Soils of the Reserve «Black Earth» 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)

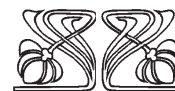
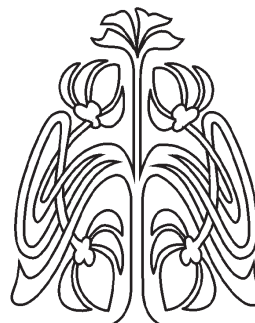
Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

Usanov D. A. (Saratov, Russia)

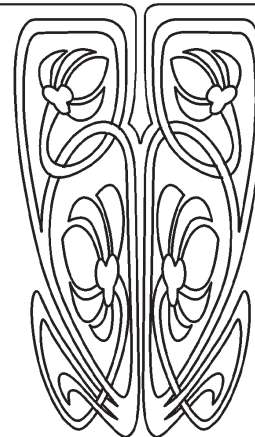
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

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)

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)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

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

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

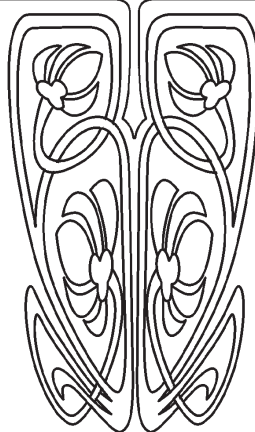
Deputy Editor-in-Chief – Fedotova O. V. (Saratov, Russia)

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 544.164

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ С 2,6-ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНОМ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова

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

Получен ранее не описанный в литературе комплекс тербия с 2,6-добензилиденциклогексаноном. Изучены его нехарактерные для соединений лантаноидов люминесцентные свойства при помощи методов квантовой химии и люминесцентной спектроскопии.

Ключевые слова: 2,6-добензилиденциклогексанон, люминесценция, комплексы лантаноидов.

Synthesis and Luminescence Studies of Terbium Complex with 2,6-dibenzylidenecyclohexanone

M. V. Pozharov, T. V. Zakharova

Novel complex of terbium (III) with aromatic monoketone – 2,6-dibenzylidenecyclohexanone – has been synthesized. Its uncharacteristic luminescent properties have been studied using quantum chemical calculations and luminescent spectroscopy.

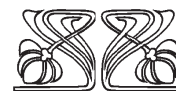
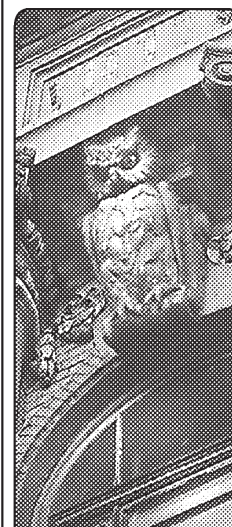
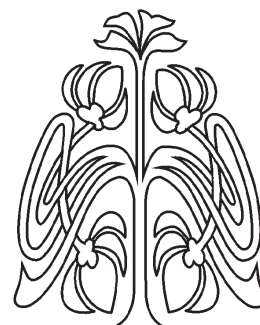
Key words: 2,6-dibenzylidenecyclohexanone, luminescence, lanthanide complexes.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-5-11

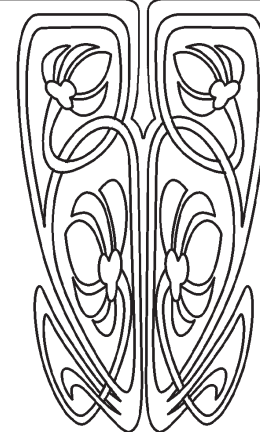
1. Введение

Исследование люминесцентных свойств координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами является одним из быстро развивающихся направлений современной координационной химии. Широкое применение комплексы лантаноидов нашли в качестве люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе [1]. Соединения иттербия(III) и неодима(III) с β -дикетонами используют в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в излучение ближнего инфракрасного диапазона [2, 3], что важно при решении биомедицинских задач [4]. В последнее десятилетие комплексные соединения Ln широко применяются и для создания светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах, находящихся все более широкое применение для создания плоских цветных информационных экранов и эффективных источников света [5, 6].

Электронные спектры ионов лантаноидов обусловлены $f-f$ переходами в $4f$ слое, экранированном от воздействия полей замкнутыми электронными $5s$ - и $5p$ -оболочками, что обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм [5], недостижимое для других люминофоров. В то же время запрет по четности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации приводит к



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





низкой поглощающей способности f - f переходов ($\epsilon \leq 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$) и, как следствие, к низкой эффективности люминесценции свободных ионов [6]. Частичное снятие запрета по четности может быть достигнуто в результате «подмешивания» к состояниям $4f^n$ -электронной конфигурации состояний возбужденных электронных уровней лиганда. Вследствие этого интенсивность люминесценции ионов лантаноидов резко увеличивается при образовании комплексов с органическими лигандами определенного типа.

В частности, в качестве подобных лигандов теоретически можно использовать молекулы ароматических монокетонов (халконов), ввиду наличия у них большого количество электронов, которые должны быть смещены к атому кислорода карбонильной группы. Однако в литературе отсутствуют сведения о получении комплексов лантаноидов с подобными соединениями. В статье [7] приводится оценка электроно-донорных свойств некоторых ароматических монокетонов (2,6-добензилиденциклогексана, 4-фенил-3-бутенона и их замещенных), на основании которой делается вывод о пригодности некоторых из исследованных кетонов в качестве электроно-донорных лигандов, в том числе 2,6-добензилиденциклогексана. Помимо этого, данные соединения проявляют биологическую активность и могут быть использованы в медицинских целях [8].

В данной работе приводятся результаты синтеза ранее не описанного в литературе комплекса тербия (III) с 2,6-добензилиденциклогексаном и изучения его люминесцентных свойств методами квантовой химии и люминесцентной спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Квантовохимические расчеты проводили с использованием программного комплекса Firefly v. 8.1.0 [9], программный код которого частично основан на программном коде Games (US) [10]. Электронная структура и геометрия молекул исследуемых соединений рассчитана неэмпирическим методом 6-31G(d,p) [11–13] при помощи функционала плотности B3PW91 [14]. Расчет возбужденных уровней проводился с использованием TDDFT модуля Firefly. Для учета влияния растворителя была использована сольватационная модель PCM (модель поляризуемой диэлектрической среды) [14–16].

Съемка рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3 по методу Дебая – Шерера в интервале углов отражения $2\theta = 5 - 60^\circ$. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-6 с медным анодом. Ско-

рость движения гониометра составляла 2 град/мин. Межплоскостные расстояния рассчитывались по таблицам Гиллера [17]. Интенсивность интерференционных рефлексов оценивали по 100-балльной шкале как линейную величину от максимума рефлекса до уровня фона.

Флуоресценцию полученного комплекса и исходных веществ регистрировали как в сухом состоянии, так и в растворе на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55.

В качестве исходных веществ были использованы 2,6-добензилиденциклогексанон, полученный на кафедре органической и биоорганической химии, и шестиводные хлориды тербия и европия марки «х.ч.». Поскольку в литературных источниках не было найдено сведений о веществе, в котором одинаково хорошо растворимы как хлорид тербия, так и 2,6-добензилиденциклогексанон, то в качестве реакционной среды была выбрана система ацетон:вода (1:1), в которой реакция между хлоридом тербия и 2,6-добензилиденциклогексаном может протекать за счет образования ассоциатов [18].

3. Результаты и их обсуждение

Перед осуществлением синтеза проведен расчет электронной структуры предполагаемого комплекса 2,6-добензилиденциклогексана с хлоридом тербия. По аналогии с работой [19], посвященной изучению асимметрических комплексов со смешанными лигандами на основе β -дикетонатов гадолиния, для расчета величины энергии связи между атомом лантаноида в хлориде тербия и атомом кислорода в кетоне была использована следующая формула:

$$E_{\text{св.}}(\text{Tb} - \text{O}) = E_{\text{компл}} - (E_{\text{Tb}} + E_{\text{кет}}),$$

где $E_{\text{компл}}$ – энергия образования комплекса, E_{Tb} – энергия образования хлорида тербия, $E_{\text{кет}}$ – энергия образования 2,6-добензилиденциклогексана.

Согласно результатам расчета, в случае донорно-акцепторного взаимодействия между TbCl_3 и молекулой добензилиденциклогексана происходит образование относительно прочной связи Tb-O, длина которой составляет 2,31 Å, а энергия – 105,02 кДж/моль, на основании чего было высказано предположение о возможности образования вышеуказанного комплекса.

Синтез комплекса проводили по следующей методике.

Рассчитанную по реакции навеску кетона (0,2 г) растворяли в 10 мл ацетона. 0,3735 г шестиводного хлорида тербия (III) растворяли в 10 мл воды с добавлением ацетона. В фарфоровой



чашке смешивали растворы, сразу наблюдали небольшое выпадение хлопьев желтого цвета. После чего смесь осторожно выпарили на водяной бане и оставили сушиться на воздухе до постоянной массы. Образовавшийся продукт реакции представляет собой рыхлый порошок желтого цвета.

Для подтверждения образования нового продукта был проведен рентгенофазовый анализ. Параметры дифрактограмм исходных веществ – хлорида Tb и 2,6-добензилиденциклогексана – и синтезированного комплекса приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгенографические константы исходных веществ и синтезированного комплекса тербия

№ пика	2,6-добензилиденциклогексанон		TbCl ₃ ·6H ₂ O		Комплекс	
	d _n , Å	I	d _n , Å	I	d _n , Å	I
1	9,1864	82	4,9686	21	8,0787	100
2	7,7396	11	4,7065	16	6,7286	75
3	6,2192	38	3,5238	19	5,6640	44
4	4,9686	91	2,3976	31	4,9139	56
5	4,6094	74	2,2804	26	4,5623	50
6	4,1788	31	2,1067	100	3,9576	81
7	4,0286	100	2,0258	32	3,8229	62
8	3,7590	44	2,0087	33	3,0577	62
9	3,5238	15	1,7598	21	2,8407	62
10	3,3663	31	1,6537	30	2,6292	43
11	3,0701	27	1,5707	21	2,4471	43
12	3,0092	34	–	–	2,2737	56
13	2,9585	33	–	–	2,0881	56
14	2,6202	13	–	–	1,9201	50

Исследованные соединения представляют собой индивидуальные кристаллические вещества. Большое число рефлексов в области малых углов позволяет отнести исходный 2,6-добензилиденциклогексанон к одной из низших сингоний, появление первого рефлекса при малых углах в комплексе 2,6-добензилиденциклогексанон с TbCl₃ говорит о значительном объеме элементарной ячейки. Из сопоставления дифрактограмм видно, что степень кристаллизации комплекса 2,6-добензилиденциклогексана с TbCl₃ значительно хуже по сравнению с исходным кетоном.

На рис. 1 представлены спектры возбуждения и флуоресценции кристаллического 2,6-добензилиденциклогексана. Спектр возбуждения (полученный для максимума флуоресценции (λ_{ФД}) при 490 нм) содержит одну интенсивную полосу с максимумом при 245 нм. При возбуждении светом этой длины волны в спектре флуоресценции наблюдается две полосы переходов: первая (наиболее интенсивная) с максимумом (λ_{возб}) при 482,5 нм соответствует голубой области видимого спектра, вторая – при 528,5 нм – зеленой области.

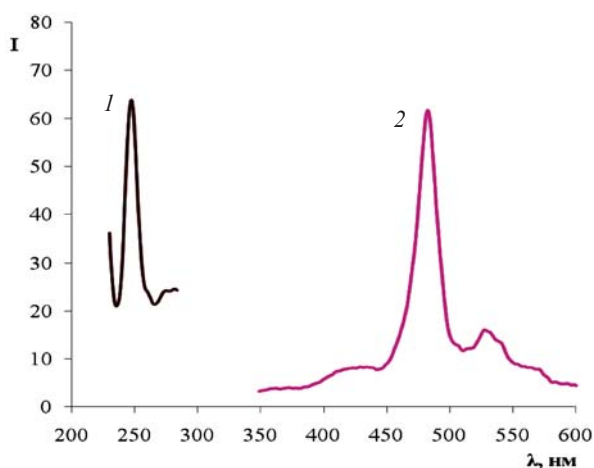


Рис. 1. Спектры возбуждения (1, λ_{ФД} = 490 нм) и флуоресценции (2, λ_{возб} = 245 нм) кристаллического 2,6-добензилиденциклогексана

Спектр флуоресценции (рис. 2) (λ_{возб} = 250 нм) комплекса 2,6-добензилиденциклогексана с хлоридом тербия по форме идентичен спектру флуоресценции кристаллического кетона, причем характеристические полосы, соответствующие катиону тербия, не проявляются,

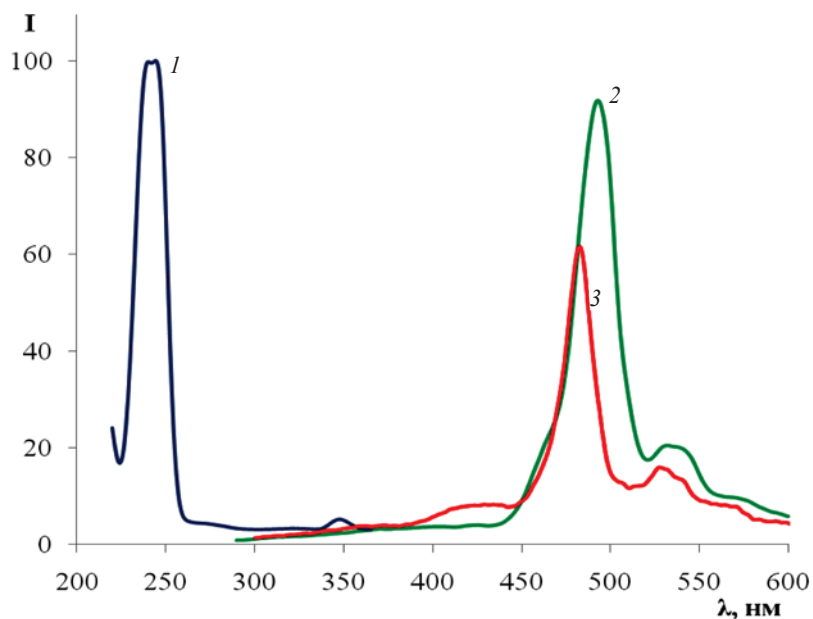


Рис. 2. Спектры возбуждения (1, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 470$ нм) и флуоресценции (2, $\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм) кристаллической смеси кетона с хлоридом тербия; спектр флуоресценции (3, $\lambda_{\text{возб}} = 245$ нм) кристаллического кетона

что позволяет предположить перенос энергии возбуждения с иона тербия на лиганд, что не характерно для лантаноидов.

Максимум интенсивной эмиссии кетона батохромно сдвинут на 10 нм ($\lambda_{\text{max}} = 493$ нм), второй пик аналогично смещен на 5 нм ($\lambda_{\text{max}} = 493$ нм). Интенсивность люминесценции ком-

плекса 2,6-добензилиденциклогексанона с хлоридом тербия возрастает на 40%, по сравнению со спектром флуоресценции кристаллического кетона.

Также были изучены спектры флуоресценции исходного кетона и полученного комплекса в растворе (рис. 3).

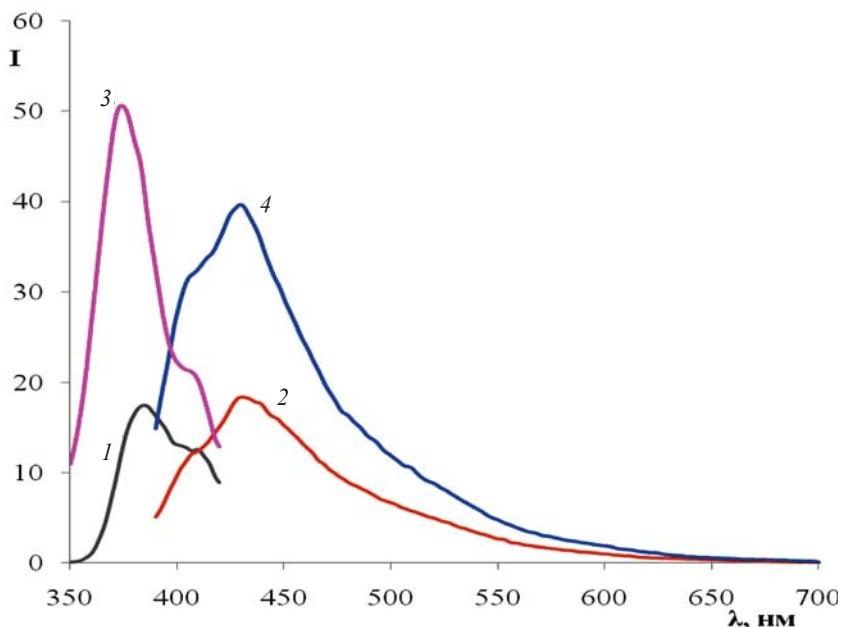


Рис. 3. Спектры возбуждения (1, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 440$ нм) и флуоресценции (2, $\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) раствора кетона в ацетоне ($C_{\text{м}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л); спектр возбуждения (3, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 430$ нм) и флуоресценции (4, $\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) раствора комплекса кетона с хлоридом тербия в смеси ацетон : вода (1:1) ($C_{\text{общ}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)



Спектры возбуждения флуоресценции и спектры флуоресценции проявляют зеркально-симметричный характер. Максимум спектра возбуждения комплекса кетона с тербием смещен на 10 нм в синюю область по сравнению со спектром возбуждения кетона в ацетоне (375 нм и 385 нм соответственно). Эмиссия кетона в ацетоне проявляется в виде широкой полосы с максимумом 430 нм и небольшой интенсивностью. Форма полосы флуоресценции системы кетон – хлорид тербия повторяет форму полосы флуоресценции раствора кетона в ацетоне, однако ее интенсивность в 2 раза выше.

Таким образом, в системе 2,6-добензилиденциклогексанон – хлорид тербия наблюдается

перенос энергии возбуждения не с лиганда на металл-комплексообразователь (как это обычно проявляется в комплексах лантаноидов [4, 5]), а наоборот, что более характерно для комплексов *d*-элементов [5]. Для объяснения явления, которое наблюдается как в растворе, так и в сухом состоянии был проведен квантово-химический расчет основного и возбужденного состояний лиганда и хлорида тербия.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения энергий высших занятых (ВЗМО) и низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) 2,6-добензилиденциклогексанона и хлорида тербия (III).

Таблица 2

Энергия ВЗМО и НВМО орбитали молекул 2,6-добензилиденциклогексанона и хлорида тербия (III), эВ

Вещество + состояние	E(ВЗМО)	E(НВМО)
Кетон (основное)	-6,44	-2,85
Кетон (возбужденное)	-6,45	-2,77
TbCl ₃ (основное)	-8,77	-4,74
TbCl ₃ + T ₁ (возбужденное)	-3,62	1,22

Согласно результатам расчета при возбуждении положения энергетических уровней в 2,6-добензилиденциклогексаноне изменяются незначительно, в то время как для хлорида РЗЭ происходит существенный сдвиг в область больших значений энергий. Как видно из табл. 2, НВМО кетона расположена между ВЗМО и НВМО хлорида тербия, поэтому при релаксации возбужденного состояния возможен переход электрона с возбужденной орбитали металла на орбиталь кетона, что подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, на основании квантово-химического расчета была обоснована возможность синтеза комплекса тербия с 2,6-добензилиденциклогексаном, индивидуальность которого доказана рентгенографическими исследованиями. Исследована люминесценция полученного соединения в твердом виде и в растворе – спектр испускания комплекса содержит одну широкую полосу в голубой области спектра. Полученные спектры испускания нетипичны для соединений лантаноидов, поскольку не содержат характеристических полос испускания. В то же время интенсивность полосы испускания лиганда в спектре комплекса значительно выше интенсивности аналогичной полосы в спектре 2,6-добензилиденциклогексанона, что свидетельствует о том, что в полученном соединении

атом лантаноида проявляет себя исключительно как комплексообразователь. Это предположение подтверждается данными квантово-химического расчета.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых практически ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

1. Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Паращенко И. И. Флуориметрическое определение европия, основанное на переносе энергии возбуждения в организованных средах // Цветные металлы. Химия. 2009. № 11. С. 55–58.
2. Калиновская И. В., Мамаев А. Ю., Карасев В. Е. Люминесценция неодима (III) в разнولیгандных соединениях с β-дикетонами // Журн. орг. химии. 2011. Т. 81, вып. 7. С. 1057–1061.
3. Werts M. H. V., Woudenberg R. H., Emmerink P. G., Gasel R. van, Hofstraat J. W., Verhoeven J. W. A Near-Infrared Luminescent Label Based on Yb(III) Ions and Its Application in a Fluoroimmunoassay // Angew. Chem. Intern. Ed. 2000. Vol. 39, iss. 24. P. 4542–4544.
4. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных



- металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1193–1215.
5. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Стариков Д. А., Михайлова О. И., Минкин В. И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестн. Южного науч. центра РАН. 2010. Т. 6, № 4. С. 32–45.
 6. Pozharov M. V. Analysis of Electronic Structure of Several Aromatic Monoketones // Представляем научные достижения миру. Естественные науки : материалы IV междунар. науч. конф. молодых ученых «Presenting Academic Achievement to the World». Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2013. Вып. 4. С. 100–105.
 7. Dinkova-Kostova A. T., Abeygunawardana C., Tala-lay P. Chemoprotective properties of phenylpropenoids, bis(benzylidene)cycloalkanones, and related Michael reaction acceptors: correlation of potencies as phase 2 enzyme inducers and radical scavengers // J. Med. Chem. 1998. Vol. 41. P. 5287–5296.
 8. Granovsky A. A. Firefly version 8.1.0. URL: www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html (дата обращения: 04.07.15).
 9. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
 10. Ditchfield R., Hehre W., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, iss. 2. P. 724–729.
 11. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, iss. 5. P. 2257–2262.
 12. Francl M., Pietro W., Hehre W., Binkley J., Gordon M., DeFrees D., Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 3654–3666.
 13. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, iss. 2. P. 785–790.
 14. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // Chem. Phys. 1981. Vol. 55. P. 117–129.
 15. Tomasi J., Persico M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 2027–2094.
 16. Cammi R., Tomasi J. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges // J. Comput. Chem. 1995. Vol. 16. P. 1449–1458.
 17. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М. : Недра, 1966. Т. 1, 2. 55 с.
 18. Monakhova Yu. B., Pozharov M. V., Zakharova T. V., Khvorostova E. K., Markin A. V., Lachenmeier D. W., Kuballa Th., Mushtakova S. P. Association/Hydrogen Bonding of Acetone in Polar and Non-polar Solvents: NMR and NIR Spectroscopic Investigations with Chemometrics // J. Sol. Chem. 2014. Vol. 43, iss. 11. P. 1963–1980.
 19. Rogachev A. Yu., Minacheva L. Kh., Sergienko V. S., Kuz'mina N. P., Nemukhin A. V. Mixed-ligand Complexes based on Asymmetric Gadolinium β -diketonates: Synthesis, Crystal Structure and Theoretical modeling // Rus. J. Inorganic Chem. 2007. Vol. 52, iss. 9. P. 1365–1377.

УДК 543.054

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНОГО МАГНЕТИТА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ

О. Р. Егунова, С. В. Герман, Я. А. Врабие, С. Н. Штыков

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

Изучено влияние температуры, количества гидроксида натрия и лимонной кислоты на размер магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита. Найдены оптимальные условия синтеза МНЧ, стабилизированных лимонной кислотой, с узким распределением частиц по размерам. Методами динамического рассеяния света и про-

свечивающей электронной микроскопии изучено распределение наночастиц по размерам, средний размер наночастиц составил 12 ± 3 и 6 ± 2 нм соответственно. Состав и строение наночастиц магнетита подтверждены методом рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнетит, синтез.





**Synthesis of Monodisperse Magnetite:
The Effect of Temperature, Sodium Hydroxide
and Citric Acid Concentrations on the Size of Nanoparticles**

**O. R. Egunova, S. V. German,
Y. A. Vrabie, S. N. Shtykov**

The effect of temperature, sodium hydroxide and citric acid concentrations on the size of magnetic magnetite nanoparticles was studied. Optimal conditions for synthesis of magnetite stabilized by citric acid with narrow size distribution were found. The average size of the nanoparticles determined by dynamic light scattering and transmission electron microscopy 12 ± 3 and 6 ± 2 nm, respectively was established. The chemical composition and structure of magnetite nanoparticles was confirmed by X-ray diffraction method.

Key words: magnetic nanoparticles, magnetite, synthesis.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-10-14

Введение

Одним из уникальных физических свойств наноматериалов является суперпарамагнетизм. Магнитные свойства наночастиц, образующих такие материалы, определяются многими факторами: химическим составом, типом кристаллической решетки, размером и формой частиц, взаимодействием частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размер, форму, состав и строение магнитных наночастиц (МНЧ), можно в определенных пределах управлять их магнитными, а также физико-химическими характеристиками. В настоящее время интенсивно изучаются методы получения, стабилизации и применения МНЧ. Многофункциональные МНЧ используют в аналитической химии [1–12], физике [13–15], системах записи и хранении информации [16, 17], биомедицине [18–21], терапии рака [22–25], магнитных сенсорах [10–12] и т.д. Достигнутые успехи, а ещё больше возможные перспективы определяют большой интерес специалистов различного профиля, в том числе и аналитиков, к применению таких систем в своих целях. В аналитической химии МНЧ выполняют две основных функции: сорбционного концентрирования и разделения, основанного на использовании внешнего магнитного поля для быстрого отделения сорбента от жидкой матрицы [26]. Магнитные наночастицы обладают высокоразвитой активной поверхностью, поэтому в зависимости от условий получения быстро агрегируют, меняя размер и свойства и, как следствие, сорбционную емкость. Цель настоящей работы состояла в разработке методики получения монодисперсных магнитных наночастиц магнетита, стабилизированных лимонной кислотой, и выявления факторов, регулирующих их размер.

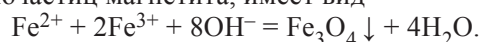
Экспериментальная часть

Реагенты и материалы. Для синтеза магнетита использовали дистиллированную воду, соли железа в степени окисления (2+) и (3+) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich) и гидроксид натрия (99.8%, Fluka). Магнетит стабилизировали лимонной кислотой (99.8%, Aldrich). Концентрация исходных водных растворов солей Fe (II) и Fe (III) составляла 0.24 и 0.48 М соответственно, раствора гидроксида натрия 1 М, а лимонной кислоты 0.2 М.

Аппаратура. Синтез магнетита и его модификацию проводили в реакторе оригинальной конструкции. Инертную среду в нем создавали пропуская азот (ГОСТ 9293-74). Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с $(BH)_{\text{макс}} = 40$ МГсЭ. Распределение частиц по размерам и значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Для визуализации и измерения размеров МНЧ использовали просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 120 (Германия). Химический состав и строение наночастиц магнетита исследовали на дифрактометре Xcalibur/Gemini (Oxforddiffraction).

Результаты и их обсуждение

1. Общие принципы синтеза МНЧ магнетита. Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде в атмосфере азота при 40 °С и скорости перемешивания 1800 об/мин. Химическая реакция, соответствующая формированию наночастиц магнетита, имеет вид



Наночастицы магнетита формировали в диапазоне pH 9–14 в отсутствие кислорода при соотношении молярных концентраций $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$.

2. Синтез и стабилизация магнетита лимонной кислотой. Синтез наночастиц магнетита, стабилизированных лимонной кислотой, проводили в аналогичных условиях. В реактор, содержащий раствор смеси солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде в атмосфере азота при 40 °С и скорости перемешивания 1800 об/мин, вводили 0.2 М лимонную кислоту и продолжали перемешивать раствор в течение 2 минут. Поскольку из-за малого размера наночастицы магнетита не оседали под действием магнитного поля, проводили их диализ, очищая коллоидный раствор от избытка ионов солей. Процесс проводили на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 4 дней.



Согласно данным динамического рассеяния света ζ -потенциал полученных наночастиц магнетита составил -30 ± 2 мВ. Распределение наночастиц по размерам изучали двумя методами:

динамического рассеяния света (рис. 1) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2), при этом средний размер наночастиц составил 12 ± 3 и 6 ± 2 нм соответственно.

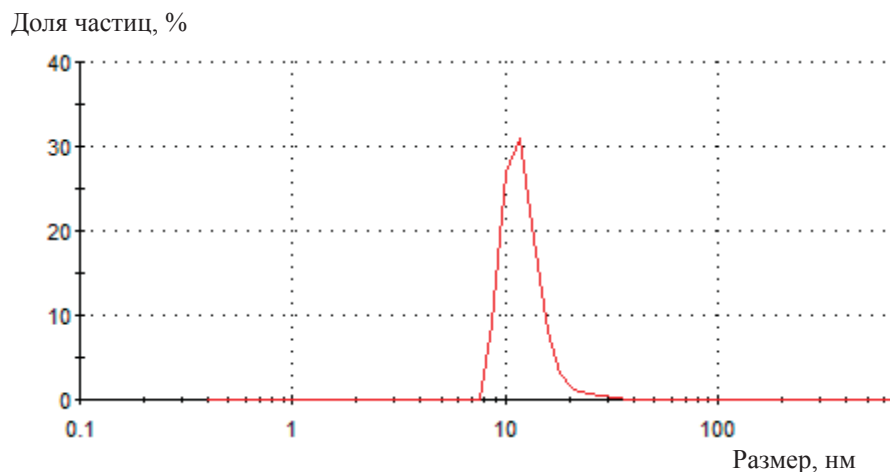


Рис. 1. Распределение наночастиц по размерам, полученное методом динамического рассеяния света

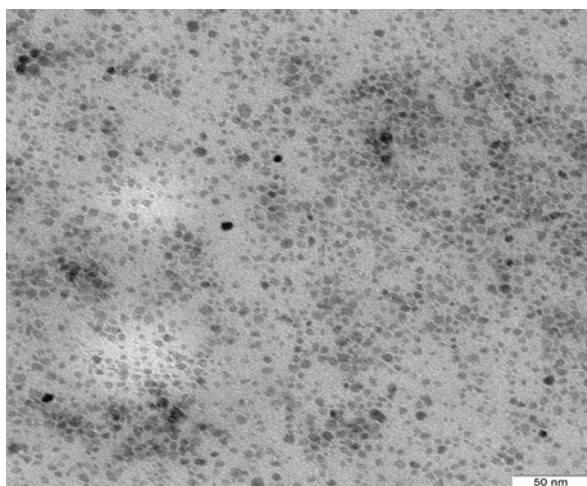


Рис. 2. Микрофотография МНЧ магнетита, полученная методом ПЭМ

Видно, что значение размера наночастиц, установленное методом динамического рассеяния света (ДРС), превышает таковое, полученное из анализа ПЭМ изображений. Данный факт объясняется тем, что в первом случае измерение размера наночастиц происходит в водной среде, и, таким образом, полученный результат соответствует гидродинамическому радиусу частиц, включающему также сорбированные на поверхности ионы лимонной кислоты. Анализ ПЭМ изображений (см. рис. 2) показал, что наночастицы достаточно монодисперсны и имеют форму, близкую к сферической.

Состав и строение порошка наночастиц магнетита, стабилизированного лимонной кислотой, исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 3).

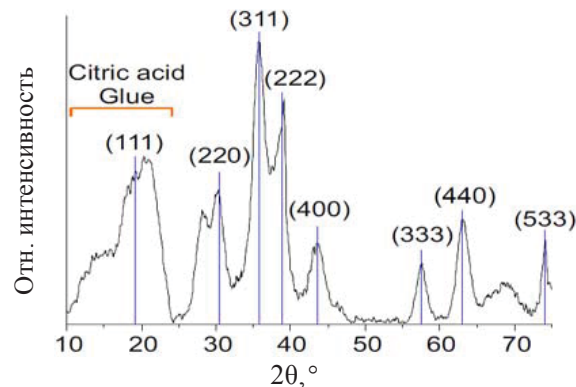


Рис. 3. XRD-спектр образцов наночастиц Fe_3O_4 , стабилизированных лимонной кислотой

Видно, что XRD-спектр образца наночастиц Fe_3O_4 , стабилизированных лимонной кислотой, содержит характеристичные пики Fe_3O_4 , при 2θ 30.20° , 35.44° , 37.12° , 43.36° и 62.43° , соответствующие следующим значениям относительных интенсивностей: 220, 311, 222, 400, и 440. Результаты XRD согласуются с литературными данными [27], характерными для кубической структуры обратной шпинели МНЧ магнетита.

3. Влияние температуры, количества основания и лимонной кислоты на размер МНЧ. Магнитные наночастицы, полученные по описан-



ной методике, имеют малый размер, вследствие чего обладают слабой намагниченностью. Для повышения чувствительности к воздействию внешнего магнитного поля нами исследовано влияние температуры, количества добавляемого основания и количества лимонной кислоты на размер коллоидных наночастиц магнетита. Во всех случаях МНЧ стабилизировали лимонной кислотой.

Результаты изучения влияния температуры синтеза на диаметр МНЧ методом ДРС представлены в табл. 1. Из неё следует, что средний размер МНЧ магнетита в диапазоне 25–50 °С незначительно уменьшается, однако это уменьшение лишь немного превышает статистическую погрешность измерения метода.

Таблица 1

Влияние температуры на размер МНЧ магнетита

T °С	Размер, нм	%
25	12	100
30	11	100
35	11	99
40	10	100
50	9	99

Гораздо большее влияние на размер части магнетита оказывает количество добавленного гидроксида натрия. Как следует из табл. 2, в интервале 20–28 мл объем добавленного гидроксида натрия не влиял на размер МНЧ, а затем в узком интервале (29–31 мл) концентрации гидроксида размер МНЧ увеличился в 3 раза и далее рост МНЧ практически прекратился (см. табл. 2). Возможно, что такое влияние объема добавленного гидроксида натрия связано с появлением флуктуаций концентрации реагента в объеме раствора, изменением кинетики образования зародышей и последующим ростом размера наночастиц.

Таблица 2

Влияние количества основания на размер МНЧ магнетита

Количество NaOH, мл	Размер, нм	%
20	12	100
27.8	13	100
29.3	19	100
30.8	34	95
33.3	38	91

Установлено, что объем добавленной лимонной кислоты также оказывает определяющее влияние на размер МНЧ магнетита и также имеется пороговая область объема, ниже которой размер частиц резко растет (табл. 3). Видно, что размер МНЧ начинает увеличиваться, когда объем лимонной кислоты становится меньше 15 мл. Увеличение размера МНЧ с уменьшением количества добавленного стабилизатора объясняется уменьшением сорбции кислоты, уменьшением потенциала наночастиц и закономерным ростом их агрегации в растворе.

Таблица 3

Влияние количества лимонной кислоты на размер МНЧ магнетита

Количество лимонной кислоты, мл	Размер, нм	%
20	11	100
15	17	100
10	25	100
5	31	95
2.5	64	90

Заключение

Изучение условий синтеза МНЧ магнетита показало, что из трех факторов, таких как: температура, концентрация гидроксида натрия и концентрация лимонной кислоты, наибольшее влияние оказывают два последних параметра. Полученные концентрационные зависимости позволили выявить оптимальные условия синтеза наночастиц магнетита с узким распределением по размерам, стабилизированных лимонной кислотой. Размеры синтезированных наночастиц, полученные методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии, значительно различаются, что связано с различными моделями частиц, учитываемыми каждым методом. Методом рентгеновской дифракции подтверждены химический состав и строение наночастиц магнетита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704).

Список литературы

1. Sandhu A., Handa H., Abe M. Synthesis and applications of magnetic nanoparticles for biorecognition and point of care medical diagnostics // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 442001–442023.



2. *Ambashta R. D., Sillanpää M.* Water purification using magnetic assistance : A review // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 38–49.
3. *Giakisikli G., Anthemidis A. N.* Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 789. P. 1–16.
4. *Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G.* Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406. P. 377–399.
5. *Dios A. S. de, Diaz-Garcia M. E.* Multifunctional nanoparticles : Analytical prospects // *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 666. P. 1–22.
6. *Rios A., Zougagh M., Bouri M.* Magnetic (nano)materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. A review // *Anal. Methods.* 2013. Vol. 15. P. 23–32.
7. *Chen L., Wang T., Tong J.* Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // *Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30, № 7. P. 1095–1108.
8. *Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E.* Magnetic solids in analytical chemistry : A review // *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 674. P. 157–165.
9. *Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G.* Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1188. P. 140–147.
10. *Erdem A., Sayar F., Karadeniz H., Guven G., Ozsoz M., Piskin E.* Development of Streptavidin Carrying Magnetic Nanoparticles and Their Applications in Electrochemical Nucleic Acid Sensor Systems // *Electroanalysis.* 2007. Vol. 19. P. 798–804.
11. *Li J., Wei X., Yuan Y.* Synthesis of magnetic nanoparticles composed by Prussian blue and glucose oxidase for preparing highly sensitive and selective glucose biosensor // *Sensors Actuators B.* 2009. Vol. 139. P. 400–406.
12. *Liu Z., Liu Y., Yang H., Yang Y., Shen G., Yu R.* A phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to modified core-shell magnetic nanoparticles supported at a carbon paste electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 533. P. 3–9.
13. *Dieny B.* Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. Vol. 136. P. 335–359.
14. *Awschalom D. D., Samarth N.* Spin dynamics and quantum transport in magnetic semiconductor quantum structures // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 200. P. 130–147.
15. *Ohno H.* Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic // *Science.* 1998. Vol. 281. P. 951–956.
16. *Zutic I., Fabian J., Sarma S.D.* Spintronics : Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. Vol. 76. P. 323–410.
17. *Slaughter J. M., Dave R. W., De Herrera M., Durlam M., Engel B. N., Janesky J., Rizzo N. D., Tehrani S.* Fundamentals of MRAM Technology // *J. Supercond.* 2002. Vol. 15. P. 19–25.
18. *Wilhelm C., Gazeau F.* Universal cell labelling with anionic magnetic nanoparticles // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29. P. 3161–3174.
19. *Liu X. Q., Xing J. M., Guan Y. P., Shan G. B., Liu H. Z.* Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization // *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. Vol. 238. P. 127–131.
20. *Hiergeist R., Andra W., Buske N., Hergt R., Hilger I., Richter U., Kaiser W.* Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 201. P. 420–422.
21. *Astalan A. P., Ahrentorp F., Johansson C., Larsson K., Krozer A.* Biomolecular reactions studied using changes in brownian rotation dynamics of magnetic particles // *Biosensors Bioelectron.* 2004. Vol. 19. P. 945–951.
22. *Liu T. Y., Hu S. H., Liu K. H., Liu D. M., Chen S. Y.* Study on controlled drug permeation of magnetic-sensitive ferrogels: effect of Fe₃O₄ and PVA // *J. Control. Release.* 2008. Vol. 126. P. 228–236.
23. *Chan D. C. F., Kirpotin D. B., Bunn P. A.* Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer // *J. Magn. Magn. Mater.* 1993. Vol. 122. P. 374–378.
24. *Jin H., Kang K. A.* Application of novel metal nanoparticles as optical/thermal agents in optical mammography and hyperthermic treatment for breast cancer // *Adv. Exp. Med. Biol.* 2007. Vol. 599. P. 45–52.
25. *Medeirosa S. F., Santos A. M., Fessi H., Elaissari A.* Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications // *Intern. J. Pharmaceut.* 2011. Vol. 403. P. 139–161.
26. *Егунова О. П., Константинова Т. А., Штыков С. Н.* Магнитные наночастицы в разделении и концентрировании // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14, вып. 4. С. 27–35.
27. *Chen F., Zhao T., Chen Q., Han L., Fang Sh., Chen Z.* Size-controlled monodisperse hydrophobic and hydrophilic magnetite nanoparticles : One-pot synthesis, characterization, and the mechanism study // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 4093–4099.

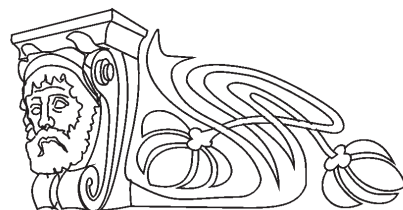


УДК 543. 25

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИСТИДИНА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ α -АМИНОКИСЛОТ

Р. К. Чернова, О. В. Варыгина, Н. С. Березкина

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



Рассмотрено состояние основных и нейтральных α -аминокислот в водных средах. Построены диаграммы распределения ионизированных форм гистидина и аланина при варьировании pH. Показана возможность pH-метрического избирательного определения гистидина в смесях нейтральных аминокислот со стеклянным индикаторным электродом. Погрешность не превышает 7%.

Ключевые слова: гистидин, ионоселективный электрод, ионометрия.

Selective Determination of Histidine in Mixed Solutions of α -Amino Acids

R. K. Chernova, O. V. Varygina, N. S. Bereskina

Examined the condition of the main and neutral α -amino acids in aqueous media. Graphs of the distribution of ionized forms of histidine and alanine with varying pH. Pakistan the possibility of pH – metric selective determination of histidine in mixtures of neutral amino acid with a glass indicator electrode. The error does not exceed 7%.

Key words: gistidin, ion-selective electrode, ionometry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-15-21

Гистидин – одна из незаменимых α -аминокислот, которая выполняет ряд важных функций в организме человека: входит в состав активных центров многих ферментов, является предшественником в биосинтезе гистамина, способствует росту и восстановлению тканей.

Гистидин – составная часть многих витаминных комплексов, он используется при лечении ревматоидных артритов, аллергий, язв и анемии. Гистидина гидрохлорид применяется при лечении гепатитов, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Имеются также данные о благоприятном влиянии препарата на липопротеиновый обмен у больных атеросклерозом. Гистидин является также диагностическим фактором: его содержание в биологических жидкостях определяют при диагностике гистидинемии, беременности, гемолизе.

В связи с этим разработку простых, избирательных способов определения гистидина востребована при предварительных скрининговых обследованиях многочисленных объектов. Применение в этих случаях прецизионных, дорогостоящих и сложных методов, таких как капиллярный электрофорез, ВЭЖХ, экономически не оправдано и технически не всегда реализуемо.

В настоящей работе нами рассмотрена возможность применения стандартного стеклянного индикаторного электрода для избирательного pH-титриметрического определения гистидина в смешанных растворах «нейтральных» аминокислот. Предложенный подход к титриметрическому определению основных α -аминокислот основан на особенностях взаимодействия основных и нейтральных α -аминокислот с ионами воды соответственно, специфическом изменении pH их водных растворов, а также способности стеклянного электрода уловить эти различия в смешанных растворах.

Известно, что протолитические свойства α -аминокислот определяют их многие физико-химические характеристики.

Полученные к настоящему времени значения констант ионизации α -аминокислот обобщены и критически оценены в материалах ИЮПАК [1–5]. Так, известен обзор протолитических равновесий в растворах глицина [1], алифатических аминокислот с незаряженными полярными [2] и неполярными [3] боковыми цепями, ароматических аминокислот [4], аминокислот с положительно заряженными боковыми цепями [5].

В табл. 1 обобщены данные о кислотно-основных свойствах α -аминокислот.

Для α -аминокислот первая константа ионизации соответствует диссоциации α -COOH группы, вторая связана с депротонированием атома азота α -NH₃⁺ группы:

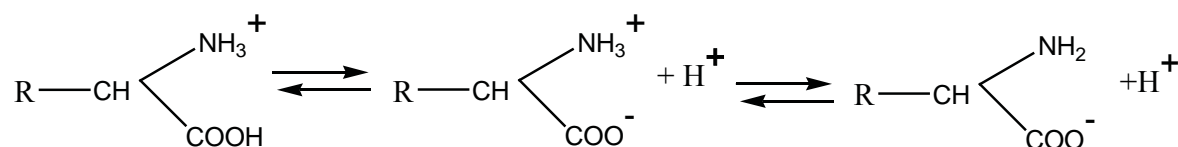




Таблица 1

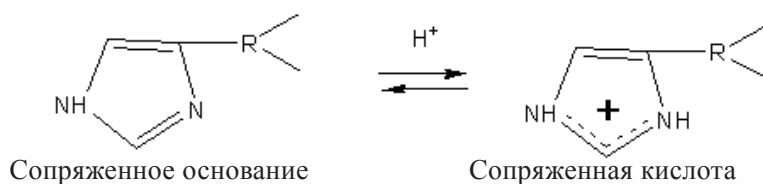
Значения рК ионизации α -аминокислот [6]

№	Аминокислота	Обозначение	рК									рI
			α -COOH	β -COOH	γ -COOH	α -NH ₂	>NH ₂	δ -NH ₂	ϵ -NH ₂	-OH	-SH	
Основные												
1	Аргинин	Arg	1,82			8,99		12,48				10,76
2	Гистидин	His	1,80			9,33	6,04					7,69
3	Лизин	Lys	2,16			9,06			10,54			9,80
Кислые												
4	Аспарагиновая кислота	Asp	1,99	3,90		9,90						2,95
5	Глутаминовая кислота	Glu	2,10		4,07	9,47						3,09
Нейтральные												
6	Аланин	Ala	2,35			9,78						6,07
7	Аспарагин	Asn	2,14			8,72						5,43
8	Валин	Val	2,29			9,74						6,02
9	Глицин	Gly	2,35			9,78						6,07
10	Глутамин	Gln	2,17			9,13						5,43
11	Изолейцин	Ile	2,32			9,76						6,74
12	Лейцин	Leu	2,33			9,74						6,04
13	Метионин	Met	2,13			9,28						5,71
14	Пролин	Pro	1,95				10,64					6,30
15	Серин	Ser	2,19			9,21						5,70
16	Тирозин	Tyr	2,20			9,21			10,46			5,71
17	Треонин	Thr	2,11			9,10						5,61
18	Триптофан	Trp	2,46			9,41	11,50					5,94
19	Фенилаланин	Phe	2,20			9,31						5,76
20	Цистеин	Cys	1,92			10,70					8,37	5,15

Указанные превращения для нейтральных α -аминокислот, не содержащих ионизированных групп в радикалах, могут быть представлены на примере аланина с помощью диаграммы (рис. 1).

Гистидин является основной аминокислотой,

имеющей два основных центра: аминогруппу в α -положении и имидазольную группу, которая благодаря резонансной делокализации заряда при протонировании является основной ($pK_a \sim 6,0$).



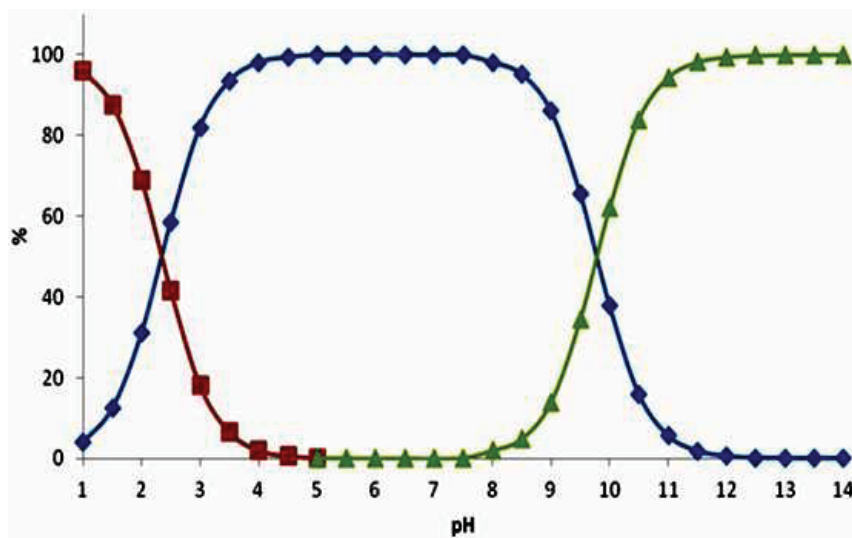


Рис. 1. Распределение ионизированных форм аланина при разных рН

Протонированию подвергается иминный азот, пара электронов которого создает большую основность. На протонирование имидазольного кольца влияет природа заместителя: электронодонорные – увеличивают его основность, акцепторные – уменьшают.

Последовательность образования иони-

зированных форм гистидина и диаграмма их распределения в зависимости от рН приведены соответственно на схеме 1 и рис. 2.

Как следует из вышеприведенных данных, значения $pK_a=6,0$ (протонирование имидазольной группы гистидина) и $pK_a=9,33$ (протонирование α -аминогруппы).

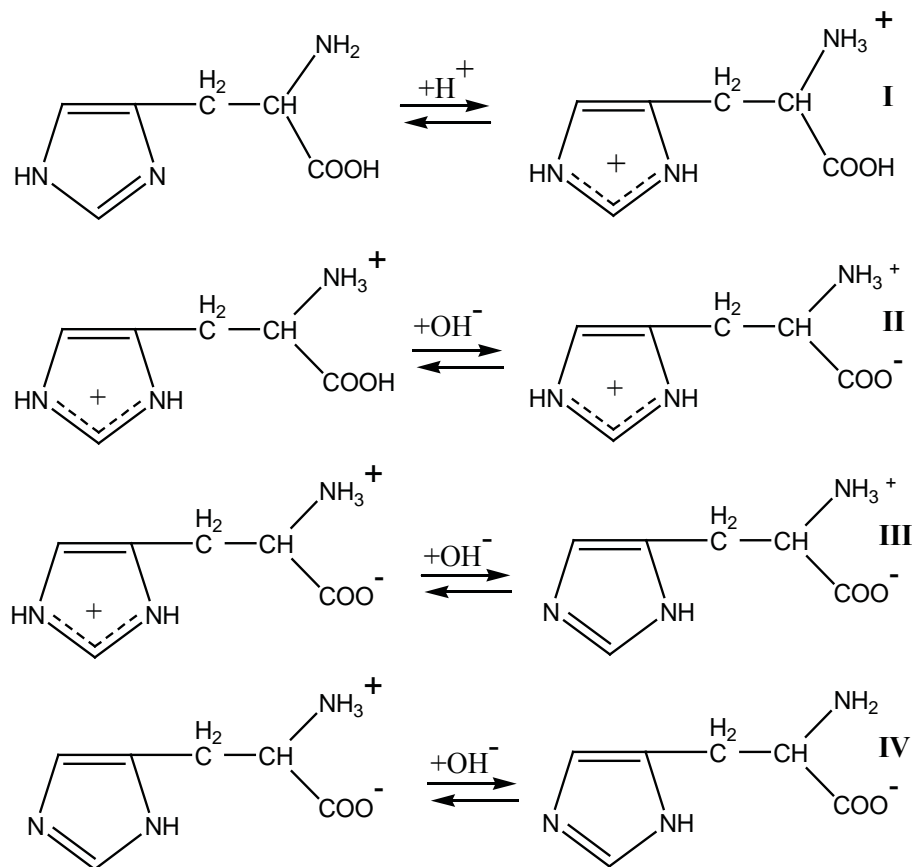


Схема 1. Ионизированные формы гистидина при разной кислотности среды

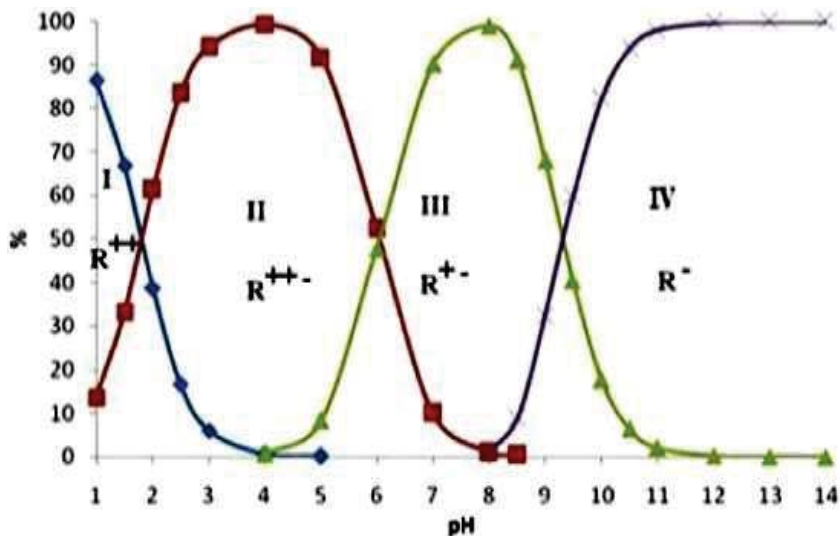


Рис. 2. Диаграмма распределения ионизированных форм гистидина в зависимости от pH

Отсюда щелочная реакция среды при растворении гистидина в воде (pH=7,61), в то время как pH водных растворов «нейтральных» аминокислот, протонированных только по α-аминогруппе, находится в области pH=6 (см. табл. 1). Следовательно, возможно титриметрически, по количеству оттитрованных OH⁻ ионов, определить содержание основной α-аминокислоты на фоне «нейтральной». Эта цель и была реализована в

данной работе путем pH-метрического титрования на примерах водных растворов гистидина раствором HCl. В качестве индикаторного применяли стандартный стеклянный электрод.

Предварительно нами оценена возможность титрования водных растворов гистидина (исходное значение pH=7,61) раствором HCl. На рис. 3, а приведен пример кривой титрования водного раствора гистидина.

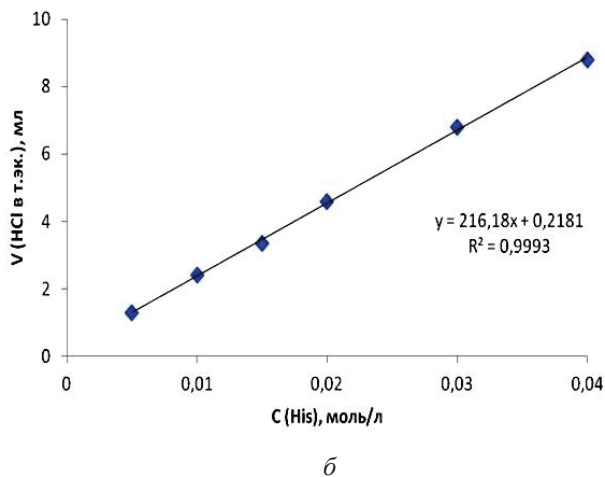
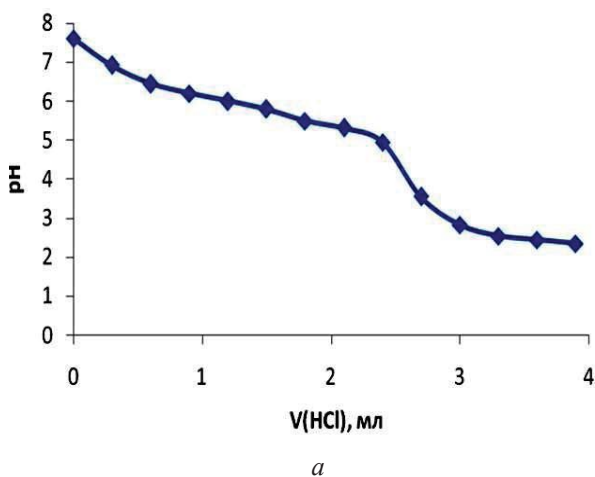


Рис. 3. Титрование водного раствора гистидина: а – кривая pH-метрического титрования 0,01M раствора гистидина 0,1M раствором HCl; б – градуировочный график для определения гистидина в водном растворе

Согласно вышеприведенной схеме 1, при исходном значении pH водного раствора гистидина 7,61 преобладает цвиттерионная форма III (R[±]), протонированная по α-аминогруппе, т.е. в этих условиях имидазольная группировка депротонирована. Однако в процессе титрования HCl

равновесие реакции снова смещается в сторону протонирования имидазольной группы, и скачок титрования характеризует переход от формы III к форме II (см. рис. 2, схема 1). При дальнейшем прибавлении кислоты pH соответственно медленно понижается.



Как следует из рис. 3, б, линейная зависимость наблюдается в интервале концентраций 0,005–0,04 моль/л гистидина, что свидетельствует о принципиальной возможности определения гистидина вышеописанным способом.

Далее проводилось избирательное титриметрическое определение гистидина в смеси с изолейцином, пролином, серином, тирозином. Для приготовления смеси аминокислот в мерную колбу вместимостью 100 мл вводили навески: 0,6558г Ile; 0,5856г Pro; 0,5254 Ser; 0,9060г Tyr, причем концентрация каждой аминокислоты

составляла 0,05М. В эту смесь добавлялось 0,7758 г гистидина. Дистиллированной водой довели объем до 100 мл.

Из полученного раствора смеси аминокислот аликвоту 5 мл разбавляли дистиллированной водой до 25 мл. Полученную смесь (рН = 8,02) оттитровывали раствором 0,1М НСl. Объем титранта в точке эквивалентности составил 2,45 мл.

Пример кривой потенциометрического титрования гистидина в указанной смеси α -аминокислот показан на рис. 4, а.

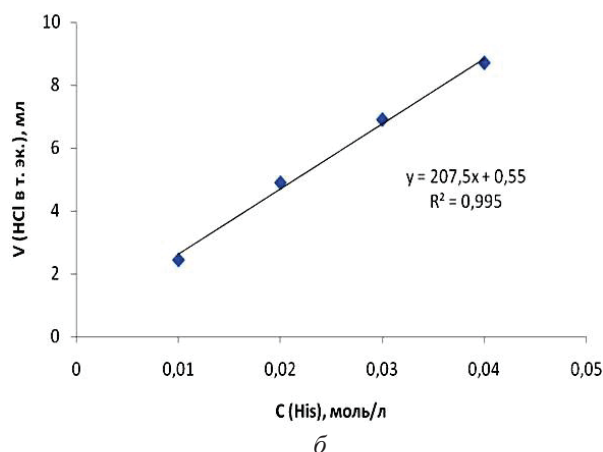
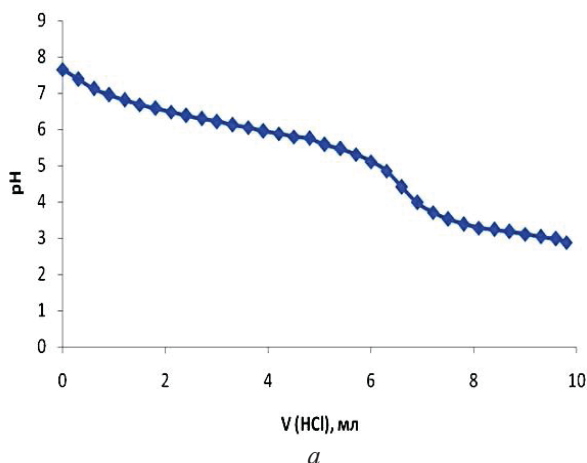


Рис. 4. Титрование гистидина в смеси аминокислот: изолейцина, пролина, серина, тирозина (смесь I): а – кривая рН-метрического титрования 0,01М раствора гистидина в смеси с Ile, Pro, Ser, Tyr 0,1М раствором НСl; б – градуировочный график для определения гистидина в указанной смеси

На титрование одного и того же количества гистидина в водном растворе и в смеси указанных аминокислот расходуетя титранта соответственно 2,60 мл и 2,45 мл. Влияние фоновых и «нейтральных» аминокислот приводит к небольшому «подкислению» титруемого раствора, однако принципиально не влияет на характер градуировочного

графика и сходимость результатов титрования.

Добавление гистидина в другую смесь, содержащую аланин, валин, глицин, лейцин, изолейцин, пролин, серин, тирозин, приводило к повышению рН от 6,04 до 7,50. Пример кривой потенциометрического титрования гистидина в этой смеси показан на рис. 5, а.

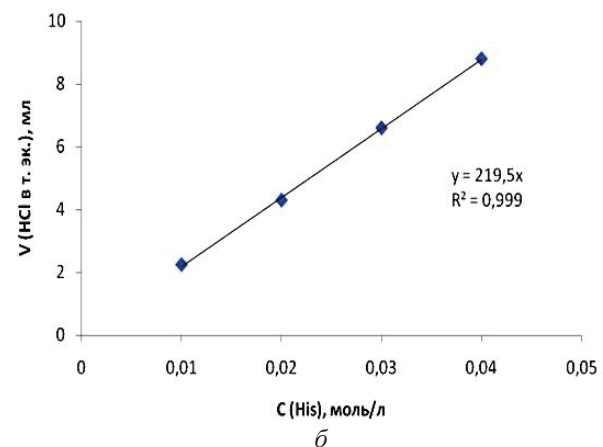
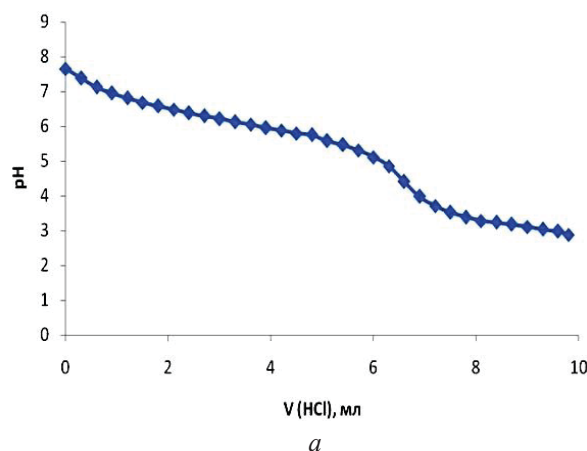


Рис. 5. Титрование гистидина в смеси аминокислот: аланина, валина, глицина, лейцина, изолейцина, пролина, серина, тирозина (смесь II): а – кривая титрования гистидина в смеси с Ala, Val, Gly, Leu, Ile, Pro, Ser, Tyr 0,1М раствором НСl; б – градуировочный график для определения гистидина в смеси II



Из рис. 5, а следует, что на титрование одного и того же количества гистидина в водном растворе и в смеси указанных аминокислот расходуется соответственно 2,60 и 2,25 мл. «Подкисление» раствора здесь более выражено, скачок титрования несколько уменьшен, однако линейность градуировочного графика четко воспроизводится. Добавление гистидина в третью смесь,

содержащую треонин, триптофан, цистеин, фенилаланин, приводило к повышению pH от 6,06 до 7,58. Пример кривой потенциометрического титрования гистидина показан на рис. 6, а.

Из рис. 6, б следует, что на титрование одного и того же количества гистидина в водном растворе и в смеси указанных аминокислот расходуется соответственно HCl 2,60 и 2,45 мл.

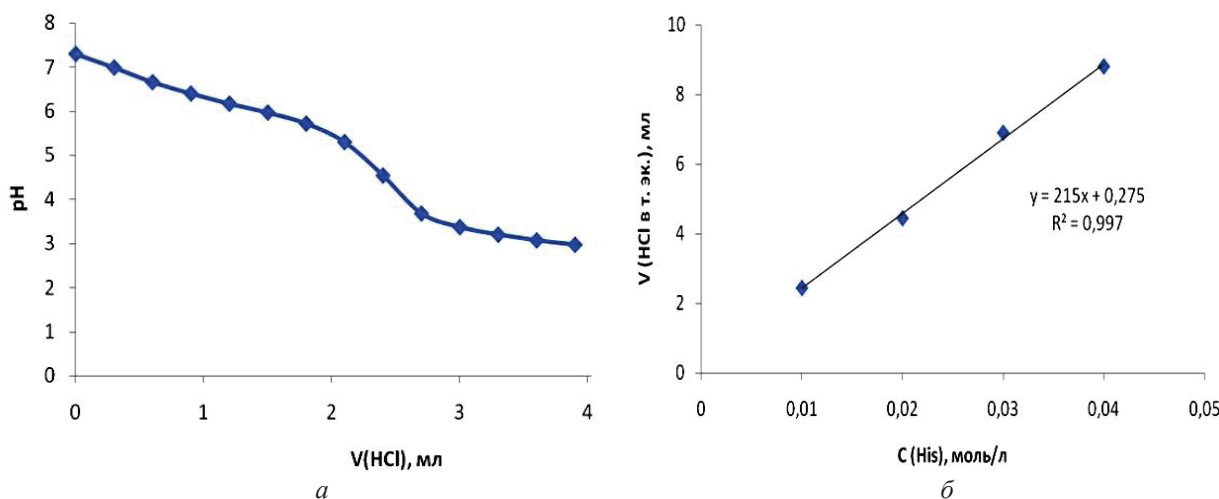


Рис. 6. Титрование гистидина в смеси аминокислот треонина, триптофана, цистеина, фенилаланина: а – кривая титрования гистидина в смеси с Thr, Trp, Cys, Phe 0,1M раствором HCl; б – градуировочный график для определения гистидина в смеси III

Для оценки правильности определения гистидина в смеси указанных аминокислот был применен метод «введено–найдено». Для этого в смесь аминокислот вводилось разное количество гистидина (табл. 2). Проведенные

pH-потенциометрические определения показали, что в интервале концентраций, указанных на градуировочном графике, возможно определение гистидина с относительной погрешностью, варьирующей от 3,3 до 7,0%.

Таблица 2

Пример определения гистидина в смеси с аланином, валином, глицином, лейцином в водной среде методом «введено–найдено»

Введено His, г	Найдено His, г	Относительная погрешность, %	Введено His, г	Найдено His, г	Относительная погрешность, %
0,3940	0,3685	6,0	0,6000	0,5624	6,3
0,4090	0,3995	3,3	0,3103	0,2987	3,7

Проведенные исследования показали, что в интервале концентраций 0,78–62,00 мг возможно прямое избирательное pH-потенциометрическое определение гистидина в различных смешанных растворах нейтральных аминокислот с погрешностью, не превышающей 7%.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых практически

ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

1. Kiss T., Sóvágó I., Gergely A. Critical survey of the stability constants of complexes of glycine // Pure & Appl. Chem. 1991. Vol. 63, № 4. P. 597–638.
2. Berthon G. The stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains // Pure & Appl. Chem. 1995. Vol. 67, № 7. P. 1117–1240.
3. Sóvágó J., Kiss T., Gergely A. Critical survey of the



- stability constants of complexes of aliphatic amino acids // Pure & Appl. Chem. 1993. Vol. 65, № 5. P. 1029–1080.
4. *Pettit L.D.* Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-Dopa and tryptophan // Pure & Appl. Chem. 2009. Vol. 56, № 2. P. 247–292.
 5. *Yamauchi O., Odani A.* Stability constants of metal complexes of amino acids with charged side chains-Part I : Positively charged side chains // Pure & Appl. Chem. 1996. Vol. 68, № 2. P. 469–496.
 6. Химическая энциклопедия : в 5 т. М. : Сов. энцикл., 1988. Т. 1. 623 с.

УДК 541.1

ВЯЗКОСТНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА И ЕЁ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ЗОНДА

И. С. Бойко, О. А. Подколотная, С. Г. Лысачок, С. Л. Шмаков

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



Дан обзор литературы по явлению старения (значительного падения вязкости во времени) кислых растворов хитозана. Проведено исследование уксуснокислых (2%) растворов хитозана различной средневязкостной молекулярной массы (200 и 46 кДа) методом ионного зонда (добавление раствора KI). Косвенно подтверждено предположение, что при движении в электрическом поле ион-зонд возбуждает не всю среднестатистическую макромолекулу, а лишь часть её (примерно четверть). Исследование хитозана (46 кДа) показало, что, хотя предельная электропроводность со временем снижается при всех концентрациях полимера, предельное число микровязкости остаётся примерно постоянным. Это указывает на то, что деструкция макромолекул отсутствует, и старение кислых растворов хитозана обусловлено другими причинами.

Ключевые слова: хитозан, вязкость, деградация, ионный зонд, правило Вальдена, кондуктометрия.

Viscous Degradation of Acidic Chitosan Solutions and its Ionic Probe Study

I. S. Boyko, O. A. Podkolodnaya,
S. G. Lysachok, S. L. Shmakov

A review of the literature on the phenomenon of aging (a significant drop in viscosity over time) of acidic chitosan solutions is given. A study was made on acetic acid (2%) solutions of chitosan of two viscosity-average molecular weights (200 and 46 kDa) by ion probing (addition of a KI solution). It has been indirectly confirmed that the motion of the probing ions in an electric field disturbs part (about a quarter) of the average macromolecule rather than the whole one. Our study on 46 kDa chitosan has shown that, although the limiting electrical conductivity decreases over time at all polymer concentrations, the intrinsic microviscosity remains approximately constant. This indicates no degradation of macromolecules, so the aging of acidic chitosan solutions is due to some other causes.

Key words: chitosan, viscosity, degradation, ionic probe, Walden rule, conductometry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-21-30

Введение

Искусственный аминополисахарид хитозан в настоящее время находит широкое применение в различных отраслях экономики, особые перспективы открыты перед ним в медицине [1]. Интересен этот полимер, являющийся катионным полиэлектролитом, и с фундаментальной точки зрения. В частности, до сих пор не ясны причины и механизм деградации кислотных растворов хитозана, проявляющейся в постепенном снижении их вязкости «вплоть до полного разжижения» [2]. Это явление следует принимать в расчёт всякий раз, когда хитозановые растворы предполагается хранить какое-то время перед применением.

Первое упоминание этого эффекта в литературе относится к 1978 г. [3]. Впоследствии его объясняли либо кислотным гидролизом гликозидных связей (деструкцией) [2, 4–8], либо другими причинами: медленным образованием внутримолекулярных водородных связей с уплотнением клубков [9, 10], компактизацией макромолекул хитозана [11], снижением степени структурированности растворов [12], перестройкой надмолекулярной структуры раствора [13], процессами структурной перестройки [14, 15], агрегации [16], биодеградации [17]. Однако авторы работы [2] замечают, что изменение конформаций макромолекул и степени структурирования не может приводить к практически полному разжижению концентрированных растворов полимера при длительном хранении.

Накопленные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые обобщения.

1. Снижение вязкости и её предельного числа ярче проявляется в более вязких растворах



хитозана, которые, в свою очередь, получают при малых ионных силах (меньших концентрациях кислоты) в силу полиэлектролитного эффекта или при больших молекулярных массах.

Значение $[\eta]$ растворов хитозана с относительно малой ионной силой уменьшается на 5–8% в течение суток [9]. Понижение вязкости со временем тем значительнее, чем меньше концентрация кислоты в растворителе и чем выше концентрация полимера [10]. Например, в 20%-ной уксусной кислоте вязкость 2%-ного раствора хитозана почти не снижается, то же верно и для 0.5%-ного раствора в 10%-ной кислоте. Вязкость растворов хитозана заметно понижается в течение 30 суток, затем падение приведённой вязкости замедляется [15]. Эффект сильнее проявляется для меньших концентраций кислоты, а вязкость растворов с более высокой концентрацией уксусной кислоты понижается менее значительно [18]. Более концентрированные растворы хитозана выказывают более высокие темпы снижения вязкости [14]. Чем выше молекулярная масса (и, следовательно, вязкость) и степень ацетилирования хитозана в молочной кислоте, тем быстрее снижается вязкость [6].

Наиболее вязкостно-стабильными, по данным [12], являются растворы в достаточно концентрированной уксусной кислоте (УК), причём стабилизация наиболее заметна при переходе 2 → 4% УК, а в интервале 4–70% стабильность практически не меняется.

К этой же группе явлений следует отнести влияние ультразвуковой обработки (УЗ), динамически разжижающей раствор [19]. Первоначально её предназначали для деструкции цепей хитозана, но обнаружили интересный эффект. Наибольшее снижение вязкости (авторы связывают его с изменением ММ) наблюдалось для контрольного образца (без УЗ), а ультразвуковая обработка почти вдвое снижала (замедляла) падение вязкости, причём время обработки (10, 60, 120 мин) влияло мало.

Ценную информацию даёт изучение зависимости механических свойств плёнок хитозана от различных факторов [20]. Прочность отлитых плёнок антибатна концентрации кислоты в формовочном растворе при одинаковой молекулярной массе полимера.

Во всех приведённых случаях высокая вязкость (в последнем – прочность плёнок) обусловлена растянутыми, вследствие полиэлектролитного эффекта, конформациями макромолекул хитозана с протонированными аминогруппами, клубки перекрываются, переплетаются, образуются и доминируют межцепные водородные

связи. Парадоксальное влияние УЗ-обработки подчёркивает первостепенную роль высокой начальной вязкости в процессах старения.

2. Снижение предельного числа вязкости менее выражено, чем снижение вязкости.

Падение вязкости на 60% при хранении растворов в течение 17 суток сопровождалось лишь 8%-ным уменьшением предельного числа вязкости [2]. Смешение образцов хитозана с различными молекулярными массами показало, что $[\eta]$ почти линейно зависит от ММ, в то время как сама вязкость снижается гораздо сильнее. Например, уменьшение молекулярной массы на 8% приводит к снижению $[\eta]$ и вязкости (η) на 7 и 50% соответственно. Вязкость снижается сильнее, чем её предельное число [8].

Это наблюдение детализируется в статье [17]. На рис. 5 в ней приведено построение Хаггинса для образцов хитозана с разным сроком хранения его растворов. Каждая линия этого построения состоит из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в некоей точке C^* , которую авторы характеризуют как критическую концентрацию перекрывания клубков. С увеличением продолжительности хранения эта концентрация растёт, что свидетельствует о поджати клубков (либо об уменьшении ММ хитозана, так как аналогичные зависимости для его образцов с разными ММ имеют схожий вид). Ломаные расходятся веером, так что уменьшение $[\eta]$ со временем намного слабее, чем уменьшение $(\eta - \eta_0)/\eta_0 C$ при концентрации 1 г/дл (правая часть графика).

Этот факт говорит о том, что основной вклад в снижение вязкости вносит обособление макромолекулярных клубков друг от друга, вызванное сравнительно небольшим уменьшением их среднестатистических размеров. Доминирование при этом переходит от межцепных к внутрицепным водородным связям.

3. Добавление мочевины, разрушающей водородные связи, ослабляет или вообще подавляет эффект снижения вязкости.

Добавка 8 М мочевины в 2%-ный CH_3COOH сохраняет исходное значение предельного числа вязкости растворов хитозана [9], аналогично влиянию увеличения ионной силы растворителя. В других случаях вязкость лишь падает медленнее [10].

Это подчёркивает определяющую роль именно межмолекулярных водородных связей, так как внутримолекулярные доминируют при подавленном полиэлектролитном эффекте, когда снижение вязкости минимально или отсутствует.



4. Условия минимального снижения вязкости соответствуют реологическим условиям ньютоновской жидкости.

При мольном соотношении уксусная кислота : звено хитозана 5:1 раствор становился ньютоновской жидкостью, в отличие от других концентраций [21]. Одновременно его вязкость меньше всего меняется во времени.

В работе [22] отмечается, что с течением времени изменяется не только вязкость, но и характер её реограмм. Для кривых течения выдержанных во времени растворов хитозана (ХТЗ) в 2%-ной уксусной кислоте наблюдается, по сравнению со свежеприготовленными растворами, расширение диапазона напряжений сдвига, в котором вязкость постоянна, вплоть до реограммы ньютоновской жидкости. Для псевдопластических систем неньютоновский характер течения сохраняется вплоть до ~21 суток хранения растворов ХТЗ в статических условиях. При времени хранения более ~75 суток зависимость вязкости от напряжения сдвига носит линейный характер.

Ньютоновской жидкости отвечает присутствие в растворе достаточно изолированных, обособленных клубков, межмолекулярное взаимодействие сведено к минимуму.

5. Методы светорассеяния обнаруживают уменьшение полимерных структур со временем.

Изменение гидродинамических параметров растворов хитозана продолжалось даже после 500-часовой выдержки [23]. Динамическое светорассеяние обнаружило уменьшение среднего гидродинамического радиуса макромолекул. Методом упругого рассеяния поляризованного света установлено наличие в растворе хитозана ассоциатов, размеры которых во времени уменьшаются [13].

Уменьшение размеров ассоциатов лежит в русле расплетения, обособления клубков. Иначе обстоит дело с поджатием индивидуальных макромолекул хитозана. Для этого необходимо как-то преодолеть полиэлектролитное отталкивание одноимённо заряженных протонированных аминогрупп, причём очевидных причин для роста ионной силы раствора нет.

Мыслим вариант, когда отталкивание кратковременно преодолевается за счёт флуктуаций энергии микроброуновского движения, с тем, чтобы за это время успели образоваться внутримолекулярные водородные связи, которые противодействуют отталкиванию уже на долгое время. Но если такие флуктуации могут преодолеть межмолекулярные водородные связи, то они с тем же успехом могут разорвать и внутримо-

лекулярные с возвратом к прежнему состоянию.

6. Снижение вязкости зависит от природы кислот-растворителей.

Устойчивость хитозановых растворов в муравьиной и молочной кислотах выше, чем в уксусной и соляной [24]. Относительная убыль вязкости за 30 дней проходит через минимум в районе pH между 1 и 2 для всех кислот.

В первые сутки хранения эффект падения вязкости растворов хитозана в муравьиной, уксусной и пропионовой кислотах незначителен и выражен в равной степени [25]. Однако при увеличении времени выдерживания систем в статических условиях до 4 суток вязкость растворов хитозана в пропионовой и уксусной кислотах резко падает, а вязкость раствора хитозана в муравьиной кислоте остаётся практически неизменной. Растворы хитозана в муравьиной кислоте стабильнее, чем в уксусной [26]. Предельное число вязкости хитозана при хранении падает сильнее в уксуснокислых растворах, чем в малоновокислых [11].

7. Кислотный гидролиз (деструкция цепей) маловероятен.

Как отмечалось в работе [18], трудно представить, что в разбавленной (2 или 4%) уксусной кислоте имеет место разрыв гликозидной связи, а в 70%-ной – не имеет. По данным [27] необходимым условием кислотного гидролиза является $\text{pH} < 3.5$. Польские авторы [28] отмечают, что обычно кислотный гидролиз хитозана протекает в жёстких условиях (высокие концентрации кислоты и высокие температуры). В недавней работе [8] также отмечается, что кислотный гидролиз хитозана в растворе в основном проводится в жёстких условиях.

Отмечается, что деполимеризация замедляется при более низких pH, что труднообъяснимо для кислотного гидролиза [29].

Авторы [13] установили, что средняя молекулярная масса аллилхитозана (по скоростной седиментации) при хранении растворов не снижается, в отличие от вязкости.

Растворы хитозана выдерживали в отсутствие и в присутствии кислорода [7]. Когда в системе отсутствует кислород, темп снижения вязкости (авторы пересчитывали её на обратную ММ в предположении деструкции цепей) замедлялся с тенденцией выхода на постоянное значение (равновесие). В присутствии кислорода темп роста обратной ММ постоянен, что соответствует кинетике случайной деполимеризации.

В работе [30] оценивали уменьшение ММ хитозана в процессе хранения его растворов по данным эксклюзионной хроматографии. За-



фиксируют также снижение коэффициента седиментации. Но по данным [26] стандартов молекулярной массы хитозана для гелепроникающей хроматографии не существует, обычно используются декстрановый или пуллулановый стандарт, что неточно.

8. Оценка энергий активации кислотного гидролиза даёт разноречивые значения.

Гетерофазный кислотный гидролиз характеризуется более высокими значениями энергии активации, чем жидкофазный. Так, энергия активации гетерофазного кислотного гидролиза хитина равна 123.5 кДж/моль [4]. Энергия активации термической деполимеризации хлорида хитозана в твёрдом состоянии слабо зависит от степени деацетилирования и составляет 109–114 кДж/моль [18].

Энергия активации жидкофазного кислотного гидролиза хитозана оценивается в 81.6 кДж/моль (55–100°C) [4], что сравнимо с энергией активации гомогенного деаминарования (74.72 кДж/моль) и щелочного деацетилирования хитина (91.1 кДж/моль). Энергия активации процесса деполимеризации хлорида и глютамата хитозана в растворе равна 76 и 80 кДж/моль соответственно [7]. Наиболее различающиеся результаты получены в работе [29] при изучении кинетики деполимеризации хитозана при разных температурах: 16, 65 и 77 кДж/моль, причём энергия активации антибатна молекулярной массе исходного образца.

Оценивалась также энергия активации гидролиза гликозидных связей между ацетилированными (А) и деацетилированными (D) звеньями в цепи хитозана в соляной кислоте [5]. Она оказалась равной 152–158 кДж/моль для варианта D–D, 130.4 кДж/моль для А–А и 134.3 кДж/моль для А–D, что близко к значениям для гетерофазного гидролиза.

Перечисленные экспериментальные факты наводят на гипотезу, что снижение вязкости растворов хитозана во времени обусловлено медленными изменениями на уровне конфигурации и, следовательно, химической природы макромолекул. В пользу неё существуют и другие косвенные свидетельства. Так, в работе [31] отмечается ухудшение коагулирующей активности растворов хитозана при хранении, наряду со снижением вязкости. В работе [32] хранили 1%-ные хитозановые растворы в 1%-ной уксусной и молочной кислоте в течение 15 недель при 4 и 25°C и наблюдали снижение вязкости, а также антибактериальной активности. Согласно [33] антибактериальная активность в отношении *E. coli* возрастает с уменьшением вязкости раство-

ров хитозана вследствие ферментного гидролиза. По данным [34] бактерицидная активность растёт с уменьшением ММ хитозана. Для *S. aureus* и *S. enteritidis* антибактериальная активность резко антибатна среднемассовой ММ хитозана до хранения, но в процессе хранения падает. И только для *E. coli* и при снижении ММ, и при хранении антибактериальная активность снижается.

В работе [15] установлено, что удельная электропроводность γ растворов хитозана в 70%-ной уксусной кислоте при длительном выдерживании их в статических условиях не изменяется, варьирование во времени значений γ лежит в пределах погрешности измерений. Поскольку электропроводность обусловлена, главным образом, низкомолекулярными ионами [35], можно заключить, что ионная сила раствора при хранении практически неизменна. Но парадоксально то, что снижение вязкости не приводит к росту удельной проводимости, то есть облегчению миграции ионов через раствор. Возможно наряду с макроскопической вязкостью, измеряемой на вискозиметрах, существует вязкость микроскопическая, которую «чувствуют» ионы.

Для проверки этой гипотезы целесообразно не ограничиваться уже имеющимися в растворе ионами, а ввести в него специальные ионы, предположительно соль, которые будут служить «ионным зондом». Ионы-зонды должны быть сферическими, достаточно крупными, не подвергаться гидролизу в кислых растворах и не взаимодействовать с их компонентами химически. Нами для этой цели был выбран иодид калия.

Экспериментальная часть

Использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 моль. % и влажностью 9,5% – промышленный образец производства ЗАО «Биопрогресс» (Щёлково). Другие реактивы: ледяная уксусная кислота х.ч., иодид калия в сухом виде ч.д.а., глицерин, перекись водорода, раствор аммиака, ацетон х.ч., реактивы из состава УЛК «Химия».

Объектами исследования служили разбавленные растворы хитозана в 2%-ной уксусной кислоте с концентрацией 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2 г/дл, без и с добавлением раствора KI с концентрацией 3,5%.

Растворы готовили по единой методике: в мерную колбу наливали половину расчётного объёма растворителя, засыпали порошок полимера при перемешивании и оставляли для набухания на несколько часов при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.



нии. В последующем растворение завершали на магнитной мешалке. Для приготовления раствора соли сухой КІ растворяли в дистиллированной воде при небольшом нагревании и перемешивании. Этот раствор соли добавляли к раствору хитозана также при перемешивании.

Для вискозиметрических измерений готовили раствор хитозана с концентрацией 2 г/дл в 2%-ной уксусной кислоте. Колбы с растворами, предназначенными для старения, плотно закрывали пробкой и помещали в тёмное место, хранили в статических условиях при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение месяца, остальные растворы использовали в свежем виде.

Пероксидную деструкцию хитозана проводили по методике, описанной в [36].

Вязкость полимерных растворов измеряли на вискозиметре Хепплера. Кондуктометрические исследования проводили на кондуктометре из УЛК «Химия» при $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Методика ионного зондирования заключалась в следующем. Сначала строили калибровочную зависимость: готовили серию смесей вода–глицерин с различным содержанием глицерина (модельной вязкой среды), измеряли (или брали из литературы) их вязкость η , а также, добавляя иодид калия в разных концентрациях, измеряли электропроводность λ , рассчитывали мольную электропроводность λ_∞ экстраполяцией по правилу Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c},$$

где A – константа, c – мольная концентрация соли. Затем строили зависимость предельной мольной электропроводности от вязкости в

двойных логарифмических координатах и находили параметры обобщённого уравнения Вальдена:

$$\lambda_\infty \eta^p = \text{const.}$$

После этого готовили испытуемые растворы, добавляли в них КІ с различной концентрацией и измеряли электропроводность. Поскольку хитозан (кроме низкомолекулярных фракций) растворяется только в кислых средах, где ионная сила ненулевая даже без добавления соли, в уравнение Кольрауша вместо концентрации соли подставляли ионную силу раствора I , рассчитываемую теоретически с использованием концентраций компонентов и констант диссоциации аминогрупп хитозана ($pK = 6,5$ [1]) и уксусной кислоты ($pK = 4,76$ [37]). Экстраполяцию проводили на ионную силу исходного раствора хитозана. Из полученного значения λ_∞ по обобщённому уравнению Вальдена оценивали микровязкость η_μ и сравнивали с макровязкостью η , измеренной на вискозиметре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена калибровочная зависимость λ_∞ vs. η в двойных логарифмических координатах. Обобщённое уравнение Вальдена имеет вид

$$\eta \lambda_\infty^{1,342} = 54,34,$$

где вязкость измеряется в мПа·с, а предельная электропроводность – в мСм·м²/моль.

На рис. 2 дано построение Кольрауша для растворителя хитозана – 2%-ного водного раствора уксусной кислоты. Видно, что ионная сила достаточно высока, так что наблюдаются отклонения от закона квадратного корня.

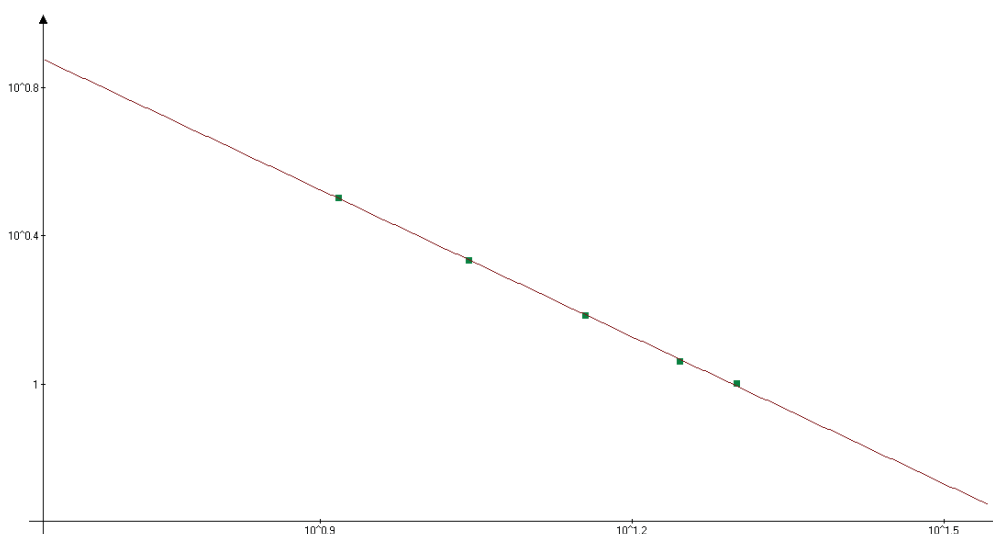


Рис 1. Корреляция между вязкостью смесей глицерин–вода η и предельной мольной электропроводностью КІ λ_∞

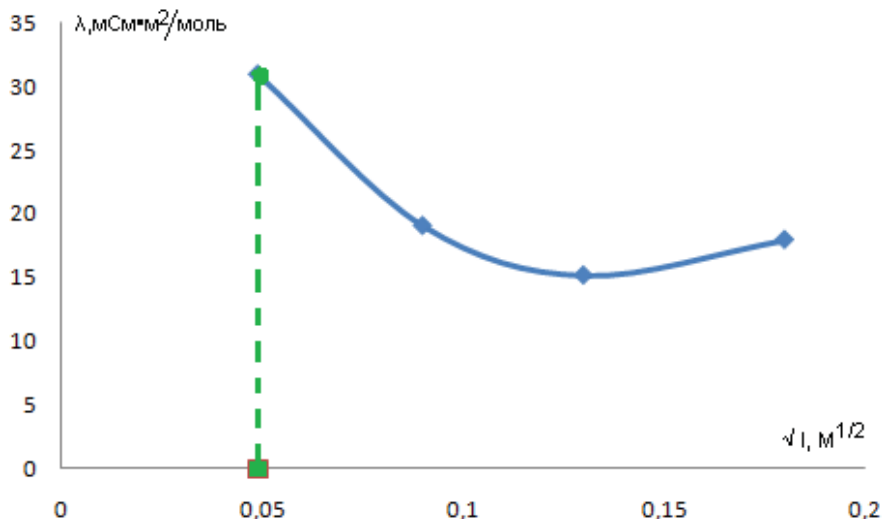


Рис. 2. Зависимость мольной электропроводности 2%-ного раствора уксусной кислоты с добавлением раствора KI от квадратного корня из ионной силы

Поэтому в уравнение Кольрауша был добавлен квадратичный член [38]. Из графика следует, что $\lambda_{\infty} = 31 \text{ мСм} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ и $\eta_{\mu} = 0,54 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Рис. 3 показывает построение Кольрауша для растворов хитозана различной концентра-

ции, причём в каждый раствор добавляли раствор KI с разными концентрациями. Обработка данных проводилась так же, как и в случае рис. 2 (но строились прямые).

Полученные значения микровязкости сведены в табл. 1.

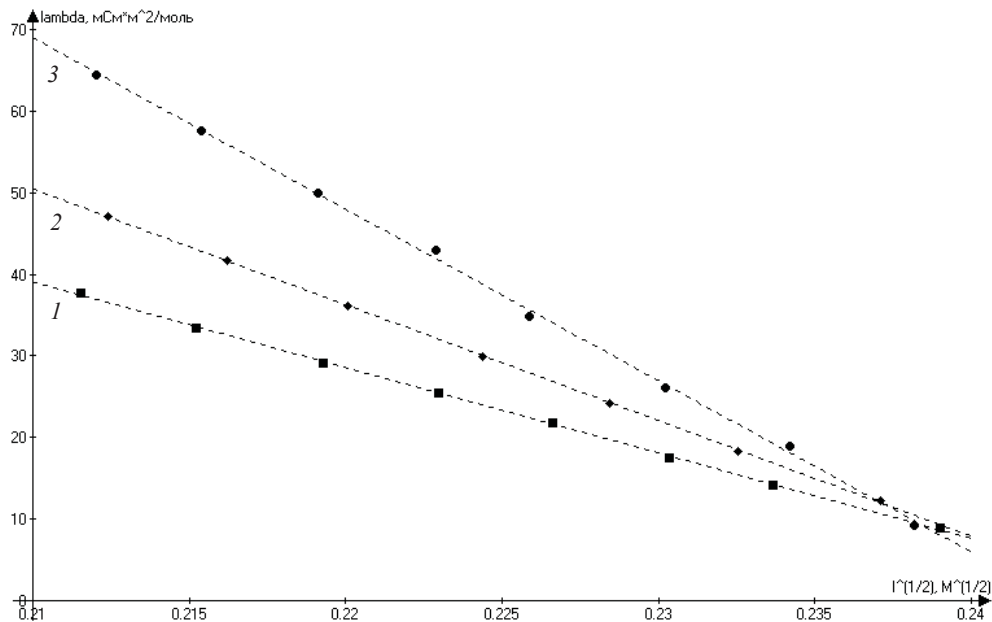


Рис. 3. Зависимость мольной электропроводности растворов хитозана различной концентрации в 2%-ной уксусной кислоте с добавлением раствора KI от квадратного корня из ионной силы $I^{1/2}$, $[C_{\text{хит}}]$: 1 – 0,75, 2 – 1,5, 3 – 2 г/дл

Можно предположить, что в случае ионного зондирования низкомолекулярный ион, проходя через среду, возмущает не всю среднестатистиче-

скую макромолекулу, а только часть её, в отличие от прямых измерений вязкости, когда шарик в вискозиметре Хепплера тормозят макромолеку-



Таблица 1

Макро- и микровязкость уксуснокислых растворов хитозана

$C_{\text{хтз}}$, г/дл	Микровязкость η_{μ} , мПа·с	Относительная микровязкость, $\eta_{\text{отно}}$	$\eta_{\text{уд}}$, дл/г
0,75	0,92	2,19	1,59
1	1,13	2,69	1,69
1,25	1,14	2,71	1,37
1,5	1,31	3,12	1,41
1,75	1,65	3,93	1,67
2	1,68	4	1,5

лы целиком. Вязкость зондируется в различных масштабах. Поэтому была предпринята попытка оценить предельное число микровязкости, в предположении, что последняя подчиняется уравнению Хаггинса:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + k'c[\eta]^2,$$

где k' – константа Хаггинса, $[\eta]$ – предельное число вязкости.

При данном построении точки удовлетворительно ложилась на прямую, и предельное число микровязкости $[\eta_{\mu}]$ оценили в 1,32 дл/г, что значимо ниже, чем предельное число макро-вязкости (4,42 дл/г). В предположении, что $[\eta_{\mu}]$ подчиняется уравнению Куна–Марка–Хаувинка $[\eta] = K \cdot M_{\eta}^{\alpha}$, по литературным данным [39] оценили средневязкостную молекулярную массу фрагмента макромолекулы, возбуждаемого движущимся ионом-зондом: 45 кДа, что более чем в четыре раза меньше номинальной (200 кДа).

Как упоминалось выше, ион-зонд возмущает не всю макромолекулу, а лишь часть её, в среднем, как показывают наши оценки, при-

мерно четверть по длине. Поэтому неизменность электропроводности во времени не гарантирует, что деструкции в данном случае нет. Она свидетельствует лишь о том, что средняя молекулярная масса не опускается ниже определённой границы, в нашем случае – ~45 кДа. Если деструкция имеет место, то ионы начинают вовлекать в вязкое течение всё большую и большую часть длины укорачивающихся макромолекул. Когда средняя молекулярная масса станет равной указанному значению, то ион будет передавать возмущение по всей длине, как и макрошарик. И лишь когда средняя молекулярная масса опустится ниже, электропроводность начнёт расти.

Поэтому были получены образцы хитозана с пониженной молекулярной массой методом пероксидной деструкции. По уравнению Куна–Марка–Хаувинка оценили $[\eta] = 1,28$ дл/г, $\bar{M}_{\eta} = 46$ кДа (хитозан-46).

На рис. 4 приведены зависимости мольной электропроводности растворов хитозана-46 2%-ной концентрации в 2%-ной уксусной кислоте без и с добавлением КІ.

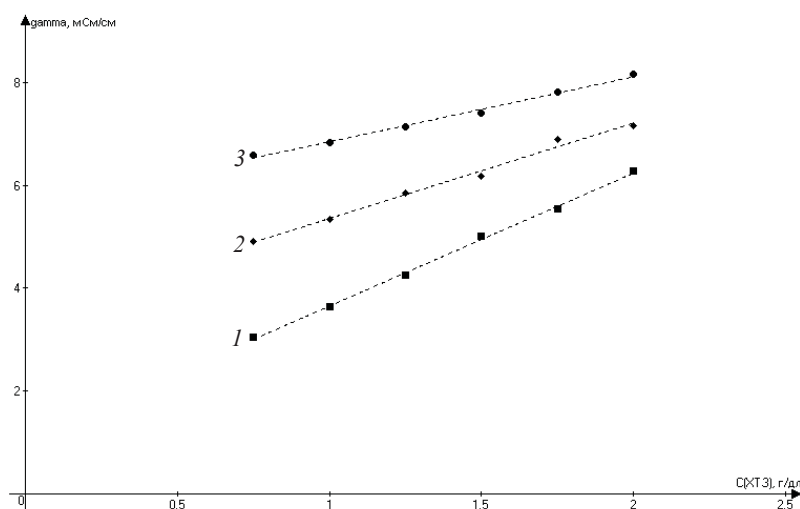


Рис. 4. Зависимость мольной электропроводности растворов хитозана-46 в 2%-ной уксусной кислоте от их концентрации; концентрация добавленного КІ: 1 – 0, 2 – 0,034, 3 – 0,042 г/дл



Была построена зависимость удельной мольной электропроводности KI в среде растворов хитозана-46 различной концентрации от квадратного корня из ионной силы. Экстраполя-

цией по Кольраушу на значения $\sqrt{I_0}$ хитозана без добавления соли оценивали значения предельной мольной электропроводности KI в среде (табл. 2).

Таблица 2

Расчёт удельной микровязкости растворов хитозана-46

$C_{хтз}$, г/дл	Предельная мольная электропроводность $KI \lambda_{\infty}$, мСм·м ² /моль	Микровязкость среды η_{μ} , мПа·с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$, дл/г
0,75	14,3	1,00	2,39	1,86
1,00	13,1	1,11	2,65	1,65
1,25	10,0	1,50	3,57	2,06
1,50	6,6	1,56	3,70	1,80
1,75	7,6	1,90	4,54	2,02
2,00	6,4	2,44	5,80	2,40

Полученные значения использовали для построения Хаггинса, чтобы оценить предельное число микровязкости.

В табл. 3 приведены значения предель-

ной электропроводности, микровязкости и предельные числа микровязкости растворов хитозана-46, исследовавшихся на протяжении 34 суток.

Таблица 3

Значения предельной электропроводности, микровязкости и предельные числа микровязкости растворов хитозана-46 в течение 34 суток

Время, сут	$C_{хтз}$, г/дл	λ_{∞} , мСм·м ² /моль	η_{μ} , мПа·с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$, дл/г	$[\eta_{\mu}]$, дл/г
0	0.75	15.5	0.93	2.22	1.82	2.00
	1	9.5	1.60	3.80	2.80	
	1.5	6.1	2.63	6.25	3.50	
	2	5.9	2.70	6.44	2.72	
4	0.75	14.5	0.99	2.36	1.81	2.10
	1	9.1	1.56	3.70	2.70	
	1.5	7.8	1.99	4.73	2.49	
	2	6.9	2.29	5.47	2.24	
7	0.75	16.6	0.85	3.02	2.69	2.00
	1	8.7	1.76	4.2	3.20	
	1.5	6.5	2.42	6.01	3.34	
	2	5.5	2.95	7.03	3.02	
13	0.75	12.0	1.22	2.92	2.55	2.00
	1	9.4	1.61	3.84	2.84	
	1.5	6.6	2.39	5.71	3.13	
	2	5.3	3.07	7.30	3.15	
20	0.75	14.3	1.01	2.47	1.96	1.75
	1	8.6	1.79	4.25	3.28	
	1.5	5.9	2.71	6.46	3.64	
	2	4.4	3.84	9.14	4.07	
34	0.75	12.7	1.14	1.73	2.30	2.05
	1	8.4	1.83	4.36	3.36	
	1.5	6.6	2.39	5.71	3.14	
	2	3.7	4.64	11.04	5.02	



Временная зависимость значений микровязкости растворов хитозана-46 показывает, что при хранении растворов хитозана-46 в статических условиях значения предельного числа микровязкости существенно не изменяются, разброс находится в пределах ошибки эксперимента, какой-либо монотонной зависимости не прослеживается.

Заключение

Проведено исследование уксуснокислых растворов хитозана различной средневязкостной молекулярной массы (200 и 46 кДа) методом ионного зонда (KI). Косвенно подтверждено, что при движении в электрическом поле ионзонд возбуждает не всю среднестатистическую макромолекулу, а лишь часть её (в наших условиях – примерно четверть). Исследование хитозана (46 кДа) показало, что, хотя предельная электропроводность со временем снижается при всех концентрациях полимера, предельное число микровязкости остаётся примерно постоянным. Это указывает на то, что деструкция макромолекул отсутствует, и старение кислых растворов хитозана обусловлено другими причинами.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых практически ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

- Хитин и хитозан : Получение, свойства, применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоевой, В. П. Варламова. М. : Наука, 2002. 368 с.
- Миронов А. В., Вихорева Г. А., Кильдеева Н. Р., Успенский С. А. Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49Б, № 1. С. 136–138.
- Moorjani M. N., Khasim I., Rajalakshmi S., Puttarajapra P., Amla B. L. Chitosan of High Viscosity and Protein as a Valuable By-Product from *Squilla* // Proc. First Intern. Conf. on Chitin / Chitosan. MIT Sea Grant Program : Cambridge, MA, 1978. P. 210.
- Рогожин С. В., Гамзазаде А. И., Членов М. А., Леонова Е. Ю., Скляр А. М., Дотдаев С. Х. Частичный кислотный гидролиз хитозана // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30А, № 3. С. 610–616.
- Vårum K. M., Ottøy M. H., Smidsrød O. Acid Hydrolysis of Chitosans // Carbohydrate Polymers. 2001. Vol. 46. P. 89–98.
- Ильина А. В., Варламов В. П. Гидролиз хитозана в молочной кислоте // Прикладная биохимия и микробиология. 2004. Т. 40, № 3. С. 354–358.
- Holme H. K., Davidsen L., Kristiansen A., Smidsrød O. Kinetics and Mechanisms of Depolymerization of Alginate and Chitosan in Aqueous Solution // Carbohydrate Polymers. 2008. Vol. 73. P. 656–664.
- Kasaai M. R., Arul J., Charlet G. Fragmentation of Chitosan by Acids // The Scientific World Journal. 2013. Article ID 508540. 11 p. DOI: 10.1155/508540.
- Гамзазаде А. И., Скляр А. М., Павлова С. А., Рогожин С. В. О вязкостных свойствах растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23А, № 3. С. 594–597.
- Скляр А. М., Гамзазаде А. И., Роговина Л. З., Туткова Л. В., Давлова С. А., Рогожин С. В. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23А, № 6. С. 1396–1403.
- Chen R. H., Chen W. Y., Wang S. T., Hsu C. H., Tsai M. L. Changes in the Mark–Houwink hydrodynamic volume of chitosan molecules in solution of different organic acids, at different temperatures and ionic strengths // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 78. P. 902–907.
- Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчёлко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан–уксусная кислота–вода // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43Б, № 6. С. 1079–1084.
- Нудьга Л. А., Петрова В. А., Бочек А. М., Каллистов О. В., Петрова С. Ф., Петропавловский Г. А. Молекулярные и надмолекулярные превращения в растворах хитозана и аллилхитозана // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39Б, № 7. С. 1232–1236.
- Jocić D., Juliá M. R., Erra P. The Time Dependence of Chitosan / Nonionic Surfactant Solution Viscosity // Colloid Polym. Sci. 1996. Vol. 274, № 4. P. 375–383.
- Шиповская А. Б., Фомина В. И., Солонина Н. А., Казмиичёва О. Ф., Козлов В. А., Тимофеева Г. Н. Особенности структурообразования в растворах хитозана // Структура и динамика молекулярных систем : сб. науч. тр. Йошкар-Ола : Изд-во МарГТУ, 2001. Вып. VIII, ч. 2. С. 147–151.
- Sorlier P., Viton C., Domard A. Relation between Solution Properties and Degree of Acetylation of Chitosan : Role of Aging // Biomacromolecules. 2002. Vol. 3, № 6. P. 1336–1342.
- Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous Behaviour of Chitosan // Intern. J. Polym. Sci. 2010. Article ID 939536. 7 p. DOI: 10.1155/2010/939536
- Holme H. K., Foros H., Pettersen H., Dornish M., Smidsrød O. Thermal Depolymerization of Chitosan Chloride // Carbohydrate Polymers. 2001. Vol. 46. P. 287–294.
- Chen R. H., Chang J. R., Shyur J. S. Effects of Ultrasonic Conditions and Storage in Acidic Solutions on Changes in Molecular Weight and Polydispersity of Treated Chitosan // Carbohydrate Research. 1997. Vol. 299. P. 287–294.
- Федосеева Е. Н., Алексеева М. Ф., Смирнова Л. А. Механические свойства плёнок хитозана различной молекулярной массы // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 5. С. 58–62.
- Федосеева Е. Н., Сёмчиков Ю. Д., Смирнова Л. А. Деструкция хитозана в растворах под действием



- окислительно-восстановительной системы // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48Б, № 10. С. 1930–1935.
22. Козырева Е. В., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. Особенности физико-химических свойств растворов хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 25–31.
 23. Kampf N., Wachtel E. J., Zilman A., Klein J., Ben-Shalom N. Dynamical and Physical Changes of Chitosan Solutions during Storage // Bull. Amer. Phys. Soc. Los Angeles, 2005. URL: <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2005.MAR.V31.11>.
 24. Wang W., Wang L., Qin W. Dilute Solution Behavior of Chitosan in Different Acid Solvents // Chinese J. Polym. Sci. 1994. Vol. 12, No 1. P. 87–90.
 25. El-Hefian E. A., Khan R. A., Yahaya A. H. Study of the Parameters Affecting the Viscosity of Chitosan Solutions // J. Chem. Soc. Pak. 2008. Vol. 30, № 4. P. 529–531.
 26. Nguyen T. T. B., Hein S., Ng C. -H., Stevens W. F. Molecular Stability of Chitosan in Acid Solutions Stored at Various Conditions // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 107. P. 2588–2593.
 27. Belamie E., Domard A., Giraud-Guille M.-M. Study of the Solid-State Hydrolysis of Chitosan in Presence of HCl // J. Polym. Sci. Part A : Polymer Chemistry. 1997. Vol. 35. P. 3181–3191.
 28. Czechowska-Biskup R., Wojtasz-Pajac A., Sikorski J., Henke A., Ulanski P., Rosiak J. M. Aqueous Solutions of Hydrochloric Acid as Simple Solvents of Chitosan for Viscosity- and Light-Scattering-Based Molecular Weight Determination // Polish Chitin Society. 2007. Monograph XII. P. 87–94.
 29. Morris G. A., Castile J., Smith A., Adams G. G., Harding S. E. The Kinetics of Chitosan Depolymerisation at Different Temperatures // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. P. 1344–1348.
 30. Morris G. A., Castile J., Smith A., Adams G. G., Harding S. E. Macromolecular Conformation of Chitosan in Dilute Solution : a New Global Hydrodynamic Approach // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. P. 616–621.
 31. Jun H. K., Kim J. S., Meyers S. P. Chitosan as a Coagulant for Recovery of Proteinaceous Solids from Tofu Wastewater // J. Agric. Food Chem. 1994. Vol. 42, № 8. P. 1834–1838.
 32. No H. K., Kim S. H., Lee S. J., Park N. Y., Prinyawitkul W. Stability and Antibacterial Activity of Chitosan Solutions Affected by Storage Temperature and Time // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 65. P. 174–178.
 33. Cho Y. I., No H. K., Meyers S. P. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46, № 9. P. 3839–3843.
 34. Шиповская А. Б., Фомина В. И., Куреев М. Н., Казакова Е. С., Касьян И. А. Биологическая активность олигомеров хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 46–49.
 35. Бобрешова О. В., Бобылкина О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А., Варламов В. П., Немцев С. В. Электропроводность водных растворов низкомолекулярного хитозана // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 793–797.
 36. Способ получения хитозана : пат. 1760749 Рос. Федерация / Ениколопов Н. С., Гальбах Л. С., Роговина С. З., Вихорева Г. А., Акопова Т. А., Сахоненко Л. С., Зеленецкий С. Н.; заявл. 4774976/05, 28.12.1989; опубл. 23.07.93.
 37. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1971. 456 с.
 38. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / пер. с англ. М. : Мир, 1976. 595 с.

УДК 662.754

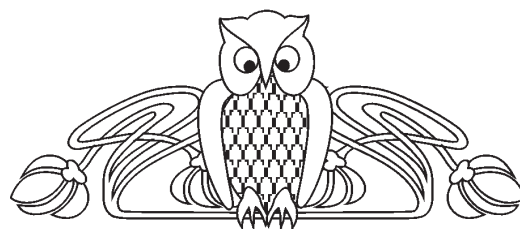
КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ

Р. И. Кузьмина, А. Ю. Пилипенко,
И. И. Хорошилов, М. П. Фролов

Саратовский государственный университет
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru, anton-pilipenko@mail.ru

Исследована возможность переработки биомассы в продукты нефтехимического синтеза. Проведен анализ развития синтеза катализаторов для процессов получения моторного топлива из биоэтанола. Показано, что при варьировании состава катализаторов и условий проведения процесса могут быть синтезированы углеводороды бензинового ряда, этилен, ароматические углеводороды. Предложена схема конверсии этанола в углеводороды различных классов.

Ключевые слова: этанол, олигомеризация, ароматизация, ZSM-5, углеводороды, конверсия.



Ethanol Conversion on Zeolites

R. I. Kuzmina, A. Y. Pilipenko,
I. I. Khoroshilov, M. P. Frolov

The possibility of converting the biomass to products of petrochemical synthesis is shown. The analysis of the development of the synthesis of catalysts for production of motor fuels from bioethanol is carried out. By varying the composition of the catalysts and the process conditions can be synthesized gasoline range hydrocarbons, ethylene,



aromatic hydrocarbons. A scheme for the conversion of ethanol to hydrocarbons of various classes is discussed.

Key words: ethanol, oligomerization, aromatization, ZSM-5, hydrocarbons, conversion.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-30-41

В мире в связи с растущим потреблением моторных топлив и сокращением нефтяных запасов ведется активный поиск альтернативы традиционному углеводородному сырью. При этом резко повысился интерес к возобновляемым источникам энергии в связи с проблемой глобального потепления и принятием многими странами Киотского соглашения, ограничивающего объем выброса диоксида углерода в атмосферу Земли. Используя нефть, уголь, природный газ и горючие сланцы, достичь сокращения выбросов диоксида углерода невозможно, так как в любом случае он выделяется при сжигании или иных типах конверсии входящего в их состав углерода.

Более 85% добываемых природных углеводородных ресурсов как в сыром виде, так и после переработки сжигают на теплостанциях, автомобильном транспорте или в котельных установках. Сожженными после окончания срока службы оказываются и оставшиеся 15% этих ресурсов, переработанных в резину, синтетические волокна и различные пластмассы [1]. Выбросы углекислого газа в атмосферу в 2014 г. составили почти 40 млрд тонн. Такие данные приводятся в обновленном «Мировом углеродном бюджете», который составляет международный проект Global Carbon Project. Больше всего парниковых газов (43%) образуется от сжигания угля. Сжигание нефти и нефтепродуктов дает 33% всех выбросов, газа – 18, производство цемента – 5,5%. Остальное приходится на прочие источники. В сумме эти процессы, вероятнее всего, приведут к выбросу от 35 до 39 млрд т углекислого газа в атмосферу. При этом на одного человека еще в 2013 г. приходилось 1,4 т выбросов [2].

Однако природа задолго до появления на Земле человека предусмотрела способ поглощения диоксида углерода из воздуха – реакцию фотосинтеза. В результате этой реакции диоксид углерода превращается в зеленую массу растений, перерабатывая которую можно получать большое разнообразие полезных продуктов, одним из которых является биоэтанол.

Биоэтанол – один из видов возобновляемого сырья, получаемый из растительной биомассы, содержащей природные сахара, целлюлозу или крахмал, путем ее ферментативной переработки. Углеводы биомассы образуются за счет реакции фотосинтеза, потребляя CO_2 и воду, содержа-

щиеся в атмосфере. Поэтому сжигание любого продукта в качестве синтетического топлива, получаемого из биомассы, позволяет поддерживать концентрацию техногенного диоксида углерода в атмосфере на постоянном уровне. Биоэтанол может использоваться не только как моторное топливо, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения широкого спектра продуктов, одним из которых являются ароматические соединения [3–5].

Использование биоэтанола в качестве моторного топлива требует решения ряда технологических проблем, связанных с его применением. Прежде всего следует отметить необходимость предварительной очистки этанола от воды. Кроме того, возникает необходимость модификации двигателя для работы на чистом этаноле или обязательное смешение с бензином для использования в двигателях без их модификации. К недостаткам можно отнести также высокое давление паров и, как следствие, высокую испаряемость этанола, высокую коррозионную активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур и расслоения топливной смеси. Помимо этого, необходимо отметить низкую энергоемкость самого этанола 21,2 МДж/л (у бензина 32,5 МДж/л), требующую увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля. Тем не менее в настоящее время в мировой практике технический биоэтанол применяется в основном как добавка к моторным топливам, являясь при этом региональным топливом. Однако для климатических условий России и других «холодных» регионов такое использование сильно ограничено. Поэтому решение этой проблемы можно обеспечить путем превращения биоэтанола в моторные топлива глобального характера – бензин и дизтопливо. Кроме того, биоэтанол может быть использован как сырье для получения важнейших продуктов для нефтехимии.

Мировое производство этанола базируется на двух методах: нефтехимическом и биотехнологическом (ферменты или бактерии). Нефтехимический метод [6–11] заключается в гидратации этилена в присутствии неорганических кислот. Простота технологического оформления и высокая производительность делает этот метод чрезвычайно привлекательным в условиях низкой стоимости используемого сырья. В настоящий момент из-за негативного баланса цен между этанолом и этиленом данный метод практически полностью вытеснен процессами на основе переработки биомассы [12–14.]. Ферментация глюко-



зы – это старейший метод производства этанола, применяющийся для изготовления алкогольных напитков. В качестве сырья используется продукция сельского хозяйства, содержащая сахара, крахмал и целлюлозу, а также отходы древесной промышленности и бытовые отходы. Дрожжевую ферментацию глюкозы [15–17] проводят при комнатной температуре в отсутствие кислорода, поскольку наличие последнего приводит к дальнейшему окислению спирта в уксусную кислоту. Согласно общему уравнению процесса на каждую молекулу получаемого этанола приходится 1 молекула CO_2 по реакции:



При повышении концентрации этанола в смеси до 14% происходит массовая гибель дрожжей. На практике процесс останавливают на уровне концентрации спирта 9–10% [18], поскольку дрожжи используются и на последующих циклах конверсии. Выход спирта в пересчете на глюкозу и подобные соединения составляет 88–92%, побочными продуктами являются глицерин (3–5%) и твердые продукты (3–8%), состоящие из триглицеридов и жиров. Получаемая смесь подвергается перегонке с целью повышения концентрации этанола и доведения продукта до требуемого товарного вида. В настоящее время проводятся работы по повышению жизнестойкости бактерий и оптимизации производства.

Осуществление прямой конверсии ферментационных смесей и этанола в углеводороды возможно на катализаторах на основе ZSM-5 [19–21]. В цеолитах типа пентасилов основным элементом кристаллической решетки является фрагмент из пяти- и шестичленных колец, сочетание которых даёт цепочки, образующие слои [22–24]. Внутри цеолита формируется система каналов, сочетание которых представляет собой круглое десятичленное кольцо диаметром 0,54–0,56 нм. Средний диаметр пор этих цеолитов таков, что препятствует образованию углеводородов с числом атомов углерода в молекуле большим, чем 12, что обеспечивает высокую селективность процесса превращения этанола в углеводороды бензинового ряда. При пропускании биоэтанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (*methanol-to-gasoline*) известен под названием ETG (*ethanol-to-gasoline*) [5, 25, 26]. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или

олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А ключевой лимитирующей стадией конверсии этанола является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола [27]. Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, в настоящий момент не существует, несмотря на экономическую выгоду, поэтому далее будут рассмотрены экспериментальные результаты, полученные в различных лабораториях мира.

Сразу после открытия цеолита ZSM-5 в 70-х гг. прошлого столетия и обнаружения его активности в реакции конверсии метанола в жидкое топливо в ряде лабораторий мира были выявлены возможности данной системы в конверсии других спиртов. В 1978 г. авторами [28] было показано, что в интервале температур от 300–400°C цеолит HZSM-5 способен превращать этанол в смесь, содержащую 50–60% пропанобутановой фракции и 30–40% фракции жидких углеводородов, около 80% из которых составляют алифатические C_5 - C_6 углеводороды, а также ксилолы и толуол.

В работе [29] исследовано влияние воды и возможности перевода водноэтанольных смесей в ароматические углеводороды. При содержании воды около 30% и скорости подачи этанола $0,07 \text{ ч}^{-1}$ вода практически не оказывает влияния на выход ароматической фракции, доля которой при температуре выше 320°C составляет до 45% от общего выхода углеводородов. Состав ароматической фракции практически не меняется с повышением температуры, доля фракции БТК составляет около 80% от общего количества ароматических углеводородов. Скорость потока реагентов в приведенных экспериментах далека от промышленной, составляющей в подобных реакциях $1\text{--}10 \text{ ч}^{-1}$, при ее увеличении до 2 ч^{-1} конверсия этанола начинает снижаться через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

В реакции конверсии этанола за процесс образования ароматических углеводородов ответственны сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции, скорее всего, является этилен. Авторы [30] провели исследования влияния соотношения Si/Al в цеолите HZSM-5, ответственного за кислотность, на его селективность по ароматическим углеводородам в реакции конверсии этанола. На чистом силикате, не содержащем в своем составе алюминия, образования ароматических соединений в ходе



конверсии этанола не наблюдается. На цеолите HZSM-5 с соотношением Si/Al = 40 выход ароматических углеводородов в ходе импульсных экспериментов по конверсии этанола (400°C) составляет 20%.

Дальнейшее увеличение содержания алюминия до Si/Al=13 приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов до 30%. Композиционный состав ароматической фракции практически не меняется в интервале Si/Al = 40–10. Содержание бензола составляет 10–11%, толуола – 40–45%, ксилолов – 30%, этилбензола – 5%, высших ароматических углеводородов – 5–7%. Исследование механизма превращения этанола в импульсном микро-реакторе показало, что наиболее вероятным путем образования ароматических соединений является олигомеризация и ароматизация этилена и его олигомеров на кислотных центрах цеолита [31]. Конечный состав ароматической фракции зависит от большого числа параметров реакции, влияющих на стадии изомеризации и деалкилирования продуктов, получающихся при ароматизации этиленовых олигомеров. С ростом температуры скорость протекания этих стадий увеличивается, приводя к снижению средней молекулярной массы ароматической фракции.

Динамика зависимости выделения различных продуктов реакции на катализаторе HZSM-5 с соотношением Si/Al = 18 представлена в работе [32]. Отмечено, что концентрация пропанбутановой фракции практически не меняется в интервале температур от 300 до 440°C и составляет 60%, концентрация C₃-углеводородов возрастает с 20 до 40%, а концентрация бутановых падает. При дальнейшем повышении температуры основным продуктом реакции становится этилен и наблюдается выделение метана. Среди жидких продуктов реакции большую долю составляют ароматические углеводороды, максимум их выделения приходится на диапазон от 340 до 360°C. Зависимость выхода жидких углеводородов от числа атомов алюминия в ячейке цеолита указывает на необходимость присутствия нескольких атомов для обеспечения конверсии этанола. При плотности атомов алюминия на ячейку менее 1,5 наблюдается селективное образование этилена в ущерб жидким продуктам конверсии. Интересным результатом является практически линейная зависимость образования углеродных отложений от селективности по ароматическим продуктам конверсии. Количество углерода на катализаторе увеличивается с ростом селективности по реакциям ароматизации, достигая 7% масс.

Изучение влияния давления, температуры и объемной скорости потока этанола [33] показало, что в поточном реакторе при скорости потока 2,4 ч⁻¹ наибольшие выходы жидкой фракции углеводородов (70%) достигаются при температуре 350°C. Доля ароматических продуктов составляет 45–50%. Варьирование скорости потока от 1 до 12 ч⁻¹ приводит к быстрому снижению доли жидких продуктов конверсии.

Повышение давления до 0,15 МПа практически никак не сказывается на распределении продуктов конверсии абсолютного этанола, тогда как в случае 95%-ного спирта выход жидких соединений повышается с 33 до 50% по алифатическим углеводородам и с 20 до 25% – по ароматическим. К сожалению, в работе не приводятся сведения о составе использованного цеолита и о продолжительности эксперимента, что не дает возможности сопоставить результаты авторов работы с результатами других исследовательских групп, однако приведенные выходы жидких углеводородов, скорее всего, соответствуют непродолжительным экспериментам. В этой работе впервые проведено сопоставление состава получаемой смеси углеводородов с бензином, получающимся в ходе каталитического крекинга нефти, и показана близость их химического состава.

Сопоставление различных спиртов и продуктов ферментации на катализаторе HZSM-5 (Si/Al=21) при температуре 350–400°C показало, что практически любые низшие спирты могут быть переведены в ароматические соединения с выходами 50–80%.

В работе [34] рассматривается конверсия низших спиртов C₂-C₅ при температуре 350°C на цеолите ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 80), модифицированном цирконием. Отмечено, что увеличение количества атомов углерода в молекуле спирта ведет к увеличению выхода изопарафинов C₁-C₁₄ и бензола. Максимальный выход изоалканов наблюдается при конверсии изоамилового спирта 40% масс. Суммарное содержание ароматических соединений в продуктах не превышает 30%, в частности для спиртов C₂-C₄ содержание бензола не превышает 1%, что позволяет использовать полученный катализат как компонент моторного топлива.

Присутствие воды в смеси реагентов, по мнению авторов [35], даже желательно, поскольку снижается степень дезактивации катализатора из-за отложения кокса и повышается выход ароматических соединений. Тем не менее практически во всех случаях наблюдалось падение активности цеолита через 3–5 ч реакции. Наибольший выход



ароматических соединений (90%) был отмечен в случае конверсии смеси *n*-бутанол–ацетон–этанол (6:3:1), соответствующей анаэробному сбраживанию биомассы. Высокие выходы ароматических углеводородов (75–80%) также были отмечены при конверсии сивушного масла, представляющего собой 89%-ный раствор спиртов C_2 – C_5 в воде. В экспериментах по конверсии этанола при 400°C и скорости потока 1 ч⁻¹ выход жидких углеводородов составил около 70%, при содержании в них ароматических соединений 90%.

Так же можно инициировать гетерогенно-каталитический процесс с помощью перекиси водорода [36, 37], инициирующий эффект достигается за счет механизма сопряжения стадий образования радикалов $\cdot OH$ и $\cdot OH_2$ с ключевыми медленными стадиями, определяющими кинетику процесса превращения метанола в формальдегид или этанола – в дивинил. Наряду с инициирующим эффектом, по мнению авторов работ [38, 39], пероксид водорода модифицирует поверхность катализатора гидроксильными группами и предотвращает образование кокса на поверхности катализатора. Можно предположить, что ключевая стадия конверсии этанола (олигомеризация этилена) может быть интенсифицирована под воздействием радикалов $\cdot OH$ и $\cdot OH_2$. Такой подход является альтернативным по отношению к поиску химических добавок к катализатору, что позволяет обеспечить эффективное управление селективностью, используя автономную подачу пероксида водорода в реактор и меняя степень восстановления поверхности катализатора *in situ*.

В работе [40] приведены выходы органического конденсата, полученного в процессе превращения этанола при различных температурах и при разных временах контакта. Видно, что добавка пероксида водорода сильно влияет на выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола. В отсутствие пероксида водорода при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ выход жидких углеводородов снижается с 24 до 19% при повышении температуры от 350 до 450°C, а в присутствии пероксида водорода в количестве 1%, при объемной скорости 1 ч⁻¹, – возрастает и достигает 33,5%. Таким образом, в присутствии пероксида водорода снижается коксование поверхности катализатора и увеличивается выход целевых продуктов реакции. В отсутствие пероксида водорода при высоких температурах (выше 400°C) в результате коксования поверхности происходит быстрая дезактивация катализатора. Отмечено, что увеличение времени контакта с каталитической поверхностью повышает вклад медленной кинетической стадии олигомеризации

этилена, приводя к увеличению выхода жидких углеводородов. Однако в отсутствие пероксида водорода при очень низких объемных скоростях (от 0,8 до 0,5 ч⁻¹) с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится протеканием других реакций, в частности коксообразованием на поверхности. В диапазоне концентраций пероксида водорода 1–1,5% наблюдается увеличение концентрации высокомолекулярных ароматических углеводородов. Это указывает на то, что присутствие пероксида водорода способствует ускорению образования ароматических углеводородов и других компонентов биотоплива. В заключение отмечается, что с одновременным применением катализатора и инициатора достигается синергетический эффект, благодаря которому возрастают как выход органической фазы, так и выход ароматических углеводородов.

Комплексное изучение влияния режимных параметров реакции конверсии биоэтанола и состава цеолита типа HZSM-5 проведено в работе [41]. При конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе HZSM-5 (скорость потока 1 ч⁻¹, $T = 400^\circ C$) увеличение содержания воды с 4 до 15–30% приводит к увеличению содержания этилена в продуктах реакции с 1–10 до 40%. Исследование цеолита после конверсии 70%-ного этанола показало наличие необратимых изменений в его структуре. При конверсии 96%-ного этанола оптимальный выход жидких продуктов достигается на цеолитах с соотношением $Si/Al = 30–50$, в интервале температур 350–400°C. Содержание отдельных ароматических углеводородов меняется с изменением температуры реакции от 300 до 500°C. С увеличением температуры конверсии возрастает содержание фракции БТК с 47 до 85%. Увеличение давления в реакторе до 0,2–0,3 МПа практически не сказывается на распределении продуктов конверсии, тогда как его снижение до 0,05 МПа ведет к резкому увеличению выхода газообразных олефинов и снижению значений конверсии этанола. Авторами [41] также проведены эксперименты по рециркуляции газообразных продуктов в ходе конверсии этанола при 360°C и скорости потока 0,5 ч⁻¹. При рециркуляции потока со скоростью 0,25 г/г содержание газообразных олефинов в продуктах реакции падает с 16 до 8%, обеспечивая увеличение содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции с 18 до 30%.

Исследование термодинамики процесса показало, что реакция дегидратации этанола при 400°C сопровождается поглощением тепла (377 Дж), тогда как в ходе образования аромати-



ческих и алифатических соединений из олефинов выделяется до 1676 Дж свободной энергии. Таким образом, при проведении реакции необходимо обеспечивать теплоотвод, например посредством введения рециркуляции газообразных продуктов. Исследование кинетики процесса показало, что с достаточной степенью точности выходы жидких продуктов конверсии, газообразных олефинов и парафинов могут быть описаны с помощью 3 основных параметров: двух констант образования жидких и газообразных парафинов из олефинов и времени образования этилена из этанола, зависящего от эффективного количества активных центров катализатора.

Модификация цеолита ZSM-5 марганцем или цинком приводит к получению селективного катализатора дегидратации этанола в этилен [42]. Отличительной особенностью данных систем является возможность конверсии сильно разбавленных водноэтанольных смесей, содержание этилена на выходе из реактора составило 98–99%, а ароматических соединений – 0,5–1,5%. Введение данных элементов в состав цеолита обеспечивает увеличение срока службы катализаторам и увеличение селективности всего процесса. В той же работе [42] исследователи провели эксперименты по превращению этанола на немодифицированном цеолите HZSM-5. При 400°C содержание жидких ароматических и алифатических продуктов конверсии чистого этанола составляло 20 и 29% соответственно, этилена – 10%, газообразных парафинов и олефинов – 19 и 20%. При степени превращения этанола 75% выход ароматических углеводородов снижается до 4%, а других жидких углеводородов – до 17,5%. Дальнейшее повышение содержания воды до 75% приводит к тому, что основным продуктом конверсии становится этилен – 98%.

Авторами [43] предложено модифицирование цеолита оксидом галлия. Модифицирование системы оксидом галлия, не снижая количества льюисовских центров, существенно уменьшает число брэнстедовских центров катализатора, что можно легко объяснить блокированием атомами галлия решетки цеолита, в результате чего возрастает селективность по жидким углеводородам. По-видимому, брэнстедовские центры участвуют в большинстве элементарных актов, за исключением актов олигомеризации, для осуществления которых достаточно льюисовских центров.

В работе [44] проведена модификация катализатора HZSM-5 трифторметансульфоновой кислотой с целью увеличения кислотности цеолита, что привело к повышению выхода этилена до 99% и повышению значений конверсии

разбавленных водноэтанольных смесей. Кроме того, удалось понизить температуру процесса с 400 до 185°C. Схожие данные были получены и другими исследователями, изучавшими конверсию 20%-ного этанола на катализаторах HZSM-5 с высоким значением Si/Al=35–15000 при температуре 400°C [45]. Полная конверсия биоэтанола при скорости подачи 3,4 ч⁻¹ была достигнута на цеолитах с соотношением Si/Al > 1000 при содержании этилена в продуктах синтеза 98–99,6%.

Введение в состав катализатора Na-ZSM-5 меди или кобальта [46] приводит к получению диэтилового эфира, ацетальдегида, этилена и оксидов углерода. Данные катализаторы, полученные методом ионного обмена, не пригодны для получения жидкой углеводородной фракции из этанола. Таким образом, наличие сильных кислотных центров является необходимым условием протекания конверсии этанола в углеводороды. Однако показано [46], что если вместо натриевой формы цеолита на этапе ионного обмена взять аммониевую модификацию NH₄-ZSM-5 (Si/Al=25), то селективность в образовании оксигенатов во многих случаях не наблюдается, однако выход этилена при этом повышается.

Добавки некоторых металлов способны менять соотношение ароматических и алифатических углеводородов. Так, например, добавка хрома или никеля приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов, введение же щелочных или щелочноземельных металлов повышает выход этилена, модифицирование лантаном и вольфрамом увеличивает образование низших олефинов [47]. Так, введение фосфора [48] и циркония [49] повышает каталитическую активность и стабильность катализатора в реакциях конверсии этанола в пропилен в сравнении с исходным H-ZSM-5 без модифицирования.

Модификация цеолита H-ZSM-5 небольшим количеством железа приводит к резкому увеличению устойчивости катализатора к углеродным отложениям [50]. Оптимальное значение концентрации введенного железа в цеолите находится в интервале 0,4–0,6% [51]. Анализ влияния ионов металлов на активность цеолитного катализатора представлен в работе [52].

С помощью методов инфракрасного диффузного отражения показано [53], что в случае низкого содержания алюминия биоэтанол дегидрируется на активных центрах, содержащих силанольные группы Si(OH)₂(SiO)₂, которые не могут далее адсорбировать этилен, обеспечивая высокую селективность его образования. При увеличении содержания алюминия появляются сильные кислотные центры AlOH, ответственные



как за протекание обратной реакции гидратации этанола, так и за образование других углеводов. Природа активных центров адсорбции и дегидратации спиртов на цеолите HZSM-5 также исследовалась методами ИК-спектроскопии, термической десорбции и дейтерообмена в работах [54,55]. Было отмечено, что уже при комнатной температуре при адсорбции простых спиртов на HZSM-5 происходит частичный перенос кислорода к атому алюминия в решетке цеолита с образованием оксониевого и карбениевого ионов. Образовавшиеся интермедиаты могут десорбироваться как в виде исходного спирта, так и в виде соответствующего продукта дегидратации, в зависимости от степени кислотности алюминийсодержащего центра. Подтверждение существования этокси-интермедиата на брэнстедовских центрах морденита было получено в исследовании [56]. Этокси-интермедиаты, образующиеся при 150°C, связаны с атомами алюминия и кремния ковалентно, что было показано с помощью ИК-спектроскопии. Вывод об их стабильности был сделан на основании того, что реакция дейтерообмена, идущая на чистом цеолите, в случае предварительной адсорбции на нем этанола полностью подавляется. Среди продуктов взаимодействия этанола с цеолитом были обнаружены этилбензолы, однако главным продуктом является этилен. Связь C–C в этаноле, по-видимому, устойчива в ходе взаимодействия, и количество интермедиатов на поверхности цеолита гораздо ниже, чем в случае конверсии метанола [57]. Авторами работы [58] было установлено, что потеря селективности катализатора HZSM-5 (Si/Al = 25) по жидким продуктам реакции, происходящая вследствие накопления углеродных отложений, практически не связана с потерей активности по дегидрированию этанола в этилен. Катализатор, практически полностью потерявший селективность, способен обеспечивать дегидратацию этанола в течение большого количества времени, на основании чего было сделано предположение о различной природе центров дегидратации этанола и центров ароматизации этилена. При проведении нескольких циклов реакция–регенерация было установлено, что в присутствии значительных количеств воды происходит деалюминирование цеолита, приводящее к выходу катализатора из строя. Тем не менее при работе с 96%-ным этанолом данный эффект не наблюдался. Конверсия этанола в смеси с уксусной кислотой и ацетальдегидом приводит к быстрой потере каталитической активности, и наличие данных веществ в подаваемом этаноле нежелательно. Скорость

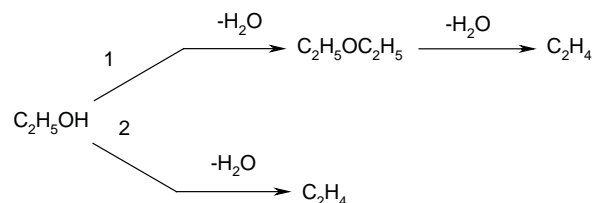
деактивации катализатора зависит от скорости подачи сырья: при скорости подачи этанола 5 ч⁻¹ потеря селективности по жидким продуктам на 80% наступает через 5 ч после начала реакции, а при 30 ч⁻¹ – уже через 1 ч.

В процессе конверсии этанола катализатор со временем теряет свою активность. Различают обратимую и необратимую дезактивацию (старение) катализатора: первая обусловлена образованием углеродсодержащих продуктов уплотнения, тогда как необратимая дезактивация является следствием деалюминирования цеолита. Процедура выжигания углеродных отложений при продувке катализатора воздухом при 550°C практически не сказывается на его активности в последующих циклах [59].

Исследование зависимости удаления отложений от времени показало, что данный процесс является достаточно медленным, максимум выделения CO₂ приходится на второй час реакции, и его выделение прекращается только через 3–4 ч после начала реактивации. Необратимая дезактивация катализатора вызывается наличием воды, которая может ускорять миграцию атомов алюминия на внешнюю поверхность цеолита, уменьшая общее число сильных кислотных центров. Способом снижения указанного воздействия является ограничение доступа воды в зону реакции путем повышения концентрации этанола на входе и разбавления его инертным газом или газообразными продуктами реакции.

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 [60] или на его аналогах.

Механизм реакции для каталитической дегидратации этилового спирта был исследован авторами [61, 62]. Было обнаружено, что образующимися продуктами в процессе дегидратации этанола на твердых кислотах были этилен, диэтиловый эфир и небольшое количество этана, ацетальдегида, пропилена и бутанов [63]. Это означает, что протекающие реакции довольно сложные. Вообще говоря, дегидратация этанола на катализаторах, содержащих кислотные центры, может протекать двумя путями [64]: межмолекулярная дегидратация (1), внутримолекулярная дегидратация (2).





Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. По-видимому, центры, ответственные за ее протекание, находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем фрагменте многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого факта служит низкая чувствительность дегидратации к введению добавок в пористую структуру цеолита, обычно затрагивается лишь селективность по тому или иному продукту, но не степень конверсии этанола. Необходимо отметить, что на деалюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также проходит реакция дегидратации. Процессы активации этилена или других олефинов проходят в ячейках цеолита, и в данном случае ключевым показателем становится соотношение Si/Al, определяющее его кислотность. Главным показателем, от которого зависит селективность по жидким продуктам, является распределение кислотных центров (атомов

алюминия) по ячейкам цеолита. При их числе от 1 до 3 достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия в сторону образования жидких парафинов и олефинов практически нет, так как сама структура элементарной ячейки цеолита HZSM-5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как в случае конверсии этанола, так и в случае крекинга углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

Реакция дегидратации этанола до этилена протекает по классическому карбокатионному механизму. Однако в работе [65], основываясь на экспериментальных данных ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, дегидратация спирта до этилена протекает не по механизму, где интермедиатами выступают карбокатионы (а), а по механизму, где интермедиаты этокси-группы (б) (рис. 1).

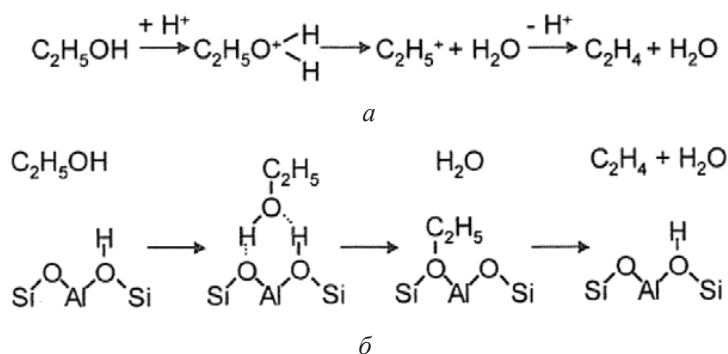


Рис.1. Схемы превращения этанола в этилен

Существуют различные теории конверсии спирта, прежде всего, основывающиеся на косвенной информации по средством ИК-спектроскопии и прямой информации о распределении продуктов реакции. Традиционный механизм олигомеризации и крекинга является прямым механизмом, где карбокатионы являются интермедиатами реакции. Механизм «углеводородного котла» является косвенным механизмом, где карбокатионы циклических углеводородов действуют как сокатализаторы.

Модель механизма «углеводородного котла» устанавливает, что органические центры реакции имеют сокаталитическое действие внутри поры катализатора. Точная природа механизма «углеводородного котла» полностью не определена и может варьироваться в зависимости от свойств катализатора и условий реакции

[66]. Процесс ETG (*ethanol-to-gasoline*) имеет схожее распределение продуктов с процессом MTG (*methanol-to-gasoline*) и поэтому некоторые исследователи предполагают, что механизм реакции будет схожим. Главным образом модель «углеводородного котла» служит механизмом для объяснения образования связи C-C в процессе MTG. В реакциях конверсии этанола это не нужно, так как здесь реакционноспособная молекула существует, это этилен. В работе [67] авторы приводят механизм «углеводородного котла» применимого к процессу конверсии этанола (рис 2).

Экспериментальная часть

В работе рассматривается каталитическая активность цеолита в конверсии этанола, гексена-1, этилена. Исследована цеолитная система

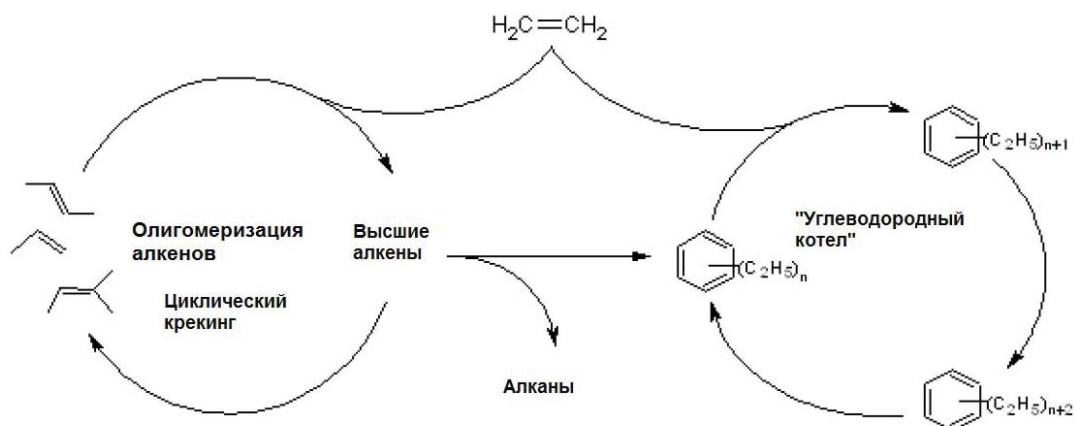


Рис. 2. Предполагаемая схема процесса ETG

предварительно прокаленного порошка цеолита ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ моль/моль. Цеолит прокаливали в муфельном шкафу при температуре 500°C в течение 2 часов.

Изучение каталитической активности ZSM-5 в H-форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ $M=100$ моль/моль проводили на лабораторной установке проточного типа. Опыт проводили при температуре 350°C , атмосферном давлении и объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} .

Образцы порошкообразного катализатора предварительно спрессованы, прокалены при 500°C . Исследована фракция с размером зерна 2–3 мм, объем загрузки катализатора – $6,5\text{ см}^3$. Перед испытанием катализатор активировали в потоке воздуха при температуре 500°C в течение 1 ч при скорости подачи газа 2 л/ч. Затем в течение 0,5 ч установка продувалась гелием с целью создания инертной атмосферы внутри реактора.

Хроматографический анализ продуктов проводили на хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250°C . Хроматограф оснащен колонкой DB-1 длиной 100 м, диаметром 0,25 мм, неподвижной жидкой фазой является полиметилсилоксан. Газ-носитель – гелий.

Результаты и их обсуждение

С целью уточнения предполагаемого механизма конверсии этилового спирта на цеолите в углеводороды бензинового ряда провели ряд опытов с использованием веществ, которые считались интермедиатами процесса (гексен-1, этилен).

Процесс осуществляли при температуре 350°C , так как при данной температуре цеолит проявляет наибольшую селективность по изопа-

рафинам. Данные хроматографического анализа представлены в таблице.

Общий углеводородный состав жидких и газообразных продуктов

Продукт	Массовое содержание, %		
	Этанол	Гексен	Этилен
H_2	0,0	0,0	0,2
$\text{C}_1\text{-C}_2$	0,6	0,7	0,0
C_2H_4	0,1	0,1	1,8
C_3H_8	7,0	21,7	43,7
n- $\text{C}_4\text{-C}_5$	3,4	4,3	9,6
n-гексан	0,3	0,3	0,1
i- $\text{C}_4\text{-C}_6$	14,4	29,0	28,0
i- $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	7,1	4,5	1,1
n- $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,2	0,5	0,1
Алкены $\text{C}_4\text{-C}_6$	0,1	0,1	0,0
Алкены $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,5	0,3	0,0
Ar- $\text{C}_6\text{-C}_8$	11,8	29,3	12,7
Ar- $\text{C}_9\text{-C}_{14}$	4,3	6,9	2,3
Нафтены $\text{C}_5\text{-C}_6$	0,0	0,0	0,0
Нафтены $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,9	2,2	0,4
H_2O	49,3	–	–

Из данных таблицы видно, что углеводородный состав продуктов схож. Это позволяет нам утверждать, что основная часть углеводородов получается путем олигомеризации этилена.

Из таблицы видно, что выход пропана в ряду конверсии веществ этанол, гексен-1, этилен растет. Можно предположить, что в случае конверсии гексена-1 основной вклад вносят реакции крекинга, а в случае этилена – в первую очередь

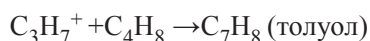
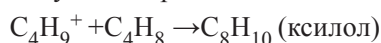


реакции олигомеризации этилена, а затем реакции крекинга с последующим гидрированием радикала до *n*-алкана.

Также видно различие в содержании изобутана в продуктах реакции. Наибольшее содержание отмечается в продуктах конверсии этилена – 22,5 мас %, наименьшее в продуктах конверсии этанола – 8,5 мас %. Вероятней всего, изобутан образуется путем изомеризации длинноцепочечного углеводорода с последующим крекингом углеводородной цепи. Содержание бутана в продуктах конверсии этилена выше почти в три раза. Из этого следует, что образование бутана происходит за счет димеризации этилена с последующим гидрированием.

Содержание бензола и толуола в продуктах конверсии гексена-1 больше по сравнению с продуктами конверсии этилена и этанола. Предположительно, бензол образуется путем дегидроциклизации гексена-1.

Существует несколько возможных путей образования ароматических соединений при конверсии этилового спирта на цеолитах типа ZSM-5. Во-первых, ароматические углеводороды могут формироваться путем присоединительной полимеризации олефинов [68, 69]. При этом карбениевый ион и олефин дают олефин с большим молекулярным весом, который циклизуется с перераспределением водорода и образует ароматический углеводород.



Во-вторых, ароматические углеводороды могут формироваться в результате реакции диспропорционирования, изомеризации, алкилирования, деалкилирования или крекинга первично образовавшихся аренов. Авторы работы [70] предполагают, что все ароматические соединения образуются путем циклизации олефинов, которые являются вторичными и нестабильными интермедиатами. Среди ароматических продуктов нестабильными являются лишь пара-ксилол и пара-метилбензол, в то время как их изомеры стабильны. Образование толуола, скорее всего, происходит именно по первому механизму, так как в процессе крекинга образуется карбениевый ион, который, соединяясь с бутаном, образует толуол. Крекинг гексена-1 в β -положении энергетически более выгодно по сравнению с олигомеризацией и последующим крекингом образовавшегося углеводорода. В продуктах конверсии гексена-1 содержится небольшое количество бутана по сравнению с продуктами конверсии этанола и этилена.

Таким образом, исследование каталитической активности цеолитной системы ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 равным 100 в реакции конверсии этанола, гексена-1 и этилена показало, что образование ароматических углеводородов осуществляется путем присоединительной полимеризации олефинов. При этом карбениевый ион и олефин дают олефин с большим молекулярным весом, который циклизуется с перераспределением водорода и образует ароматический углеводород.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (№ 4.1212.2014/К).

Список литературы

1. Grace J. Understanding and managing the global carbon cycle // J. Ecol. 2004. Vol. 92. P. 189–202.
2. URL: <http://www.rg.ru/2014/09/22/atmosfera-site-anons.html> (дата обращения: 15.09.2015).
3. Третьяков В. Ф. Биоэтанол-стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. 2008. № 1. С. 8–12.
4. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by stream reforming of ethanol; a review // Energy & Fuels. 2005. Vol. 19. P. 2098–2116.
5. Schulz J., Bandermann F. Conversion of ethanol over Zeolite H-ZSM-5 // Chem. Eng. Technol. 1994. Vol. 17. P. 179–186.
6. Cao F., Chen Y., Zhai F., Li J., Wang J., Wang X., Wang S., Zhu W. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid // Biotech. Bioeng. 2008. Vol. 101, № 1. P. 93–100.
7. Kulkarni M. G., Gopinath R., Meher L. C., Dalai A. K. Solid acid catalysed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 1056–1062.
8. Aimaretti N., Manuale D. L., Mazziere V. M., Vera C. R., Yori J. C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel // Energy Fuels. 2009. Vol. 23, № 2. P. 1076–1080.
9. Pinnart T., Savage P. E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47, № 18. P. 6801–6808.
10. Fjerbeak L., Christensen K. V., Norddahl B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification // Biotech. Bioeng. 2009. Vol. 102, № 5. P. 1298–1315.
11. Haas M. J., McAloon A. J., Yee W. C., Foglia T. A. A process model to estimate biodiesel production costs // Bioresour. Technol. 2006. Vol. 97, № 4. P. 671–678.
12. Bezhadi S., Farid M. M. Review : Examining the use of different feedstock for the production of biodiesel // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2007. Vol. 2. P. 480–486.



13. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D. Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 5708–5715.
14. Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M., Eranen K., Murzin D. Y. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21, № 1. P. 30–41.
15. Twaïq F. A., Zabidi N. A. M., Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons; performans of various zeolitecatalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 3, № 9. P. 3230–3237.
16. Siswanto D. Y., Salim G. W., Wibisonom N., Hindarso H., Sudaryanto Y., Ismadji S. Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using MCM-41 // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2008. Vol. 3, № 6. P. 42–46.
17. Cosimo J. I., Diez V. K., Xu M., Iglesia E., Apsteduina C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides // *J. Catal.* 1998. Vol. 178. P. 499–510.
18. Basso L. C., Amorim H. V. de, Oliviera A. J. de, Lopes M. L. Yeast selection for fuel ethanol production in Brazil // *FEMS Yeast Research.* 2008. Vol. 8, № 7. P. 1155–1163.
19. Oudejans J. C., Van Den Oosterkamp P., Van Bekkum H. Conversion of ethanol over zeolite h-zsm-5 in the presence of water // *Appl. Catal.* 1982. Vol. 3. P. 109–115.
20. Nguyen T. M., Le Van Mao R. Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites : Study of the reaction network // *Appl. Catal.* 1990. Vol. 58. P. 119–129.
21. Talukdar A., Bhattacharyya K., Sivasanker S. HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons // *Appl. Catal.* 1997. Vol. 148. P. 357–371.
22. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М. : Академкнига, 2004. 679 с.
23. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.
24. Baerlocher Ch., Meier W., Olson D. Atlas of zeolite framework types. ELSEVIER (Fifth Revised Edition). Amsterdam, 2001. P. 308.
25. Aguayo A. T., Gayaubo A. G., Tarro A. M., Atutxa A., Bilbao J. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. Vol. 77. P. 211–216.
26. Machado N. R. C. F., Calsavara V., Astrath N. G. C. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites // *Fuel.* 2005. Vol. 84. P. 2064–2070.
27. Третьяков В. Ф., Ньы Ч. Т. К., Третьяков К. В., Сильченкова О. Н., Матышак В. А. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокинетических исследований *in situ* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87, № 6. С. 962–965.
28. Nagy J. B., Eeno M. van, Derouane E. G. Highly dispersed supported iron particles from the decomposition of iron carbonyl on HY zeolite // *J. Catal.* 1979. Vol. 58, № 2. P. 230–237.
29. Jalama K., Covilleb N. J., Hildebrandta D., Glassera D., Jewella L. L. Fischer-Tropsch synthesis over Co/TiO₂ : Effect of ethanol addition // *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 73–80.
30. Кировская И. А. Поверхностные явления. Омск. : ОмГТУ, 2001. 175 с.
31. Кировская И. А. Gas adsorption at the components of the GaAs-CdS system // *Protection of Metals.* 2008. Vol. 44, № 2. P. 184–189.
32. Кировская И. А. Adsorption and electrophysical studies of the sensitivity and selectivity of the surface of the InSb-CdTe. System with respect to toxic gases // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 82, № 5. P. 830–834.
33. Whitcraft D., Vevykos X. E., Mutharasan R. Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. I&EC (Process Design & Dev.) // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983. Vol. 22. P. 452–458.
34. Кузьмина П. И., Пилипенко А. Ю., Зюмченко Е. В. Конверсия одноатомных спиртов на поверхности Zr-модифицированных высококремнистых цеолитных системах типа zsm-5 // *Наука 21 века : новый подход : материалы 21-й молодеж. междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.* СПб., 2013. С. 21–26.
35. Кировская И. А. Adsorption, electrophysical, and optical studies of the surface of solid solutions and the binary components of the InSb-ZnTe system // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 83, № 13. P. 452–458.
36. Способ получения формальдегида : пат. 2404959 Рос. Федерация. – № 2009115308; заявл. 23.04.2009; опубл. 21.11.2010; Бюл. №33.
37. Способ получения дивинила (варианты) : пат. 2459788 Рос. Федерация. – № 2010148026/04; заявл. 26.11.2010; опубл. 27.08.2012; Бюл. № 24.
38. Илолов А. М., Тальшинский Р. М., Третьяков В. Ф., Третьяков К. В., Французова Н. А. Кинетическая модель инициированного дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии наноструктурированного кремнийсодержащего катализатора // *Нанотехнологии. Наука и производство.* 2012. № 2 (17). С. 7–30.
39. Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Тишсвака Мутомбо, Третьяков К. В., Забористов В. Н., Ряховский В. С., Таракулова А. О. Научные и практические аспекты производства дивинила из биоэтанола // *Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо (Междунар. науч.-техн. журн.).* 2012. № 8 (68). С. 16–27.
40. Третьяков В. Ф., Ньы Ч. Т. К., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Французова Н. А. Каталитическая конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды в присутствии перекиси водорода // *Вестн. МИТХТ.* 2013. Т. 8, № 6. С. 37–41.
41. Glazneva T. S., Smachkova V. P., Paukshtis E. A. Acid properties of fiberglass materials // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. Vol. 92. P. 303–309.
42. Глазнева Т. С., Паукитис Е. А. Бренстедовская кислотность стекловолокнистых материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2008. Т. 16. С. 473–478.



43. Третьяков В. Ф., Макарафи Ю. И., Тальшинский Р. М., Французова Н. А., Торховский В. Н., Антонюк С. Н., Третьяков К. В. Каталитическая конверсия этанола в углеводороды // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 77–86.
44. Arenamart S., Trakarnpruk W. Ethanol conversion to ethylene using metal-mordenite catalysts // Intern. J. Appl. Sci. and Eng. 2006. Vol. 4, № 1. P. 21–32.
45. Moser W. R., Thompson R. W., Chiang C., Tong H. Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene // J. Appl. Catal. 1989. Vol. 117. P. 19–32.
46. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М. : Химия, 1979. 343 с.
47. Murata K., Inaba M., Takahara I. Effects of surface modification of H-ZSM-5 catalysts on direct transformation of ethanol into lower olefins // J. Japan Petrol. Institute. 2008. Vol. 51, № 4. P. 234–239.
48. Song Z., Takahashi A., Nakamura I., Fujitani T. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene // Appl. Catal. A : General, 2010. Vol. 384, № 1–2. P. 201–205.
49. Song Z., Takahashi A., Mimura N., Fujitani T. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites // Catal. Lett. 2009. Vol. 131, № 3–4. P. 364–369.
50. Ryoo R., Ihee H., Kwaka J. H., Seob G., Liuc S. ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance study on a solid-state defect in HZSM-5 zeolite // Microporous Materials. 1995. Vol. 4. P. 59–64.
51. Machado N. R. C. F., Calsavara V., Astrathb N. G. C., Netob A. M., Baessob M. L. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 311. P. 193–198.
52. Магарил П. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М. : Химия, 1976. 311 с.
53. Moser W. R., Chiang C. C., Thompson R. W. Infrared diffuse reflectance study of the silicon-rich H-ZSM-5 catalysis of ethanol conversion // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 532–541.
54. Aronson M. T., Gorte R. J., Farneth W. E. The influence of oxonium ion and carbenium ion stabilities on the alcohol/H-ZSM-5 interaction // J. Catal. 1986. Vol. 98. P. 434–443.
55. Гудков Б. С., Баландин А. А. О механизме гетерогенных каталитических реакций дейтеро-водородного обмена циклоалканов // Успехи химии. 1966. Т. 35, № 10. С. 1819–1829.
56. Glazneva T. S., Rebrovb E. V., Schoutenb J. C., Paukshtisa E. A., Ismagilov Z. R. Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on titanium substrate // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 6391–6394.
57. Караханов Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. II. Метанол и синтезы на его основе // Сорос. образов. журн. 1997. № 12. С. 65–69.
58. Хаджиев С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М. : Химия, 1982. 277 с.
59. Aguayo A. T., Gayubo A. G., Atutxa A., Valle B., Bilbao J. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 410–416.
60. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М. : Мир, 1976. 561 с.
61. Gagarin S. G., Zakharyan R. Z., Kolbanovskii Yu. A. Electronic mechanism of catalytic dehydration of ethanol // Rus. Chem. Bull. 1983. Vol. 32. P. 1140–1145.
62. Shinohhara Y., Satozono H., Nakajima T., Suzuki S., Mishima S. Study of the Interaction of Ethanol with the Broensted and Lewis Acid Sites on Metal Oxide Surfaces Using the DV-Xa Method // J. Chem. Software. 1997. Vol. 4. P. 41.
63. Takahara I., Satio M., Inaba M., Murata K. Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts // Catal. Lett. 2005. Vol. 105. P. 249–257.
64. Derouane E. G., Nagy J. B., Dejaifve P., Van Hooff J. H. C., Spekman B. P., Vadrine J. C., Naccache C. Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite // J. Catal. 1977. Vol. 47. P. 249–259.
65. Kondo J. N., Ito K., Yoda E., Wakabayashi F., Domen K. An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on bronsted acid sites in zeolite // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 10969–10972.
66. Christensen C. H., Johansson R., Hruby S. L., Rass-Hansen J. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5. Catalysts // Catal. Lett. 2009. Vol. 127 (1–2). P. 1–6.
67. Bjorgen M., Svelleb S., Joensena F., Nerlova J., Kolboeb S., Boninoc F., Alumboc L., Bordigac S., Olsbye U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5 : On the origin of the olefinic species // J. Catal. 2007. Vol. 249 (2). P. 195–207.
68. Хусид Б. Л., Чукин Г. Д., Ростанин Н. Н., Коновальчиков Л. Д., Сурин С. А., Нефедов Б. К., Ростанина Е. Д. Цеолит содержащий катализатор конверсии метанола в углеводороды // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 4. С. 906–912.
69. Третьяков В. Ф., Ньы Ч. Т. К., Третьяков К. В., Сильченкова О. Н., Матышак В. А. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокINETических исследований *in situ* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 6. С. 965–965.
70. Понамарев О. А., Московская И. Ф., Романовский Б. В. Превращение метанола на пентасилах : последовательность образования продуктов реакции // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 3. С. 426–431.



БИОЛОГИЯ

УДК 929.57

САРАТОВСКИЕ ИСТОКИ И ПУТИ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИОЛОГИИ РАСТЕНИЙ В РОССИИ

С. А. Степанов, Г. В. Шляхтин

Саратовский государственный университет
E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Рассмотрена история развития физиологии растений в Саратове, основные направления изучения биологии растений, деятельность известных учёных России: В. Р. Заленского, А. Р. Кизеля, А. А. Рихтера, Н. А. Максимова, И. В. Красовской и В. А. Кумакова.

Ключевые слова: физиология растений, история развития.

The Saratov Sources and Studying Ways Physiology of Plants in Russia

S. A. Stepanov, G. V. Shliakhtin

The history development of physiology of plants in Saratov, the basic directions of studying of plant biology, activity of known scientists of Russia is considered: V. R. Zalenskogo, A. R. Kizelja, A. A. Richter, N. A. Maksimova, I. V. Krasovsky and V. A. Kumakova.

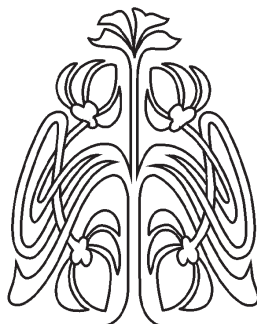
Key words: physiology of plants, development history.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-42-49

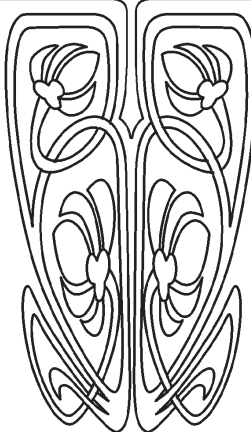
Бессмертные строки А. С. Грибоедова из комедии «Горе от ума» ещё в 1824 г. поэтически характеризовали Саратовскую губернию: «в деревню, к тетке, в глушь, в Саратов, там будешь горе горевать» [1]. Однако уже в конце XIX в. Саратовское Заволжье считалось заповедным сусеком России, а Саратов – её пшеничной столицей [2, 3]. Распространение яровой пшеницы связано с немецкой колонизацией Поволжья с 1762 г. [4]. Уже к середине XIX столетия мукомольная промышленность колонистов обеспечивала волжский регион от Рыбинска до Астрахани. Успехи саратовских мукомолов были высоко оценены на промышленных выставках в Париже (1889) и Стокгольме (1897) [5, 6].

К началу XX в. аграрное перенаселение Поволжья (в 1897 г. здесь проживало 396 тыс. немцев) становится важным фактором, определившим на долгие годы социально-экономическое развитие края. Площадь лесов менее чем за 20 лет (с 1881 по 1899 г.) сократилась почти на 14%. В результате распашки земель выросла эрозия почв, стремительно росли овраги, резко понизился уровень грунтовых вод, мелела Волга [5, 6]. С 1871 г. неурожаи в Поволжье становятся всё более частыми и губительными. Как отмечал Л. Н. Толстой (1873), «едва ли есть в России местность, где бы благосостояние или бедствие народа непосредственное зависело от урожая или неурожаа» [7].

В сложившихся условиях именно наука, знание биологии сельскохозяйственных культур, и первой из них – пшеницы, становится определяющим мотивом развития экспериментального раздела ботаники, физиологии растений в Саратовской губернии. В начале XX в. в Саратове открываются: 10-й университет России (Импера-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





торский Николаевский университет, 1909) [8], сельскохозяйственная опытная станция (1910), высшие сельскохозяйственные курсы (1913) [9]. В Новоузенском районе Заволжья в 1909–1911 гг. создается Краснокутская сельскохозяйственная опытная станция [10].

С момента создания в 1867 г. в С.-Петербургском университете А. С. Фаминцыным первой отечественной кафедры анатомии и физиологии растений подобные кафедры создаются и в других университетах страны. Перечень объектов исследования в этот период очень широк – от вирусов, открытых в 1892 г. Д. И. Ивановским (одним из учеников А. С. Фаминцына), бактерий, грибов и водорослей до высших растений [11].

При основании Саратовского университета 10 (23) июня 1909 г. в составе медицинского факультета были учреждены 7 кафедр, в том числе зоологии и ботаники. С момента основания кафедры ботаники до 1914 г. её заведующим был профессор *Андрей Яковлевич Гордягин*. В Саратовский период он опубликовал несколько работ, в том числе в Известиях Саратовского университета (1913, № 4) статью «Из русской биометрической литературы». К. А. Фляксбергер отмечал: «А. Я. Гордягин должен быть признан у нас первым, начавшим биометрические работы над растениями» [12].

В сентябре 1915 г. в связи с близостью театра военных действий в Саратов прибыл по эвакуации Киевский университет, в составе которого было много известных деятелей науки. Вместе с сотрудниками Киевского университета в Саратов приезжает выдающийся ботаник и физиолог растений *Вячеслав Рафаилович Заленский*, ученик В. А. Ротерта и А. Я. Гордягина [13].

В 1917–1918 гг. в университете создается три новых факультета: физико-математический, историко-филологический и юридический. С сентября 1918 г. в университете открывается ещё один новый факультет – агрономический. Деятельное участие в его развитии принимают заведующий кафедрой физиологии растений, декан агрономического факультета В. Р. Заленский, заведующий кафедрой частного земледелия и селекции Н. И. Вавилов (впоследствии директор Всесоюзного института растениеводства, академик АН СССР, президент и академик ВАСХНИЛ) [9, 13]. Одновременно, с 1916 по 1922 гг., В. Р. Заленский работает в качестве заведующего отдела прикладной ботаники на сельскохозяйственной опытной станции. Работа велась преимущественно эскурионным методом: в оранжерее, питомниках, парниках, на полях. Изучали флору, биологию сорных растений: лекарственные, ароматические, технические и кормовые травы; цитологические аспекты растений.



Вячеслав Рафаилович Заленский, зав. кафедрой физиологии растений в составе агрономического факультета Саратовского университета, 1918–1922 гг.

В период работы в Киеве (1899–1914 гг.) В. Р. Заленский проводил исследования на 40 видах мезофильных растений, у листьев которых ему удалось выявить ярусную ксерофилизацию по 14 признакам (утолщение кутикулы, измельчение клеток, повышение густоты жилкования, увеличение числа устьиц на единицу поверхности и др.). Отмеченная закономерность получила определение как закон Заленского [13]. В саратовский период деятельности (1915–1923 гг.) В. Р. Заленский в основном работал как физиолог и в качестве модельных объектов использовал ксерофиты. Им было отмечено, что у ксерофитов ярусная структурная изменчивость листа проявляется лишь по единичным признакам, тогда как интенсивность транспирации и величина осмотического давления клеточного сока верхних листьев по сравнению с нижними были значительно выше [13, 14].

В развитии университета заметную роль играла научная и педагогическая деятельность *Александра Робертовича Кизеля* (ученика К. А. Тимирязева), крупнейшего специалиста в области аналитической химии, стоявшего у истоков зарождающегося направления биологической науки – молекулярной биологии. По завершении обучения в Московском университете и стажировок в ведущих лабораториях Европы в 1918 г. А. Р. Кизель был избран профессором Саратовского университета. С 1918 по 1922 г. он работал на кафедре ботаники, читал курс общей ботаники на медицинском факультете, в 1921–1922 гг. был деканом физико-математического факультета [15, 16].

В 1922 г. А. Р. Кизель вернулся в Московский университет, где основал кафедру биохимии



Александр Робертович Кизель, профессор Саратовского университета в 1918–1922 гг.

растений и подготовил значительное число учеников, среди которых академики А. И. Опарин и А. Н. Белозерский.

Экспериментальные работы, проведенные А. Р. Кизелем, были посвящены следующим вопросам:

1) исследования по биохимии углеводов. В данных работах уделяется большое внимание совершенствованию методики количественного определения различных групп углеводов в растительном материале, в частности клетчатки. Их описание вошло в написанное А. Р. Кизелем первое пособие по биохимической методике: «Практическое руководство по биохимии растений» (1934), по которому занимались в университетах страны до 1951 г., когда появилось одноименное пособие А. Н. Белозерского и Н. И. Проскуракова, заменившее учебник А. Р. Кизеля;

2) работы по биохимии протоплазмы. Результаты были опубликованы в монографии «Химия протоплазмы», первое издание которой вышло в 1930 г. на немецком языке и только в 1940 г. – на русском. Книга цитировалась в биохимической и цитологической литературе всех стран. Монография охватывала раздел работ, выполненных как самим А. Р. Кизелем, так и его учениками, среди которых основное место принадлежит, по определению самого А. Р. Кизеля, «ближайшему и основному сотруднику А. Н. Белозерскому»;

3) исследования по изучению аминокислотного состава и изменению физико-химических свойств белков растений в онтогенезе;

4) работы по изучению нуклеиновых кислот. По результатам совместных исследований, а в последующем А. Н. Белозерского, еще в 1930-х гг.

было отвергнуто разделение нуклеиновых кислот на особые «растительную» и «животную» группы и окончательно утвердилось представление об универсальном присутствии ДНК как в животных, так и в растительных клетках;

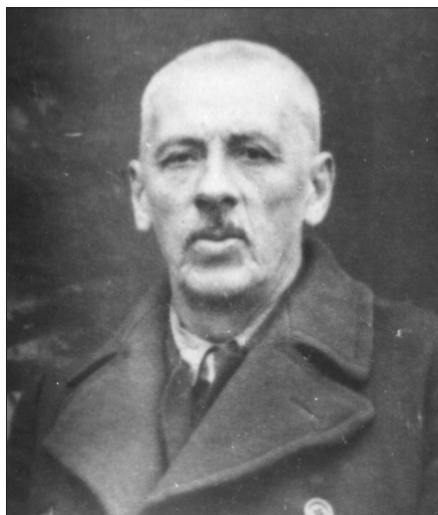
5) работы в области биохимии зерна, о влиянии влажности зерна на ферментативные процессы в нем и сохранность зерна при хранении [15, 16].

С 5-го по 13 июня 1920 г. в Саратовском университете состоялся 3-й Всероссийский съезд по селекции и семеноводству, где Н. И. Вавилов публично представил сформулированный им закон гомологических рядов в наследственной изменчивости. На основании знания общих закономерностей изменчивости закон позволил Н. И. Вавилову предсказать существование в природе форм с определенными, часто ценными для селекции признаками, упрощая решение проблемы происхождения тех или иных культурных видов. Как отмечал Н. П. Гончаров (2014), закон стал важным теоретическим обобщением, определившим на долгие годы всю систему взглядов Н. И. Вавилова на проблемы эволюции растений, их систематики и географической ботаники [9].

В связи с отделением в 1922 г. от Саратовского университета агрономического факультета и его преобразованием в сельскохозяйственный институт, ректором которого был назначен В. Р. Заленский, при кафедре ботаники естественного отделения физико-математического факультета, которой заведовал проф. Д. Е. Янишевский, была организована лаборатория анатомии и физиологии растений.

Новый импульс в развитии физиологии растений в Саратове связан с именем *Андрея Александровича Рихтера* (15.08.1871 – 2.04.1947). Являясь одним из учеников А. С. Фаминцына, в связи с созданием в г. Перми в 1917 г. филиала Петроградского (С.-Петербургского) университета, А. А. Рихтер становится его ректором, организует в Пермском университете кафедру анатомии и физиологии растений. После семи лет работы в Перми в 1924 г. он переехал в Саратов, приняв одновременное избрание его заведующим лабораторией анатомии и физиологии растений Саратовского университета (им же реорганизованной в том же году в одноименную кафедру) и заведующим кафедрой физиологии растений и микробиологии сельскохозяйственного института, а также заведующим отделом прикладной ботаники сельскохозяйственной областной опытной станции (в настоящее время НИИСХ Юго-Востока) [17].

В весеннем семестре 1924 г. А. А. Рихтер приступил к чтению курсов анатомии и физиологии растений в Саратовском университете. Кроме



Андрей Александрович Рихтер (1924 г.), зав. кафедрой анатомии и физиологии растений Саратовского университета с 1924 по 1931 г.

чтения лекций, он вел большие практикумы, руководил дипломными работами студентов, работой аспирантов и сотрудников кафедры.

В Саратове основным центром научной деятельности А. А. Рихтера был отдел прикладной ботаники на областной опытной станции. Тесное и неудобное помещение, отведенное для отдела, А. А. Рихтер сумел превратить в хорошо оборудованную физиологическую лабораторию. Все свободное от педагогической и общественной работы время он проводил здесь за своей исследовательской работой.

Климатические и хозяйственные особенности Нижнего Поволжья, Юго-Востока европейской части СССР, сельское хозяйство которого была призвана обслуживать саратовская станция, определяли основные задачи отдела прикладной ботаники и его физиологической лаборатории, которая при А. А. Рихтере стала ведущей частью этого отдела. Центральной задачей работ лаборатории Андрей Александрович наметил изучение основ устойчивости культурных растений Юго-Востока, а также некоторых наиболее устойчивых представителей дикой растительности к важнейшим неблагоприятным воздействиям внешней среды, обусловленным резко континентальным климатом: засухе, морозу, засолению почвы [17].

К этим работам он привлек многочисленных сотрудников, чему благоприятствовала тесная связь между лабораторией станции и университетской кафедрой, все экспериментальные работы студентов и научных сотрудников которой проводились в отделе прикладной ботаники. В этот период в должности профессора на кафедре работал Георгий Карлович Мейстер, директор

сельскохозяйственной опытной станции [17]. Г. К. Мейстеру удалось собрать на станции коллектив, состоящий из разных специалистов (генетиков, цитологов, ботаников, физиологов, биохимиков), наладить их совместную работу по всестороннему изучению селективируемых сельскохозяйственных растений и их диких сородичей. Результатом их деятельности явилось мощное развитие селекции в Саратове. Он воспитал поколение выдающихся селекционеров: академик Н. В. Цицин, лауреаты Государственной и Ленинской премий А. П. Шехурдин, В. Н. Мамонтова, Е. М. Плачек и др. [18].

Постепенно вокруг Андрея Александровича Рихтера собралась довольно большая группа постоянных сотрудников, которая по праву может быть названа его школой: А. А. Ничипорович (впоследствии член-корреспондент АН СССР, автор фотосинтетической теории продуктивности растений), В. А. Новиков, К. Т. Сухоруков, А. А. Образцова, А. Р. Вернер, В. Н. Наугольных, Е. И. Дворецкая, А. Д. Страхов, О. Ю. Соболевская, А. И. Гречушников и другие, впоследствии ставшие видными научными работниками [17].

В 1931 г. А. А. Рихтер переехал из Саратова в Москву, на кафедру физиологии растений Московского университета, а через год был избран действительным членом Академии наук СССР и стал во главе лаборатории биохимии и физиологии растений, что повлекло за собой его переезд в Ленинград. Вскоре лаборатория была переведена в Москву и преобразована в Институт физиологии растений имени К. А. Тимирязева, а А. А. Рихтер был назначен его первым директором.

Основная часть опубликованных А. А. Рихтером работ может быть отнесена к следующим разделам науки: 1) брожение и ферменты, 2) фотосинтез и пигменты, 3) физиологические основы устойчивости растений к неблагоприятным условиям среды, 4) физиология и химия технических растений, 5) физиология низших растений. А. А. Рихтер всегда интересовался микробиологией и в совершенстве владел методами этой науки. Им представлены интересные работы по физиологии и биохимии низших организмов: осмотическому давлению у грибов, реакции микроорганизмов на микроэлементы, распространению в почвах различных микроорганизмов.

Уехав из Саратова, Андрей Александрович сохранил связи с университетом, коллективом кафедры и своими учениками и аспирантами. Его ученик – профессор К. Т. Сухоруков – возглавил кафедру анатомии и физиологии растений, а А. Д. Фурсаев, один из последних аспирантов А. А. Рихтера в Саратовском университете, стал заведующим кафедры морфологии и системати-



ки растений (впоследствии член-корреспондент АН СССР) [17].

В 1935 г. заведующим кафедрой физиологии растений Саратовского университета стал член-корреспондент Академии наук СССР, профессор *Николай Александрович Максимов*, позже академик, проработавший в Саратовском университете до 1940 года. Его приезду предшествовали драматические события, связанные с его арестом 5 февраля 1933 г. вместе с группой ведущих специалистов Всесоюзного института растениеводства, возглавляемого Н. И. Вавиловым, и выселением в Саратов.



Николай Александрович Максимов (1920 г.), зав. кафедрой физиологии растений Саратовского университета с 1935 по 1940 г.

В этот период работы Н. А. Максимов занимался преимущественно вопросами орошения, засухоустойчивости и стадийности развития растений. Работы по устойчивости отражены в его книге «Избранные работы по засухоустойчивости и зимостойкости растений». В связи с этой же проблемой он уделял большое внимание проницаемости плазмы.

Большим достижением было издание Н. А. Максимовым учебника по физиологии растений, который неоднократно переиздавался, по которому учились многие поколения отечественных и зарубежных студентов [19]. Однако самой большой заслугой Николая Александровича является, несомненно, создание определенного направления в физиологии растений – экологической физиологии растений. Следует особо подчеркнуть значение работ Н. А. Максимова в этой области, так как он, в отличие от иностранных экспериментальных экологов, таких как Ф. Клементс, Лундегорд, Отчasti Вальтер и др., создавал экологическую физио-

логию. В то время как упомянутые исследователи ограничивались изучением одних только сдвигов процессов под влиянием того или иного фактора окружающей среды или их совокупного действия, Н. А. Максимов всегда стремился провести глубокий физиологический анализ сущности данного явления. Он подходил к решению этой задачи как физиолог, используя биохимические и физико-химические методы для выяснения причин явлений [19].

В саратовский период им опубликована одна из ключевых работ, в которой было показано, что основной причиной снижения урожая при засухе является подавление ростовых процессов [20]. В последующем это получило развитие в работах А. А. Ничипоровича [21] и А.Т. Мокроносова [22, 23], отметивших подчиненность фотосинтетической функции общей системе эпигенеза, что создавало предпосылку существования иерархии регуляторных систем фотосинтеза.

Н. А. Максимовым была создана научная школа в области изучения засухоустойчивости, водного обмена, фотофизиологии растений в составе: И. В. Красовской, И. М. Васильева, И. И. Туманова, Т. А. Красносельской-Максимовой, Е. В. Лебединцевой, В. И. Разумова, Б. С. Мошкова, И. Н. Бородина, С. В. Тагеевой, А. Е. Вотчал [19].

С 1944 по 1952 г. заведующей кафедрой анатомии и физиологии растений Саратовского университета стала *Ирина Владимировна Красовская*, одновременно она работала заведующей лабораторией физиологии растений в Институте зерновых культур (в настоящее время НИИСХ Юго-Востока) и некоторое время заведующей кафедрой микробиологии и физиологии растений в сельскохозяйственном институте,



Ирина Владимировна Красовская (1948 г.), зав. кафедрой физиологии растений Саратовского университета с 1944 по 1952 г.



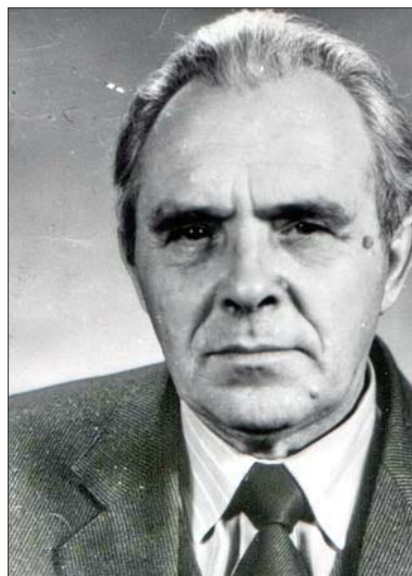
где до неё в период с 1935 по 1940 г. заведовала жена Н. А. Максимова – Татьяна Абрамовна Красносельская-Максимова. И. В. Красовская являлась известным специалистом по изучению корневой системы растений.

За период пребывания в Саратовском университете ею были выполнены работы: «Анатомо-морфологические закономерности в ходе заложения и в строении корневой системы хлебных злаков»; «Разработка приемов заражения корневой системы дуба микоризой в засушливых условиях Саратовской области»; «Достижения и перспективы изучения корневых систем растений» и другие. Она осуществляла научное руководство аспирантами: А. А. Волынским, В. А. Кумаковым, Н. И. Федоровым и др.

В 1961 г. в Саратов из Гродно (Белоруссия) вернулся *Вадим Андреевич Кумаков*, где он работал почти девять лет деканом агрономического факультета сельскохозяйственного института. Некоторое время он читал лекции в Саратовском университете, являясь одновременно заведующим лабораторией физиологии растений в НИИСХ Юго-Востока. Он продолжил исследования, начатые в свое время И. В. Красовской – физиологически обосновать перспективный для Юго-Востока России тип растений яровой пшеницы, высокоурожайный и устойчивый к засухе и другим неблагоприятным факторам этой зоны. Основное внимание в работе В. А. Кумаков уделит фотосинтетической деятельности растений, чему способствовало знакомство с А. А. Ничипоровичем [24].

Первоначально им были проанализированы данные физиологических исследований, накопленные ранее селекционерами яровой пшеницы в этом засушливом и жарком регионе России. Оказалось, что за время направленной селекции пропорционально возросла урожайность общей сухой массы и зерна, что коррелировало с увеличением площади листовой поверхности и продолжительностью жизни листьев. При этом увеличение фотосинтетического потенциала приходилось на период «колошение–спелость», что послужило основной физиологической причиной повышения коэффициента хозяйственной продуктивности фотосинтеза. Соответственно в процессе селекции, как показали исследования, возросла мощность корневой системы, в основном пропорционально увеличению ассимиляционного аппарата.

Кроме теоретического обоснования эволюции сортов яровой пшеницы на Юго-Востоке России, В. А. Кумаков наметил возможные направления дальнейшей реализации потенциала этой культуры: увеличение площади листовой поверхности



Вадим Андреевич Кумаков, зав. лабораторией физиологии растений НИИСХ Юго-Востока с 1961 по 2003 г.

и продолжительности жизни листьев верхних ярусов; ускорение темпов формирования листовой поверхности без изменения продолжительности вегетационного периода; повышение чистой продуктивности и хозяйственной эффективности фотосинтеза, а также фотосинтетической активности хлорофиллоносных тканей колоса [24].

Многолетнее изучение большого числа сортов яровой пшеницы, различающихся по происхождению, продуктивности, морфологическим и физиологическим признакам, позволило дать физиологическое обоснование оптимальной зональной модели сорта яровой мягкой пшеницы, в котором сочетались высокая продуктивность и устойчивость к неблагоприятным абиотическим факторам. Итоги этой работы были опубликованы в монографии «Физиологическое обоснование моделей сортов пшеницы» [25]. В 1994 г. за цикл работ, посвященных физиологическому обоснованию перспективных типов (моделей) сортов яровой пшеницы для засушливой степи Поволжья, В. А. Кумаков был награжден золотой медалью имени К. А. Тимирязева Россельхозакадемии.

С середины 80-х гг. прошлого столетия В. А. Кумаков все внимание сосредоточил на одном из интенсивно развивающихся направлений современной биологической и сельскохозяйственной науки – анализе продукционного процесса, ключевое место в изучении которого занимает физиология растений. Огромную ценность этой работы составляло то, что в изучении находилось большое количество сортов пшеницы, различавшихся по происхождению, потенциальной продуктивности, устойчивости, комплексу анатомо-



морфологических и физиологических признаков. Основные аспекты этой работы были освещены в коллективной монографии «Продукционный процесс в посевах пшеницы» (1994) [24].

Наряду с научной работой В. А. Кумаков всегда считал важнейшей задачей подготовку кадров. В течение многих лет он читал спецкурс «Фотосинтез» на кафедре физиологии растений Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, а в отдельные годы – и общий курс «Физиология растений». За время работы в НИИ сельского хозяйства Юго-Востока он подготовил 29 кандидатов и двух докторов наук (С. А. Степанов, Н. С. Васильчук).

В 1981 г. на конференции по физиологии растений АН СССР под Звенигородом В. А. Кумаков попросил одного из соавторов, чтобы ему задали из зала вопрос относительно возможности создания вместо фотосинтетической теории продуктивности растений А. А. Ничипоровича общей теории продуктивности, где рассматривались бы наряду с фотосинтезом, другие аспекты физиологии растения. С тех пор прошло уже более 30 лет. Возникли или получили развитие новые оригинальные проблемы физиологии целостности растения [26, 27], фитонейробиологии [28], эпигенетической регуляции развития [29], а история познания истины продолжается, как и поиски простого человеческого счастья [30].

О счастье мы всегда лишь вспоминаем,
А счастье всюду. Может быть, оно
Вот этот сад осенний за сараем
И чистый воздух, льющийся в окно.
В бездонном небе легким белым краем
Встает, сияет облако. Давно
Слежу за ним... Мы мало видим, знаем,
А счастье только знающим дано.

И. А. Бунин (14.08.1909 г.)

Список литературы

1. Грибоедов А. С. Горе от ума. М. : Типография Августа Семена при Императорской медико-хирургической академии, 1833. 167 с.
2. Вавилов Н. И. Избранные сочинения. Генетика и селекция. М. : Колос, 1966. 559 с.
3. Германцев Л. А., Ильина Т. Ф., Алтатова Л. С. Лучшие сорта – производству // Проблемы аридизации Юго-Востока Европейской части России : материалы междунар. науч.-практ. конф., посвященной 100-летию Краснокутской селекционно-опытной станции, 29–30 июня 2009 г. Саратов, 2009. С. 19–26.
4. Вавилов Н. И. Полевые культуры Юго-Востока. Пг. : Изд-во Нар. Ком. Земледелия «Новая деревня», 1922. 233 с.
5. Герман А. А., Плева И. Р. Немцы Поволжья. Краткий исторический очерк. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2002. 131 с.
6. Плева И. Р. Немецкие колонии на Волге во второй половине XIX века. М. : АОО «Международный союз немецкой культуры», 2008. 400 с.
7. Толстой Л. Н. Письмо к издателям (о самарском голоде) // Полн. собр. соч. : в 90 т. Т. 17. М. : Худ. лит., 1936. С. 62–70.
8. Сапрыкин Д. Л. Образовательный потенциал Российской Империи. М. : ИИЕТ РАН, 2009. 176 с.
9. Гончаров Н. П. Николай Иванович Вавилов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2014. 292 с.
10. Панасов М. Н., Германцева Н. И. От Богдана до наших дней // Проблемы аридизации Юго-Востока Европейской части России : материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию Краснокутской селекционно-опытной станции, 29–30 июня 2009 г. Саратов, 2009. С. 7–18.
11. Полевой В. В. А. С. Фаминцын и физиология растений в Петербургском – Ленинградском университете // Андрей Сергеевич Фаминцын : жизнь и научная деятельность. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1981. С. 56–85.
12. Любарский Е. Л. Андрей Яковлевич Гордягин, 1865–1932. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2003. 16 с.
13. Манойленко К. В. В. Р. Заленский и его вклад в ботаническую науку // Бот. журн. 1995. Т. 80, № 2. С. 103–115.
14. Вавилов Н. И. Памяти В. Р. Заленского // Изв. Гос. ин-та опытной агрономии. 1924. Т. 2, № 3. С. 100–102.
15. Кретович В. Л. Очерки по истории биохимии в СССР. М. : Наука, 1984. 103 с.
16. Курсанова Т. А. А. Р. Кизель – основатель кафедры биохимии растений МГУ // ИИЕТ РАН. Годичная науч. конф. 2004 г. М. : Диполь-Т, 2004. С. 200–204.
17. Рихтер Я. А. Академик А. А. Рихтер – профессор Саратовского университета // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9. Отд. оттиск. С. 1–30.
18. Сайфуллин Р. Г., Прянишников А. И., Свистунов Ю. С. Мейстер Георгий Карлович (1873–1938) // Вавилов. журн. генетики и селекции. 2013. Т. 17, № 2. С. 368–373.
19. Манойленко К. В. Николай Александрович Максимов. 1880–1952 / отв. ред. А. Б. Георгиевский. М. : Наука, 1999. 179 с.
20. Максимов Н. А. Подавление ростовых процессов как основная причина снижения урожая при засухе // Успехи совр. биологии. 1939. Т. 11, вып. 1. С. 124–136.
21. Ничипорович А. А. Фотосинтез и рост в эволюции растений и в их продуктивности // Физиология растений. 1980. Т. 27, вып. 5. С. 942–961.
22. Мокронос А. Т. Онтогенетический аспект фотосинтеза. М. : Наука, 1981. 196 с.
23. Мокронос А. Т. Фотосинтетическая функция и целостность растительного организма // 42-е Тимирязевские чтения. М. : Наука, 1983. 64 с.
24. Васильчук Н. С., Жанабекова Е. И. Памяти В. А. Кумакова // Сель.-хоз. биология. 2006. № 5. С. 123–125.
25. Кумаков В. А. Физиологическое обоснование моделей сортов пшеницы. М. : Агропромиздат, 1985. 270 с.
26. Полевой В. В. Физиология целостности растительного организма // Физиология растений. 2001. Т. 48, № 4. С. 631–643.



27. Степанов С. А. Проблема целостности растения на современном этапе развития биологии // Изв. Саратовского университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 50–57.
28. Balusca F., Mancuso S. Plant Neurobiology as a Paradigm Shift Not Only in the Plant Sciences // Plant Signaling Behavior. 2007. № 2:4. P. 205–207.
29. Медведев С. С., Шарова Е. И. Генетическая и эпигенетическая регуляция развития растительных организмов (обзор) // J. of Sib. Fed. Univ. Biology. 2010. Vol. 3, № 2. С. 109–129.
30. Бунин И. А. Избранное. Стихотворения / пер. сост. и посл. О. Михайлова. М.: Моск. рабочий, 1977. С. 140.

УДК 579.26

БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАКТЕРИЙ – АССОЦИАНТОВ ЗЛАКОВОЙ ТЛИ (*SCHIZAPHIS GRAMINUM RONDANI, 1852*)

Н. О. Макаров, Е. В. Глинская,
Р. А. Верховский, А. А. Абальмов

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

Изучены биологические особенности ассоциативных микроорганизмов злаковой тли, паразитирующей на растениях пшеницы. Выделено 3 вида бактерий рода *Bacillus*. 100% видов способны утилизировать глюкозу и ксилозу; 66,7% – сахарозу и маннит. Щелочное значение pH предпочитают 100% изолятов. *Bacillus clausii*, *B. oleronius* и *B. soli* обладают нитрогеназной активностью и способностью к редукции нитратов.

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

Biological Properties of Bacteria – Associants *Schizaphis graminum* Rondani, 1852

N. O. Makarov, E. V. Glinskaya,
R. A. Verckovsky, A. A. Abalymov

The biological features of associative microorganisms *Schizaphis graminum* in the Saratov Region were studied. 3 species of bacteria from genera *Bacillus* were isolated. 100% of the species are able to use glucose and xylose; 66,7% – saccharose and mannitol. Alkaline pH is preferred 100% of the isolates. *Bacillus clausii*, *B. oleronius* and *B. soli* have nitrogenase activity and are able to utilize nitrate.

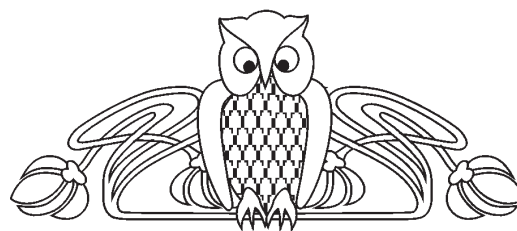
Key words: bacteria – associants, *Schizaphis graminum*, Saratov Region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-49-52

Отряд Homoptera включает в себя большое число представителей равнокрылых насекомых. В мировой фауне известно более 30000 видов, в фауне СНГ – более 4000 видов [1].

Среди равнокрылых насекомых встречается большое количество вредителей сельскохозяйственных культур – тли, цикады, листоблошки, белокрылки и другие [2].

Объектом наших исследований являлась злаковая тля *Schizaphis graminum* (Rondani, 1852).



Тли повреждают кормовые растения, тем самым способствуют истощению, уменьшению зеленой массы, плохому плодоношению, преждевременному опадению листьев и образованию галлов, в ряде случаев питание тлей заканчивается гибелью растения. Помимо этого, тли переносят фитопатогенные вирусы, бактерии и грибы, один вид насекомого способен распространять до 100 возбудителей опасных болезней растений [3, 4].

Актуальной проблемой в настоящее время является изучение ассоциативных микроорганизмов тли, однако сведения, посвященные микробиоценозам этой группы насекомых, в современной литературе практически отсутствуют [5–8].

Целью настоящей работы являлось изучение ассоциативных микроорганизмов злаковой тли (*Schizaphis graminum* Rondani, 1852).

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

Объектом исследования являлась злаковая тля (*Schizaphis graminum*), собранная на растениях пшеницы сорта Саратовская 36 в периоды цветения (июль) и налива зерна (август) на полях ФГБНУ «Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Юго-Востока».

В ходе микробиологического исследования было изучено 200 особей тли.

Определение систематического положения насекомых проводили по определителю Blackman R. L., Eastop V. F. [1].



Микробиологические исследования осуществляли стандартными методами. Непосредственно перед бактериологическим посевом насекомых усыпляли, обрабатывали в 70%-ном этаноле в течение 5 мин для уничтожения микроорганизмов, обитающих на внешних покровах, затем промывали в стерильном физиологическом растворе. 10 экземпляров тлей, обработанных таким образом, растирали в ступке с 0,5 мл физиологического раствора. Установлено, что средняя масса 10 особей тлей составляет 0,005 г, таким образом, исходное разведение составляло 10^{-2} . По 0,1 мл полученной суспензии высевали на ГРМ-агар (Россия, Оболенск), картофельную среду (КС) следующего состава: H_2O – 1 л, картофель – 200 г, агар – 20 г [9].

Посевы инкубировали при температуре 28°C в течение 48 – 72 ч. Затем проводили количественный учёт выделенных штаммов микроорганизмов и отсеивали их на скошенные питательные среды для дальнейшего изучения.

Морфологические и культуральные признаки изучали как на первичных посевах, так и на полученных чистых культурах.

В ходе исследований нами были изучены некоторые биологические свойства микроор-

ганизмов: способность к использованию различных сахаров (глюкозы, сахарозы, маннита, лактозы, ксилозы, арабинозы, мальтозы, сорбита), гидролизу крахмала, желатина, продукции сероводорода, аммиака, индола. При изучении ферментативной активности определяли наличие у выделенных штаммов каталазы и оксидазы.

Так же проводилась работа по определению устойчивости выделенных штаммов к абиотическим факторам. Нами была изучена способность микроорганизмов к росту при различных показателях pH среды (6, 8, 11), концентрациях NaCl в среде (7, 10, 15%), при действии температурного фактора (+10 и +43°C).

Индекс встречаемости различных видов определяли как отношение числа проб, в которых обнаружены бактерии данного вида, к общему числу проб, выраженное в процентах [10].

Идентификацию выделенных штаммов проводили по Определителю бактерий Берджи [11].

В результате проведенных исследований из 200 особей злаковой тли, собранной в периоды цветения (июль) и налива зерна (август) пшеницы, было выделено 12 штаммов спорообразующих грамположительных бактерий, которые были отнесены к 3 видам 1 рода (табл. 1).

Таблица 1

Индекс встречаемости и количественные показатели микроорганизмов злаковой тли

Вид бактерий	Июль		Август	
	индекс встречаемости, %	количественные показатели, КОЕ в пробе	индекс встречаемости, %	количественные показатели, КОЕ в пробе
<i>Bacillus clausii</i>	10	10^3	–	–
<i>B. oleronius</i>	60	10^3	60	10^4
<i>B. soli</i>	–	–	30	10^3

Количественные показатели микроорганизмов в злаковой тле варьировали в диапазоне от 10^3 до 10^4 КОЕ в пробе. Максимальная численность наблюдалась для *Bacillus oleronius* в августе 2014 г.

Индекс встречаемости изолированных штаммов находился в пределах 10–60%. Максимальный индекс встречаемости выявлен для бактерий *Bacillus oleronius*, изолированных из тли в июле и августе 2014 г.

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что микробные ассоциации злаковой тли не отличаются высоким разнообразием микроорганизмов и включают бактерии только одного рода. Выделенные микроорганизмы являются широко распространенными в окружающей среде сапрофитами. Фитопатогенные и энтомопатогенные бактерии в ходе исследования выявлены не были.

В ходе постановки биохимических тестов нами были проведены исследования сахаролитических свойств микроорганизмов – ассоциантов злаковой тли (табл. 2). Результаты показали, что все исследуемые виды способны расщеплять глюкозу и ксилозу, 66,7% видов утилизируют маннит и сахарозу. Полученные данные согласуются с данными о составе флоэмного сока, которым могут питаться злаковые тли [12].

Способность к редукции нитратов проявляли все изолированные микроорганизмы-ассоцианты, что также связано с особенностями питания насекомых. Основной источник питания злаковой тли – ксилемный сок, в состав которого входят нитраты. Источником органического азота для исследуемых насекомых является флоэмный сок, однако содержание аминокислот в нем достаточно низкое [13]. Недостаток органического азота тли восполняют за счёт азотофиксирующих ас-



социативных микроорганизмов, к процессу фиксации молекулярного азота были способны все изолированные виды бацилл. Рост в анаэробных

условиях показали 100% выделенных видов, что, вероятнее всего, связано с обитанием микроорганизмов во внутренней среде насекомых.

Таблица 2

Биохимическая активность микроорганизмов злаковой тли

Тест		Результат, %	
		положительный	отрицательный
Рост в анаэробных условиях		100	
Каталазная активность		100	0
Оксидазная активность		100	0
Использование цитрата		66,7	33,3
Редукция нитратов		100	0
Фиксация молекулярного азота		100	0
Гидролиз:	желатина	33,3	66,7
	крахмала	66,7	33,3
Образование кислоты из:	глюкозы	100	0
	ксилозы	100	0
	маннита	66,7	33,3
	сахарозы	66,7	33,3
	арабинозы	33,3	66,7
	сорбита	0	100
	лактозы	0	100
	мальтозы	0	100

Также нами был изучен диапазон устойчивости выделенных из тли бактерий к некоторым физико-химическим факторам: температуре, рН, концентрации NaCl в среде (табл. 3). Выявлено что, щелочное значение рН предпочитают

100% изолятов. Только один вид бактерий был способен к росту при низких (10 °С) и высоких (43°С) температурах. Наличие 15% NaCl в среде стало летальным для 100% исследуемых штаммов.

Таблица 3

Устойчивость микроорганизмов злаковой тли к физико-химическим факторам

Тест		Результат, %	
		положительный	отрицательный
Температура культивирования	10°С	33,3	66,7
	43°С	33,3	66,7
Концентрация NaCl	7%	100	0
	10%	100	0
	15%	0	100
Диапазон рН	6	33,3	66,7
	8	100	0
	11	66,7	33,3

Таким образом, наши исследования показали, что организм злаковой тли является средой обитания для узкого круга сапрофитических бактерий. Насекомое обеспечивает этих бактерий пищевым субстратом, сглаживает 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. Blackman R. L., Eastop V. F. Aphids on the World's Herbaceous Plants and Shrubs. St. Louis : Daya Publishing House, 2006. 1439 p.
2. Favret C., Miller G. L., Nafria Nieto, Trans F. Catalog of the aphid genera described from the New World // Soc. Amer. 2008. Vol. 133. P. 363–412.
3. Nault L. R. Arthropod Transmission of Plant Viruses : A New Synthesis // Annals of the Entomological Society of America. 1997. Vol. 90, № 5. P. 521–528.
4. Harada H., Oyaizu H. Plant Pathogenic Bacteria : Genomics and Molecular Biology // J. Gen. Appl. Microbiol. 1997. Vol. 21. P. 142–160.
5. Baumann P., Moranl N. A. The prokaryotes. N.Y. : Springer, 2000. 526 p.
6. Верховский Р. А., Глинская Е. В., Абальмов А. А. Ассоциативные микроорганизмы яблонной тли (*Aphis pomi* DeGeer, 1773), паразитирующей на древесных растениях правобережной зоны Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. 2015. Вып. 12. С. 114–116.
7. Абальмов А. А., Глинская Е. В., Верховский Р. А. Ассоциативные микроорганизмы яблонной тли (*Aphis pomi* DeGeer, 1773), паразитирующей на древесных растениях левобережной зоны Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. 2015. Вып. 12. С. 111–113.
8. Глинская Е. В., Аникин В. В., Верховский Р. А., Абальмов А. А. Биологические свойства бактерий – ассоциантов яблонной тли (*Aphis Pomi* DeGeer, 1773) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 3. С. 48–52.
9. Меджидов М. М. Справочник по микробиологическим питательным средам М. : Медицина, 2003. 208 с.
10. Беклемишев В. Н. Биоценологические основы сравнительной паразитологии. М.: Наука, 1970. 502 с.
11. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. N.Y. : Springer, 2001. Vol. 3. 1450 p.
12. Медведев С. С. Физиология растений. СПб. : 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.

УДК 595.771 (470.44)

ОСОБЕННОСТИ ВИДОВОЙ ДИАГНОСТИКИ ИМАГО ПОДСЕМЕЙСТВА CHIRONOMINAE ИЗ ПОЙМЕННЫХ ОЗЁР р. ВОЛГИ (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ) ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОТОКОВ ВЕЩЕСТВА И ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ВОДНЫМИ И НАЗЕМНЫМИ ЭКОСИСТЕМАМИ

Н. В. Полуконова, И. В. Демина¹, М. В. Ермохин¹

Саратовский государственный медицинский университет

¹Саратовский государственный университет

E-mail: ecoton@rambler.ru



Определительная таблица хирономид подсемейства Chironominae по морфологическим признакам генитального аппарата самца объединяет 16 родов и 45 видов, обнаруженных в пойменных озёрах р. Волги Саратовской области. Для шести видов четырех родов трибы Chironomini (*Einfeldia* sp.1, *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*), *Dicrotendipes* sp.1, *Dicrotendipes* sp.2, *Parachironomus* sp., *Polypedilum* sp.) описаны морфологические отличия от известных и наиболее близких к ним видов.

Ключевые слова: Chironominae, Chironomidae, видовая диагностика, потоки вещества и энергии, Нижнее Поволжье, пойменные озёра.

Features of Species Diagnostics of the Imago of the Subfamily of Chironominae from Floodplane Lakes of Volga River (Saratov Region). At Research of Flows of Substance and Energy between Water and Land Ecosystems

N. V. Polukonova, I. V. Djomina, M. V. Yermokhin

Key to the subfamilies of chironomids (Chironominae) based on the morphology of the male genitalia includes 16 genus and 45 species

found in the Volga river floodplain lakes (Saratov region). For the six species of the four genera of the tribe Chironomini (*Einfeldia* sp.1, *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*), *Dicrotendipes* sp.1, *Dicrotendipes* sp.2, *Parachironomus* sp., *Polypedilum* sp.) described morphological differences from the known and the most directly comparable species.

Key words: Chironominae, Chironomidae, chironomids, species diagnostics, flow of matter and energy, Saratov region, floodplain lakes.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-52-62

Привлечение к точной видовой идентификации в энтомолого-экологических исследованиях таких современных методов, как кариотипический анализ, молекулярно-генетический, с использованием генов мтДНК – COI, COII и др. [1–8], может быть сопряжено с рядом неудобств, что делает эти методы неприемлемыми для проведения ряда исследований. Так, проведение кариотипического анализа удобно проводить на



гигантских хромосомах с высокой степенью политении, которая достигается в клетках слюнных желез на стадии личинки [9–13 и др.]. В то время как на стадии имаго применение кариотипического подхода для видовой идентификации затруднено из-за низкой степени политении хромосом клеток мальпигиевых сосудов. Для молекулярно-генетического анализа требуется ДНК, выделяемая, как правило, из целой особи, что делает ее недоступной в дальнейшем исследовании.

В экологических исследованиях, наряду с определением вида насекомого, часто требуется измерить сухой вес особи, калорийность и содержание биогенных элементов [14–21], поэтому видовая идентификация каждой особи должна проводиться с минимальной потерей её веса. В связи с чем отчуждаемые для таких целей части тела имаго должны при минимальном весе обладать максимальным количеством диагностических признаков [22, 23]. Таким требованиям у комаров-звонцов соответствует генитальный аппарат [24], который позволяет диагностировать виды, рода и трибы в подсемействе Chironominae. Определение же родовой принадлежности комаров-звонцов, как известно, намного удобнее проводить по признакам других частей тела, которые видны при меньших увеличениях и без изготовления препаратов.

Существующий до последнего времени упрощенный ключ для практического определения комаров-звонцов из Волгоградского водохранилища, составленный Г. Н. Мисейко [25], отчасти устарел и содержит ряд видов, которые в настоящее время сведены в синонимы [26–34]. Часть видов, обнаруженных в пойме р. Волги на территории Саратовской и ранее уже известных, включена в определители разных авторов [24, 35, 36]. Кроме того, в определителях перечисленных авторов для видовой диагностики ряда этих видов требовалось использование признаков и других частей тела, что серьезно затрудняло проведение экологических исследований на модельных водоемах данного региона. В связи с чем составление определительной таблицы хирономид поймы р. Волги в районе Волгоградского водохранилища с учетом специфики исследований межэкосистемных потоков вещества и энергии актуально.

Цель настоящего исследования – конкретизировать перечень диагностических признаков генитального аппарата комаров-звонцов подсемейства Chironominae из пойменных озёр р. Волги (Саратовская обл.) и представить упрощенный ключ для их практического определения при исследовании потоков вещества и энергии между экосистемами в данном регионе.

Материал и методика

Сборы имаго гетеротопных насекомых проводили на пойменных водоёмах левобережной части долины р. Волги в окр. г. Энгельса (Саратовская обл.): в 2008 г. на оз. Холодное, в 2009 г. – на оз. Холодное, Ленивое и Садок. Для количественного учета имаго использован модифицированный имагоуловитель погруженного типа оригинальной конструкции [37]. Имагоуловители устанавливали на озёрах после полного освобождения их ото льда (вторая декада апреля) и убирали после полного прекращения вылета имаго (в течение трех недель в имагоуловители не было поймано ни одного насекомого). Всего собрано и обработано 412 проб имаго гетеротопных насекомых.

Морфологические препараты имаго хирономид изготавливали по методике А. А. Черновского [38] и А. И. Шиловой [39]. Видовое определение имаго самцов Chironomidae проводили как по руководствам Штрэнцке [40], Пиндера [35], А. И. Шиловой [39], Е. А. Макаренко [24], так и отдельным работам Н. В. Полуконовой [41, 42]; имаго самок – по Р. А. Родовой [43] и Н. В. Полуконовой [42, 44, 45]. Для имаго хирономид, не подходящих под описание уже известных видов, были приведены морфологические отличия от наиболее близких к ним представителей рода, преимущественно по признакам генитального аппарата самца. Терминология и обозначение морфологических показателей гениталий самца, использованных нами в диагностике комаров-звонцов: AnP*/ap** – анальный отросток; ACr* /arc** – гребни (кресты) анального отростка; ATB*, ** – полосы анального тергита; a-m – анально-медиальные щетинки; Gs*, ** – гоностиль; mg s** – апикальная щетинка гоностиля; CD* /cd** – криста гоностиля; AS* – терминальный шип гоностиля; GsL – длина гоностиля (у Tanypodinae измеряется от основания до вершины, без шипа); Gc*, ** – гонококсит; GcL – длина гонококсита (измеряется от вершины гонококсита до основания); HR* – отношение длины гонококсита к длине гоностиля; mWGs*** – максимальная ширина гоностиля; GsWR*** – отношение mWGs к ширине гоностиля в его апикальной части; mWGc*** – максимальная ширина гонококсита; GsR*** – отношение GsL к mWGs; GcR*** – отношение GcL к mWGc; SVo*, ** – верхняя вользелла гонококсита гипопигия (или верхний придаток, или интермедиальная эндомера); IVo*, ** – нижняя вользелла гонококсита гипопигия (или нижний придаток, или латеральная эндомера); MVo*, ** – срединная вользелла гонококсита гипопигия



(или средний придаток, или срединная эндомера); Di*, ** – дигитус (* – обозначение по [24]; ** – по Sæther и др., 2000 [46]; *** – собственное обозначение, введенное впервые нами).

Результаты и их обсуждение

Составленная нами определительная таблица комаров-звонцов подсемейства Chironominae по морфологическим признакам генитального аппарата самца объединяет 16 родов и 45 видов подсемейства Chironominae из пойменных озёр р. Волги (Саратовская обл.). Среди них 16 видов впервые обнаружены в фауне Нижнего Поволжья. Данная определительная таблица позволяет избежать использования признаков, связанных с частями тела, отделение которых способно оказать влияние на весовые характеристики особи. Кроме уже известных видов комаров-звонцов, нами обнаружено шесть не описанных ранее видов, относящихся к четырем родам трибы Chironomini: *Einfeldia* sp.1, *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*), *Dicrotendipes* sp. 1, *Dicrotendipes* sp. 2, *Parachironomus* sp., *Polypedilum* sp. Их видовую принадлежность нельзя было установить по имеющимся определителям, поэтому для них ниже приведены морфологические отличия от уже известных и наиболее близких к ним видов.

Нами составлена определительная таблица двух триб, 16 родов и 45 видов подсемейства Chironominae по строению гениталий самца. Среди них 16 видов впервые обнаружены в фауне Нижнего Поволжья (*Camptochironomus* cf. *pallidivitatus*; *Chironomus acidophilus* Keyl, 1960; *Dicrotendipes lobiger* (Kieffer, 1921); *D. pulsus* (Walker 1856); *D. tritomus* (Kieffer, 1916); *Dicrotendipes* sp.1; *Dicrotendipes* sp.2; *Einfeldia pagana* (Meigen, 1838); *Einfeldia* sp. 1; *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*); *Parachironomus monochromus* (Wulp, 1874); *P. parilis* (Walker, 1856); *Parachironomus* sp.; *Polypedilum* sp.; *Tanytarsus nemorosus* Edwards, 1929; *T. pseudolestagei* Shilova, 1976).

Для представителей подсемейства Chironominae характерно наличие хорошо развитых придатков гипопигия IVo и SVo. Средние придатки гипопигия (MVo) хорошо развиты у представителей трибы Tanitarsini. Гонокситы, как правило, неподвижно сочленяются с гоностилиями. Гоностилии обычно вытянуты назад, по внутреннему краю несут субапикальные щетинки.

Триба Chironomini. Обнаружен 41 вид: *Camptochironomus pallidivitatus* Edwards, 1929; *Camptochironomus* sp.; *C. tentans* Fabricius, 1805; *Chironomus acidophilus* Keyl, 1960; *Ch. balatonicus* Dévai, Wülker et Scholl, 1983; *Ch. commutatus* Keyl, 1960; *Ch. curabilis* Beljanina, Sigareva et

Loginova, 1990; *Ch. heterodentatus* Konstantinov, 1956; *Ch. luridus* Strenzke, 1959; *Ch. muratensis* Ryser, Scholl et Wülker, 1983; *Ch. nudiventris* Ryser, Scholl et Wülker, 1983; *Ch. plumosus* (Linnaeus, 1758); *Cryptochironomus obreptans* (Walker, 1856); *Dicrotendipes lobiger* (Kieffer, 1921); *D. nervosus* (Staeger, 1839); *D. pulsus* (Walker 1856); *D. tritomus* (Kieffer, 1916); *Dicrotendipes* sp.1; *Dicrotendipes* sp.2; *Einfeldia pagana* (Meigen, 1838); *Chironomus* (*Lobochironomus*) *dorsalis* Meigen, 1818; *Einfeldia* sp.1; *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*); *Endochironomus albipennis* (Meigen, 1830); *E. tendens* (Fabricius, 1775); *Glyptotendipes barbipes* (Staeger, 1839); *Gl. glaucus* (Meigen, 1818); *Gl. gripekoveni* (Kieffer, 1913); *Gl. paripes* (Edwards, 1929); *Microtendipes pedellus* (De Geer, 1776); *Parachironomus arcuatus* (Goetghebuer, 1919); *P. monochromus* (Wulp, 1874); *P. parilis* (Walker, 1856); *Parachironomus* sp.; *Polypedilum nubeculosum* (Meigen, 1804); *P. sordens* (Van der Wulp, 1874); *Polypedilum* sp.; *Stictochironomus crassiforceps* (Kieffer, 1922); *Synendotendipes dispar* (Meigen 1830); *S. impar* (Walker, 1856); *Zavreliella marmorata* (Van der Wulp, 1859).

Для представителей этой трибы характерны обычно хорошо развитые верхние (SVo) и нижние придатки (IVo) гипопигия и отсутствие средних придатков (MVo). При видовой диагностике используются признаки следующих частей гениталий: анального тергита, анального отростка, верхних (SVo), средних (MVo) и нижних (IVo) придатков гипопигия, гоностилий. Анальный тергит обычно имеет форму, вписывающуюся в квадрат, как у подавляющего большинства видов, или вытянут в дистальной части (например, у *Zavreliella marmorata* Van der Wulp, 1859). Его вершина иногда может быть раздвоенной, образуя лопасти по бокам анального отростка (у *Camptochironomus* Kieffer, 1918), но в основном не раздвоена.

Анально-медиальные щетинки (a-m) чаще сосредоточены в основании анального отростка, иногда могут располагаться двумя рядами по бокам от него (например, у *Zavreliella marmorata*). Анальный отросток (AnP) различной формы: широкий (у *Einfeldia pagana* Meigen, 1838) или узкий; сужающийся к вершине (у *Parachironomus* Lenz, 1921), с расширенной апикальной частью (у *Polypedilum sordens* Wulp, 1874), каплевидный (у *Glyptotendipes barbipes* Staeger, 1839) или расширенный медиально (у *Glyptotendipes paripes* Edwards, 1929). Боковые края анального отростка могут быть параллельными (например, у *Dicrotendipes tritomus* Kieffer, 1916) или соприкасаться (например, у *Einfeldia pagana*).



В ряде случаев при видовой диагностике имеет значение положение вершины верхних (SVo) (*Dicrotendipes* Kieffer, 1913) или нижних придатков (IVo) (у *Polypedilum* Kieffer, 1912; *Endochironomus* Kieffer, 1918) относительно уровня основания или вершины анального отростка, или уровня основания гоностил (у *Parachironomus*).

SVo обычно хорошо развиты или укорочены (как у *Cryptochironomus obreptans* Walker, 1856). SVo могут или состоять из расширенного основания, покрытого микротрихиями и несущего щетинки, и апикальной части (например, у *Endochironomus*; *Glyptotendipes*; *Chironomus* Meigen, 1803 и др.) или не разделяться на основание и апикальную часть (рода). Апикальная часть SVo может быть редуцирована до пальцевого выроста (как у *Einfeldia* Kieffer, 1924) или развитой, различной формы; с одной длинной латеральной щетинкой (как у *Polypedilum* и *Stictochironomus* Kieffer, 1919) или без неё (как у *Endochironomus*; *Synendotendipes* Grodhaus, 1987; *Chironomus* и др.). В том случае, когда SVo не разделяются на основание и апикальную часть, они могут быть или с мембрановидной лопастью (например, у *Dicrotendipes tritonus*), или с небольшим дистолатеральным выростом на вершине (например, у *Parachironomus parilis* Walker, 1856), или с апикальным выростом в виде шипа (*Dicrotendipes lobiger* Kieffer, 1921). Число щетинок SVo в этом случае может быть или две-три в расширенной апикальной части (как у *Parachironomus*), или несколько (как у *Dicrotendipes*). IVo обычно хорошо развиты, но иногда могут быть редуцированы до короткой лопасти (например, у *Parachironomus*). Форма IVo различная: или узкие и параллельносторонние (как у *Polypedilum*), или узкие и расширенные в апикальной части (как у *Dicrotendipes tritonus*), или широкие и расширенные в апикальной части (у *Glyptotendipes*). MVo отсутствуют у представителей трибы, но у *Microtendipes* Kieffer, 1915 они есть и имеют вид бугорков с несколькими щетинками. Гоностили неподвижно сочленяются с гонокситами, но у *Parachironomus* слиты с ними. Гоностили различной формы: расширенные в медиальной части и сужены в дистальной (*Einfeldia*; *Chironomus*) или широкие и не суженные (*Endochironomus*; *Glyptotendipes*), или узкие (*Dicrotendipes*).

Триба Tanytarsini. Выявлено 8 видов: *Constempellina brevicosta* (Edwards, 1937); *Paratanytarsus dissimilis* Johannsen, 1905; *P. inopertus* (Walker, 1856); *Tanytarsus excavatus/nemorosus*

Edwards, 1929; *T. nemorosus* Edwards, 1929; *T. pseudolestagei* Shilova, 1976; *T. volgensis* Miseiko, 1967; Tanytarsini spp.

Для представителей этой трибы, помимо SVo и IVo, характерно развитие дигитуса и MVo. Анальный отросток обычно с парой крест и рядом шипов между ними. При видовой диагностике используются признаки следующих частей гениталий: анального тергита, анального отростка, верхних (SVo), средних (MVo) и нижних (IVo) придатков гипопигия, дигитуса. Анальный тергит в виде исключения может нести боковые лопасти (как у *Tanytarsus pseudolestagei* Shilova, 1976), но чаще обычной формы. Анальный отросток или короткий (например, у *Tanytarsus pseudolestagei*), или длинный (например, у *Tanytarsus nemorosus* Edwards, 1929), или с парными крестами (например, у *Paratanytarsus* Thienemann et Bause, 1913), или без них (например, у *Tanytarsus nemorosus*). Если кресты имеются, то между ними могут быть шипы (например, у *Tanytarsus pseudolestagei*) или нет (например, у *Tanytarsus nemorosus*).

SVo могут или состоять из основания и узкой апикальной части (как у *Constempellina brevicosta* Edwards, 1937), или не разделяться на основание и апикальную часть (как у большинства родов). Во втором случае SVo могут быть различной формы. IVo удлинённые, могут быть реже с двумя лопастями на вершине (как у *Paratanytarsus*), но чаще обычные, без деления на лопасти. MVo хорошо развиты, различной длины и формы, с щетинками различной формы: с простыми (например, у *Tanytarsus pseudolestagei*), пластинчатообразными (например, у *Tanytarsus excavatus* Edwards, 1929), листовидными (например, у *Tanytarsus volgensis* Miseiko, 1967), палочковидными и округлыми (например, у *Tanytarsus nemorosus*). Дигитус обычно хорошо развит, редко отсутствует (*Constempellina brevicosta*).

Определительная таблица триб, родов и видов подсемейства Chironominae по строению гениталий самца

1(72) Верхние придатки (SVo) гипопигия всегда хорошо развиты, различной формы. SVo может быть с выростом (например, у *Einfeldia*), дигитус отсутствует. Нижние придатки (IVo) гипопигия обычно хорошо развиты. Средние придатки (MVo) гипопигия обычно отсутствуют или имеют вид небольших бугорков с несколькими щетинками (*Microtendipes*). Анальный отросток без крест Chironomini.

2(5) Вершина анального тергита раздвоена, образуя лопасти по бокам анального отростка *Camptochironomus* Kieffer, 1918.



3(4) Лопасты по бокам анального отростка без медиальной выемки. Анальный отросток широкий, равномерно сужающийся к вершине. Гоностили сравнительно узкие *C. tentans* Fabricius, 1805.

4(3) Лопасты по бокам анального отростка с медиальной выемкой. Анальный отросток узкий, с расширенной апикальной частью. Гоностили сравнительно широкие *C. pallidivittatus* Edwards, 1929.

5(2) Вершина анального тергита не раздвоена.

6(7) MVo имеются, состоят из 1–2 бугорков с простыми щетинками *Microtendipes pedellus* De Geer, 1776.

7(6) MVo отсутствуют.

8(55) SVo состоит из расширенного основа-

ния, покрытого микротрихиями, и более узкой апикальной части.

9(30) Гоностили расширены в медиальной части и сужены в дистальной.

10(17) Апикальная часть SVo редуцирована до пальцевидного выроста *Einfeldia* Kieffer, 1924.

11(14) Анальный отросток широкий.

12(13) Пальцевидная часть SVo узкая. Боковые края анального отростка соприкасаются в медиальной части *E. pagana* Meigen, 1838 (рис. 1, а).

13(12) Пальцевидная часть SVo сравнительно шире. Боковые края анального отростка параллельны друг другу, не соприкасаются *Einfeldia* sp.1 (рис. 1, б).

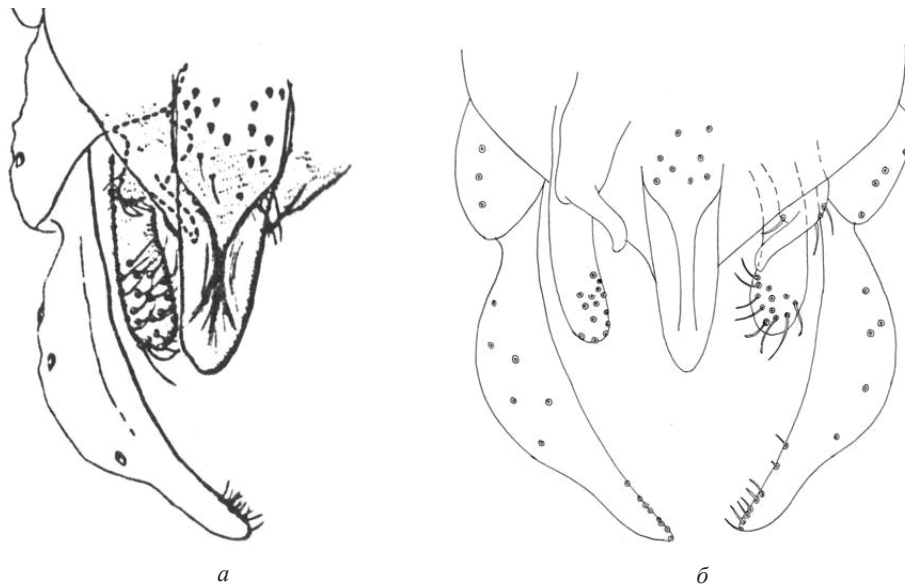


Рис. 1. Строение генитального аппарата имаго самцов: а – *Einfeldia pagana* (по Pinder, 1977); б – *Einfeldia* sp.1

14(11) Анальный отросток узкий, с расширенной апикальной частью.

15(16) Апикальная часть SVo светлая, узкая *Chironomus (Lobochironomus) dorsalis* Meigen, 1818 (рис. 2, а).

16(15) Апикальная часть SVo тёмная, сравнительно шире *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*) (рис. 2, б).

17(10) Апикальная часть SVo не редуцирована *Chironomus* Meigen, 1803.

18(21) Анальный отросток широкий.

19(20) SVo бивнеобразные (тип «С») *Ch. heterodontatus* Konstantinov, 1956.

20(19) SVo «D» типа *Ch. commutatus* Keyl, 1960.

21(18) Анальный отросток узкий.

22(23) SVo тёмные, в виде башмачка. Анальный отросток тёмный, на вершине каплевидный *Ch. luridus* Strenzke, 1959.

23(22) SVo светлые, бивнеобразные (тип «Е»). Анальный отросток не имеет на вершине каплевидного расширения.

24(25) Анальный отросток и SVo со слегка морщинистой структурой *Ch. curabilis* Beljanina, Sigareva et Loginova, 1990.

25(24) Анальный отросток и SVo без морщинистой структуры.

26(27) Боковая проекция анального отростка узкая *Ch. muratensis* Ryser, Scholl et Wülker, 1983.

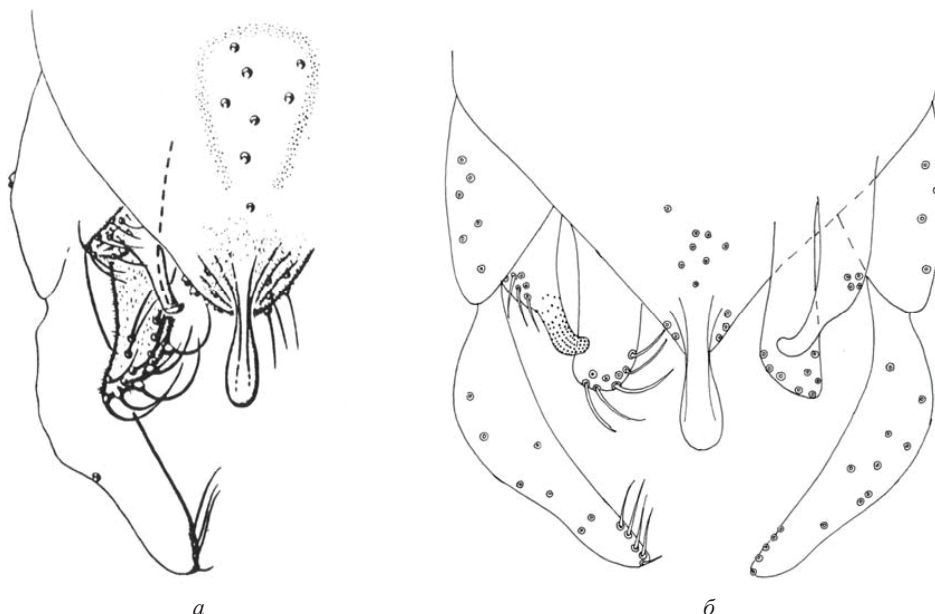


Рис. 2. Строение генитального аппарата имаго самцов: а – *Chironomus (Lobochironomus) dorsalis* Meigen, 1818 (по Pinder, 1977 для *E. longipes* (Staeger, 1839); б – *Chironomus* sp. (*Lobochironomus*)

27(26) Боковая проекция анального отростка широкая.

28(29) Боковые стороны внутренней стенки киля анального отростка параллельны, реже – могут соприкасаться в центральной части. Боковая проекция анального отростка узкая (Признак, различающий данные виды, предложен Н. А. Шобановым) [31]. *Ch. plumosus* (Linnaeus, 1758).

29(28) Боковые стороны внутренней стенки киля анального отростка на большем протяжении заходят друг за друга. Боковая проекция анального отростка широкая *Ch. balatonicus* Dévai, Wülker et Scholl, 1983.

30(9) Гоностили или широкие и не сужены в дистальной части, или узкие.

31(54) Гоностили широкие и не сужены в дистальной части.

32(53) Анальный тергит обычной формы, не вытянут в дистальной части, анально-медиальные щетинки сосредоточены в основании анального отростка.

33(40) IVo широкие и расширены в апикальной части *Glyptotendipes* Kieffer, 1913.

34(35) Анальный отросток расширен медиально *G. paripes* Edwards, 1929.

35(34) Анальный отросток расширен в дистальной части.

36(37) Анальный отросток сравнительно короткий, каплевидной формы *G. barbipes* Staeger, 1839.

37(36) Анальный отросток длинный.

38(39) Апикальная часть SVo узкая, прямая, изогнута только на вершине *G. gripekoveni* Kieffer, 1913.

39(38) Апикальная часть SVo относительно широкая, изогнутая *G. glaucus* Meigen, 1818.

40(33) IVo узкие, или параллельносторонние, или слегка расширены в апикальной части.

41(46) Апикальная часть SVo несёт одну длинную, латеральную щетинку на внешней стороне *Polypedilum* Kieffer, 1912.

42(45) Анальный отросток апикально расширен. Гоностиль и гонококсит примерно равны по длине, гоностиль расширен в дистальной трети, апикально закруглён.

43(44) Вершина IVo заходит за вершину анального отростка *P. sordens* Van der Wulp, 1874 (рис. 3, а).

44(43) Вершины IVo и анального отростка находятся на одном уровне *Polypedilum* sp. (рис. 3, б).

45(42) Анальный отросток равномерно сужается к вершине. Гоностиль булавовидный, массивный, в 1.5 раза длиннее гонококсита *P. nubeculosum* Meigen, 1804.

46(41) Апикальная часть SVo без латеральной щетинки.

47(50) X тергит брюшка тёмно-коричневый. Основание SVo длинное и узкое *Synendotendipes* Grodhaus, 1987.

48(49) SVo мощные, изогнутые *S. dispar* Meigen, 1830.

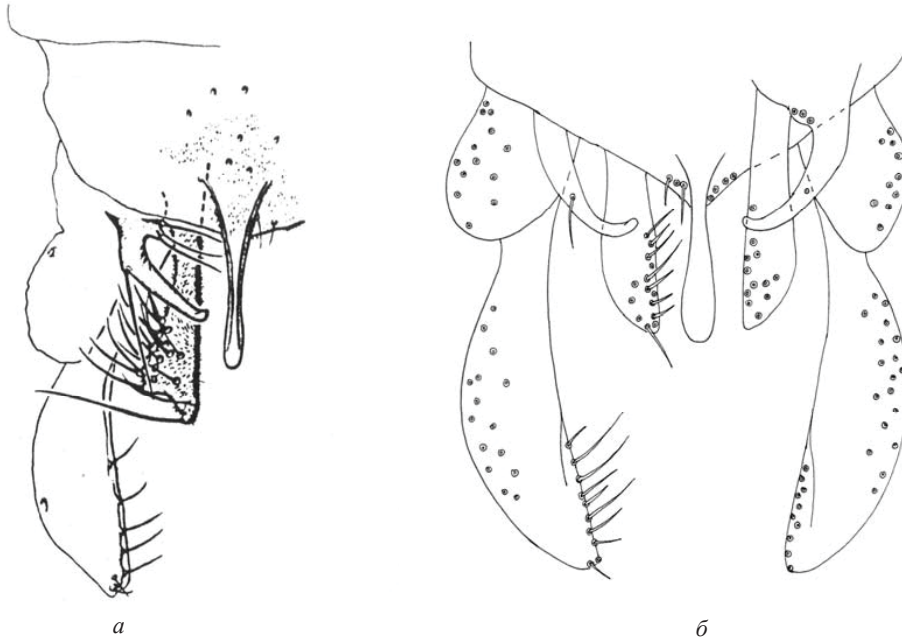


Рис. 3. Строение генитального аппарата имаго самцов: а – *Polypedilum sordens* (по Pinder, 1977); б – *Polypedilum* sp.

49(48) SVo тонкие, прямые, изогнуты только на вершине *S. impar* Walker, 1856.

50(47) X тергит брюшка зелёный. Основание SVo короткое и широкое *Endochironomus* Kieffer, 1918.

51(52) Анальный отросток тонкий, его длина составляет 2/3 длины IVo *E. tendens* Fabricius, 1775.

52(51) Анальный отросток более широкий, вершины анального отростка и IVo лежат на одной линии *E. albipennis* Meigen, 1830.

53(32) Анальный тергит необычной формы, вытянут в дистальной части, с двумя рядами медиальных щетинок по обе стороны от основания анального отростка *Zavreliella marmorata* Wulp, 1858.

54(31) Гоностили узкие *Stictochironomus crassiforceps* Kieffer, 1922.

55(8) В строении SVo нельзя выделить расширенного основания и более узкой апикальной части.

56(57) SVo укорочены, подушковидной формы, полностью прикрывают IVo *Cryptochironomus obreptans* Walker, 1856.

57(56) SVo не укорочены, вытянутые.

58(65) IVo редуцирован до короткой лопасти. Гоностиль базально слит с гонокситом *Parachironomus* Lenz, 1921.

59(60) SVo короткие, не достигают основания гоностилия *P. arcuatus* Goetghebuer, 1919.

60(59) SVo заходят за основание гоностилия.

61(62) Внутренний край гоностилия расширен в дистальной трети, медиально сужен. SVo длинные, с округлой вершиной *P. monochromus* Wulp, 1874.

62(61) Гоностиль расширен в проксимальной трети. SVo с небольшим, закруглённым дистолатеральным выростом.

63(64) Анально-медиальные щетинки (a–m) в основании анального отростка отсутствуют. Анальный отросток апикально закруглён *P. parilis* Walker, 1856 (рис. 4, а).

64(63) Анально-медиальные щетинки (a–m) в основании анального отростка имеются (5–6). Анальный отросток равномерно сужается к вершине *Parachironomus* sp. (рис. 4, б).

65(58) IVo развит. Гоностиль отделён от гоноксита *Dicrotendipes* Kieffer, 1913.

66(69) Вырост SVo в виде шипа. Вершина IVo не достигает вершины анального отростка *D. lobiger* (Kieffer, 1921) (рис. 5, а).

69(66) Вершина SVo заходит за середину анального отростка, без выроста.

70(73) SVo дорсально без микротрихий, с мембрановидной лопастью на вершине.

71(72) Вершины IVo едва заходят за вершину анального отростка. Ширина анального отростка в основании меньше или равна его ширине в апикальной части *D. tritomus* Kieffer, 1916 (рис. 6, а).

72(71) Вершины IVo много заходят за вершину анального отростка. В основании анального отростка имеется характерное расширение,

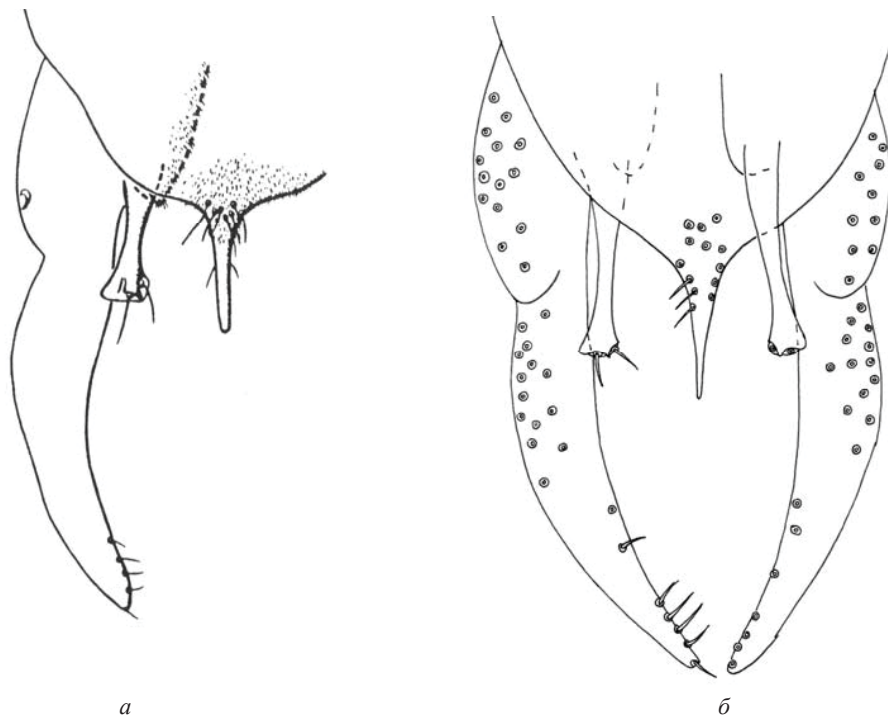


Рис. 4. Строение генитального аппарата имаго самцов: а – *Parachironomus parilis* (по [35]); б – *Parachironomus* sp.

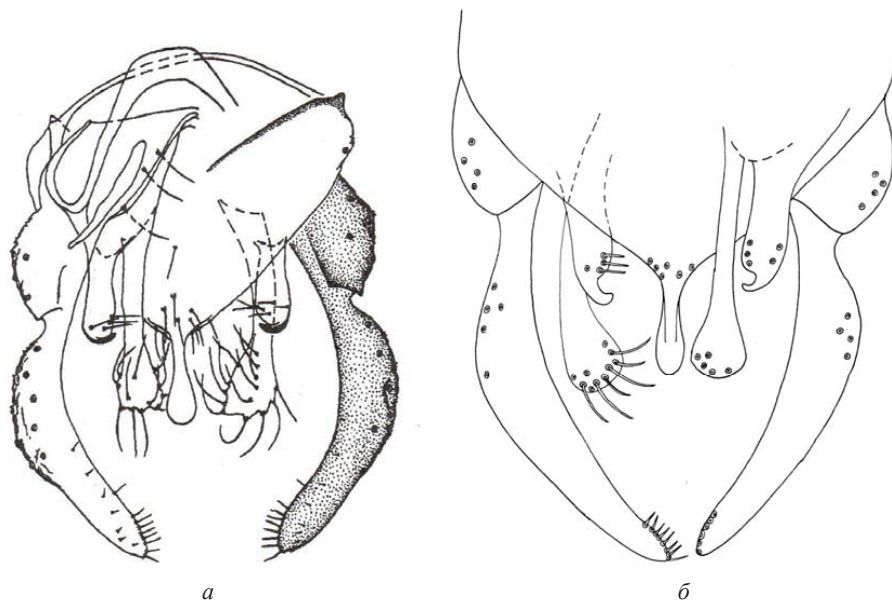


Рис. 5. Строение генитального аппарата имаго самцов: а – *Dicotendipes lobiger* по [24]; б – *Dicotendipes* sp.1

ширина которого равна ширине апикальной части анального отростка *Dicotendipes* sp.2 (рис. 6, б).

73(70) Дорсальная поверхность SVo с микротрихиями, мембрановидная лопасть на вершине отсутствует.

74(75) SVo в дистальной части сильно расширены, овальные, треугольные или шаровидные.

Гоностили слегка расширены в проксимальной части *D. pulsus*, Walker 1856.

75(74) SVo в дистальной части слегка расширены. Гоностили параллельносторонние, без расширения в проксимальной части *D. nervosus*, Staeger 1839.

76(1) Помимо SVo и IVo обычно хорошо развит дигитус (кроме *Constempellina* Brundin,

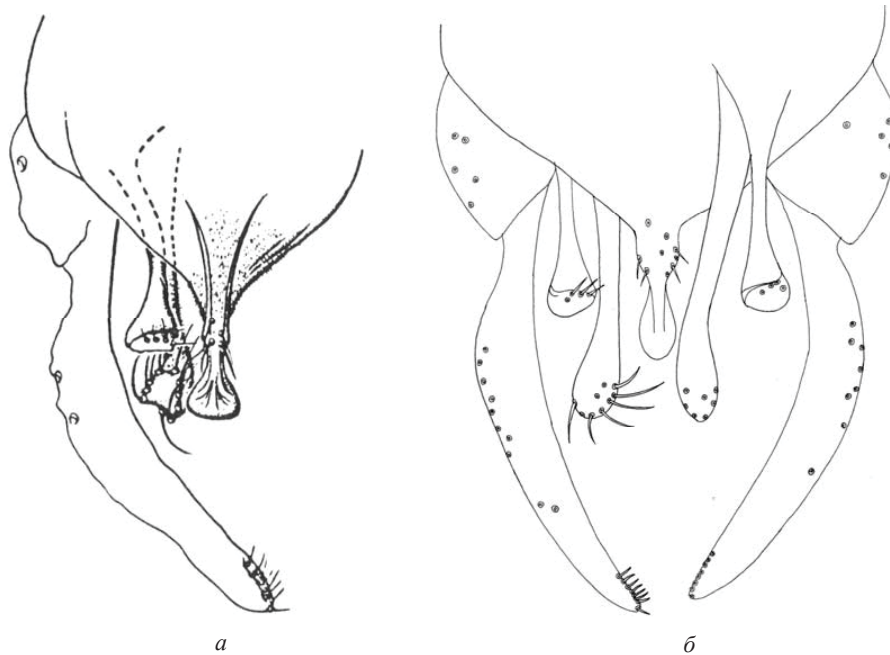


Рис. 6. Строение генитального аппарата имаго самцов: а – *Dicrotendipes tritonus* (по [35]); б – *Dicrotendipes* sp. 2

1947). MVo всегда хорошо развиты, различной формы и длины, с простыми, шиловидными, лопатовидными и другими щетинками. Анальный отросток обычно с парой крест и рядом шипов между ними.....Tanytarsini.

77(78) Дигитус отсутствует. SVo состоят из широкой базальной и узкой апикальной части *Constempellina brevicosta* Edwards, 1937.

78(77) Дигитус имеется. SVo не подразделяются на широкую базальную и узкую апикальную части.

79(82) IVo на вершине двулопастные. Анальный отросток короткий (его вершина едва достигает основания гоностиля), широкий с парными гребнями *Paratanytarsus* Thienemann et Bause, 1913.

80(81) SVo четырёхугольной формы (при разделении *P. confusus* и *P. inopertus* A. И. Шилова [39] в понимании Пальмена [47] приводит еще один признак – описание щетинок MVo (у *P. confusus* щетинки MVo более длинные и многочисленные, чем у *P. inopertus*). Однако у Е. А. Макаренко [24] на рисунке у *P. inopertus* представлены многочисленные длинные щетинки. В связи с данным несоответствием мы не использовали этот признак). *P. dissimilis* Johannsen, 1905.

81(80) SVo округлой формы *P. inopertus* Walker, 1856.

82(79) Вершина IVo обычная (без деления на две лопасти). Анальный отросток или длинный

(его вершина заходит за основание гоностиля), или короткий с парными крестами и шипами *Tanytarsus* Wulp, 1874.

83(86) Анальный отросток длинный (вершина анального отростка заходит за основание гоностиля), без крест и шипов.

84(85) Анально-медиальный зубцевидный отросток SVo такой же длины или длиннее, чем его переднемедиальная лопасть. MVo с тремя стройными, массивными пластинчатообразными выростами *T. excavatus* Edwards, 1929.

85(84) Анально-медиальный зубцевидный отросток SVo короче, чем его переднемедиальная лопасть. Один из выростов MVo палочковидный, два других почти округлой формы *T. nemorosus* Edwards, 1929.

86(83) Анальный отросток короткий (его вершина не заходит за основание гоностиля), с парными крестами и шипами.

87(88) Задний край IX тергита без боковых лопастей. Основание анального отростка между парными гребнями густо покрыто микротрихиями. Придатки MVo значительно длиннее SVo, густо покрыты простыми или чуть расширенными щетинками *T. pseudolestagei* Shilova, 1976.

88(87) Задний край IX тергита с широкими боковыми лопастями. Основание анального отростка между парными гребнями без микротрихий. Придатки MVo значительно короче SVo, расширены к вершине, с несколькими просты-



ми и 4 широкими листовидными щетинками, оканчивающимися нитью *T. volgensis* Miseiko, 1967.

Таким образом, видовая идентификация комаров-звонцов с учетом специфики их использования в исследовании межэкосистемных потоков вещества и энергии может строиться только на морфологических признаках гениталий самца. Диагностическими признаками генитального аппарата самца при определении хирономид подсемейства Chironominae служат: строение анального тергита, длина и форма анального отростка, строение и длина придатков гипопигия (SVo; MVo; IVo), дигитуса, форма гоностилия.

Список литературы

1. Полуконова Н. В., Ермохин М. В., Воронин М. Ю., Демин А. Г., Катаева И. В., Фёдорова И. А., Козлов М. С. Биологический мониторинг водных экосистем на основе анализа сообществ, популяций, кариотипа и мтДНК хирономид (Chironomidae, Diptera) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2007. Т. 7, вып. 2. С. 71–78.
2. Полуконова Н. В., Демин А. Г., Шайкевич Е. В., Мюге Н. С. Сравнение *Chironomus usenicus* и *Ch. curabilis* с видами группы plumosus (Diptera) по гену митохондриальной днк COI и рисунку дисков политенных хромосом // Генетика. 2009. Т. 45, № 8. С. 1–7.
3. Polukonova N. V., Djomin A. G., Mugue N. S., Shaikovich E. V. Comparison of *Chironomus usenicus* and *Chironomus curabilis* with Species of the Group plumosus (Diptera) Inferred from the Mitochondrial DNA Gene COI and Polytene Chromosomes Banding Pattern // Rus. J. of Genetics. 2009. Vol. 45, № 8. P. 899–905.
4. Полуконова Н. В., Демина И. В., Демин А. Г., Кармоков М. Х., Фёдорова И. А. Возможности и перспективы использования комаров-звонцов (Chironomidae, Diptera) при комплексном подходе в биологическом мониторинге водных экосистем и токсикологических исследованиях // Проблемы водной энтомологии России и сопредельных стран : материалы IV Всерос. симп. по амфибиотическим и водным насекомым. Владикавказ : Изд-во Сев.-Осет. гос. ун-та, 2010. С. 69–73.
5. Полуконова Н. В., Демин А. Г., Мюге Н. С. Молекулярные критерии в систематике насекомых : диапазон изменчивости штрихкодowego гена COI как таксономический критерий рода, трибы и подсемейства, на примере комаров-звонцов Chironominae и Orthocladiinae (Chironomidae, Diptera) // Журн. общ. биологии. 2013. Т. 74, № 1. С. 66–76.
6. Cranston P., Hardy N., Morse G., Pusledni L. K., Mc Cluen S. R. When molecules and morphology concur: the «Gondwanan» midges (Diptera : Chironomidae) // Syst. Entomol. 2010. Vol. 35, № 4. P. 636–648.
7. Демин А. Г., Полуконова Н. В., Мюге Н. С. Молекулярная филогения и время дивергенции комаров-звонцов (Chironomidae, Nematocera, Diptera) на основе частичной последовательности гена первой субъединицы цитохром-с-оксидазы (COI) // Генетика. 2011. Т. 47, № 10. С. 1315–1327.
8. Demin A. G., Polukonova N. V., Mugue N. S. Molecular Phylogeny and the Time of Divergence of Minges (Chironomidae, Nematocera, Diptera) Inferred from a Partial Nucleotide Sequence of the Cytochrome Oxidase I Gene (COI) // Rus. J. of Genetics. 2011. Vol. 47, № 10. P. 1168–1180.
9. Белянина С. И. Кариотипический анализ хирономид (Chironomidae, Diptera) фауны СССР : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 1983. 39 с.
10. Кикнадзе И. И., Шилова А. И., Керкис И. Е., Шобанов Н. А., Зеленцов Н. И., Гребенюк Л. П., Прасолов В. И. Кариотипы и морфология личинок трибы Chironomini (Атлас). Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 113 с.
11. Белянина С. И., Сигарева Л. Е., Логинова Н. В. (Полуконова). Морфологическая характеристика вида *Chironomus entis* (Chironomidae, Diptera) и его кариотип из разных географических зон // Зоол. журн. 1992. Т. 71, № 8. С. 32–38.
12. Полуконова Н. В. Морфологическая и хромосомная дифференциация комаров-звонцов (Chironomidae, Diptera) в процессе видообразования : дис. ... д-ра биол. наук. М., 2005. 564 с.
13. Дурнова Н. А. Хирономиды перифитона водоемов саратовской области: экологические особенности, морфология, цитогенетика (Diptera, Chironomidae, Chironomini) : дис. ... д-ра биол. наук. СПб., 2010. 340 с.
14. Rosenberg D. M., Wiens A. P., Bilyj B. Chironomidae (Diptera) of wetlands in northwestern Ontario, Canada // Holarctic Ecology, 1988. Vol. 11. P. 19–31.
15. Iwakuma T. Emergence of Chironomidae from the shallow eutrophic Lake Kasumigaura, Japan // Hydrobiologia, 1992. Vol. 245. P. 21–40.
16. Poepperl R. Benthic secondary production and biomass emerging from a northern German temperate stream // Freshwater Biology. 2000. Vol. 44. P. 199–211.
17. Клишко О. К., Авдеев Д. В., Зазулина В. Е., Борзенко С. В. Роль хирономид (Diptera, Chironomidae) в биологической миграции химических элементов в экосистеме антропогенных водоемов // Чтения памяти В. Я. Леванидова. Владивосток : Дальнаука, 2005. № 3. С. 360–367.
18. Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В. Оценка роли гетеротопных насекомых в переносе вещества через границу «вода – воздух» при метаморфозе на оз. Холодном (Саратовская область, окр. г. Энгельса) // Проблемы изучения краевых структур биоценозов : материалы науч. конф. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2012. С. 54–58.
19. Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В. Сообщества макрозообентоса пойменных озёр долины р. Волги (окр. г. Энгельса) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 84–96.



20. Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В. Фенология вылета и соотношение полов в популяциях гетеротопных насекомых пойменных озёр долины р. Волги // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013б. Т. 13, вып. 2. С. 51 – 64.
21. Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В. Структура и динамика потоков вещества и энергии, формируемых при вылете имаго гетеротопных насекомых через границу «вода – воздух» пойменных озёр р. Волга // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013в. Т. 13, вып. 3. С. 85–94.
22. Полуконова Н. В., Катаева (Демина) И. В. Эволюционные тенденции метаморфоза хирономид и особенности их систематики и филогенетических построений // Современные проблемы эволюции : сб. докл. XXI Любичевских чтений. Ульяновск : Ульян. гос. пед. ун-т, 2007. С. 169–180.
23. Демина И. В., Полуконова Н. В. Видовое разнообразие и особенности морфологии комаров-звонцов п/сем. Chironominae (Chironomidae, Diptera) оз. Холодное (Саратовская обл.) // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Вып. 9. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. С. 43–45.
24. Макаренко Е. А. Сем. Chironomidae – Комары-звонцы // Определитель насекомых Дальнего Востока России / под общ. ред. П. А. Лера. Т. VI. Двукрылые и блохи. Ч. 4. Владивосток : Дальнаука, 2006. С. 204–733.
25. Мусейко Г. Н. Видовой состав и экология хирономид Волгоградского водохранилища : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 1966. 23 с.
26. Lehmann J. Revision der europäischen Arten (Imagines) der Gattung Parachironomus Lenz (Diptera, Chironomidae) // Hydrobiologia. 1970. Vol. 36, № 1. P. 129–158.
27. Contreras-Lichtenberg R. Revision der in der Westral Äaarktis verbreiteten Arten des Genus Dicrotendipes Kieffer, 1913 (Diptera, Nematocera, Chironomidae) // Ann. Naturhist. Mus. Wien. 1986. Iss. 88/89. S. 663–726.
28. Lindeberg B., Wiederholm T. Notes on the taxonomy of European species of Chironomus (Diptera, Chironomidae) // Ent. Stand. Suppl. 1979. Vol. 10. P. 99–116.
29. Epler J. H. Revision of the Nearctic Dicrotendipes Kieffer, 1913 (Diptera, Chironomidae) // Evol. Monogr. 1987. Vol. 9. 102 p.
30. Epler J. H. Biosystematics of the genus Dicrotendipes Kieffer, 1913 (Diptera, Chironomidae) of the World // Mem. Amer. Ent. Soc. 1988. Vol. 36. 214 p.
31. Шобанов Н. А., Шилова А. И., Белянина С. И. Объем и структура рода Chironomus Meigen (Diptera, Chironomidae) : обзор мировой фауны // Экология, эволюция и систематика хирономид. Тольятти, Борок : ИБВВ и ИЭВВ РАН, 1996. С. 44–96.
32. Spies M., Sæther O. A. Notes and recommendations on taxonomy and nomenclature of Chironomidae (Diptera) // Zootaxa. 2004. Vol. 752. P. 1–90.
33. Oyewo E. A., Sæther O. A. Revision of Polypedilum (Pentapedilum) Kieffer and Ainuyusurika Sasa et Shirasaki (Diptera, Chironomidae) // Zootaxa. 2008. Vol. 1953. 145 p.
34. Spies M. A contribution to the knowledge of Holarctic Parachironomus Lenz (Diptera, Chironomidae), with two new species and a provisional key to Nearctic adult males // Tijdschrift voor Entomologie, 2000. Vol. 143. P. 125–143.
35. Pinder L. C. V. A key to the adult males of the british Chironomidae (Diptera), the non-biting midges // Freshwater Biol. Assoc. Sci. Publ. 1978. № 37. 114 p.
36. Sæther O. A. Glossary of chironomid morphology terminology (Chironomidae, Diptera) // Entomologica Scandinavica. 1980. Suppl. 14. P. 1–51.
37. Демина И. В., Ермохин М. В., Демин А. Г. Имагоуловитель для количественного учета вылета гетеротопных насекомых на границе «вода – воздух» в стоячих водоемах // Поволж. экол. журн. 2009. № 1. С. 65–68.
38. Черновский А. А. Определитель личинок комаров семейства Tendipedidae (Chironomidae) : определитель по фауне СССР. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1949. Вып. 31. 186 с.
39. Шилова А. И. Хирономиды Рыбинского водохранилища. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1976. 151 с.
40. Strenzke K. Revision der Gattung Chironomus Meig. 1. Die imagines von 15 norddeutschen Arten und Unterarten // Arch. Hydrobiol. 1959. № 56. P. 1–42.
41. Полуконова Н. В. Диагностика видов подрода Chironomus, s. str. (Chironomidae, Diptera) водоемов Саратова // Энтотомол. и паразитол. исслед. в Поволжье. Вып. 1. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2001. С. 9–14.
42. Полуконова Н. В. Сравнительный морфологический анализ комаров-звонцов Chironomus curabilis и Ch. nuditarsis (Chironomidae, Diptera) II. Самцы и самки комаров // Зоол. журн. 2005. Т. 84, № 3. С. 371–376.
43. Родова П. А. Определитель самок комаров-звонцов трибы Chironomini (Diptera, Chironomini). Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1978. 144 с.
44. Полуконова Н. В. Самки комаров-звонцов рода Chironomus Meigen (Chironomidae, Diptera). I. Chironomus plumosus (Linnaeus), C. borokensis Kerkis et al., C. bonus Shilova et Djvarsheishvili и C. agilis Shobanov et Djomin // Энтотомол. обозр. 2001б. Т. 80, № 2. С. 497–511.
45. Полуконова Н. В. Самки комаров-звонцов рода Chironomus Meigen (Chironomidae, Diptera) II. Chironomus balatonicus Devai et al., C. muratensis Ryser et al. и C. entis Shobanov из группы plumosus // Энтотомол. обозр. 2003. Т. 92, № 2. С. 487–499.
46. Sæther O. A., Ashe P., Murray D. A. Family Chironomidae // Contributions to a Manual of Palaearctic Diptera (with special reference to the flies of economic importance) / eds. L. Papp, B. Darvas. Budapest : Science Herald. 2000. Vol. 4. A. 6. P. 13–334.
47. Palmén E. Paratanytarsus Arten (Dipt., Chironomidae) aus dem β -nesohalinen und oligohalinen Brackwasser des Finnischen Meerbusens // Ann. Ent. Fenn. 1960. Vol. 26. P. 280–291.

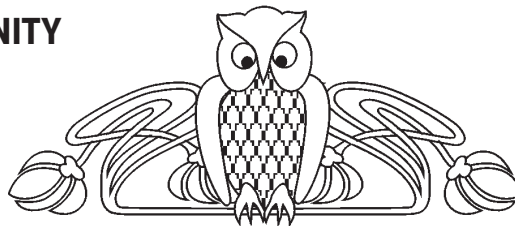


УДК 579.61

ANTIBIOTIC SUSCEPTIBILITY OF PATHOGENS IN URINARY TRACT INFECTIONS IN COMMUNITY

E. V. Glinskaya¹, B. M. Al-Bayati^{1, 2}, O. V. Nechaeva³, I. O. Luneva³¹Saratov State University, Russia²University of Baghdad, Iraq³Saratov State Medical University, Russia

E-mail: basimmi80@yahoo.com



This study was done to evaluate the bacterial profile and antibiotic susceptibility pattern of urinary tract infections (UTIs) microbial causative agents. For proper identification of causative microbial agents, mid-stream urine (MSU) samples were taken from 325 patients suspected to have UTI. These specimens were cultured and subjected to appropriate biochemical tests. Our results revealed that 200 urine samples showed positive cultures. The most prevalence isolates were *Escherichia coli* with frequency rate of 55.5%, followed by *Klebsiella* spp. (14%), *Enterobacter* spp. (11.5%), *Proteus* spp. (10%), and *Pseudomonas* spp. (6%). However, *Morganella morganii* and *Acinetobacter baumannii* showed similar frequency rate of 1.5%, respectively. All isolates were sensitive to imipenem and amikacin (100%). The majority of isolates were sensitive to nitrofurantion (71%), tobramycin (64%) and ciprofloxacin (58.5%). Whereas, high level resistance was seen against ampicillin (92%), augmentin (86%), trimethoprim – sulfamethoxazole (83%).

Key words: UTI, signs and symptoms, causative agents, antibiotic sensitivity.

Чувствительность к антибиотикам патогенных микроорганизмов при смешанных инфекциях мочевыводящих путей

E. В. Глинская, Б. М. Аль-Баяти,
О.В. Нечаева, И. О. Лунева

Исследование направлено на оценку видового состава патогенных микроорганизмов при смешанных инфекциях мочевыводящих путей (ИМП) и определение их чувствительности к антибиотикам. Для идентификации бактерий были отобраны образцы мочи у 325 пациентов с подозрением на ИМП с дальнейшим выделением патогенов и изучением их биохимической активности. Из 200 образцов мочи были выделены патогенные микроорганизмы – возбудители ИМП. В 55,5% случаев возбудителем являлись бактерии *Escherichia coli*, в 14% – *Klebsiella* spp., в 11,5% – *Enterobacter* spp., в 10% *Proteus* spp., в 6% – *Pseudomonas* spp., в 1,5% – *Morganella morganii* и *Acinetobacter baumannii*. Все выделенные штаммы были чувствительны к имипенему и амикацину (100%). Большинство штаммов проявили чувствительность к нитрофурантоину (71%), тобрамицину (64%) и ципрофлоксацину (58,5%). Высокая устойчивость изолятов наблюдалась по отношению к ампициллину (92%), аугментину (86%), триметоприм – сульфаметоксазолу (83%).

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-63-66

Urinary tract infection represents a serious health problem affecting millions of people annually. It is the most important cause of mortality and

morbidity affecting all age groups across the life span worldwide [1]. UTI may involve only the lower urinary tract or the upper or maybe both of them (upper and lower) urinary tracts [2]. The urethra and urinary bladder are the most frequent sites of infections within the urinary tract [3]. Many substances, such as soap, bubbles bath, stool, or clothing can cause soreness of the urethra, which make it easier for bacteria to invade and get into the bladder and multiply [4]. It was found that women were more prone to UTIs than men with the risk of infection related to the frequency of sex [4]. The predominance of Enterobacteriaceae and particularly *Escherichia coli* remain the principle pathogen causing UTI, accounting for (75 – 90%) of all UTIs in both genders in inpatients and outpatients [5]. However, *Klebsiella* spp., *Enterobacter* spp., *Proteus* spp., *Pseudomonas* spp. were found to be more often isolated from inpatients [6, 7].

Antimicrobial agents such as trimethoprim, cephalosporins, nitrofurantion, or a fluoroquinolone substantially shorten the recovery time. All are equally effective for both short and long term cure rates [8]. Resistance has developed in the community to all of these medications due to their widespread use [9]. Worldwide data showed that there was an increasing resistance demonstrated against amoxicillin and lately fluoroquinolone [10]. Some studies have found that quinolone resistance was higher in developing countries than in developed nations, because of the using of less active quinolone, such as nalidixic acid and the use of low dosages of more potent compounds such as ciprofloxacin resulting in selection of mutant isolates [11]. It was also revealed that antibiotic resistance varies according to geographic locations and is directly proportional to the use and misuse of antibiotics [12]. Therefore, it is important to have local hospital based knowledge of the organisms causing UTI and their antibiotic sensitivity patterns, and such knowledge would be relevant not only to the local hospital but would also be a vital regional database [13]. For all of the above reasons, this study was aimed to identify the most



common etiologic agents responsible for UTI with determination the antimicrobial sensitivity pattern to the commonly used antibiotics.

Materials and Methods

A total of 325 urine samples were collected from patients with various ages. These samples were collected from Saratov State Medical University Specimens (MSU), were cultured on MacConkey's agar media, incubated aerobically for 24 hours at 37°C. Urine culture showing a quantitative count $\geq (10^5)$ colony forming unit (CFU) / ml of single pathogen was considered as significant bacteriuria [14]. Identification of isolates was done by standard method depending on observation of colony characteristics, Gram stain as well as using biochemical tests for further identification. Antimicrobial sensitivity test was performed by Kirby – Bauer's technique (disc diffusion method) [15] using Muller – Hinton agar media. The following commercially available antibiotic discs were used: Amikacin (30 μg), Ampicillin (10 μg), Augmentin (amoxicillin trihydrate – potassium clavulanate) (30 μg), Cefotaxime (30 μg), Cefoxitin (30 μg), Ceftazidime (30 μg), Ciprofloxacin (5 μg), Gentamicin (10 μg), Imipenem (10 μg), Nalidixic acid (30 μg), Nitrofurantion (300 μg), Piperacillin (100 μg), Tobramycin (10 μg), and Trimethoprim – sulfamethoxazole (23.75 μg).

Results and Discussion

As a result this study there were 115 (57.5%) females and 85 (42.5%) males. The overall males to females ratio were (1:14). This finding was consistent with other reported studies from many parts of the world showing a statistically predominance of females [16–19]. This is usually related to the anatomical and pathogenic factors of females [20]. A total of 200 isolates were obtained from the above patients. The frequency of isolated uropathogens was given in table 1. *Escherichia coli* were significantly the most common isolated organism 55.5%. The present finding was in accordance with many other studies [21, 22] showed predominance of gram negative bacteria (especially *Escherichia coli*) with an isolation rates ranged between (40 – 69%). This was due to the fact that strains of *Escherichia coli* affecting the urinary tract possess a variety of virulence characteristics that facilitate their intestinal carriage, persistence in vagina and then ascension and invasion of the anatomically normal urinary tract [10]. A high prevalence of *Klebsiella* spp. (14%) and *Enterobacter* spp. (11.5%) was seen in this work. This is compatible with the results showed by [21, 23]. Other bacteria like *Proteus* spp. (10%), *Pseudomonas* spp. (6%), *Morganella morganii* (1.5%)

and *Acinetobacter baumannii* (1.5%) were also isolated in this study. These isolated bacteria have been reported as agents of UTIs and their presence in the sample population was not unusual [18], but the differences in bacterial distribution pattern among different area in the world may be explained by the geographic differences which affect the types of bacterial isolates as well as the changes that occur on bacterial isolates over the years.

Table 1

Percentage of bacterial isolates isolated from urine samples (N = 200)

Bacterial isolates	No. of isolates (%)
<i>Escherichia coli</i>	111 (55.5)
<i>Klebsiella</i> spp.	28 (14)
<i>Enterobacter</i> spp.	23 (11.5)
<i>Proteus</i> spp.	20 (10)
<i>Pseudomonas</i> spp.	12 (6)
<i>Morganella morganii</i>	3 (1.5)
<i>Acinetobacter baumannii</i>	3 (1.5)
Total	200 (100)

The sensitivity and resistance patterns of the all isolates to different antibiotics were demonstrated in Tables 2, 3. The isolated bacteria exhibited wide differences in their susceptibility to the tested antimicrobial antibiotics. Table 2 reveals that all the bacterial isolates showed susceptibility towards imipenem and amikacin (100%). While the majority of them exhibited sensitivity to nitrofurantoin (71%), tobramycin (64%), and ciprofloxacin (58.5%).

Table 2

Antibiotic sensitivity and resistance of 200 uropathogens (irrespective of isolates)

Antibiotics	Sensitivity No. (%)	Resistant No. (%)
Imipenem (IPM)	200 (100)	0 (0)
Amikacin (AK)	200 (100)	0 (0)
Nitrofurantion (F)	142 (71)	58 (29)
Tobramycin (TOB)	128 (64)	72 (36)
Ciprofloxacin (CIP)	117 (58.5)	83 (41.5)
Ceftazidime (CAZ)	72 (36)	128 (64)
Gentamicin (GM)	62 (31)	138 (69)
Cefotaxime (CTX)	61 (30.5)	139 (69.5)
Piperacillin (PIP)	51 (25.5)	149 (74.5)
Cefoxitin (FX)	41 (20.5)	159 (79.5)
Nalidixic acid (NA)	41 (20.5)	159 (79.5)
Trimethoprim – sulfamethoxazole (SXT)	34 (17)	166 (83)
Augmentin (AMC)	28 (14)	172 (86)
Ampicillin (AMP)	16 (8)	184 (92)



However, the majority of isolates revealed resistance against ampicillin (92%), followed by augmentin (amoxicillin trihydrate – potassium clavulanate) (86%), trimethoprim – sulfamethoxazole (83%), nalidixic acid and cefoxitin (79.5%) respectively, piperacillin (74.5%), cefotaxime (69.5%), gentamycin (69%), and ceftazidime (64%). Other tested antibiotics were effective only for less than half of the bacterial isolates.

The results of the antibiotic susceptibility tests showed that imipenem and amikacin were the most effective drugs of choice against the microbial causative agents of UTIs used in this study as 100% of isolates were sensitive to them. Similar result was presented by other studies [20, 24] which demonstrated that imipenem and amikacin have an excellent effect against most uropathogens.

Regarding nitrofurantoin, our results shown that (71%) of the isolates were sensitive to nitrofurantoin, which appeared in accordance with other study [25] that showed strong activity of nitrofurantoin against more than 60% of organisms responsible for UTI. With this evidence, nitrofurantoin can be suggested as the drug of choice for empirical treatment. The percentage sensitivity of the most isolated organisms to the commonly used antibiotics for UTI, namely ampicillin was low. It is obvious that ampicillin is no more useful against uropathogens as only (8%) of the studied isolates were susceptible to this drug. High incidence of resistance to this drug has also been reported by other worker in developing countries [26,

27]. This observation may due to the irrational use of first line antibiotics at primary health care level which is the leading cause of increasing resistance to these commonly used drugs.

In this study, uropathogens showed resistant also to antibiotics like new quinolones, third generation cephalosporins. This is in accordance with the results of [28] that showed significantly high resistance to ciprofloxacin in the same study setting. High level of resistance to trimethoprim – sulfamethoxazole may due in part to misuse of this drug as it was recommended to be taken at night to ensure maximal urinary concentrations and increase its effectiveness.

Conclusions

Based on the findings of this study, it is concluded that UTI is affected females more than males. The main organism causing UTI is *E. coli* followed by *Klebsiella* spp. Almost all isolates show resistant to commonly prescribed antibiotics. Therefore, antibiotics should only be commenced after performing culture sensitivity test because most of the UTI patients are treated blindly with different antibiotics. A high percentage of resistance was found to ampicillin, augmentin and trimethoprim – sulfamethoxazole. Therefore in blind therapy of suspected UTIs, imipenem, amikacin and nitrofurantoin were the drugs of choice. Hence, new antimicrobial should be used with more caution and wide spread use of antibiotic therapy should be stopped.

Table 3

Antimicrobial drugs susceptibility profile of the uropathogens (N = 200)

Antibiotics	Uropathogens													
	<i>E. coli</i>		<i>Proteus</i> spp.		<i>Klebsiella</i> spp.		<i>Pseudomonas</i> spp.		<i>Enterobacter</i> spp.		<i>Morganella morganii</i>		<i>Acinetobacter baumannii</i>	
	S	R	S	R	S	R	S	R	S	R	S	R	S	R
IPM	111	0	20	0	28	0	12	0	23	0	3	0	3	0
AK	111	0	20	0	28	0	12	0	23	0	3	0	3	0
F	101	10	0	20	20	8	2	10	18	5	0	3	1	2
TOB	81	30	15	5	8	20	10	2	10	13	2	1	2	1
CIP	75	36	7	13	3	25	10	2	18	5	2	1	2	1
CAZ	35	76	10	10	12	16	3	9	9	14	3	0	0	3
GM	48	63	5	15	0	28	0	12	7	16	0	3	2	1
CTX	30	81	10	10	11	17	0	12	7	16	3	0	0	3
PIP	24	87	6	14	6	22	6	6	6	17	2	1	1	2
FX	31	80	4	16	0	28	0	12	4	19	2	1	0	3
NA	29	82	5	15	0	28	0	12	7	16	0	3	0	3
SXT	23	88	0	20	0	28	0	12	9	14	1	2	1	2
AMC	15	96	4	16	0	28	1	11	6	17	0	3	2	1
AMP	4	107	12	8	0	28	0	12	0	23	0	3	0	3



References

1. Foxman B., Barlow R., D'arcy H. UTI: Self-reported incidence and associated costs // *Ann. Epidemiol.* 2000. Vol. 10. P. 509–515.
2. Mandelle G. L., Bennet J. E., Dolin R. Principles and practice of infectious diseases. 5th ed. Philadelphia : Churchill Livingstone, 2005. P. 881–882.
3. Barret S. P., Savage M. A., Rebec M. P., Guyot A. Antibiotic sensitivity of bacteria associated with community acquired UTI in Britain // *J. Antimicrob. Chemother.* 1999. Vol. 44. P. 359–365.
4. Karbwsky J. A., Jones M. E., Thornsberry C., Friedland I. R., Sahn D. F. Trends in antimicrobial susceptibilities among Enterobacteriaceae isolated from hospitalized patients in the US from 1998-2001 // *J. Antimicrob. Agents and Chemother.* 2003. Vol. 47. P. 1672–1680.
5. Nicolle L. E. Uncomplicated UTI in adult including uncomplicated pyelonephritis // *Urol. Clin. Nor. Amer.* 2008. Vol. 35, № 1. P. 1–12.
6. Dromigny J. A., Nabeth P., Juergens B. A., Perrier-Gros-Claude J. D. Risk factors for antibiotic-resistance *Escherichia coli* UTI in Dakar, Senegal // *J. Antimicrob. Chemother.* 2005. Vol. 56. P. 236–239.
7. Bronsema D. A., Adams J. R., Pallares R. Secular trends in rates and etiology of nosocomial UTIs at a university hospital // *J. Urol.* 1993. Vol. 150. P. 414–416.
8. Zalamanovici T. A., Green H., Paul M., Yaphe J., Leibovici L. Antimicrobial agents for treating uncomplicated UTI in women // *Cochrane Database System. Rev.* 2010. Vol. 10, № 10.
9. Bachelier C. D., Bernslein J. M. Urinary Tract Infections // *Med. Clin. North. Amer.* 1997. Vol. 81. P. 719–729.
10. Annabelle T., Dytan M. D., Jennifer A., Chua M. D. Surveillance of pathogens and resistance patterns in UTIs // *J. Microbiol. and Infect. Dis.* 1999. Vol. 28, № 1. P. 11–14.
11. Acar J. F., Goldsein F. W. Trends in bacterial resistance to fluoroquinolones // *Clin. Infect. Dis.* 1997. Vol. 24, № 1. P. 67–73.
12. Azra S. H., Nair D., Kaur J., Baweja G. Resistance patterns of Urinary isolates in a tertiary Indian hospital // *Ayub Med. Coll. Abbottabad.* 2007. Vol. 19. P. 39–41.
13. Gupta K., Sahn D., Mayfield D., Stamm W. Antimicrobial resistance among uropathogens that cause community acquired UTIs in women : A nationwide analysis // *Clin. Infect. Dis.* 2001. Vol. 33. P. 89–94.
14. Sleight J. D., Timbury M. C. Notes on Medical Bacteriology. N.Y. : Churchill Livingstone Inc., 1986. P. 212–218.
15. Kareem I. J., Raheed I. Y. Antibiotic susceptibilities of gram negative aerobic bacteria isolated from UTIs in community // *Iraqi J. Med. Sci.* 2011. Vol. 9, № 4. P. 295–300.
16. Mahmood M. A. Prevalence and antimicrobial susceptibility of pathogens in UTIs // *J. Al-Nahrain Univer.* 2011. Vol. 14, № 4. P. 146–152.
17. Bauer A. W., Kirby W. M., Sherris J. C., Truch M. Antibiotic susceptibility testing by standardized single disc method // *Amer. J. Clin. Pathol.* 1996. Vol. 45, № 4. P. 493–496.
18. Karki A., Tiwari B. R., Pradhan S. B. Study on bacteria isolated from UTI and their sensitivity pattern // *J. Nepal Med. Assoc.* 2004. Vol. 43. P. 200–203.
19. Adedeji B. A., Abdulkadir O. A. Etiology and antimicrobial resistance pattern of bacterial agents of UTIs in students of tertiary institutions in Yola metropolis // *Advan. Biol. Res.* 2009. Vol. 3, № 3–4. P. 67–70.
20. Mehr M. T., Khan H., Khan T. M., Iman N. U. *Escherichia coli* super bug and its antibiotic sensitivity: A perspective study // *Med. Sci.* 2010. Vol. 18, № 2. P. 110–113.
21. Kebira A. N., Ochola P., Khamadi S. A. Isolation and antimicrobial susceptibility testing of *Escherichia coli* causing UTIs // *Appl. Biosci.* 2009. Vol. 22. P. 1320–1325.
22. Atienza Morales M. P., Castellote Varona F. J., Romero Portilla C. UTI and antibiotic sensitivity in the south of Albacete, Spain // *Anales de Medicina Interna.* 1999. Vol. 16, № 5. P. 236–238.
23. Ozumba U. C. Increasing incidence of bacterial resistance to antibiotics by isolates from the urinary tract, Niger // *Intern. J. Clin. Prac.* 2005. Vol. 8, № 2. P. 107–109.
24. Muhammed A., Muhammed F., Muhammed A.-H., Imam H. A prospective study of patterns of UTIs and antibiotic sensitivity in rural setting of Mirpurkhas // *Muhammed Med. Coll.* 2010. Vol. 1, № 1. P. 10–14.
25. Kiffer C. R., Kuti J. L., Eagye K. J., Mendes C., Nicolau D. P. Pharmacodynamic profiling of imipenem, meropenem and ertapenem against clinical isolates of ESBL producing *Escherichia coli* and *Klebsiella* spp. from Brazil // *Intern. J. Antimicrob. Agents.* 2006. Vol. 28, № 4. P. 340–344.
26. Rajesh K. R., Mathavi S., Priyadarsni R. I. Prevalence of antimicrobial resistance in uropathogens and determining empirical therapy for UTIs // *Intern. J. Bas. and Appl. Med. Sci.* 2010. Vol. 1, № 4. P. 210–215.
27. Ahmed A. A., Osman H., Mansour A.M., Musa H. A. Antimicrobial agent resistance in bacterial isolates from patients with diarrhea and UTI in Sudan // *Amer. J. Trop. Med. and Hyg.* 2000. Vol. 63. P. 259–263.
28. Ndugulile F., Jureen R., Harthug S., Urassa W., Langeland N. ESBLs among gram-negative bacteria of nosocomial origin from an intensive care unit of a tertiary health facility in Tanzania // *BMC Infect. Dis.* 2005. Vol. 5. P. 86.
29. Moyo S. J., Aboud S., Kasubi M., Lyamuya E. F., Maselle S. Y. Antimicrobial resistance among producers and non-producers of ESBLs in urinary isolates at a tertiary Hospital in Tanzania // *BMC Res. Notes.* 2010. Vol. 3. P. 348.



УДК 577.151

ЭКСПРЕССИЯ ГЕНА СПЕЦИФИЧЕСКОГО ФАКТОРА ТРАНСКРИПЦИИ *EXP1* В ПРОЦЕССЕ МОРФОГЕНЕЗА КСИЛОТРОФНОГО БАЗИДИОМИЦЕТА *LENTINUS EDODES*

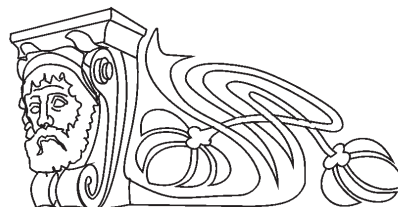
Е. П. Ветчинкина¹, М. А. Купряшина¹, С. В. Петров²,
В. Ю. Горшков³, Ю. В. Гоголев³, В. Е. Никитина¹

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

²Саратовский государственный университет

³Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН

E-mail: elenavetrus@yandex.ru



Установлено, что при культивировании ксилотрофного базидиомицета *Lentinus edodes* (шиитакэ) на древесном субстрате, при переходе от вегетативной стадии развития к генеративной, активируется экспрессия гена *exp1*, кодирующего специфический фактор транскрипции. Особенно это характерно для стадии, предшествующей плодоношению, связанной с появлением коричневой мицелиальной пленки. Показано, что при образовании данной морфоструктуры транскрипционная активность гена *exp1* повышается в 10 раз, при этом в примордиях и плодовых телах отмечен спад активности данного гена. При культивировании на искусственных питательных средах активность гена *exp1* на всех стадиях развития подавлена, в то время как при выращивании в естественных условиях на древесном субстрате уровень активности специфического фактора транскрипции выше в 15–150 раз, в зависимости от стадии морфогенеза. По мере созревания базидиомицета активность *exp1* возрастала и в старых плодовых телах транскрипционная активность гена была в 4–5 раз выше, чем в примордиях. По всей вероятности, специфический фактор транскрипции *exp1* у шиитакэ может быть вовлечен в процесс старения. Таким образом, активация гена *exp1* может служить маркером готовности ксилотрофных грибов к плодоношению, а также показателем степени адекватности условий культивирования.

Ключевые слова: морфогенез базидиомицетов, *Lentinus edodes*, экспрессия генов, специфический фактор транскрипции.

Gene Expression of Specific Factors Transcription *Exp1* during Morphogenesis Xylotrophic Basidiomycete *Lentinus Edodes*

Е. П. Vetchinkina, М. А. Kupryashina, S. V. Petrov,
V. Yu. Gorshkov, Yu. V. Gogolev, V. E. Nikitina

It was established that gene expression *exp1*, encoding a specific transcription factor was activated during transition the vegetative to the generative stage of development in cultivating xylotrophic basidiomycete *Lentinus edodes* (shiitake) on wood substrate. Especially this is characteristic from stage previous of fruiting and connected with the formation of brown mycelial mat. A study showed that *exp1* gene transcriptional activity increased 10-fold during formation of the morphological structure, while drop in activity of the gene was marked for primordial and fruiting bodies. In cultivation on artificial nutrient media *exp1* gene activity in all stages of development was suppressed, whereas when grown in vivo on the wood substrate level of activity above that a specific transcription factor 15–150-fold, depending of the stage

of morphogenesis. *Exp1* increased activity as maturation basidium. In old fruit bodies of transcriptional activity of the gene was 4–5 of times larger than that of the primordial. In all likelihood, a specific transcription factor *exp1* from shiitake may be involved in the aging process. Thus, the activation of the gene may serve as marker *exp1* readiness xylotrophic fungi to fruit, as well as an indicator of the adequacy of the culture conditions.

Key words: morphogenesis of basidiomycetes, *Lentinus edodes*, gene expression, specific transcription factor.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-67-74

Базидиомицет *Lentinus edodes* (шиитакэ) обладает большой пищевой ценностью и высокими вкусовыми качествами плодовых тел, а также содержит уникальный комплекс биологически активных и лекарственных веществ [1, 2]. Шиитакэ относится к ксилотрофам – деструкторам древесины, благодаря чему для культивирования этих грибов в качестве пищевых субстратов можно использовать отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности [3].

Несмотря на очевидную актуальность и практическую значимость, вопрос о возможной оптимизации искусственного выращивания ценных съедобных и лекарственных базидиомицетов до настоящего времени окончательно не решен. Одна из главных причин заключается в особенностях жизненного цикла макромицетов и недостаточной изученности вопросов, касающихся молекулярно-физиологических аспектов морфогенеза.

Для расширения представлений о регуляции механизмов морфогенеза базидиомицетов и факторах, определяющих формирование плодовых тел, представляется важным выявление и анализ экспрессии генов, характеризующих морфологические структуры и принимающие участие в развитии *L. edodes*.

Гены, которые детерминируют процессы роста и дифференцировки, часто называют генами-регуляторами (переключателями) развития.



Они кодируют особые белки или белковые комплексы – транскрипционные факторы, контролирующие программы формирования органов и тканей. Специфические факторы транскрипции являются частью системы, координирующей передачу генетической информации в клетке, причем они могут способствовать как активации транскрипции, так и ее репрессии, то есть обеспечивать включение или выключение определенных генов в нужный момент развития организма [4].

Именно транскрипционные факторы отвечают за селективность и специфичность генной регуляции в различных клетках и тканях. В процессе клеточной дифференцировки появление нового транскрипционного фактора служит сигналом для активации (или подавления) транскрипции генов на определенной стадии морфогенеза и появления необходимых генных продуктов [5].

Так, например, у растений факторы транскрипции участвуют в регуляции морфогенеза, развитии, формировании и прорастании семян, росте проростков, формировании различных органов (побегов, цветков и т.п.) [6–8]. Факторы транскрипции задействованы в регуляции клеточного цикла, они определяют, до какого размера должна вырасти клетка, когда именно она должна вступить в процесс деления и когда завершить такой процесс, а также они необходимы в регуляции развития многоклеточных организмов – онтогенезе [9, 10]. В ответ на полученный сигнал такие факторы транскрипции включают или выключают транскрипцию генов, что приводит к изменению морфологии клетки, определяет ее дифференциацию, играет определенную роль в росте клетки и апоптозе [11–13].

Можно предположить, что особенности экспрессии генов, участвующих в процессе цитодифференцировки грибного мицелия, могут являться маркерами той или иной стадии морфогенеза.

Исследования, посвященные изучению генов-переключателей развития и белков в связи с регуляцией роста и морфообразования базидиомицетов, крайне немногочисленны. Поэтому исследование специфических факторов транскрипции, выявление специфических генов и белков-маркеров морфогенетических процессов представляются перспективными для развития фундаментальной науки и имеют прикладное значение.

В процессе развития *L. edodes* образует хорошо дифференцируемые морфоструктуры: вегетативный непигментированный мицелий, коричневую мицелиальную пленку, примордии и плодовые тела [14]. Результаты наших предыдущих исследований показали существенные

изменения внутриклеточного полипептидного состава в зависимости от стадии морфогенеза [15]. Наиболее выраженные различия были в тканях мицелиальной пленки, структуры, предварительное образование которой необходимо для формирования полноценных плодовых тел шиитаке.

Целью данного исследования послужило изучение динамики активности гена специфического фактора транскрипции *exp1* в процессе цитодифференцировки и плодообразования *Lentinus edodes*.

Материалы и методы исследования

Организмы и условия культивирования.

В работе использовали 3 штамма ксилотрофного базидиомицета *Lentinus edodes* (Berk.) Sing [*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler] (шиитаке): штаммы F-249 и 2-Т из коллекции высших базидиальных грибов кафедры микологии и альгологии МГУ им. М. В. Ломоносова, а также штамм 363, полученный из коллекции шляпочных грибов Института ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины. В качестве инокулята брали 14-суточную культуру, выращенную в пробирках на скошенном агар-агаре и пивном сусле (4° по Баллингу) при 26 °С.

Базидиомицеты культивировали на чашках Петри с аналогичной средой при 26 °С, а также интенсивным способом, наиболее приближенным к естественному, на древесном субстрате в лабораторных условиях [14]. В качестве исследуемого материала изучали непигментированный мицелий, коричневую мицелиальную пленку, примордии и плодовые тела *L. edodes*.

Выделение РНК *L. edodes*. Ткани вышеперечисленных морфоструктур трех штаммов *L. edodes* отделяли, мгновенно замораживали и гомогенизировали, растирая в фарфоровой ступке в жидком азоте. Выделение тотальной РНК из грибных клеток проводили при помощи коммерческого набора «RNeasy Plant Mini Kit» («Qiagen», Германия) согласно протоколу производителя. Концентрацию РНК определяли спектрофотометрически на приборе NanoDrop ND-1000 («NanoDrop Technologies», США). Качество выделенной РНК оценивали по спектрам электрофоретического разделения в 1 %-ном агарозном геле после окрашивания бромистым этидием [16].

Количественная полимеразная цепная реакция с обратной транскрипцией (кОТ-ПЦР). Для получения кДНК использовали 1,5 мкг тотальной РНК, предварительно обработанной ДНКазой (0,1 ед./мкл; «Fermentas»),



Литва) при 37 °С в течение 30 минут. Реакцию обратной транскрипции проводили в реакционной смеси объемом 25 мкл, содержащей 100 мкМ праймеров олиго-dT₁₈, 300 мкМ дезоксирибонуклеотидфосфатов, 100 ед. ревертазы M-MuLV («Fermentas») с соответствующим буфером. На первой стадии раствор РНК в присутствии олигонуклеотидных затравок (олиго-dT₁₈) прогревали при 70 °С в течение 5 мин, а затем помещали на лед. На второй стадии добавляли остальные компоненты и инкубировали при 37 °С в амплификаторе DNA Engine thermocycler («Bio-Rad», США) в течение часа. Реакцию терминировали прогреванием смеси до 70 °С в течение 10 мин; 2 мкл полученной кДНК использовали для проведения ПЦР.

Для амплификации участков ДНК (кДНК) *L. edodes* нами были сконструированы праймеры,

комплементарные фрагментам генов *exp1* и *gpd*, кодирующих специфичный фактор транскрипции и глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназу. Последний ген был использован в качестве референсного.

Конструирование праймеров и олигонуклеотидных флуоресцентных зондов TaqMan проводили при помощи пакета программ Vector NTI версия 9 на основе нуклетидных последовательностей *L. edodes*. Поскольку информация о последовательности генома шиитаке в базах данных крайне ограничена, в ряде случаев ее недостаток удавалось восполнить построением консенсусных последовательностей кодирующих областей генов с использованием базы данных по другим видам базидиомицетов [17]. Праймеры и зонды синтезировали в НПО «Синтол», (Москва) (таблица).

Список праймеров и флуоресцентных зондов TaqMan

Праймеры и зонды	Последовательность 5'-3'
gpd F	gACgCACTgACAATCTgACTg
gpd R	gATgCgAgAgTTCAggTTTTAC
gpd Z	(FAM-C)CCTgTCCgAg(T-BHQ-1)CCTTCCgTgATAC
exp1F	gACTTCCATTTCTCCCgCTg
exp1R	gAgATggCTATgAgATggCg
exp1Z	(FAM-C)ACTCCTgC(T BHQ-1)TCATCTCgCCCgTCTg

ПЦР проводили в реакционной смеси объемом 10 мкл, содержащей буфер (67 мМ Трис-НСl (рН 8,8), 17 мМ (NH₄)₂SO₄, 2,5 мМ MgCl₂ и 0,1 % Tween 20), 100 мкМ каждого из дезоксирибонуклеозидтрифосфатов, 2 мкл кДНК, 0,1 мкМ каждого праймера и зонда TaqMan и 0,04 ед. Taq полимеразы («Fermentas»).

Температурно-временной режим реакции (10 с при 94 °С и 1 мин при 60 °С) и изменение флуоресценции контролировали с помощью термоциклера с оптическим модулем CFX96 («Bio-Rad»). Продолжительность реакций составляла 40 циклов. Содержание кДНК, соответствующей транскриптам каждого из исследованных генов, оценивали относительно калибровочных кривых, построенных по результатам реакций с четырьмя десятикратными разведениями кДНК. Оценку эффективности реакций и построение калибровочных кривых осуществляли с помощью программного обеспечения CFX Manager Software («Bio-Rad»). Отсутствие значимых количеств геномной ДНК подтверждали, проводя ПЦР с образцами, в которых при пробоподготовке был исключен

этап обратной транскрипции. Относительный уровень экспрессии определяли сопоставлением количества кДНК, соответствующей целевому гену *exp1* и референсному гену *gpd*.

Статистическая обработка результатов.

Эксперименты были проведены в 3 повторностях в 3 независимых экспериментах. Статистический анализ данных проводили с применением стандартных математических методов (расчет среднеквадратического отклонения, сравнение средних по критерию Стьюдента) средствами программ Microsoft Excel-2000.

Результаты и их обсуждение

Особенности экспрессии гена специфического фактора транскрипции (*exp1*) в процессе морфогенеза у штаммов *L. edodes* при культивировании на агаризованной среде. При культивировании базидиомицета *L. edodes* на искусственной агаризованной среде транскрипты гена *exp1* удавалось детектировать на разных стадиях морфогенеза в клетках непигментированного мицелия, коричневой мицелиальной пленки и в примордиях, однако уровень



экспрессии исследуемого гена специфического фактора транскрипции был незначителен (рис. 1). После четырех недель культивирова-

ния активность гена увеличивалась в два раза, однако на момент образования мицелиальной пленки опускалась до первоначального уровня.

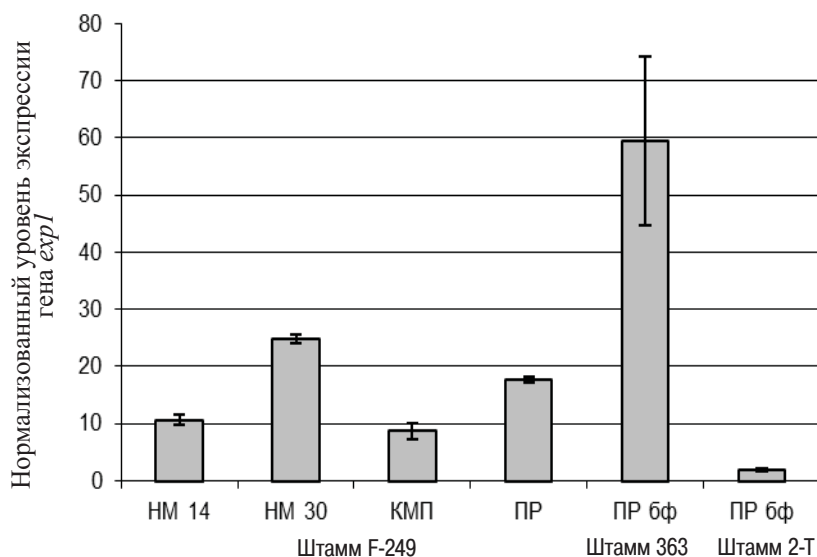


Рис. 1. Уровень экспрессии гена специфического фактора транскрипции (*exp1*) у базидиомицета *L. edodes* на разных стадиях морфогенеза при культивировании на среде с сусло-агаром. Данные нормализованы по транскрипционной активности гена глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназы (*gpd*): НМ – непигментированный мицелий (14, 30 суток культивирования); КМП – коричневая мицелиальная пленка; ПР – примордии; ПРбф – бесформенные примордии

У штамма F-249 при культивировании на чашках Петри с сусло-агаровой средой развивались нормальные примордии, но уровень экспрессии исследуемого гена был также на очень низком уровне и дальнейшего развития не происходило. При данных условиях эксперимента нам не удалось получить плодовых тел шиитаке. У штаммов 2-T и 363 формирования нормальных примордий не наблюдалось, на данном субстрате происходило образование бесформенных «неплотных» примордий, либо кораллоподобной, либо шарообразной формы. Активность гена специфического фактора транскрипции у штамма 2-T была минимальной; у штамма 363 уровень экспрессии *exp1* был достаточно высоким, по сравнению с другими штаммами. Ни в одном из исследованных вариантов, при культивировании данных штаммов *L. edodes* на искусственной агаризованной среде, перехода к плодоношению не происходило.

По всей вероятности, при определенных условиях культивирования грибов, в том числе при отсутствии древесины, основного источника фенольных субстратов для нормального питания и морфогенеза ксилотрофных базидиомицетов, могут наблюдаться отклонения в морфологиче-

ском развитии, регулируемом специфическими факторами транскрипции. Например, у *Saccharomyces cerevisiae* при культивировании на среде с достаточным количеством моно- и дисахаридов репрессированы все гены, ответственные за метаболизм альтернативных источников углеводов. При отсутствии легкодоступных питательных веществ факторы транскрипции включают данные гены [18]. Кроме того, у дрожжей при изменении условий выращивания может наблюдаться регулируемое факторами транскрипции морфологическое развитие в волокнистую структуру [19].

Стоит отметить, что специфические транскрипционные факторы выполняют свою функцию либо самостоятельно, либо в комплексе с другими белками, «сообщая» РНК-полимеразе, какой именно ген необходимо активировать. Они находятся только в тех клетках, в которых они необходимы для активации (или репрессии) определенных генов. Любое изменение условий окружающей среды улавливают рецепторные системы клетки, специфический сигнал проходит к факторам транскрипции, следствием чего является активация или репрессия генов, продукты которых задействованы в адаптации к изменившимся условиям [20]. Вероятно, при



данных условиях культивирования (отсутствие древесного субстрата) происходит сбой в программе нормального плодоношения, что может являться одной из причин, по которой получить базидиомы шиитаке на искусственных средах не удается. В связи с этим ген *exp1* может служить маркером степени адекватности условий для культивирования данного гриба и прогнозировать развитие плодовых тел.

Экспрессия гена специфического фактора транскрипции (*exp1*) у штаммов *L. edodes* в процессе морфогенеза при культивировании на древесном субстрате. При выращивании ксилотрофного базидиомицета *L. edodes* на древесном субстрате, в условиях, наиболее приближенных к естественному культивированию, уровень экспрессии специфического фактора транскрипции существенно зависел от стадии развития. Максимальная транскрипционная активность гена *exp1* у шиитаке была отмечена в коричневой мицелиальной пленке – стадии, предшествующей образованию примордиев и

плодовых тел. Данная морфоструктура представляет собой сплетение толстостенных сильно меланизированных гиф, образовывается поверх вегетативного мицелия и выполняет защитную функцию, особенно в начале формирования базидиом. Нами было отмечено, что полноценные плодовые тела шиитаке образует только после формирования коричневой мицелиальной пленки. Структура эта характерна практически для всех штаммов *L. edodes*. Некоторые штаммы шиитаке, не образующие мицелиальную пленку, также не были способны и к плодоношению [14]. Нам известно только одно исключение – штамм 363, который без формирования данной структуры на непигментированном мицелии может образовывать нормальные примордии и плодовые тела. Интересно, что у данного штамма в транскрипционной активности гена *exp1* не наблюдалось заметных изменений и скачков на протяжении всего цикла развития базидиомицета, в отличие от двух других изучаемых штаммов *L. edodes* F-249 и 2-Т (рис. 2).

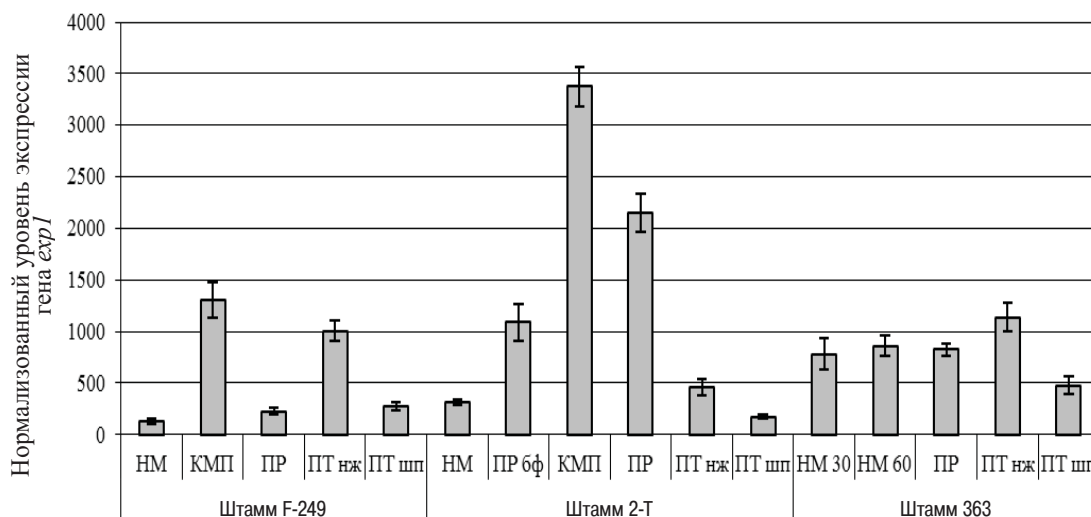


Рис. 2. Уровень экспрессии гена специфического фактора транскрипции (*exp1*) у штаммов F-249, 2-Т и 363 базидиомицета *L. edodes* на разных стадиях морфогенеза при культивировании на древесном субстрате. Данные нормализованы по транскрипционной активности гена глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназы (*gpd*): НМ – непигментированный мицелий (30, 60 суток культивирования); КМП – коричневая мицелиальная пленка; ПР – примордии; ПРбф – бесформенные примордии; ПТнж – плодовое тело (ножка); ПТшп – плодовое тело (шляпка)

На начальных этапах развития, когда вегетативные гифы активно растут, делятся и осваивают субстрат, наблюдается довольно высокая, по сравнению с предыдущим экспериментом (культивированием на сусло-агаре), экспрессия гена *exp1* (рис. 3). Однако при формировании коричневой мицелиальной пленки, когда начинается подготовка к процессу плодоношения, у штамма F-249 резко (в 10 раз) повышается экспрессия

данного гена. Штамм F-249 является типовым, в процессе морфогенеза он образует характерные практически для всех штаммов шиитаке морфоструктуры: вегетативный непигментированный мицелий, коричневую мицелиальную пленку, примордии и плодовые тела [14]. У штамма 2-Т наблюдается сбой в программе нормального плодоношения. После колонизации субстрата и уплотнения мицелия гриб не формирует мицели-



альную пленку, а образует гипертрофированные бесформенные примордии, которые развиваются в нетипичные плодовые тела, не дифференцированные на шляпку и ножку. Спустя некоторое время непигментированный мицелий покрывается слоем плотно переплетенных толстостенных меланизированных гиф, формируется коричневая мицелиальная пленка, а затем нормальные примордии и плодовые тела.

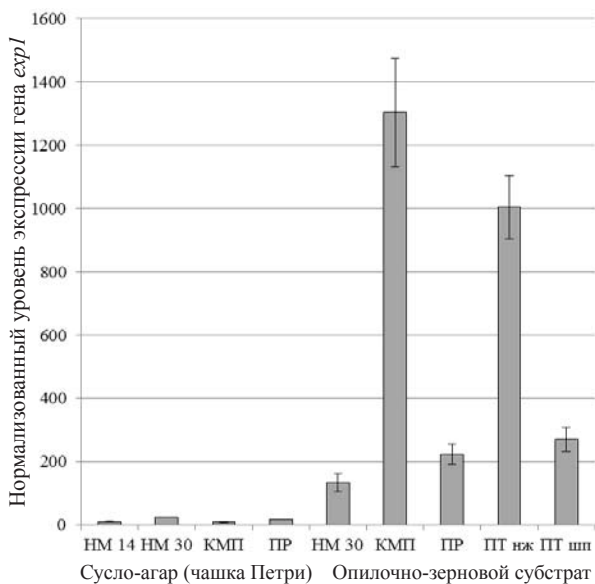


Рис. 3. Уровень экспрессии гена специфического фактора транскрипции (*exp1*) у штамма F-249 *L. edodes* на разных стадиях морфогенеза при культивировании на сусло-агаре в чашке Петри и на древесном субстрате. Данные нормализованы по транскрипционной активности гена глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназы (*gpd*). Обозначения см. на рис. 1, 2

У данного штамма, так же как и у F-249, на стадии мицелиальной пленки происходит многократное увеличение активности гена специфического фактора транскрипции: в 10 раз выше по сравнению со стадией непигментированного мицелия и в 3 раза – относительно бесформенных примордиев (см. рис. 2). В примордиях и плодовых телах этих штаммов отмечен спад активности гена *exp1*, по сравнению с коричневой мицелиальной пленкой.

Очевидно, что мицелиальная пленка в процессе морфогенеза выполняет не только защитную функцию, но и является биохимически активной структурой. Вероятно, эта стадия является критической для формирования правильного транскрипционного профиля, отвечающего за переход в фазу плодоношения. По всей вероятности, сбой в этой программе служит одной из причин, по которой не удается получить полноценных плодовых тел.

Изменение транскрипционной активности гена *exp1* в процессе формирования и старения плодового тела у базидиомицета *L. edodes*. Мы сравнили экспрессию гена *exp1* *L. edodes* F-249 на разных этапах созревания органов плодоношения. Было отмечено, что в примордиях и молодых, только сформировавшихся плодовых телах уровень транскрипционной активности исследуемого гена был на одном уровне или чуть выше по сравнению со стадией непигментированного мицелия. По мере созревания активность *exp1* возрастала и в старых плодовых телах, где были отмечены физиологические изменения, такие как лизис клеточной стенки, пигментация гимениального слоя, транскрипционная активность гена была в 4 – 5 раз выше, чем в примордиях (рис. 4).

По всей вероятности, специфический фактор транскрипции *exp1* у базидиомицета *L. edodes* может быть вовлечен в процесс старения плодового тела. Так, например, показано, что у *Coprinopsis cinerea* транскрипционный фактор с высоким сходством с *exp1* шиитаке участвует в автолизе гименофора шляпки плодового тела в процессе высвобождения спор [21]. Специфический фактор транскрипции в этом случае может включать регуляторные гены, кодирующие ферменты, ответственные за лизис клеточных стенок у базидиомицета. Таким образом, *exp1* участвует в развитии, формировании морфологии плодового тела базидиомицетов, а также ответственен за процесс старения органов плодоношения грибов.

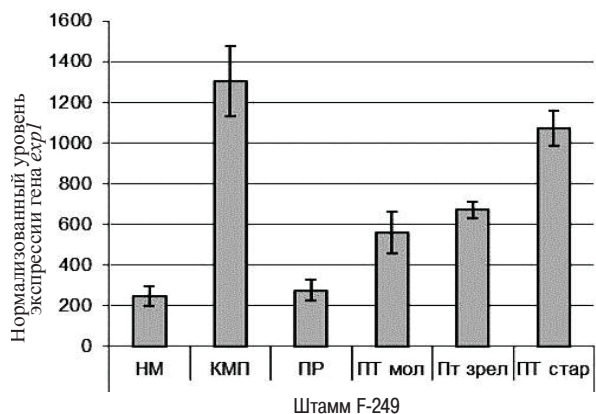


Рис. 4. Уровень экспрессии гена специфического фактора транскрипции (*exp1*) у штамма F-249 *L. edodes* на разных стадиях морфогенеза, а также в процессе формирования и старения плодового тела при культивировании на древесном субстрате. Данные нормализованы по транскрипционной активности гена *gpd*: NM – непигментированный мицелий; KMP – коричневая мицелиальная пленка; PR – примордии; PT мол – молодое плодовое тело; PT зрел – зрелое плодовое тело; PT стар – старое плодовое тело



Таким образом, проведенные исследования показали постоянное присутствие и изменение активности специфического фактора транскрипции в зависимости от стадии развития базидиомицета *L. edodes*, что представляет особенность гриба и может свидетельствовать о важной роли гена *exp1* в процессе морфогенеза шиитаке. На стадии коричневой мицелиальной пленки, образование которой необходимо для дальнейшего полноценного плодоношения, уровень транскрипционной активности гена *exp1* был максимальный. Многократное повышение активности перед стадией плодоношения может свидетельствовать о важной роли гена *exp1* в иницировании и формировании базидиом. Кроме того, очевидно, что мицелиальная пленка в процессе развития грибного организма выполняет не только защитную функцию, но является также биохимически активной структурой. Вероятно, эта стадия является также критической для формирования правильного транскрипционного профиля, отвечающего за переход в фазу плодоношения. При культивировании ксилотрофа *L. edodes* на искусственных питательных средах активность гена *exp1* на всех стадиях развития подавлена, в то время как в естественных условиях на древесном субстрате уровень активности *exp1* многократно повышался. Возможно, происходит сбой в программе нормального плодоношения, что является одной из причин, по которой получить полноценные базидиомы на искусственных средах не удастся. В связи с этим активация гена *exp1* может служить маркером готовности ксилотрофных грибов к плодоношению, а также степени адекватности условий культивирования. Повышение уровня активности гена *exp1* в старых плодовых телах, где были отмечены физиологические изменения, может говорить о вовлечении фактора транскрипции в процесс старения культуры шиитаке.

Полученные результаты позволяют говорить о многоплановой роли специфического фактора транскрипции в процессе развития базидиомицета *L. edodes*, указывающего на его важную роль в освоении субстрата, смене стадий морфогенеза, образовании полноценных базидиом, лизисе клеточной стенки, пигментации гимениального слоя, что дает основание предполагать регуляторную деятельность гена *exp1* или его продуктов в процессе развития грибного организма. Эти данные могут быть использованы и учтены при разработках и оптимизации культивирования гриба шиитаке, представляющего большой интерес в силу пищевой ценности и исключительных целебных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-04-02926).

Список литературы

1. *Feofilova E. P.* Mycelial fungi as a source for obtaining new medical products with immunomodulating, antitumoral, and wound healing activities // *Immunopathology, Allergology, Infectology (Moscow)*. 2004. Vol. 1. P. 27–33.
2. *Bender S., Lonergan G.T., Backhaus J., Cross R. F., Baker W. L.* The antibiotic activity of the edible and medicinal mushroom *Lentinus edodes* (Berk.) Sing. // *Intern. J. Medicinal Mushrooms*. 2001. Vol. 3, № 2–3. P. 118.
3. *Okeke B. C., Paterson A., Smith J. E., Watson-Craik I. A.* The relationship between phenoloxidase activity, soluble protein and ergosterol with growth of *Lentinus species* in oak sawdust logs // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1994. Vol. 41. P. 28–31.
4. *Latchman D. S.* Transcription factors: an overview // *Intern. J. Biochem. Cell Biol.* 1997. Vol. 29. P. 1305–1312.
5. *Lobe C. G.* Transcription factors and mammalian development // *Curr. Top. Develop. Biol.* 1992. Vol. 27. P. 351–383.
6. *Honma T., Goto K.* Complexes of MADS-box proteins are sufficient to convert leaves into floral organs // *Nature*. 2001. Vol. 409. P. 525–529.
7. *Xu G., Kong H.* Duplication and divergence of floral MADS-box genes in grasses: evidence for the generation and modification of novel regulators // *J. Integ. Plant Biol.* 2007. Vol. 49. P. 927–939.
8. *Zhu T., Budwort P., Han B., Brown D., Chang H.-S., Zou G., Wang X.* Toward elucidating the global gene expression patterns of developing *Arabidopsis*: Parallel analysis of 8300 genes by a high-density oligonucleotide probe array // *Plant Physiol. Biochem.* 2001. Vol. 39. P. 221–242.
9. *Serna L.* BHLH protein know when to make a stoma // *Trend. Plant Sci.* 2007. Vol. 12. P. 483–485.
10. *Chen Y. H., Yang X. Y., He K., Liu M. H., Li J. G., Gao Z. F., Lin Z. Q., Zhang Y. F., Wang X. X., Qiu X. M., Shen Y. P., Zhang L., Deng X. H., Luo J. C., Deng X. W., Chen Z. L., Gu H. Y., Qu L. J.* The MYB transcription factor superfamily of *Arabidopsis*: expression analysis and phylogenetic comparison with the rice MYB family // *Plant Molec. Biol.* 2006. Vol. 60. P. 107–124.
11. *Eulgem Th., Rushton P.J., Robatzek S., Somssich I.* The WRKY superfamily of plant transcription factors // *Trend. Plant Sci.* 2000. Vol. 5. P. 199–206.
12. *Hake S., Ori N.* Plant morphogenesis // *Nature Gen.* 2000. Vol. 31. P. 121–122.
13. *Ulker B., Somssich I. E.* WRKY transcription factors : from DNA binding towards biological function // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2004. Vol. 7. P. 491–498.
14. *Ветчинкина Е. П., Никитина В. Е.* Морфологические особенности роста мицелия и плодоношения некоторых штаммов съедобного ксилотрофного базидиомицета *Lentinus edodes* // *Известия Самар. науч. центра РАН*. 2007. Т. 9, № 4. С. 1085–1090.
15. *Ветчинкина Е. П., Никитина В. Е.* Сравнительный анализ белкового комплекса морфологических струк-



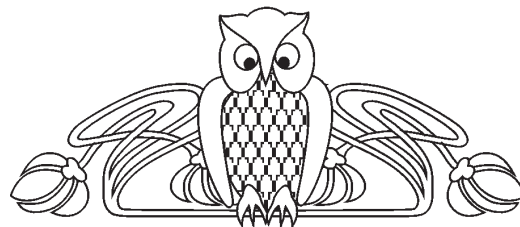
- тур культивируемого ксилотрофного базидиомицета *Lentinus edodes* // Микология и фитопатология. 2008. Т. 42, № 2. С. 173–177.
16. *Остерман Л. А.* Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: Электрофорез и ультрацентрифугирование. М.: Наука, 1981. 288 с.
17. *Sakamoto Yu., Nakade K., Sato T.* Characterization of the post-harvest changes in gene transcription in the gill of the *Lentinula edodes* fruiting body // *Curr Genet.* 2009. Vol. 55. P. 409–423.
18. *Trumbly R. J.* Glucose repression in the yeast *Saccharomyces cerevisiae* // *Molecular Microbiology.* 1992. Vol. 6, № 1. P. 15–21.
19. *Huang G. H., Nie X. Y., Chen J. Y.* CaMac1, a *Candida albicans* copper ion-sensing transcription factor, promotes filamentous and invasive growth in *Saccharomyces cerevisiae* // *Acta Biochim. Biophys. Sin.* 2006. Vol. 38, № 3. P. 213–220.
20. *Roeder R. G.* The role of general initiation factors in transcription by RNA polymerase II // *Trends Biochem. Sci.* 1996. Vol. 21, № 9. P. 327–335.
21. *Muraguchi H., Fujita T., Kishibe Y., Konno K., Ueda N., Nakahori K., Yanagi S.O., Kamada T.* The *exp1* gene essential for pileus expansion and autolysis of the inky cap mushroom *Coprinopsis cinerea* (*Coprinus cinereus*) encodes an HMG protein // *Fung Genet. Biol.* 2008. Vol. 45. H. 890–896.

УДК 579.22:574.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ БИОАККУМУЛЯЦИИ КАДМИЯ (II) РИЗОБАКТЕРИЕЙ *BACILLUS* sp. 14

И. Ю. Сунгурцева¹, Е. В. Любунь²,
А. Ю. Муратова², Е. В. Плешакова¹

¹Саратовский государственный университет
²Институт биохимии и физиологии растений
и микроорганизмов РАН, Саратов
E-mail: airinmind@yandex.ru



Для изучения устойчивости к кадмию (II) у выделенного штамма ризобактерии *Bacillus* sp. 14 было проведено исследование по биоаккумуляции данного металла. Показана аккумулирующая способность микробных клеток в экспоненциальной фазе роста микроорганизма. Выяснена доминирующая роль поверхности растущих клеток *Bacillus* sp. 14 в устойчивости к кадмию (II).

Ключевые слова: ризобактерии, *Bacillus*, кадмий, биоаккумуляция.

Bioaccumulation of Cadmium (II) by *Bacillus* sp. 14 Rhizobacteria

I. U. Sungurtseva, Ye. V. Lyubun,
A.Y. Muratova, E. V. Pleshakova

To study the resistance of isolated rhizobacterium *Bacillus* sp. 14 to cadmium (II), bioaccumulation of the metal by this microorganism was investigated. It was shown that accumulation of cadmium (II) occurs during the exponential phase of the microorganism's growth. The predominant role of the extracellular surface of the growing cells *Bacillus* sp. 14 in the cadmium (II) resistance was clarified.

Key words: rhizobacteria, *Bacillus*, cadmium, bioaccumulation.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-74-77

Одной из важнейших проблем современности является повсеместное загрязнение верхних слоев почв тяжелыми металлами, в частности кадмием. Кадмий токсичен для живых организмов

и относится к первому классу опасности среди тяжелых металлов. Аккумулируясь в сельскохозяйственных культурах, кадмий, таким образом, перемещается вверх по пищевой цепи и вызывает различные заболевания животных и человека.

Недорогим и экологичным решением проблемы является фиторемедиация – технология очистки загрязненных почв с использованием растений для адсорбции, аккумуляции и детоксификации загрязняющих агентов в ходе физических, химических и биологических процессов. Однако зачастую гипераккумуляторы – это растения, медленно растущие и медленно аккумулирующие металл [1]. Поэтому в настоящее время для растений активно ведется поиск способов стимуляции продуктивности и адсорбции тяжелых металлов.

Известны устойчивые к действию кадмия микроорганизмы, которые исследуются на способность к колонизации корней растений и стимуляции их роста [2–4]. Таким образом, наряду с выбором растения также важно создание растительно-микробных ассоциаций, эффективных в процессе фиторемедиации. Для создания подобных эффективно функционирующих растительно-микробных сообществ необходимо изучение устойчивости микроорганизмов.



В связи с этим целью данной работы является изучение динамики биоаккумуляции кадмия (II) устойчивыми к данному металлу микроорганизмами.

Материалы и методы

Изучение динамики поглощения кадмия проводили на примере выделенного штамма ризобактерии *Bacillus* sp. 14, проявляющего устойчивость к металлу. Данный микроорганизм был выделен из корневой зоны растения-гипераккумулятора кадмия – *Solanum nigrum* L., произрастающего на загрязненной тяжелыми металлами территории. Выделение и определение устойчивости данной бактерии к кадмию изложены ранее [5].

Для изучения поглощения кадмия микроорганизмом отмытые от среды клетки суточной культуры в виде суспензий переносили в 0,25-литровые колбы Эрленмейера с 50 мл стерильной жидкой среды ВАР [6] до конечной концентрации клеток 0,2 единицы оптической плотности, измеренной на фотоэлектроколориметре КФК-2. Опытные среды содержали кадмий (II) в концентрации 0,0002 моль/л. Для контроля роста микроорганизма использовали среду, не содержащую металл. Культивирование проводили при температуре 29°C в условиях аэрации на качалке при 160 об/мин. Образцы для анализа кадмия отбирали, согласно кривой роста штамма *Bacillus* sp. 14 в точках, соответствующих лаг-фазе (0 ч), ранней и поздней фазе экспоненциального роста (6 и 24 ч) и в стационарной фазе (31 ч). Содержание кадмия определяли в среде (после осаждения клеток центрифугированием с использованием центрифуги Eppendorf 5810R при 10000 об/мин в течение 10 мин), в полисахаридном слое поверхности клеток (в смыве раствором хелатора ЭДТА с поверхности клеток) и, собственно, в биомассе отмытых клеток [7].

Анализ содержания кадмия (II) в собранных образцах проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Thermo SCIENTIFIC ICE 3000 SERIES. Для образцов биомассы предварительно проводилась пробоподготовка с помощью микроволновой системы закрытого типа MARS Xpress при мощности 1600 Вт, 10 мин при температуре 170°C.

Результаты и их обсуждение

На рисунке, а представлена кривая роста микробного штамма *Bacillus* sp. 14 на среде ВАР без кадмия.

Поглощение кадмия культурой *Bacillus* sp. 14 представлено на рисунке, б. Из графика

видно, что клетки данной культуры удерживают наибольшее количество металла в течение 6 ч культивирования, к 24 ч наблюдается резкое снижение содержания кадмия, а к 31 ч он уже практически отсутствует в биомассе.

Анализ содержания металла во фракции ЭДТА показал резкое увеличение его содержания к 6 ч культивирования, далее значения практически не изменялись (рисунок, в). На графике видно небольшое увеличение количества кадмия к 24 ч, а к 31 ч – небольшое снижение.

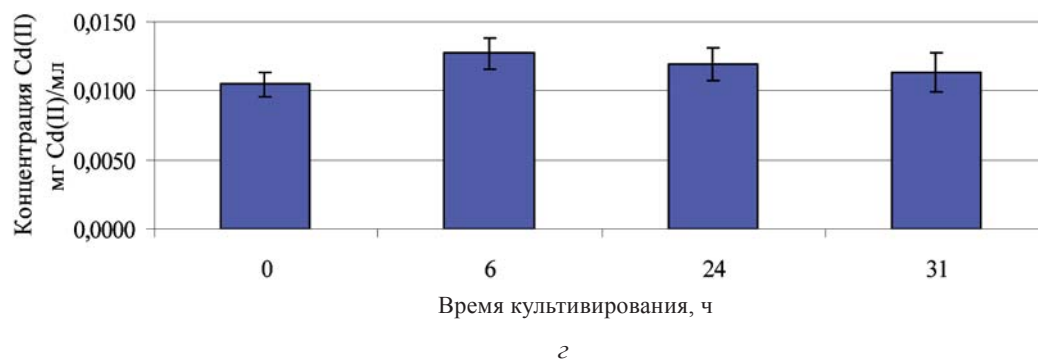
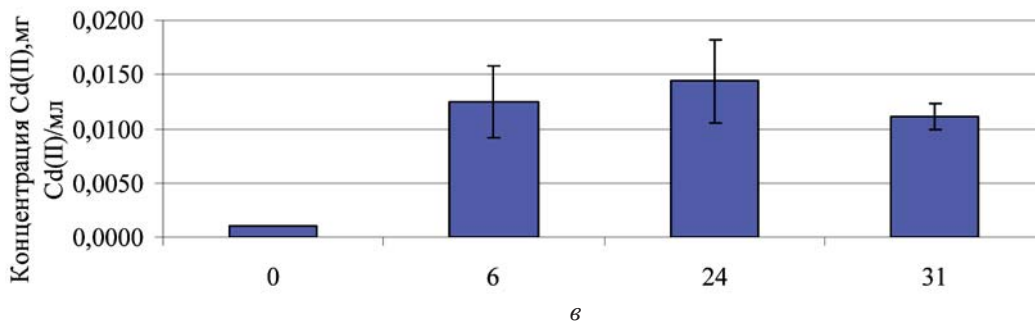
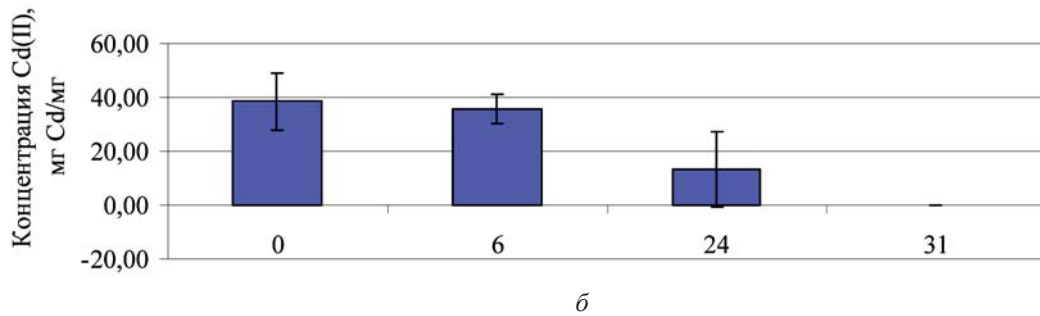
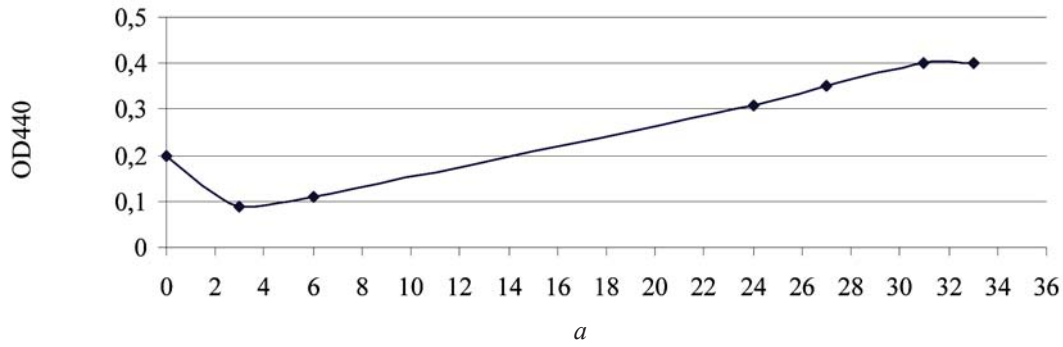
Поверхностная адсорбция металла для *Bacillus* sp. 14 хорошо выражена на протяжении всей экспоненциальной фазы роста, а к стационарной фазе количество металла сокращается. Результаты свидетельствуют о способности клеток ризосферной культуры *Bacillus* sp. 14 задерживать кадмий только в ранней фазе экспоненциального роста. Изменения его содержания в культуральной жидкости, очевидно, связаны с перемещением металла между другими фракциями.

Количество кадмия в культуральной жидкости (рисунок, г) изменяется незначительно: до 6 ч наблюдается увеличение, а после 6 ч и до 31 ч – снижение.

Согласно опубликованным данным, исследования, проведенные на культуре *Bacillus thuringiensis* DM55 в присутствии 0,00025 моль/л кадмия, также показали, что наибольшее количество кадмия аккумулируется биомассой именно с начала культивирования и до ранней фазы экспоненциального роста [8]. Результаты исследования по биоаккумуляции кадмия, проведенные на культурах *Pseudomonas putida* КТ2440 и *Pseudomonas putida* Corvallis, так же как и в данном исследовании, выявили доминирующую роль поверхности клеток [9].

Изучение нами ранее аккумуляции кадмия (II) ризобактерией *Bacillus* sp. 13 также показало [5], что значительное количество металла поступает из культуральной жидкости с начала культивирования до ранней фазы экспоненциального роста на поверхность биомассы по сравнению с количеством поступившего кадмия внутрь клеток. Максимум поглощения кадмия биомассой наблюдается в поздней фазе экспоненциального роста, а к стационарной фазе он почти полностью выводится из клеток на поверхность и отчасти в окружающую питательную среду [5].

Интересно, что подобный механизм напоминает описанный в работе F. Huang с соавторами механизм устойчивости для *Bacillus cereus* RC-1 под влиянием концентраций кадмия, ниже гомеостатической концентрации кадмия,



Кривая роста *Bacillus* sp. 14 на среде ВАМ без кадмия (II) (а) и результаты исследования динамики биоаккумуляции кадмия ризобактериями *Bacillus* sp. 14: содержание кадмия (II): б – в клеточной биомассе; в – в смывах ЭДТА с клеток *Bacillus* sp. 14; г – в культуральной жидкости *Bacillus* sp. 14

составляющей 20 мг/л [9]. Однако рабочая концентрация настоящего исследования (22,4 мг/л) практически не отличается от гомеостатической.

Ионы кадмия, связываясь с поверхностными веществами, выделяемыми клетками ри-

зобактерии, создают барьер. Таким образом, иммобилизованные на поверхности клетки ионы металла не дают остальным ионам кадмия, находящимся в окружающей среде, проникнуть внутрь [10].



Литературные данные свидетельствуют о важности отрицательных зарядов на поверхности клеток. Именно электростатическое взаимодействие положительно заряженных ионов кадмия и отрицательных зарядов соединений на поверхности клеток обуславливают биосорбцию металла [10]. В частности, для *Bacillus cereus* RC-1 было выяснено, что под воздействием 20 мг/л (0,2 ммоль) кадмия на протяжении всей экспоненциальной фазы роста культуры на поверхности клеток возрастает количество отрицательных зарядов. Причем данные исследований позволили раскрыть природу этих взаимодействий: максимальное количество ионов кадмия связывается ОН-группами глюкозы и СООН-группами белков [7].

Заключение

В ходе проведенного нами исследования было выяснено, что клетки ризосферной культуры *Bacillus* sp. 14 способны поглощать кадмий в течение лаг-фазы и до ранней экспоненциальной фазы роста. Затем металл мигрирует на поверхность клеток.

Следует отметить, что интенсивная адсорбция металла на поверхности клеток у *Bacillus* sp. 14 наблюдается на протяжении всей фазы экспоненциального роста.

Сопоставив результаты исследования динамики биоаккумуляции кадмия (II) культурой *Bacillus* sp. 14 с результатами литературных источников, можно предположить, что отрицательные заряды на поверхности клеток ризосферной культуры играют важную роль в ее устойчивости к кадмию (II).

Список литературы

1. Marchiol L., Fellet G., Perosa D., Zerbi G. Removal of trace metals by *Sorghum bicolor* and *Helianthus annuus* in a site polluted by industrial wastes : a field experience // Plant Physiology and Biochemistry. 2007. Vol. 45, № 5. P. 379–387.
2. Yu X., Ai C., Xin L., Zhou G. The siderophore-producing bacterium, *Bacillus subtilis* CAS15, has a biocontrol effect on *Fusarium wilt* and promotes the growth of pepper // Europ. J. of Soil Biology. 2011. Vol. 47, № 2. P. 138–145.
3. Chan L., Luo S., Xiao X., Guo H., Chen J., Wan Y., Li B., Xu T., Xi Q., Rao C., Liu C., Zeng G. Application of plant growth-promoting endophytes (PGPE) isolated from *Solanum nigrum* L. for phytoextraction of Cd-polluted soils // Appl. Soil Ecology. 2010. Vol. 46, № 3. P. 383–389.
4. Luo S., Xu T., Chen L., Chen J., Rao C., Xiao X., Wan Y., Zeng G., Long F., Liu C., Liu Y. Endophyte-assisted promotion of biomass production and metal-uptake of energy crop sweet sorghum by plant-growth-promoting endophyte *Bacillus* sp. SLS18 // Appl. Microbiology and Biotechnology. 2012. Vol. 93, № 4. P. 1745–1753.
5. Никифорова [Сунгурцева] И. Ю., Любунь Е. В., Пleshакова Е. В., Муратова А. Ю. Скрининг и изучение ризобактерий, устойчивых к кадмию // Бюл. Оренбург. науч. центра УрО РАН. 2014. № 3. 11 с. URL: <http://www.elmag.uran.ru>.
6. Angle J. S., Chaney R. L. Cadmium resistance screening in nitilotriacetate-buffered minimal media // Appl. and Environmental Microbiology. 1989. Vol. 55, № 8. P. 2101–2104.
7. Huang F., Guo C.L., Lu G. N., Yi X. Y., Zhu L. D., Dang Z. Bioaccumulation characterization of cadmium by growing *Bacillus cereus* RC-1 and its mechanism // Chemosphere. 2014. Vol. 81, № 7. P. 904–910.
8. El-Helow E. R., Sabry S. A., Amer R. M. Cadmium biosorption by a cadmium resistant strain of *Bacillus thuringiensis*: regulation and optimization of cell surface affinity for metal cations // Biometals. 2000. Vol. 13, № 4. P. 273–280.
9. Pabsta M. W., Charles D. M., Christian O. D., Anne J. A., Joan E. M. Defining the surface adsorption and internalization of copper and cadmium in a soil bacterium, *Pseudomonas putida* // Chemosphere. 2010. Vol. 81, № 7. P. 904–910.
10. Huang F., Danga Z., Guoa C-L., Lua G. -N., Guc R. R., Liud H.-J., Zhang H. Biosorption of Cd (II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013. Vol. 10, № 7. P. 11–18.

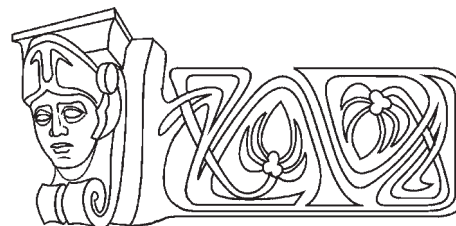


УДК 595.796

ОСОБЕННОСТИ БИОЛОГИИ МУРАВЬЕВ (HYMENOPTERA, FORMICIDAE) В НАЦИОНАЛЬНОМ ПАРКЕ «ХВАЛЫНСКИЙ» (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Н. С. Павлова, В. В. Аникин, Е. Ю. Рига

Саратовский государственный университет
E-mail: Nadya1818@yandex.ru



Муравьи – важнейший компонент экосистем. Их успех обусловлен социальной организацией, способностью изменять место обитания и использовать разнообразные пищевые ресурсы. К кормовым объектам муравьев относятся не крупные беспозвоночные, семена растений и падь тлей. Активность муравьев в сообществе приурочена к разным временным интервалам. В исследованных ассоциациях установлены доминирующие по численности группы муравьев (вид *Tetramorium caespitum* – в лесном биотопе; *Lasius alienus* и виды рода *Myrmica* – в степном). Установлен спектр мирмекофильных жуков из 5 видов, обитающих в муравейниках изученных видов.

Ключевые слова: муравьи, пищевой спектр, активность, Национальный парк «Хвалынский».

Biology Features of Ants (Hymenoptera, Formicidae) in the National Park «Khvalynsky» (Saratov Region)

N. S. Pavlova, V. V. Anikin, E. Yu. Riga

Ants are essential component of ecosystems. Their success is due to the social organization, the ability to alter habitat and use a variety of food resources. Food objects of ants are not large invertebrates, seeds of plants and honeydew aphids. The activity of ant in community dedicated to different time slots. We have founded the dominant group of ants in size in the studied associations (*Tetramorium caespitum* – in forest; *Lasius alienus* and species of the genus *Myrmica* – in steppe). Installed the fauna of 5 living in the ant nests of studied species.

Key words: ants, nutrition, activity, National Park «Khvalynsky».

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-78-82

Цель нашего исследования – изучение особенностей биологии: питания муравьев рода *Formica* и активности многовидовых ассоциаций муравьев на сахарных кормушках в Национальном парке «Хвалынский», а также установление состава мирмекофильных жуков из муравейников изученных видов.

Муравьи – важнейший компонент лесных экосистем, это одна из главных групп, регулирующая численность насекомых, распространение и численность растений и участвующая в почвообразовании. Биология питания лесных муравьев усиленно изучается ввиду потенциальной возможности использования этого вида для биологической борьбы с насекомыми, по-

едающими листья деревьев. Динамика суточной активности муравьев связана с абиотическими факторами, такими как температура почвы, ее влажность, солнечная радиация и др., а также биотическими – наличием пищевых ресурсов, интенсивностью размножения, межвидовой конкуренцией [1].

Материалы и методы исследования

Исследование питания муравьев рода *Formica* проводили в светлое время суток в июне–июле 2013г. и мае 2014г. Для наблюдений были выбраны два муравейника рыжих лесных муравьев (*F. rufa* L., 1761), расположенных в разных биотопах (в кленовом лесу, в поле недалеко от пруда), и один – луговых муравьев (*F. pratensis* Retzius, 1783), расположенный в степи. Для изучения кормовых объектов в течение часа утром (10–12) и вечером (15–17) отбирали у муравьев их «ношу». Изъятые кормовые объекты в зависимости от размера были разделены на 6 групп: <3 мм; 3–5 мм; 5–8 мм; 8–10 мм; 10–15 мм; >15 мм. В общей сложности корм изымали на протяжении 23 часов, было собрано 839 объектов, из них 273 – в июле 2013 г. (муравейник в лесу); 566 – в мае 2014 г. (три муравейника).

Изучение сопряженной активности в многовидовых ассоциациях муравьев проводили в июне–июле 2014г. методом учета внегнездовых рабочих на сахарных кормушках, равномерно расставленных на полигоне по сетке метровых квадратов на 100 кормушках [2]. Учеты проводили один раз в два часа (с 7.00 до 21.00). Во время каждого учета измеряли температуру приземного слоя воздуха. Для каждого отрезка времени рассчитывали долю кормушек, занятых муравьями определенного вида, и среднее число особей каждой из групп на всех кормушках, которые муравьи данной группы в течение периода наблюдений посещали. Для исследований были выбраны два участка в разных биотопах (в кленовом лесу и степи). Учеты проводили на протяжении 9 дней, всего было проведено 72 учета.



Сбор жуков проводился путем просеивания субстрата из гнезд *Formica rufa* Linnaeus, 1761 (муравейник №1 и №2) и *F. pratensis* Retzius 1783 (муравейник №3), далее сбор проводился вручную. Пробы брались в тройной повторности из различных слоев наружного купола муравейника (верхний, средний и нижний). Муравейник №1: верхний слой – 51 см, средний – 129 см, нижний – 206 см. Муравейник №2: верхний слой – 67 см, средний – 89 см, нижний – 112 см. Муравейник №3: верхний слой – 87 см, средний – 167 см, нижний – 256 см.

Перед просеиванием субстрата обмерялся диаметр купола муравейника. Отобранные жуки фиксировались в 70%-ном спирте. Камеральная обработка проводилась при помощи микроскопов МБС–9 и МБС–10 с препарированием отдельных экземпляров и приготовлением временных препаратов половых аппаратов имаго.

Результаты и их обсуждение

К кормовым объектам исследованных видов муравьев относятся некрупные беспозвоночные (не более 25 мм). Это насекомые и их личинки из отрядов: Lepidoptera, Coleoptera, Hemiptera, Diptera, Hymenoptera, Orthoptera, Ephemeroptera, Odonata, Dermaptera, Trichoptera, а также кольчатые черви (сем. Lumbricidae), пауки (отр. Aranei) и мокрицы (подотр. Oniscidea). В небольшом количестве были представлены семена липы, березы и боярышника. В качестве углеводной пищи муравьи используют падь тлей.

Больших различий в питании муравьев двух видов рода *Formica* из разных биотопов весной не обнаружено. Основной кормовой объект муравьев весной – толстоножки (*Bibio*) составляли от 58,3 (муравейник *F. pratensis*, расположенный в степи) до 77,3% (муравейник *F. rufa* в поле). Различия присутствуют в пищевых объектах, занимающих гораздо меньшую часть пищевого спектра, но и они незначительны.

Обнаружено различие в пищевом спектре в мае и июле (рис. 1). В мае большую часть спектра занимают двукрылые – 65,3%, в основном это толстоножки, которые совсем отсутствуют в питании муравьев в июле. На втором месте чешуекрылые, они занимают 9,6% спектра. В то время как в июле большая часть приходится на поденок и жуков – 26,8 и 20,5% соответственно. 13,2% пищевого спектра занимают чешуекрылые, 10,5 – двукрылые, 9,5% – перепончатокрылые. В майском спектре отсутствуют прямокрылые, поденки и стрекозы, а в июльском – ручейники и мокрицы. Чешуекрылые в мае представлены по большей части гусеницами, а в июле – имаго. За час наблюдений в мае было изъято в среднем 42,5 объекта, что в 1,6 раз больше чем в июле (27,3 объекта). Больше потребление белковой пищи в мае можно объяснить подготовкой муравейников к вылету крылатых половых особей. Также можно отметить, что муравьи в качестве пищи используют наиболее массовый вид в данный период времени.

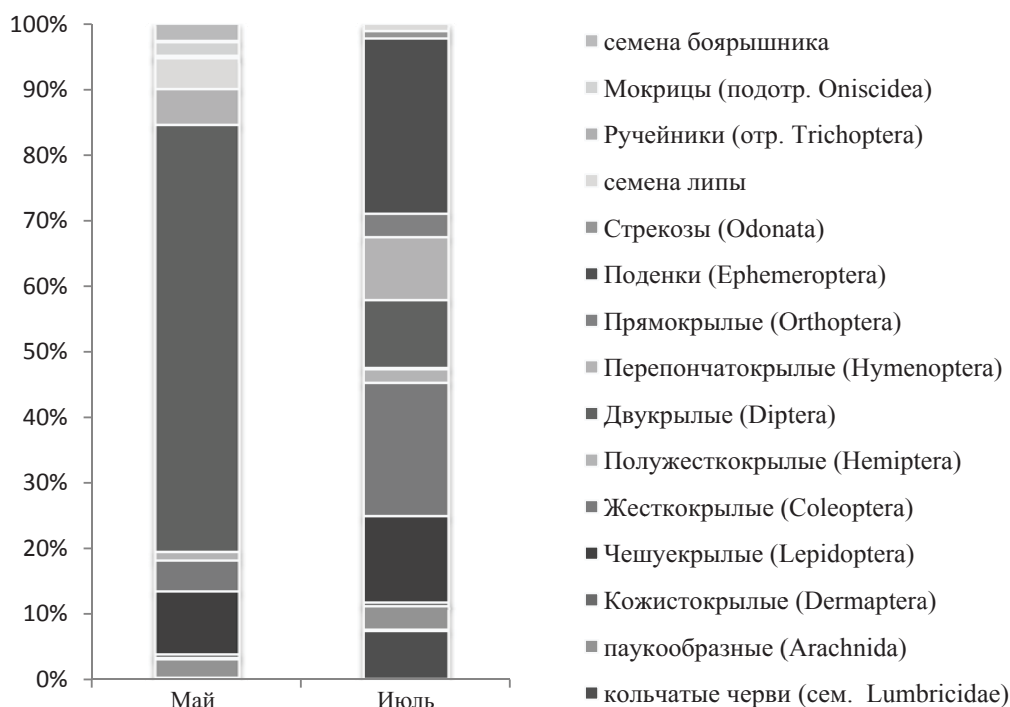


Рис. 1. Пищевой спектр муравьев рода *Formica* в разные сезоны (весна и лето)



Большая часть (85,6%) кормовых объектов размером 5–15 мм. Из них 41,3% размером 10–15 мм, 24,4% – 5–8 мм и 19,9% – 8–10 мм. Размер 7,8% кормовых объектов – 3–5 мм, 4,4% – до 3 мм и оставшиеся 2,2% – более 15 мм. Средний размер изъятых кормовых объектов 8,8 мм, при максимальной длине 25 мм, минимальной – 2 мм. Из чего можно сделать вывод, что большая часть кормовых объектов принадлежит к размерной категории самих муравьев.

В лесной ассоциации обнаружены следующие виды муравьев: четырехточечный муравей

(*Dolichoderus quadripunctatus* Linnaeus, 1771); дерновой муравей (*Tetramorium caespitum* Linnaeus, 1758); *Myrmica spp.*; бледноногий муравей (*Lasius alienus* Foerster, 1850); группа рыжих лесных муравьев (*Formica rufa*); бурый лесной муравей (*Formica fusca* Linnaeus, 1758).

Наибольшую активность в данной ассоциации проявляют муравьи вида *T. caespitum*, пик их активности приходится на утренние часы (с 9⁰⁰ до 13⁰⁰) при температуре 23–27°C (рис. 2).

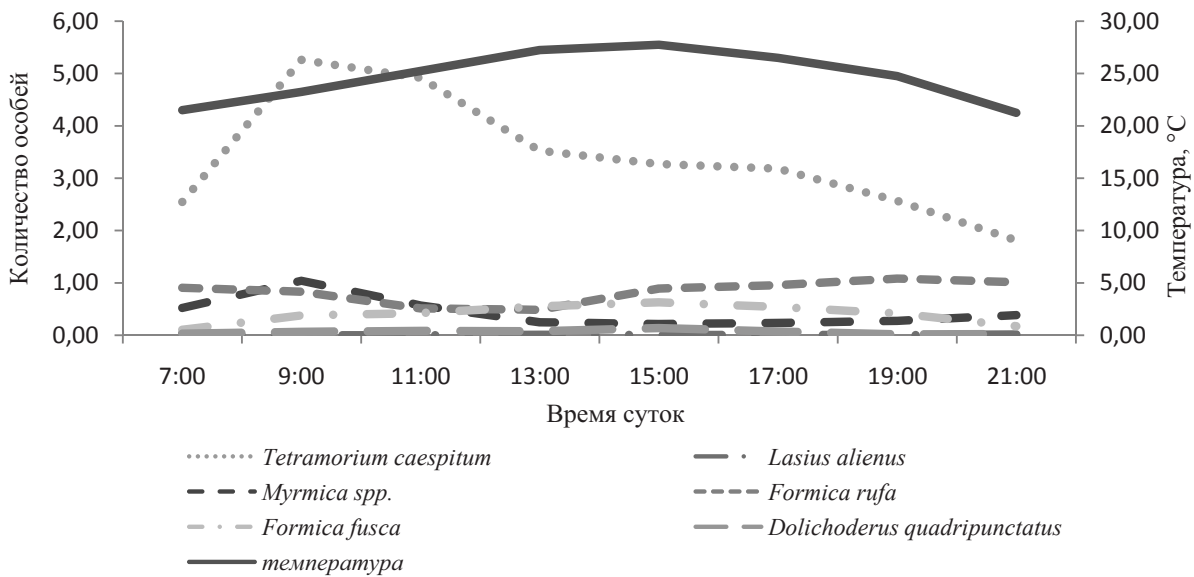


Рис. 2. Показатели активности лесной ассоциации муравьев – среднее количество особей, учтенных на кормушке

Примерно одного уровня активность проявляют три группы муравьев: *Myrmica spp.*, муравьи группы *F. rufa* и *F. fusca*. У муравьев рода *Myrmica* наблюдается утренний пик активности (до 11⁰⁰), температура приземного слоя воздуха в это время 18–23°C. У группы *F. rufa* максимумы активности приходятся на утренние (до 9⁰⁰) и вечерние часы (после 15⁰⁰), при температуре приземного слоя воздуха 21–31°C. Представители вида *F. fusca* активны в дневное время (с 9⁰⁰ до 19⁰⁰), при температуре 23–27°C. Установлена отрицательная

корреляция между интенсивностью активности *F. fusca* и *Myrmica spp.* (–0,669) по доле занятых кормушек. Другие два вида муравьев (*L. alienus* и *D. quadripunctatus*), представленные в данной ассоциации, немногочисленны.

Диапазоны и средние значения доли кормушек, на которых обнаружены муравьи определенной группы, приведены в табл. 1. Из этих данных можно сделать вывод, что муравьи вида *T. caespitum* занимают самый большой кормовой участок.

Таблица 1

Доля кормушек, занятых определенной группой муравьев в лесном биотопе, %

Группа муравьев	Диапазон доли занятых кормушек за время наблюдения	Средняя доля занятых кормушек за время наблюдения
Дерновой муравей (<i>T. caespitum</i>)	51–72	64,75
Группа рыжих лесных муравьев (<i>F. rufa</i>)	24–42	33,38
Бурый лесной муравей (<i>F. fusca</i>)	7,25–37,25	25,38
Муравьи рода мирмика (<i>Myrmica spp.</i>)	11,25–26	16,56
Четырехточечный муравей (<i>D. quadripunctatus</i>)	0,25–2,75	1,59
Бледноногий муравей (<i>L. alienus</i>)	0–1	0,44



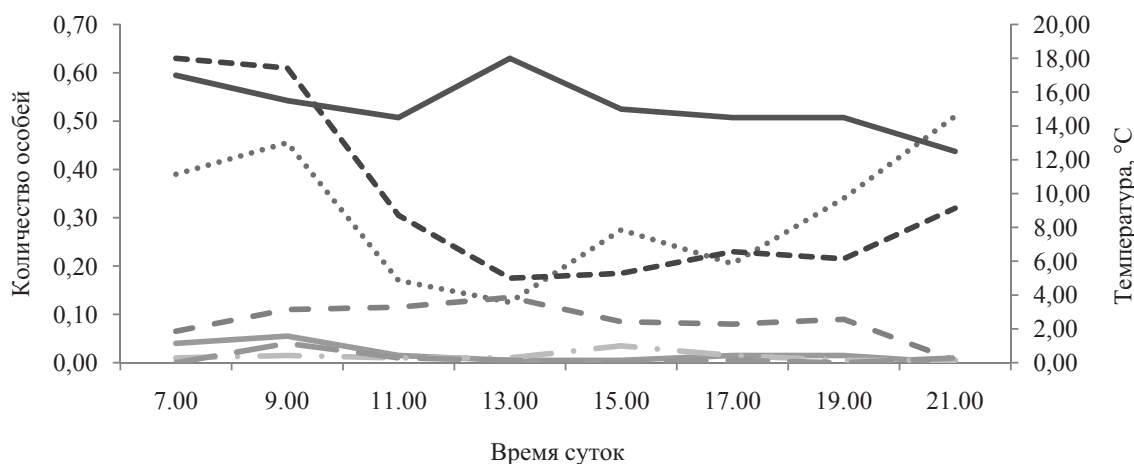
В степной ассоциации представлены следующие виды: дерновой муравей (*T. caespitum*), бледноногий муравей (*L. alienus*), луговой муравей (*F. pratensis*), песчаный муравей (*F. cinerea* Ruzsky, 1902), степной муравей-жнец (*Messor structor* Latreille, 1798) и несколько видов рода *Myrmica*.

Дни наблюдения по погодным условиям разделялись на две группы: 28–29 июня – пасмурные дни со средней температурой 15°C (макс. –23, мин. –11); 30 июня и 1–2 июля – жаркие ясные дни со средней температурой 32°C (макс. – 44, мин. –16).

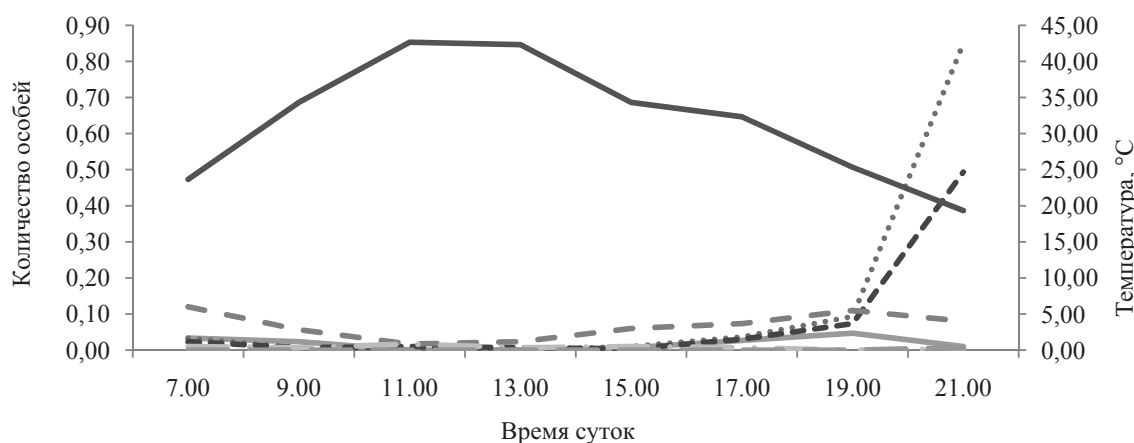
Наибольшая активность в данной ассоциации муравьев наблюдается у двух групп – *L. alienus* и

Myrmica spp. В пасмурные дни у этих групп можно выделить два максимума активности: утренний (до 11⁰⁰) и вечерний (после 19⁰⁰). На третьем месте по показателям активности находится *F. pratensis*. У муравьев этого вида наблюдается достаточно ровная активность в течение дня. Другие три вида муравьев, представленные в данной ассоциации, немногочисленны (рис. 3, а).

В жаркие дни заметно снижается уровень активности всех муравьев. Наибольшим образом повышенные дневные температуры (выше 30°C) сказываются на *L. alienus* и *Myrmica spp.* У *F. pratensis* снижение активности наблюдается только в самые жаркие часы при температуре 43°C (рис. 3, б).



а



б

Рис. 3. Показатели активности степной ассоциации муравьев – среднее количество особей, учтенных на кормушке: а – в теплый день; б – в жаркий день



Диапазоны и средние значения доли кормушек, на которых обнаружены муравьи определенной группы, приведены в табл. 2.

Из этих данных видно, что виды *L. alienus* и *Myrmica spp.* занимают наибольший кормовой участок.

Таблица 2

Доля кормушек, занятых определенной группой муравьев в степном биотопе, %

Группа муравьев	Диапазон доли занятых кормушек за время наблюдения	Средняя доля занятых кормушек за время наблюдения
Бледноногий муравей (<i>L. alienus</i>)	1–32	10,88
Муравьи рода мирмика (<i>Myrmica spp.</i>)	0,3–21	9,71
Луговой муравей (<i>F. pratensis</i>),	1–10	6,09
Дерновой муравей (<i>T. caespitum</i>)	0–3	1,26
Песчаный муравей (<i>F. imitans</i>)	0–5	0,97
Степной муравей-жнец (<i>Messor structor</i>)	0–6	0,42

В ходе исследований состава мирмекофильных жуков было установлено 5 видов из трех семейств.

Семейство Monotomidae Laporte, 1840.

Monotoma (Gyrocecis) angusticollis Gyllenhal, 1827. Гнездо муравейника № 1 (верхний слой), 6 экз; гнездо муравейника № 1 (средний слой), 11 экз; гнездо муравейника № 1 (нижний слой), 8 экз; гнездо муравейника № 3 (верхний слой), 1 экз; гнездо муравейника № 3 (нижний слой), 1 экз.

Monotoma (Gyrocecis) conicicollis Aube, 1837.

Гнездо муравейника №3 (нижний слой), 1 экз.

Семейство Scydmaenidae Leach, 1815.

Scydmaenus (Cholerus) hellwigii Herbst, 1792.

Гнездо муравейника № 1 (средний слой), 1 ♀; гнездо муравейника № 2 (верхний слой), 1 ♀; гнездо муравейника № 2 (средний слой), 1 ♂, 1 ♀; гнездо муравейника № 2 (нижний слой), 1 ♂, 1 ♀; гнездо муравейника № 3 (верхний слой), 1 ♂, 3 ♀♀; гнездо муравейника № 3 (средний слой), 1 ♂, 3 ♀♀.

Семейство Staphylinidae Lameere, 1900.

Luprocorrhe anceps Erichson, 1837. Гнездо муравейника № 1 (средний слой), 1 ♂; гнездо муравейника № 1 (нижний слой), 2 экз.: 1 ♂.

Thiasophila angulata Erichson, 1837. Гнездо муравейника № 2 (верхний слой), 1 ♀; гнездо муравейника № 3 (средний слой), 1 экз.; гнездо муравейника № 3 (нижний слой), 2 ♀♀; 2, гнездо муравейника № 3 (верхний слой), 1 экз.

Таким образом, в лесном биотопе меньше амплитуда колебания температуры воздуха, и

активность муравьев наблюдается на протяжении всего дня, в то время как в степном биотопе в жаркие дневные часы активность муравьев приостанавливается. Также можно отметить, что плотность муравьев в лесу гораздо больше, чем в степи (0,86 среднее количество особей на кормушке в лесу против 0,07 – в степи).

Наличие временных интервалов и адаптация к различным температурам позволяют разным видам муравьев сосуществовать с наименьшим проявлением конкуренции на одной территории в рамках пищевых предпочтений. В ходе исследований удалось установить доминирующие по численности группы муравьев (вид *T. caespitum* – в лесном биотопе; *Lasius alienus* и виды рода *Myrmica* – в степном), которые в экосистеме, по всей видимости, выполняют основную функцию.

Установленный видовой состав жуков мирмекофильной фауны не имеет строгой приуроченности к гнездам определенных видов муравьев, но зависит от глубины обитания в муравейнике.

Список литературы

1. Стукалюк С. В. Суточная активность муравьев (Hymenoptera, Formicidae) в многовидовых ассоциациях горного Крыма // Тр. Рус. энтомол. о-ва. СПб., 2009. Т. 84 (2). С. 114–128.
2. Резникова Ж. И. Методы исследования поведения и межвидовых отношений муравьев в полевых условиях // Евразият. энтомол. журн. 2009. № 8 (3). С. 265–278.



ЭКОЛОГИЯ

УДК 595.78:502.211(470.345)

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ ФАУНИСТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РАЗНОУСЫХ ЧЕШУЕКРЫЛЫХ (LEPIDOPTERA, HETEROCERA) РАЗЛИЧНЫХ БИОТОПОВ И ЛАНДШАФТОВ МОРДОВИИ

В. В. Аникин¹, С. В. Сусарев²

¹Саратовский государственный университет
E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

²Мордовский государственный университет, Саранск
E-mail: susarev.s@yandex.ru

Проведена сравнительная характеристика фауны разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Heterocera) типичных биотопов и ландшафтов Мордовии. Дается экологическая структура фауны изученных территорий.

Ключевые слова: разноусые чешуекрылые, биотоп, ландшафт, экологические группы, Мордовия.

Ecological Distribution and Comparison of the Faunistic Complexes of Heterocera (Lepidoptera, Heterocera) of Various Biotopes and Landscapes of Mordovia

V. V. Anikin, S. V. Susarev

The comparative characteristic of fauna the heterocera (Lepidoptera, Heterocera) typical biotopes and landscapes of Mordovia is carried out. The ecological structure of fauna of the studied territories is given.

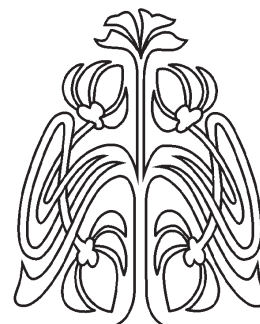
Key words: heterocera, biotope, landscape, ecological groups, Mordovia.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-83-96

Условием сохранения биологического разнообразия является устойчивое развитие биоценозов и ландшафтов. Поэтому особая роль отводится изучению биотопов – мест обитания видов. Для этого необходим мониторинг их состояния: устойчивости развития, характера растительности, видового состава и т.д. Настоящая работа посвящена сравнительной характеристике разноусых чешуекрылых типичных биотопов и ландшафтов Мордовии и является продолжением изучения биотопической приуроченности Heterocera [1].

Материал

Материал для написания данной работы был собран в период с 2010 по 2014 г., также были учтены сборы, проводившиеся ранее сотрудниками кафедры зоологии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва. Коллектирование проводилось в разных биотопах Мордовии четырёх типов ландшафтов (рис. 1).



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



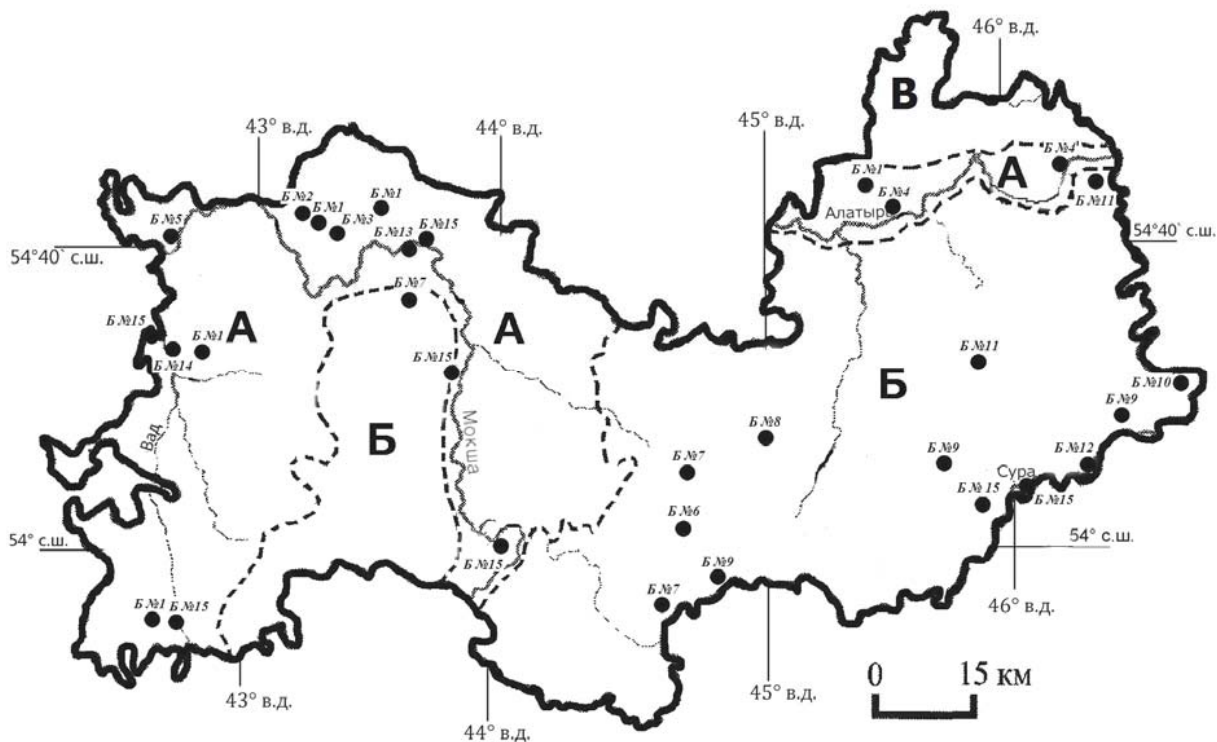


Рис. 1. Пункты сбора материала на территории Мордовии.

Физико-географические провинции: А – Лесная Мещёрская, Б – Лесостепная Северо-Приволжская, В – Лесная Северо-Приволжская. **Биотопы ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин (ландшафт I):** биотоп № 1 – смешанный лес (корд. Инорский (54°43'70" с. ш.; 43°09'15" в. д.), Павловский (54°45'35" с. ш.; 43°24'19" в. д.), пос. Калыша (54°49'50" с. ш.; 45°23'08" в. д.), окр. пос. Явас (54°27'22" с. ш.; 42°51'63" в. д.), пос. Удево (53°52'09" с. ш.; 42°33'89" в. д.); биотоп № 2 – осино-дубово-липовый лес (окр. оз. Пичерки (МГПЗ) (54°45'29" с. ш.; 43°06'33" в. д.); биотоп № 3 – сосняк-зеленомошник (окр. пос. Пушта (МГПЗ) (54°42'69" с. ш.; 43°12'25" в. д.); биотоп № 4 – сосняк беломошник (окр. с. Редкодубье (54°47'37" с. ш.; 46°09'29" в. д.), 2 км СВ д. Ташкино (Баракмановское лесничество) (54°46'84" с. ш.; 45°34'68" в. д.); биотоп № 5 – келериево-погремково-нивянниковый суходольный луг (окр. с. Нароватово (54°43'94" с. ш.; 42°40'46" в. д.)). **Биотопы ландшафтов широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин (ландшафт II):** биотоп № 6 – кленово-липово-снытевый лес (окр. с. Хованщина (54°05'47" с. ш.; 44°35'89" в. д.); биотоп № 7 – злаково-разнотравный суходольный луг (окр. д. Старой Ямской Слободы (54°05'47" с. ш.; 44°35'89" в. д.), окр. д. Стрелецкая Слобода (54°11'49" с. ш.; 44°40'36" с. ш.), д. Новлей (54°55'51" с. ш.; 44°34'43" в. д.); биотоп № 8 – антропогенно-трансформированный участок (окр. д. Болотниково (54°16'21" с. ш.; 44°54'85" в. д.)). **Биотопы ландшафтов широколиственных лесов лесостепей эрозионно-денудационных равнин (ландшафт III):** биотоп № 9 – ковыльно-разнотравный степной склон (окр. с. Палаевка (Палаевский склон) (53°56'01" с. ш.; 44°43'13" в. д.), окр. пос. Осиповка (54°18'74" с. ш.; 46°25'53" в. д.), окр. д. Гарт (54°09'38" с. ш.; 45°38'17" в. д.); биотоп № 10 – сосняк зеленомошник (окр. с. Пуркаево (54°22'51" с. ш.; 46°39'97" в. д.); биотоп № 11 – злаково-разнотравный суходольный луг (окр. пос. Светотехника (54°46'73" с. ш.; 46°20'99" в. д.), окр. с. Большое Маресево (54°21'30" с. ш.; 45°43'58" в. д.)). **Биотопы долинных ландшафтов (ландшафт IV):** биотоп № 12 – сосняк зеленомошник (окр. биостанции Мордовского университета (54°10'63" с. ш.; 46°11'22" в. д.); биотоп № 13 – пойменная дубрава (окр. с. Пурдошки (54°40'49" с. ш.; 43°32'90" в. д.); биотоп № 14 – смешанный лес. (4,5 км З пос. Лесной (54°27'99" с. ш.; 42°38'14" в. д.); биотоп № 15 – злаково-бобово-разнотравный пойменный луг (4 км ЮЗ пос. Дачный (54°31'92" с. ш.; 42°36'34" в. д.), окр. с. Жуковка (53°52'83" с. ш.; 42°43'27" в. д.), окр. д. Новые Шалы (54°41'96" с. ш.; 43°37'39" в. д.), окр. Краснослободска (54°23'81" с. ш.; 43°46'45" в. д.), окр. д. Слободиновка (54°04'82" с. ш.; 43°59'38" в. д.), 6 км СВ с. Пермиси (54°07'05" с. ш.; 45°54'73" в. д.), окр. д. Николаевка (54°09'60" с. ш.; 46°02'04" в. д.))

Всего было собрано и обработано около 10000 экземпляров, относящихся к 903 видам разноусых чешуекрылых, изготовлено 900 препаратов гениталий.

Методы

Сборы чешуекрылых осуществлялись преимущественно в ночное время с привлечением на

свет. В качестве источника света использовалась лампа ДРЛ-400 и ДРЛ-300 и переносной бензиновый генератор РРГ-800. Кроме того, использовались светоловушки в виде воронки и прикреплённой к ней банке под фонарными столбами и ароматизированные самоловки Щёголева [2].

Проанализирован видовой состав и распределение чешуекрылых по характерным био-



топам 4 типов ландшафтов. В каждом биотопе материал собирался минимум 3 раза: весной, летом, осенью. При проведении данной работы фиксировалась приуроченность каждого вида к данному биотопу. В ландшафтах выбирались сходные биотопы, для их сравнения.

Исходя из данных по видовому составу различных биотопов и ландшафтов Мордовии нами было произведено сравнение их фаунистических комплексов. Для сравнения степени сходства применялся коэффициент Жаккара:

$$K = \frac{C}{A + B - C},$$

где C – число видов, общих для обеих биотопов, ландшафтов, A – число видов в одном биотопе, ландшафте, B – то же в другом [3].

Собранный материал монтировался на энтомологические булавки различных размеров, каждый экземпляр снабжался географической этикеткой.

Определение чешуекрылых проводилось по определителям [4–9], статьям [10] и монографиям [11–14]. Гусеницы определялись по российским определителям [15, 16].

Для определения чешуекрылых необходимо было изготовление генитальных препаратов. Изготовление проводилось по методике: часть брюшка отрезалось и помещалось в 10%-ный раствор КОН, где оно вываривалось 5–10 мин в зависимости от размеров. Затем гениталии промывались водой, помещались в каплю глицерина на предметное стекло, рассматривались под биноклем, перемещались в пластиковый блистер, предварительно заправленный глицерином, и подкалывались под насекомое.

Для типизации ландшафтов Мордовии была использована схема А. А. Ямашкина [17], который выделяет на территории Мордовии 4 типа ландшафтов: 1) смешанных лесов водно-ледниковых равнин; 2) широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин; 3) широколиственных лесов и лесостепей эрозионно-денудационных равнин; 4) долинные ландшафты.

Результаты и их обсуждение

Краткая характеристика исследованных биотопов

Ландшафтно-биотопическая структура является одной из важнейших характеристик фауны. В ходе исследования было изучено распределение разноусых чешуекрылых для 15 типичных биотопов четырёх ландшафтов.

1. Биотопы ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин

На территории республики они располагаются в лесных Мещёрской и Северо-Приволжской провинциях.

Биотоп № 1 – смешанный лес. Крупный лесной массив расположен на северо-западе, западе, юго-западе и северо-востоке Мордовии. Поблизости от мест сбора материала в обоих случаях протекали небольшие лесные речки. Точки лежат в зоне смешанных и широколиственных лесов. Во всех биотопах преобладают дерново-мелкоподзолистые почвы. Среднее количество осадков 450–500 мм в год.

В данном биотопе зафиксировано 457 видов разноусых чешуекрылых, относящихся к 36 семействам, что составляет почти 51% фауны Мордовии.

В числе 10 ведущих семейств отмечены: Noctuidae (125 видов), Geometridae (100 видов), Tortricidae (34 вида), Crambidae (30 видов), Pyralidae (21 вид), Notodontidae (19 видов), Arctiidae (18 видов), Coleophoridae (13 видов), Sphingidae и Lymantriidae (по 12 видов), они составляют 86.3% (384 вида) фауны биотопа.

Анализ экологических групп ведущих семейств данного биотопа показал, что доминирующее положение занимают мезофильные и мезоксерофильные виды, на их долю приходится 42.0% (192 вида) и 37.8% (173 вида), соответственно. Подчинённое положение занимают гигромезофилы – 30 видов (6.6%) и эврибионты – 26 видов (5.7%). Это, как правило, виды, приуроченные к влажным участкам леса и болотистой местности в одном случае, и к различным стадиям биотопа – в другом. Ксерофилы отмечены в количестве 20 видов (4.4%), наличие которых связано с разреженными лесными участками, полянами и опушками. К имеющимся в биотопе водоёмам приурочено присутствие гидрофильных и гигрофильных видов разноусых чешуекрылых. На их долю приходится 0.9% (4 вида) и 1.5% (7 видов) соответственно. Такой низкий процент данных экологических групп объясняется небольшим видовым разнообразием гидрофилов и гигрофилов в целом по республике. В биотопе также отмечены синантропные виды – 0.9% (4 вида) и 1 вид (0.2%) из мигрирующих чешуекрылых – *Acherontia atropos* L.

Биотоп № 2 – ольховый лес. На данной территории преобладают серые лесные почвы. Среднегодовое количество осадков 450–475 мм.

В биотопе зафиксирован 101 вид разноусых чешуекрылых, относящихся к 14 семействам. На долю видового разнообразия ольшаника приходится 11.2% фауны республики.



В 10 ведущих семейства биотопа входят: Noctuidae (28 видов), Geometridae (26 видов), Crambidae (12 видов), Tortricidae (11 видов), Pyralidae (8 видов), Sphingidae (3 вида), Lasiocampidae (3 вида), Cossidae, Pterophoridae и Depressariidae (по 2 вида), на их долю приходится 96.0% (97 видов) фауны биотопа. Доминирующее положение среди ведущих семейств, как и в случае с предыдущим биотопом, занимают мезофилы – 32 вида (31.6%) и мезоксерофилы – 35 видов (34.7%). Гигромезофилы отмечены в количестве 10 видов (9.9%). Из этих данных видно, что в биотопе преобладают виды, обитающие при средней степени увлажнённости с незначительными вариациями в ту или иную сторону. Из ксерофилов было отмечено 8 видов (7.9%). Их присутствие в биотопе связано с достаточно близким расположением места сбора к лесной поляне, где степень увлажнённости ниже, чем в лесу. В одинаковом количестве по 4 вида (4.0%) были отмечены гидрофилы и синантропные виды. Нахождение гидрофилов объясняется близким расположением оз. Пичерки, с которым связана водная и околородная растительность, являющаяся кормом для гусениц. Синантропные виды, вероятно, связаны с расположенным в месте отлова зимовьем, а также наличием диких сородичей культурных растений. Эврибионтов выявлено 7 видов (6.9%), гигрофильная группа представлена 1 видом (1.0%).

Биотоп № 3 – сосняк-зеленомошник. В Мордовии хвойные леса представлены преимущественно сосняками, где лесобразующей породой является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*) [18].

Было изучено видовое разнообразие разноусых чешуекрылых сосняка-зеленомошника в окрестности посёлка Пушта (МГПЗ) (54°42'69" с. ш.; 43°12'25" в. д.). В 200 м западнее от места сбора материала находится оз. Вальза. Точка расположена в зоне южной тайги. Почвы данной территории песчаные. Среднегодовое количество осадков 450–475 мм.

В биотопе зафиксировано 277 видов разноусых чешуекрылых, относящихся к 28 семействам. На долю фауны сосняка-зеленомошника приходится 30.7% от общего количества видов Мордовии.

Ведущими семействами Heterocera биотопа являются: Noctuidae (84 вида), Geometridae (61 вид), Tortricidae (33 вида), Pyralidae (20 видов), Crambidae (10 видов), Arctiidae (9 видов), Pterophoridae и Sphingidae (по 8 видов), Notodontidae и Depressariidae (по 8 видов). Виды вышеуказанных семейств составляют 88.9% (247 видов).

При анализе количественного соотношения экологических групп ведущих семейств было установлено, что основную часть фауны составляют мезоксерофилы – 114 видов (37.5%) и мезофилы – 104 вида (41.2%). Подчинённое положение занимают гигромезофилы и ксерофилы – по 17 видов (6.1%). Их присутствие связано, с одной стороны, с наличием оз. Вальза и, как следствие, увлажнённых выше среднего участков леса, с другой – с наличием лесной опушки с низкой степенью увлажнённости. Близким расположением озера объясняется также и наличие гигрофилов – 4 вида (1.4%) и гидрофилов – 1 вид (0.4%), кормовые растения которых приурочены к сильно увлажнённым стациям. Было отмечено также 6 синантропных видов (2.2%). Их присутствие связано с достаточно близким расположением населённого пункта посёлка Пушта. Из эврибионтов выявлено 14 видов, что составляет 5.1%.

Биотоп № 4 – сосняк-беломошник. Район исследования располагается в зоне смешанных и широколиственных лесов. Сосняк расположен на левом возвышенном берегу р. Алатырь. Здесь преобладают песчаные почвы. Среднегодовое количество осадков 500–525 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых представлена 139 видами из 20 семейств. Фауна биотопа составляет 15.4% от видового разнообразия Heterocera Мордовии.

К 10 ведущим семействам Heterocera биотопа относятся: Tortricidae (30 видов), Geometridae (24 вида), Noctuidae (21 вид), Pyralidae (19 видов), Crambidae (10 видов), Depressariidae (6 видов), Lasiocampidae (5 видов), Gracillariidae, Sphingidae и Arctiidae (по 3 вида). На долю данных семейств приходится 89.5% (124 вида) от фауны биотопа.

При анализе экологических групп ведущих семейств сосняка-беломошника было установлено, что доминирующими являются мезофилы – 55 видов (39.6%) и мезоксерофилы – 53 вида (38.1%). Присутствие ксерофильных видов бабочек – 10 видов (7.2%) – объясняется наличием сухих опушек и просек. Гигромезофилов отмечено 9 видов (6.5%). Их нахождение объясняется наличием близости от места сбора материала увлажнённого участка леса, примыкающего к р. Алатырь. Также с этим природным водоёмом связана регистрация гидрофильного вида (0.7%) – *Scirpophaga praelata* Sc. Было отмечено 5 синантропных видов (3.6%). Их присутствие связано с достаточно близким расположением точек сбора к населённым пунктам, а также, вероятно, неучтёнными дикими сородичами культурных растений. Из группы эврибионтов выявлено также 6 видов, на их долю приходится 4.3%.



Биотоп № 5 – келериево-погремково-нивянниковый суходольный луг. Биотоп расположен на возвышенном правом берегу р. Мокши, в зоне смешанных и широколиственных лесов. Несмотря на такое положение, местность отличается своей засушливостью. Здесь преобладают светло-серые лесные почвы и среднегодовое количество осадков 450–475 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых представлена 96 видами из 17 семейств. Фауна биотопа составляет 10.6% от фауны Heterocera Мордовии.

К 10 ведущим семействам Heterocera биотопа относятся: Noctuidae (40 видов), Crambidae (13 видов), Pyralidae (8 видов), Geometridae (8 видов), Pterophoridae (7 видов), Tortricidae (6 видов), Depressariidae, Zygaenidae, Drepanidae (по 2 вида), Gracillariidae (1 вид); они составляют 93.0% (89 видов) от фауны биотопа.

Анализ фауны биотопа показал, что основу лепидоптерокомплекса ведущих семейств составляют мезоксерофилы – 41 вид (42.7%). Также заметная доля приходится на мезофильную группу бабочек (21 вид – 21.9%), что говорит о значительном влиянии расположенного поблизости от места отлова смешанного леса. Вместе с тем, значительна доля ксерофильных видов бабочек – 14 видов, что составляет 14.6% от фауны. Это связано с сухостью биотопа и наличием соответствующей растительности. На суходольном луге были отмечены также виды, связанные с достаточно высокой степенью увлажнённости и с водоёмами. К таковым принадлежат мезогигрофилы – их было отмечено 12 видов (12.5%) и гидрофилы – среди ведущих семейств отмечен 1 вид (1.0%). Наличие мезогигрофилов связано с близким расположением точки сбора к пойме р. Мокши, где имеются увлажнённые участки и пойменная растительность. Соответственно присутствие гидрофилов связано с водными и околородными растениями. Из эврибионтов выявлено 7 видов, что составляет 7.3%.

II. Биотопы ландшафтов широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин

Данные биотопы относятся к лесостепной Окско-Донской и Приволжской провинциям.

Биотоп № 6 – кленово-липово-снытевый дубняк. Возле места сбора имеется овраг дно которого увлажнено. Также в окрестности имеются искусственные водоёмы. В биотопе преобладают светло-серые лесные почвы. Среднее количество осадков 450–500 мм в год.

Фауна разноусых чешуекрылых представлена 101 видом, относящимся к 18 семействам. Heterocera биотопа составляют 11.2% от фауны Мордовии.

В десять ведущих семейств биотопа вошли Noctuidae (40 видов), Crambidae (13 видов), Pyralidae (8 видов), Geometridae (8 видов), Pterophoridae (7 видов), Tortricidae (6 видов), Coleophoridae (5 видов), Depressariidae, Zygaenidae, Drepanidae (по 2 вида). На долю данных семейств приходится 92.0% (93 вида) от фауны биотопа.

Доминирующее положение среди ведущих семейств в дубняке занимают мезоксерофильная (44 вида – 43.6%) и мезофильная (22 вида – 21.8%) экологические группы бабочек. По-видимому, высокий процент мезоксерофилов связан с наличием сухих и разреженных участков леса. С этой же особенностью данного биотопа прослеживается связь с наличием небольшого количества ксерофильных видов (15 видов – 14.8%). Мезогигрофилов отмечено 12 видов – 11.9%. Их присутствие объясняется наличием внутри биотопа небольшого оврага, на дне которого лес достаточно увлажнён и произрастают кормовые растения гусениц этих видов. В биотопе также были зафиксированы виды, развитие которых связано с водной и околородной растительностью. Из гидрофилов отмечен 1 вид (1.0%). Вероятно, присутствие этих экологических групп связано с расположенными близко к биотопу заброшенными искусственными водоёмами, где и происходит развитие этих видов. Эврибионтов в биотопе зафиксировано 7 видов, что составляет 6.9%.

Биотоп № 7 – злаково-разнотравный суходольный луг. В данном биотопе были небольшие временные природные водоёмы, а также ямы с порослью ивняка. Примерно в 200 м расположены сосновый лес и посадки. Почвы представлены выщелоченными чернозёмами. Среднегодовое количество осадков от 475 до 525 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых представлена 192 видами, относящимися к 27 семействам. Фауна биотопа составляет 21.3% от фауны Heterocera Мордовии.

В лепидоптерофауне биотопа выявлены 10 ведущих семейств: Noctuidae (68 видов), Geometridae (28 видов), Crambidae (19 видов), Coleophoridae (12 видов), Pyralidae, Zygaenidae (по 8 видов), Pterophoridae (7 видов), Tortricidae, Sphingidae (по 6 видов), Arctiidae (5 видов). На долю этих семейств приходится 87.4% (167 видов) от фауны биотопа.

При анализе экологических групп ведущих семейств биотопа было установлено, что доминирующее положение принадлежит мезоксерофилам (88 видов – 45.9%). Соподчиненное положение занимает мезофильная экологическая группа – 46 видов (23.9%). Вероятно, их присутствие связано с положением пунктов сбора



материала поблизости от хвойного леса. Ксерофилов зафиксировано 20 видов (10.4%). Присутствие гигромезофильной экологической группы (16 видов – 8.4%) в биотопе объясняется наличием увлажнённых участков луга, которые примыкают к природным водоёмам, а также наличием ивовых зарослей. Зафиксированы также гидрофилы (2 вида – 1.0%) и гигрофилы (1 вид – 0.5%). Присутствие этих видов связано с наличием водоёмов в биотопе, а также сильно увлажнённых участков луга. Выявлено 19 эврибионтных видов, что составляет 9.9%.

Биотоп № 8 – антропогенно-трансформированный участок (пшеничное поле). Исследования лепидоптерофауны проведены на пшеничном поле возле лесополосы. В 1 км от места сбора располагается ферма и искусственный водоём. Почвы представлены выщелоченными чернозёмами. Среднегодовое количество осадков 475–500 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых пшеничного поля представлена 93 видами из 18 семейств. Фауна биотопа составляет 10.3% от фауны Heterocera Мордовии.

В фауне разноусых чешуекрылых пшеничного поля были выделены 10 ведущих семейств: Noctuidae (22 вида), Geometridae (19 видов), Tortricidae (10 видов), Crambidae (9 видов), Sphingidae (6 видов), Pyralidae (5 видов), Coleophoridae (4 вида), Tineidae, Notodontidae и Arctiidae (по 3 вида). На долю этих семейств приходится 87.4% (167 видов).

Анализ экологических групп ведущих семейств пшеничного поля показал, что доминирующей группой являются мезоксерофилы – 47 видов (50.5%). Их преобладание вполне соответствует характеру агроценоза по степени увлажнённости. Почти наполовину меньше отмечено мезофилов (24 вида – 25.8%). Присутствие данной экологической группы связано с небольшим лесным массивом и присутствием также лесополосы. Кроме того, с этими растительными ассоциациями связаны гигромезофильные виды бабочек, их было отмечено 4 вида (4.3%). В агроценозе были зафиксированы: 1 вид (1.1%) гигрофилов, 3 вида (3.2%) ксерофилов и 14 видов (15.1%) эврибионтов. Среди видов ведущих семейств агроценоза не были отмечены гидрофилы и мигранты.

III. Биотопы ландшафтов широколиственных лесов лесостепей эрозионно-денудационных равнин

Данный тип ландшафта относится к лесостепной Приволжской провинции.

Биотоп № 9 – ковыльно-разнотравный степной склон. У подножия склонов протекают

небольшие ручьи, имеются лесные массивы. В биотопах преобладают оподзолённые чернозёмы и тёмно-серые лесные почвы с выходами карбонатов. Среднее количество осадков 500–525 мм в год. На склонах южной экспозиции, в восточной части Мордовии суходольные луга богаты степными видами [18]. В совокупности с абиотическими факторами они относятся к степной природной зоне, которая в республике представлена фрагментарно.

Фауна разноусых чешуекрылых биотопа представлена 179 видами, относящимися к 23 семействам. Фауна биотопа составляет 19.8% от фауны Heterocera Мордовии.

К 10 ведущим семействам ковыльно-разнотравного степного склона относятся Noctuidae (51 вид), Geometridae (24 вида), Crambidae (18 видов), Tortricidae (14 видов), Notodontidae (10 видов), Pyralidae (9 видов), Arctiidae, Coleophoridae (по 8 видов), Zygaenidae, Sphingidae (по 6 видов). На долю этих семейств приходится 86.0% (154 вида) от фауны биотопа. В биотопе отмечено достаточно большое видовое разнообразие хохлаток. Присутствие этого семейства говорит о влиянии лесных массивов на формирование фауны степного склона.

Доминирующее положение среди ведущих семейств занимает мезоксерофильная экологическая группа – 89 видов (49.1%). Соподчинённое положение занимают мезофилы – их отмечено 40 видов (22.8%). Высокое видовое разнообразие этой группы в достаточно сухом биотопе связано с примыкающими лесными массивами, а также поймающей растительностью. С этими же растительными ассоциациями связано присутствие 15 видов (8.8%) гигромезофилов, которые приурочены к увлажнённым местам обитания. Ксерофильная экологическая группа также насчитывает 17 видов (9.4%). Из гидрофилов в биотопе выявлен 1 вид (0.6%), а из гигрофилов – 5 видов (2.3%). Присутствие их в биотопе связано с имеющимися у подножия склонов небольшими реками и сильно увлажнёнными стациями. Эврибионтов отмечено 12 видов, что составляет 7.0%. Синантропных видов и мигрантов отмечено не было.

Биотоп № 10 – сосняк-зеленомошник. К лесному массиву примыкает суходольный луг, расположенный на холме. У его подножия протекает р. Чеберчинка. Для биотопа характерны песчаные почвы. Среднегодовое количество осадков 475–500 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых сосняка-зеленомошника представлена 196 видами, относящимися к 24 семействам. Фауна биотопа составляет 21.7% от фауны Heterocera Мордовии.



Ведущими семействами разноусых чешуекрылых сосняка являются: Noctuidae (57 видов), Geometridae (27 видов), Tortricidae (26 видов), Pyralidae (17 видов), Crambidae (13 видов), Arctiidae (9 видов), Pterophoridae, Lasiocampidae, Sphingidae (по 6 видов), Depressariidae (5 видов). На долю этих семейств приходится 87.8% (172 вида) от фауны биотопа.

Анализ экологических групп сосняка-зеленомошника показал, что в биотопе доминируют 2 группы: мезофилы (79 видов – 40.4%) и мезоксерофилы (76 видов – 38.8%). Также были зафиксированы гигромезофилы (14 видов – 7.1%) и гигрофилы (2 вида – 1.0%). Их присутствие в биотопе связано с близким расположением реки и, соответственно увлажнённых участков, так как сам сосняк довольно засушливый. Из ксерофилов отмечено 9 видов (4.6%), наличие которых объясняется примыканием суходольных лугов к лесному массиву, а также разреженными участками сосняка и имеющейся лесной поляной. Практически во всех случаях, когда исследования проводятся в окрестностях населённых пунктов, фиксируются синантропные виды. В сосняке их было зафиксировано 2 вида (1.0%). Эврибионтов отмечено 14 видов, что составляет 7.1%.

Биотоп № 11 – злаково-разнотравный суходольный луг. К биотопу примыкают сады, лесополосы и массив лиственного леса. Луга во всех случаях находятся на возвышенностях высотой 190–210 м. Возле точек сбора материала имеются небольшие природные и искусственные водоёмы. В биотопе преобладают выщелочные чернозёмы. Среднегодовое количество осадков от 500 до 525 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых биотопа представлена 202 видами из 28 семейств. Фауна биотопа составляет 22.4% от фауны Heterocera Мордовии.

В число ведущих семейств биотопа вошли Noctuidae (62 вида), Geometridae (41 вид), Tortricidae (16 видов), Crambidae (16 видов), Arctiidae (8 видов), Pyralidae (7 видов), Pterophoridae, Zygaenidae (по 6 видов), Tineidae и Depressariidae (по 5 видов), они составляют 85.0% (172 вида) от фауны биотопа.

Доминирующее положение среди ведущих семейств занимает мезоксерофильная группа бабочек – 82 вида (40.6%). Соподчинённое положение занимают мезофилы, на долю которых приходится 36.7% (74 вида). Наличие этой группы чешуекрылых объясняется близким расположением лесных массивов, к которым они приурочены. Низкая увлажнённость биотопа и соответственно наличие засухоустойчивых видов растений объ-

ясняет присутствие ксерофильных видов – они составляют 9.4% (19 видов) от фауны рассмотренных семейств. Немного меньше представлена гигромезофильная группа (13 видов – 6.4%), которая приурочена к увлажнённым станциям. Такие станции имеются возле водоёмов и в лесу. Отмечен также 1 гидрофильный вид (0.5%), его развитие связано с водоёмами и водной растительностью. Из эврибионтов зафиксировано 11 видов, что составляет 5.4%. Внутри рассмотренных наиболее крупных семейств был отмечен 1 (0.5%) синантропный вид бабочек.

IV. Биотопы долинных ландшафтов

Как правило, эти биотопы не подчиняются зональному распределению, и в целом их облик в разных природных зонах сходен.

Биотоп № 12 – сосняк-зеленомошник. Данный биотоп относится к пойме р. Суры. Помимо этого, здесь имеются пойменные озёра и заболоченные участки. К биотопу примыкает суходольный луг, кроме того, в самом лесу имеется лесная поляна и разреженные участки. В районе сбора материала довольно сложная система лесов: с сосняком-зеленомошником переплетены сосняки-беломошники, практически рядом находятся остепнённые сосняки и участки смешанного леса. Здесь преобладают аллювиальные почвы. Количество среднегодовых осадков колеблется от 475 до 500 мм.

В сосняке-зеленомошнике зафиксировано 234 вида, относящихся к 24 семействам. Фауна биотопа составляет 25.9% от фауны Heterocera Мордовии.

В число ведущих семейств биотопа вошли Noctuidae (94 вида), Tortricidae (27 видов), Geometridae (25 видов), Pyralidae (18 видов), Arctiidae, Zygaenidae (по 10 видов), Crambidae, Sphingidae (по 8 видов), Pterophoridae (7 видов), Depressariidae (6 видов). Вышеуказанные семейства составляют 90.7% (212 видов) от фауны биотопа.

Анализ экологических групп ведущих семейств сосняка-зеленомошника показал, что доминирующее положение занимают мезоксерофилы (92 вида – 39.3%). Немного меньше видовое разнообразие мезофилов – 87 видов (37.2%). В биотопе зафиксированы также гигромезофилы – 18 видов (7.7%). Присутствие этой группы связано с наличием увлажнённых станций, к которым приурочены также и гигрофилы (3 вида – 1.3%). Из ксерофилов отмечено 13 видов (5.5%), обитание которых связано с сухими участками леса и суходольными лугами. Эврибионтов зафиксировано 18 видов, что составляет 7.7%. Выявлены также 3 синантропных вида (1.3%). Гидрофилов и мигрантов в биотопе обнаружено не было.



Биотоп № 13 – пойменная дубрава. Лиственные леса представлены пойменными дубравами [19]. Биотоп расположен в пойме р. Мокши, достаточно близко к самой реке. К дубраве примыкают пойменные луга и низовое болото. Помимо этого, поблизости от биотопа расположены огороды и сады. Здесь преобладают аллювиальные почвы. Среднегодовое количество осадков от 475 до 500 мм.

Фауна разноусых чешуекрылых биотопа насчитывает 167 видов, относящихся к 22 семействам. Фауна *Heterocera* биотопа составляет 18.5% от фауны Мордовии.

В биотопе были выделены 10 ведущих семейств: Noctuidae (74 вида), Geometridae (17 видов), Crambidae (14 видов), Tortricidae, Arctiidae (по 9 видов), Pyralidae (8 видов), Sphingidae (7 видов), Lasiocampidae (6 видов), Pterophoridae и Notodontidae (по 4 вида). Вышеуказанные семейства составляют 91.0% (152 вида) от фауны биотопа.

Анализ экологических групп ведущих семейств показал, что доминирующее положение занимают мезоксерофилы, на их долю приходится 40,1% (67 видов). Соподчинённое положение занимают мезофилы – 30.5% (51 вид). Данные группы формируют облик фауны разноусых чешуекрылых дубняка. Ввиду имеющих сильно увлажнённых стадий в биотопе были зафиксированы гигромезофилы, на долю которых приходится 7.8% (13 видов). Наличие водоёмов объясняет присутствие гидрофилов (3 вида – 1.8%) и гигрофилов (2 вида – 1.2%), развитие которых связано с водными и околоводными растениями. Также в дубняке отмечено 10 видов ксерофилов, на их долю приходится 6.0%. Достаточно близкое расположение населённого пункта, а также огородов и садов к точке сбора материала объясняет обитание в биотопе синантропных видов (6 видов – 3.6%). Эврибионтов было зафиксировано 14 видов, что составляет 8.4%. Кроме того, нужно отметить наличие мигрантов. Из этой группы зафиксирован 1 вид (0.6%) – *Agrius convolvuli* L. (Sphingidae).

Биотоп № 14 – смешанный лес. Биотоп расположен в пойме р. Вад. Кроме реки, возле пункта сбора материала расположены заболоченные участки, а также более сухая опушка. Преобладают аллювиальные почвы, а среднегодовое количество осадков 475–500 мм.

Лепидоптерофауна смешанного леса насчитывает 261 вид из 26 семейств. Видовой состав биотопа составляет 28.9% от фауны Мордовии.

В десять ведущих семейств биотопа входят Geometridae (63 вида), Noctuidae (48 видов), Tor-

triciidae (31 вид), Crambidae (20 видов), Pyralidae (19 видов), Notodontidae (14 видов), Lymantriidae (10 видов), Pterophoridae, Arctiidae (по 7 видов), Sphingidae (6 видов). Вышеуказанные семейства составляют 86.2% (225 видов) от фауны биотопа. В смешанном лесу в числе ведущих семейств зафиксированы хохлатки и волнянки. Это объясняется тем, что развитие большинства видов этих семейств связано с древесно-кустарниковой растительностью.

В биотопе среди ведущих семейств доминирует мезофильная экологическая группа – 112 видов (42,9%). Соподчинённое положение занимают мезоксерофилы, на их долю приходится 42.9% (95 видов). Ввиду отсутствия в биотопе увлажнённых стадий была отмечена гигромезофильная группа бабочек – 18 видов (6.9%). Отмечены также виды, развитие которых связано с водной и околоводной растительностью. Гидрофильная группа представлена 2 видами (0.8%), гигрофильная – 1 видом (0.4%). На долю ксерофилов приходится 5.4% (14 видов), их присутствие в биотопе связано с сухими опушками и просеками. Эврибионты представлены 16 видами, что составляет 6.1% от фауны биотопа. Синантропные виды, зафиксированные в биотопе, составляют 1.3% (3 вида) от всех видов ведущих семейств.

Биотоп № 15 – злаково-бобово-разнотравный пойменный луг. К лугам во всех пунктах сбора примыкают лесные массивы. Преобладают аллювиальные почвы. Среднегодовое количество осадков 475–500 мм.

Лепидоптерофауна злаково-бобово-разнотравных лугов насчитывает 285 видов из 24 семейств. Фауна биотопа составляет 31.6% от фауны Мордовии.

При анализе лепидоптерофауны биотопа было выявлено 10 ведущих семейств: Noctuidae (91 вид), Geometridae (67 видов), Crambidae (27 видов), Tortricidae (17 видов), Arctiidae (16 видов), Sphingidae (13 видов), Notodontidae (10 видов), Pyralidae (7 видов), Lasiocampidae и Coleophoridae (по 5 видов), они составляют 90.5% (258 видов) от фауны биотопа. В данном биотопе присутствует в числе ведущих семейств хохлаток, что, вероятно, объясняется близким расположением лесных массивов, с которыми связано развитие этих видов.

Анализ экологических групп ведущих семейств злаково-бобово-разнотравных лугов показал, что доминирующими являются мезоксерофилы (108 видов – 37.9%) и мезофилы (100 видов – 35.2%). Увлажнённые стадии биотопа дают возможность существования гигромезофильных видов, на долю которых приходится 8.1%



(23 вида). Кроме того, река создаёт условия для произрастания околородной и водной растительности, с которой связано развитие гигрофилов и гидрофилов. Но их процент на злаково-бобово-разнотравных лугах, так же как и в предыдущих биотопах, невелик (0.7% – 2 вида и 1.4% – 4 вида, соответственно). Ксерофилы составляют 9.1% (26 видов) от изученных видов чешуекрылых. Зафиксированы также мигранты – 2 вида (0.7%). Из них представляет интерес *Acherontia atropos* L. (Sphingidae) – рекомендуемый к внесению в Красную книгу Мордовии вид. Вследствие близко расположенных населённых пунктов и агроценозов в биотопе отмечены синантропные виды, на их долю приходится 1.0% (3 вида). Эврибионтов отмечено 17 видов, что составляет 5.9%.

Данные по биотопам Мордовии обобщены и представлены в табл. 1, которая показывает, что наибольшее видовое разнообразие прослеживается в биотопах № 1, 3, 14, 15.

Биотопы № 1 и 3 находятся в ландшафте смешанных лесов водно-ледниковых равнин. Данные территории устойчивы в развитии и являются нетронутыми в антропогенном отношении, это определяет видовое разнообразие этих биотопов. Биотопы № 14 и 15 располагаются в долинном ландшафте, где преобладают станции средней увлажнённости, переходящие в сильно увлажнённые участки. Кроме того, они в некоторых случаях соседствуют с биотопами № 1 и 3, что определяет достаточно высокое видовое разнообразие. Богатыми в видовом отношении являются биотопы № 7, 9, 10, 11, 12, 13. Биотопы № 9, 10, 11 расположены на отрогах Приволжской возвышенности в лесостепной Северо-Приволжской провинции в ландшафте широколиственных лесов лесостепей эрозионно-денудационных равнин, а биотоп № 7 находится в ландшафте широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин. Большое видовое разнообразие данных биотопов достигается за счёт контрастного рельефа ландшафтов и соответственно контрастной смены растительных ассоциаций [18], которые являются кормовой базой для *Heterocera*. Биотоп № 12 расположен в долинном ландшафте, его видовое разнообразие связано с мозаичностью лесов, примыканием сухих лугов и увлажнённых станций (болота, пойма реки), что создаёт условия для обитания широкого спектра видов. Биотоп № 13 также находится в долинном ландшафте, и видовое разнообразие разноусых чешуекрылых связано, как и в случае с предыдущим биотопом, с примыканием пойменных лугов, реки и болота. Наиболее низкий уровень видового разнообразия отмечается в биотопе № 5, расположенном в

ландшафте смешанных лесов водно-ледниковых равнин, и № 8 – ландшафте широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин. Небольшое количество видов связано, вероятно, с небольшим разнообразием растительных сообществ, а также с неустойчивым развитием биотопов и антропогенной нагрузкой.

В ходе анализа экологических групп было установлено, что почти во всех биотопах присутствуют виды, связанные со станциями сильной, средней и низкой увлажнённости. Можно проследить, что количество мезофилов уменьшается с 40,0% для биотопа № 1 (лесная зона) до 21,8% для биотопа № 6 (лесостепная зона). Соответственно доля мезоксерофилов и ксерофилов возрастает. Это связано со сменой растительных комплексов, когда лесная, мезофитная древесно-кустарниковая растительность сменяется ксерофитными травами и кустарниками из семейств бобовых, злаковых, сложноцветных. В меньшем количестве на территории Мордовии присутствуют гигромезофилы, гигрофилы и гидрофилы, что, по-видимому, связано с небольшим количеством видов, относящихся к этим экологическим группам. Заметная доля гигромезофилов отмечена в биотопах № 2, 5, 6 – от 9,9% до 12,5%. Это объясняется расположением в биотопе крупных водоёмов, с которыми связаны увлажнённые станции. С этим же связан самый высокий процент гидрофилов в биотопах № 2 и 13 и гигрофилов в биотопе № 1.

Сравнительная характеристика фаунистических комплексов чешуекрылых из исследованных биотопов Республики Мордовии

Сопоставление лепидоптерокомплексов изученных биотопов Республики Мордовии по коэффициенту Жаккара представлено в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что наибольшее сходство лепидоптерокомплексов прослеживается между сосняком-зеленомошником (биотоп № 10), расположенным в ландшафте широколиственных лесов лесостепей эрозионно-денудационных равнин, и сосняком-зеленомошником (биотоп № 12), находящимся в долинном ландшафте ($Kf=0.59$). По-видимому, это сходство объясняется достаточно близким соседством этих биотопов, а также их расположением в восточной части Мордовии – на отрогах Приволжской возвышенности. Это создаёт единство климатических условий и растительных сообществ. Также высокая степень сходства фаун разноусых чешуекрылых наблюдается между смешанными лесами ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин и долинных ландшафтов – биотопы № 1 и 14 ($Kf=0.46$). Сходство связано с соседством



Таблица 1

Сводная таблица показателей количества видов и количественных соотношений экологических групп чешуекрылых биотонов № 1 – 15

Биотоп	Общее число видов	% от всей фауны	Количество видов экологических групп ведущих семейств																	
			Гидрофилы		Гигрофилы		Гигромезофилы		Мезофилы		Мезоксерофилы		Ксерофилы		Эврибионты		Синантропные виды		Мигранты	
	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
1	457	50,6	4	0,9	7	1,5	30	6,6	192	40,0	173	37,8	20	4,4	26	5,7	4	0,9	1	0,2
2	101	11,2	4	4,0	1	1,0	10	9,9	32	31,6	35	34,7	8	7,9	7	6,9	4	4,0	-	-
3	277	30,7	1	0,4	4	1,4	17	6,1	104	37,5	114	41,2	17	6,1	14	5,1	6	2,2	-	-
4	139	15,4	1	0,7	-	-	9	6,5	55	39,6	53	38,1	10	7,2	6	4,3	5	3,6	-	-
5	96	10,6	1	1,0	-	-	12	12,5	21	21,9	41	42,7	14	14,6	7	7,3	-	-	-	-
6	101	11,2	1	1,0	-	-	12	11,9	22	21,8	44	43,6	15	14,8	7	6,9	-	-	-	-
7	192	21,3	2	1,0	1	0,5	16	8,4	46	23,9	88	45,9	20	10,4	19	9,9	-	-	-	-
8	93	10,3	-	-	1	1,1	4	4,3	24	25,8	47	50,5	3	3,2	14	15,1	-	-	-	-
9	179	19,8	1	0,6	5	2,3	15	8,8	40	22,8	89	49,1	17	9,4	12	7,0	-	-	-	-
10	196	21,7	-	-	2	1,0	14	7,1	79	40,4	76	38,8	9	4,6	14	7,1	2	1,0	-	-
11	202	22,4	1	0,5	1	0,5	13	6,4	74	33,8	82	43,5	19	10,5	11	4,7	1	0,6	-	-
12	234	25,9	-	-	3	1,3	18	7,7	87	37,2	92	39,3	13	5,5	18	7,7	3	1,3	-	-
13	167	18,5	3	1,8	2	1,2	13	7,8	51	30,5	67	40,1	10	6,0	14	8,4	6	3,6	1	0,6
14	261	28,9	2	0,8	1	0,4	18	6,9	112	42,9	95	36,4	14	5,4	16	6,1	3	1,1	-	-
15	285	31,6	2	0,7	4	1,4	23	8,1	100	35,2	108	37,9	26	9,1	17	5,9	3	1,0	2	0,7



Таблица 2

Матрица сходства лепидоптерокомплексов изученных биотопов Республики Мордовии по коэффициенту Жаккара

Биотоп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	–	0.18	0.36	0.22	0.11	0.20	0.24	0.12	0.24	0.26	0.19	0.30	0.23	0.46	0.31
2	0.18	–	0.19	0.13	0.15	0.43	0.17	0.14	0.15	0.13	0.13	0.13	0.33	0.20	0.20
3	0.36	0.19	–	0.38	0.09	0.19	0.16	0.11	0.14	0.31	0.15	0.32	0.26	0.31	0.22
4	0.22	0.13	0.38	–	0.07	0.11	0.10	0.09	0.14	0.29	0.09	0.26	0.14	0.29	0.13
5	0.11	0.15	0.09	0.07	–	0.10	0.29	0.10	0.20	0.08	0.23	0.11	0.19	0.09	0.13
6	0.20	0.43	0.19	0.11	0.10	–	0.21	0.12	0.17	0.13	0.13	0.14	0.30	0.18	0.19
7	0.24	0.17	0.16	0.10	0.29	0.21	–	0.15	0.29	0.17	0.25	0.18	0.21	0.18	0.21
8	0.12	0.14	0.11	0.09	0.10	0.12	0.15	–	0.21	0.15	0.24	0.13	0.13	0.13	0.12
9	0.24	0.15	0.14	0.14	0.20	0.17	0.29	0.21	–	0.19	0.22	0.18	0.17	0.20	0.24
10	0.26	0.13	0.31	0.29	0.08	0.13	0.17	0.15	0.19	–	0.13	0.59	0.17	0.27	0.19
11	0.19	0.13	0.15	0.09	0.23	0.13	0.25	0.24	0.22	0.13	–	0.15	0.16	0.16	0.21
12	0.30	0.13	0.32	0.26	0.11	0.14	0.18	0.13	0.18	0.59	0.15	–	0.19	0.23	0.20
13	0.22	0.33	0.26	0.14	0.19	0.30	0.21	0.13	0.17	0.17	0.16	0.19	–	0.16	0.24
14	0.46	0.20	0.31	0.29	0.09	0.18	0.18	0.13	0.20	0.27	0.16	0.23	0.16	–	0.22
15	0.31	0.20	0.22	0.13	0.13	0.19	0.21	0.12	0.24	0.19	0.21	0.20	0.24	0.22	–



этих двух растительных сообществ, причём наблюдается переход одного типа ландшафта в другой. Сходными оказались биотопы №2 и 6. Несмотря на тот факт, что эти два биотопа располагаются в разных ландшафтах, их сходство достаточно высоко ($Kf = 0.43$), что объясняется наличием сходной растительности и, соответственно, сходными кормовыми ресурсами и эдафическими условиями. Самый меньший показатель сходства отмечен для фауны антропогенно-трансформированного участка – биотоп № 8. Коэффициент сходства с другими биотопами варьирует от 0.09 до 0.24.

Фауны биотопов были сгруппированы в кластеры. Сходные фауны группировались по среднему соседнему качественному признаку (наличие либо отсутствие вида в биотопе). Данные этого распределения отражены на дендрограмме (рис. 2), построенной на базе матрицы сопоставления видов.

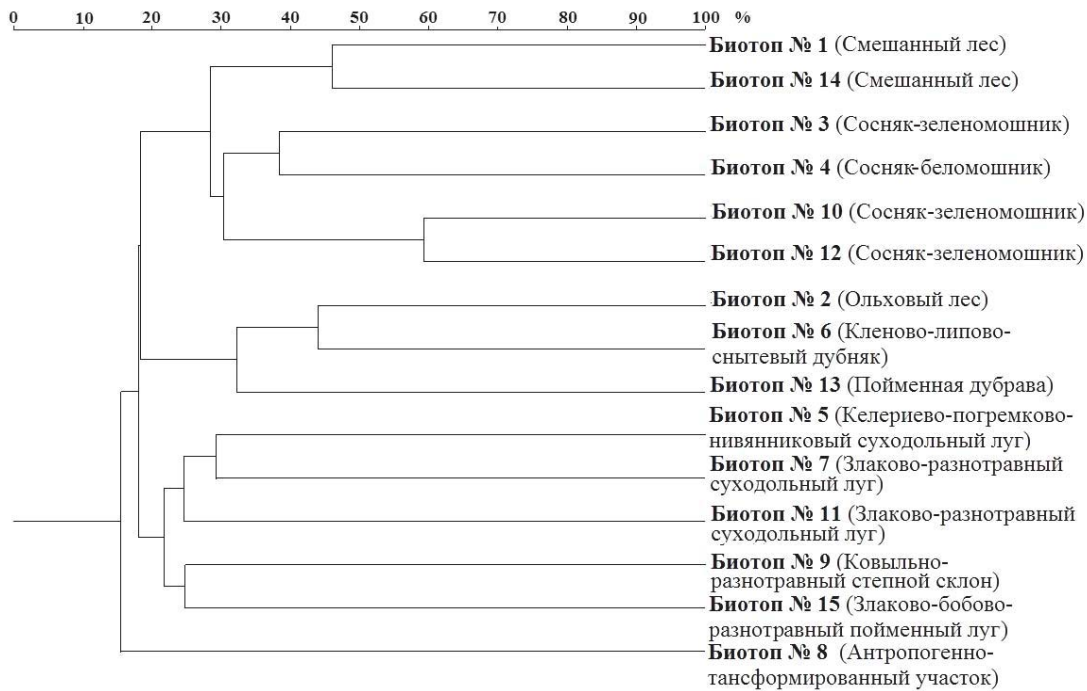


Рис. 2. Сравнение фаун разноусых чешуекрылых с учетом степени привязанности видов к биотопам основных растительных формаций Мордовии

Как видно на рис. 2, фауны разноусых чешуекрылых Мордовии объединены в 2 крупных комплекса: лесной (биотопы № 1, 2, 3, 4, 6, 10, 12, 13, 14) и комплекс видов открытых пространств (биотопы № 5, 7, 9, 11, 15). На дендрограмме также видно, что биотоп № 8 (пшеничное поле) расположился отдельно от остальных биотопов, что говорит о своеобразии и скудности фауны антропоценозов.

Таким образом, ввиду небольшой площади Мордовии смена растительных сообществ на данной территории слабо зависит от природно-климатических условий. Тем не менее достаточно чёткое разделение лесных комплексов и комплексов открытых пространств говорит о том, что фауну чешуекрылых в одинаковой мере формируют как лесная, так и лесостепная зоны.

Сравнительная характеристика фаунистических комплексов чешуекрылых из исследованных ландшафтов Республики Мордовии

На основании данных, полученных по биотопам, было произведено сравнение средствами кластерного сопоставления фаунистических комплексов 4 типов ландшафтов Мордовии. Результаты представлены в табл. 3.

Анализ данных показал, что наибольшее сходство фаун разноусых чешуекрылых прослеживается между I (ландшафты смешанных лесов водно-ледниковых равнин) и IV (долинные ландшафты) ландшафтами ($Kf = 0.61$). Это объясняется сходными эдафическими условиями и соответственно большим сходством растительных ассоциаций и экологических групп растений. Кроме того, исторически образование этих типов ландшафтов шло сходным образом под влиянием

**Матрица сходства лепидоптерокомплексов изученных ландшафтов
Республики Мордовии по коэффициенту Жаккара**

Матрица	I. Ландшафт	II. Ландшафт	III. Ландшафт	IV. Ландшафт
I. Ландшафт	–	0.35	0.43	0.61
II. Ландшафт	0.35	–	0.38	0.34
III. Ландшафт	0.43	0.38	–	0.46
IV. Ландшафт	0.61	0.34	0.46	–

оледенения, вследствие чего образовались мощные пески с прослоями суглинков [17, 19, 20].

Самый меньший показатель сходства отмечен для фауны ландшафта широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин – II ландшафт. Коэффициент сходства с другими ландшафтами варьирует от 0.34 до 0.38.

Фауны ландшафтов были сгруппированы по сходству в отдельные кластеры (наличие либо отсутствие вида в ландшафте). Данные этого распределения отражены на дендрограмме (рис. 3),

построенной на базе матрицы распределения видов.

Как видно из рис. 3, образуется один кластер – ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин (I ландшафт) и долинных ландшафтов (IV ландшафт). Это говорит о большем сходстве физико-географических условий территорий и растительных сообществ, по сравнению с ландшафтами II и III. Дендрограмма также показывает разграниченность лепидоптерофауны ландшафтов лесной природной зоны от лесостепных ландшафтов.

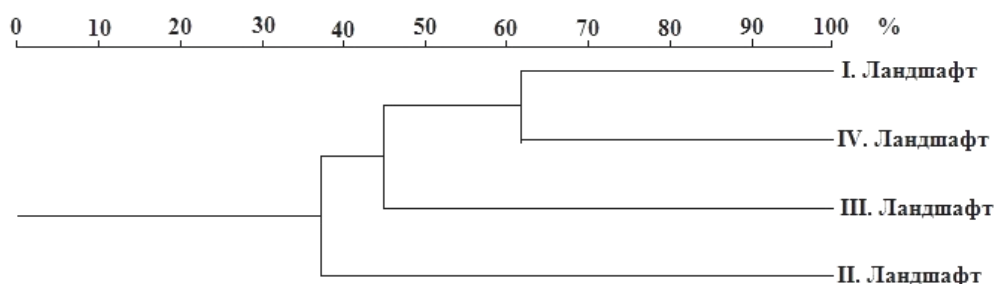


Рис. 3. Сравнение фаун разноусых чешуекрылых ландшафтов Республики Мордовии: I – ландшафт смешанных лесов водно-ледниковых равнин; II – широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин; III – широколиственных лесов лесостепей эрозионно-денудационных равнин; IV – долинный ландшафт

Выводы

Таким образом, анализ состава разноусых чешуекрылых биотопов показал, что количество мезофилов уменьшается, а доля мезоксерофилов и ксерофилов увеличивается при переходе из лесной зоны в лесостепную, что связано со сменой растительных комплексов. Установлены 2 крупных комплекса: лесной и комплекс видов открытых пространств, которые указывают на смешанный характер формирования фауны как со стороны лесной, так и лесостепной зоны. Сравнение фаунистических комплексов разноусых чешуекрылых ландшафтов показало наибольшее сходство ($Kf = 0.61$) ландшафта смешанных лесов водно-ледниковых равнин и долинного ландшафта. Кластерный анализ показал чёткую разграниченность лепидоптерофауны ландшафтов лесной природной зоны (I ландшафт) и лесостепных ландшафтов (II и III ландшафты).

Экологическое распределение по отношению к степени увлажнённости биотопов показано наличием двух крупных комплексов. Первый представлен мезофилами (356 видов – 39.6%), которые в большей степени приурочены к лесным биотопам, второй – мезоксерофилами (336 видов – 37.4%), приуроченными как к лесным, так и к открытым станциям. Такой результат показывает, что фауна разноусых чешуекрылых Мордовии формируется в соответствии с природными условиями лесной и лесостепной зон с небольшим преобладанием первой.

Список литературы

1. Аникин В. В., Сусарев С. В. Эколого-видовая характеристика фауны разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Heterocera) смешанных лесов водно-ледниковых равнин Мордовии // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Вып. 11. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2014. С. 92–97.



2. Фасулати К. К. Полевое изучение наземных беспозвоночных : учеб. пособие для ун-тов. Изд. 2-е. М. : Высш. шк, 1971. 424 с.
3. Чернышев В. Б. Экология насекомых. М. : Изд-во МГУ, 1996. 304 с.
4. Определитель насекомых европейской части СССР. Чешуекрылые. Л. : Наука, 1981. Т. 4, ч. 2. 788 с.
5. Определитель насекомых европейской части СССР. Чешуекрылые. Л. : Наука, 1986. Т. 4, ч. 3. 504 с.
6. Определитель насекомых Дальнего Востока России. Ручейники и чешуекрылые. Владивосток : Дальнаука, 1997. Т. 5, ч. 1. 540 с.
7. Определитель насекомых Дальнего Востока России / Ручейники и чешуекрылые. Владивосток : Дальнаука, 1999. Т. 5, ч. 2. 671 с.
8. Определитель насекомых Дальнего Востока России. Ручейники и чешуекрылые. Владивосток : Дальнаука, 2001. Т. 5, ч. 3. 621 с.
9. Определитель насекомых Дальнего Востока России. Ручейники и чешуекрылые. Владивосток : Дальнаука, 2003. Т. 5, ч. 4. 688 с.
10. Львовский А. Л. Аннотированный список ширококрылых и плоских молей (Lepidoptera: Oecophoridae, Chimabachidae, Amphibatiidae, Depressariidae) фауны России и сопредельных стран // Тр. Зоол. ин-та. Т. 307. СПб., 2006. 199 с.
11. Татаринов А. Г., Седых К. Ф., Долгин М. М. Фауна европейского Северо-Востока России. Высшие разноусые чешуекрылые. СПб.: Наука, 2003. Т. 7, ч. 2. 223 с.
12. Ольшванг В. Н., Хуппонен К. Т., Лагунов А. В., Горбунов П. Ф. Чешуекрылые Ильменского заповедника. Екатеринбург : ИГЗ УрО РАН, 2004. 250 с.
13. Aisleitner U. Die Spinner und Schwärmer des Fürstentums Leichtenstein: (Lepidoptera : Bombycides et Sphinges sensu classico). Vaduz: Amtlicher Lehrmittelverl., 2001. 170 p.
14. Razowski J. Die Tortriciden (Lepidoptera, Tortricidae) Mitteleuropas Bestimmung – Vorbereitung – Flugstandort – Lebensweise der Raupen. Krakow : Polska Akademia Nauk, 2001. 320 p.
15. Лавров С. Д. Наши гусеницы. Экскурсионный определитель главнейших родов и некоторых видов гусениц европейской части СССР и отчасти Сибири. М. : Учеб.-пед. изд-во, 1938. 137 с.
16. Герасимов А. М. Гусеницы. Фауна СССР. Насекомые чешуекрылые. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1952. Т. 1, вып. 2. 338 с.
17. Ямашкин А. А. Физико-географические условия и ландшафты Мордовии. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1998. 156 с.
18. Сосудистые растения Республики Мордовии (конспект флоры) : монография / под ред. Т. Б. Силаевой. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2010. 352 с.
19. Тихомиров В. Н., Силаева Т. Б. Конспект флоры Мордовского Присурья. Сосудистые растения. М. : Изд-во МГУ, 1990. 82 с.
20. Ямашкин А. А. Географический атлас Республики Мордовия. Саранск : Изд-во Мордов. гос. ун-та, 2012. 204 с.

УДК 581.95 (470.44)

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРОСТРАНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ОХРАНЯЕМЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Е. А. Архипова, Ю. В. Волков

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

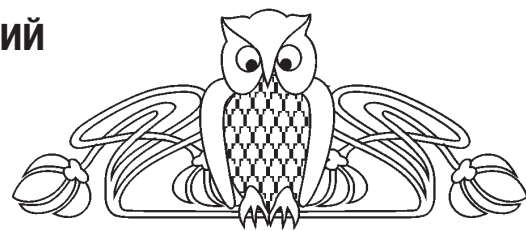
В статье приводятся новые данные о распространении 22 видов, занесенных в Красную книгу Саратовской области (2006).
Ключевые слова: Красная книга, Саратовская область.

New Data on Distribution of Some Protected Species of Plants Saratov Region

Е. А. Arkhipova, Yu. V. Volkov

The paper presents new data on the distribution of 22 species listed in the Red Book of the Saratov region (2006).
Key words: Red Book, Saratov region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-96-98



В Красной книге указываются лишь административные районы, в которых отмечены те или иные виды, это необходимое условие, так как Красную книгу читают как специалисты, так и жители Саратовской области. Популяциям может быть нанесен непоправимый урон в случае, если растения будут собираться в неограниченном количестве, а местообитания – вытаптываться. Однако указания для административного района не дают полной картины распространения вида. Для того чтобы было возможно наблюдать за состоянием популяций, принимать объективные решения о внесении



или изъятии вида из списка охраняемых, нужно знать все места нахождения популяций и даже отдельных особей видов. В связи с этим считаем необходимым привести данные не только о видах, которые не указываются для административного района в крупных сводках, но и точные места обнаружения популяций видов, для которых уже имеются сведения о наличии в том или ином районе.

В результате экспедиций 2010–2015 гг. по территории Саратовской области были собраны

сведения о распространении некоторых видов растений, занесенных в Красную книгу Саратовской области (2006) [1]. Некоторые материалы исследований опубликованы ранее [2].

В табл. 1 приводятся места находок видов, не указанных для административного района в конспекте флоры Саратовской области (2008) [3].

Для остальных видов, указанных для района в конспекте флоры Саратовской области (2008), приводятся точные местонахождения популяций в табл. 2.

Таблица 1

Местонахождения видов, не указанных для района в конспекте флоры Саратовской области (2008)

Название вида	Местонахождение	Численность
Астрагал лисий <i>Astragalus vulpinus</i> Willd.	Ровенский район, в 1,5 км к северо-востоку от с. Тарлыковка	Десятки особей
Астрагал пузырчатый <i>Astragalus physodes</i> L.	Питерский район, в 7 км на запад-юго-запад от с. Агафонова, в 11 км к юго-юго-востоку от с. Алексашино, в 8,5 км к юго-юго-востоку от с. Алексашино	Единичные особи
	Перелюбский район, в 3 км к востоку-северо-востоку от пос. Куцеба, правый борт оврага Куцеба	
Василек Талиева <i>Centaurea taliewii</i> Клеоров	Питерский район, в 6,5 км к юго-юго-востоку от Привольный	Единичные особи
Ломкоколосник ситниковый <i>Psathyrostachys juncea</i> (Fisch.) Nevski	Марковский район, в 10 км к югу от с. Вознесенка	Единичные особи
Прострел раскрытый <i>Pulsatilla patens</i> (L.) Mill.	Ровенский район, в 11 км на восток от с. Тарлыковка	Десятки особей
Пушистоспайник длиннолистный <i>Eriosynaphe longifolia</i> (Fisch. ex Spreng.) DC.	Новоузенский район, в 5 км к западу от пос. Ровный	Единичные особи
Стеммаканта серпуховидная <i>Stemmakantha serratuloides</i> (Georgi) M. Dittrich	Самойловский район, в 3,4 км к югу от с. Еловатовка	Десятки особей
	Перелюбский район, в 2,3 км к северу от с. Кондукторовский	Единичные особи
Хартелепис средний <i>Chartolepis intermedia</i> Boiss.	Самойловский район, в 3,4 км к югу от с. Еловатовка	Единичные особи
Шпажник тонкий <i>Gladiolus tenuis</i> Bieb.	Балаковский район, окр. (500 м северо-западнее) с. Горино	Единичные особи

Таблица 2

Местонахождения популяций охраняемых видов растений

Название вида	Местонахождение	Численность
Адонис волжский <i>Adonis wolgensis</i> Stev.	Советский район, окр. с. Степное, слияние рр. Караман и Мечетка	Десятки особей
Василек русский <i>Centaurea ruthenica</i> Lam.	Вольский район, памятник природы «Меловые склоны с растениями кальцефилами у г. Вольска», второй кластерный участок	Десятки особей
Василек Талиева <i>Centaurea taliewii</i> Клеоров	Перелюбский район, в 3,4–3,6 км к востоку-северо-востоку от пос. Куцебы на правом пологом борту оврага «Куцеба»	Единичные особи
Додартия восточная <i>Dodartia orientalis</i> L.	Александрово-Гайский район, засоленное место у лимана «Суходол», в 1 км к юго-западу от хут. Фомин	Единичные особи



Окончание табл. 2

Название вида	Местонахождение	Численность
Ирис карликовый <i>Iris pumila</i> L.	Вольский район, памятник природы «Меловые склоны с растениями кальцефилами у г. Вольска» второй кластерный участок	Десятки особей
	Советский район, окр. с Степное, слияние рр. Караман и Мечетка	
Копеечник крупноцветковый <i>Hedysarum grandiflorum</i> Pall.	Вольский район, памятник природы «Меловые склоны с растениями кальцефилами у г. Вольска», второй кластерный участок	Десятки особей
Копеечник Разумовского <i>Hedysarum razoumowianum</i> Fisch. et Helm	Вольский район, памятник природы «Меловые склоны с растениями кальцефилами у г. Вольска» второй кластерный участок	Десятки особей
Льнянка неполная <i>Linaria incompleta</i> Kuprian.	Советский район, окр. с Степное, слияние рр. Караман и Мечетка	Единичные особи
Пион тонколистный <i>Paeonia tenuifolia</i> L.	Самойловский район, в 2,6 км к северу от с. Хрущевка	Единичные особи
Рябчик русский <i>Fritillaria ruthenica</i> Wikstr.	Советский район, окр. с Степное, слияние рр. Караман и Мечетка	Десятки особей
Тюльпан Геснера <i>Tulipa gesneriana</i> L.	Новоузенский район, в 5 км к западу от пос. Ровный	Десятки особей
	Новоузенский район, в 5 км к востоку от пос. Основной	
	Озинский район, поворот на Столяры, в 2 км на северо-востоку от пгт. Озинки	
	Советский район окр. с Степное, слияние рр. Караман и Мечетка	
Франкения жестковолосистая <i>Frankenia hirsuta</i> L.	Александрово-Гайский район, засоленное место у лимана «Суходол», в 1 км к юго-западу от хут. Фомин	Единичные особи
Хартелепис средний <i>Chartolepis intermedia</i> Boiss.	Перелюбский район, в 2,3 км к северу от с. Кондукторовский	Единичные особи
Эфедра двухколосковая <i>Ephedra distachya</i> L.	Вольский район, памятник природы «Меловые склоны с растениями кальцефилами у г. Вольска», второй кластерный участок	Десятки особей
	Советский район, окр. с Степное, слияние рр. Караман и Мечетка	Единичные особи
Ясменник шероховатый <i>Asperula exasperata</i> V. Krecz. ex Klok.	Вольский район, памятник природы «Меловые склоны с растениями кальцефилами у г. Вольска» второй кластерный участок	Десятки особей

Список литературы

1. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные / Комитет охраны окружающей среды и природопользования Саратов. обл. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
2. Архипова Е. А., Болдырев В. А., Волков Ю. В., Спалату (Чеботарева) О. В. Стеммаканта серпуховидная (*Stemmakantha serratuloides* (Georgi) M. Dittrich) в Саратовской области // Наука и образование в жизни современного общества : сб. науч. тр. по материалам междунар. науч.-практ. конф. 30 апр. 2015 г. : в 14 т. Т. 10. Тамбов, 2015. С. 20–22 .
3. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.



УДК 581.52

РЕДКИЕ ГАЛОФИТНЫЕ СООБЩЕСТВА САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ. СООБЩЕНИЕ 1. РАСТИТЕЛЬНОСТЬ СОЛОНОВАТЫХ ВОДОЕМОВ И СОЛОНЧАКОВ ГИДРОМОРФНЫХ

О. Н. Давиденко¹, С. А. Невский¹, Т. М. Лысенко², С. И. Гребенюк¹

¹Саратовский государственный университет

²Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти

E-mail: biosovet@sgu.ru



В статье приводится характеристика редких для Саратовской области сообществ галофитов, произрастающих в солончатых водоемах и на солончаках гидроморфных. Каждое сообщество оценивается по ряду признаков, отражающих его состав, структуру, функциональное состояние, наличие редких видов растений, степень и категорию редкости и т.п. Все сообщества рекомендованы к охране на региональном уровне. Заложены основы для мониторинга их состояния. Сведения о редких галофитных сообществах области приводятся впервые.

Ключевые слова: галофитные фитоценозы, редкие сообщества, Саратовская область.

Rare Halophytes Plants Communities of the Saratov Region.

Message 1. Vegetation of Brackish Water and Hydromorphic Solonchaks

O. N. Davidenko, S. A. Nevskiy,
T. M. Lysenko, S. I. Grebenuk

This article is devoted to description rare halophytes plants communities of Saratov region, growing in brackish water and in hydromorphic solonchaks. Each community is assessed on a number of grounds, reflecting its composition, structure, functional status, the presence of rare species of plants, the degree and type of rarity. All communities are recommended for protection at the regional level. The basis for the monitoring of their condition is provided. Information about the regional rare galophytic communities are provided for the first time.

Key words: halophytes plants communities, rare community, Saratov region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-99-106

Введение

Подходам к оценке степени редкости сообществ и необходимости их охраны посвящено значительное количество научных работ. В ряде регионов страны опубликованы Зеленые книги, объединяющие информацию о редких растительных сообществах. Несмотря на достаточно хорошую изученность галофитных сообществ Саратовской области [1], для территории региона пока имеется лишь одна попытка систематизации информации о некоторых редких растительных сообществах региона [2]. Вместе с тем, засоленные местообитания в связи с их значительным

распространением на территории России могут служить резерватом многих редких видов растений, уникальных растительных сообществ, внося тем самым существенный вклад в фито-разнообразии отдельных регионов.

Цель данной работы – характеристика редких галофитных сообществ Саратовской области, приуроченных к солончатым водоемам и солончакам гидроморфным.

Материал и методы

Исследования по выявлению современного состава, структуры и распространения по области галофитных сообществ проводились в 2009–2013 гг. в основном в левобережных районах, где и сосредоточены основные площади засоленных почв. Отдельное внимание было уделено галофитной растительности единственного на территории области соленого озера – Большой Морец, рекомендованного по результатам геоботанических и орнитологических исследований последних лет к охране в статусе памятника природы [3]. Описания сообществ проводили по стандартным методикам, принятым для наземной и водной растительности. В качестве меры энтропии (функциональной устойчивости) сообщества использовали индекс Шеннона [4], рассчитанный через распределение относительных проективных покрытий видов. Коэффициент природоохранной значимости определялся исходя из количества редких видов растений в составе сообществ с учетом их категории и статуса [5]. Латинские названия растений приведены по сводке С. К. Черепанова [6]. Система высших фитосоциологических единиц эколого-флористической классификации дана в соответствии с новым синопсисом Европы.

Результаты и их обсуждение

Для паспортизации редких растительных сообществ региона нами предлагается система из 14 критериев, включающая фитоценологическую и экологическую характеристики сообщества.



Введение совершенно новых по сравнению с уже предлагаемыми параметрами оценки категорий и индексов позволит в ряде случаев проводить сравнительную оценку редких сообществ между собой, при необходимости градировать их по количественным показателям и отслеживать их динамику во времени. Флористико-фитоценотическая значимость сообществ определялась по наличию редких видов (видов, внесенных в Красные книги разных уровней, эндемичных, реликтовых, видов на границе ареала, видов, редких в силу особенностей их экологии и биологии), уникальностью сообществ, их расположением на границе ареала, сложностью структуры.

1. Руппиевое (*Ruppia maritima*) сообщество. Согласно эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Ruppia maritima*, формации *Ruppia maritima* класса *Halohydathophytetosa*. В соответствии с эколого-флористической классификацией это синтаксон класса *Ruppiaetea maritimae* J. Tx. ex Den Hartog et Segal 1964, порядка *Ruppiaetalia* J. Tx. ex Den Hartog et Segal 1964 nom. conserv. propos., союза *Ruppion maritimae* Br.-Bl. ex Westhoff in Bennema et al. 1943.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется, в первую очередь, тем, что это основной компонент растительности озера Бол. Морец. Доминант сообщества – руппия морская (*Ruppia maritima* L.) внесена в Красную книгу Саратовской области со статусом 1 (E) – вид, находящийся под угрозой исчезновения [7]. В настоящий момент известно лишь два местонахождения руппии морской на территории области: Краснокутский район, пруд на р. Соленая Куба [8] и Озинский район, озеро Бол. Морец. Индекс природоохранной значимости сообщества составил 6.2 единицы, что соответствует высокой флористико-фитоценотической значимости.

На территории Саратовской области известно только одно местонахождение данных ценозов – озеро Бол. Морец. Сообщества занимают всю толщу воды озера на глубинах 5–30 см. Соленость воды озера изменяется в зависимости от сезона от 10 до 30 г/л. Основу фитоценоза составляют побеги укорененного погруженного макрофита руппии морской. Вместе с руппией в составе яруса погруженных растений обычен *Potamogeton pectinatus*. Изредка в ценозах встречаются *Lemna minor* и *Ranunculus polyphyllus*. Общее проективное покрытие достигает 40–75%. Ярусность не выражена. Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 0.82, что свидетельствует о высокой сформирован-

ности и устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение гидрологического и экологического режимов озера.

Таким образом, руппиевое сообщество относится к естественным фитоценозам региона, регионально редким, с категорией редкости – сообщества, эдификаторами которых являются редкие виды растений. Опасность исчезновения оценивается в 3 балла – уязвимое сообщество. Категории охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

2. Гребенчатордестово-руппиевое (*Ruppia maritima*, *Potamogeton pectinatus*) сообщество. По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Ruppia maritima*, формации *Ruppia maritima* класса *Halohydathophytetosa*. По эколого-флористической классификации это синтаксон класса *Ruppiaetea maritimae* J. Tx. ex Den Hartog et Segal 1964, порядка *Ruppiaetalia* J. Tx. ex Den Hartog et Segal 1964 nom. conserv. propos., союза *Ruppion maritimae* Br.-Bl. ex Westhoff in Bennema et al. 1943.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества аналогична таковой, описанной для руппиевого фитоценоза. Индекс природоохранной значимости сообщества составляет 6.2 единицы, что соответствует высокой флористико-фитоценотической значимости. На территории Саратовской области также известно лишь одно местонахождение данных сообществ – озеро Бол. Морец. Сообщества располагаются на глубинах преимущественно 20–50 см. В сообществах ассоциации насчитывается до семи видов растений. Доминантами данного сообщества выступают *Ruppia maritima* и *Potamogeton pectinatus*. Помимо доминантов встречаются *Ranunculus polyphyllus*, *Lemna minor*, *L. triculca*, *Bolbochoenus maritimus*, *Phragmites australis*. Структура сообщества определяется доминирующими видами, остальные отмечены с небольшим проективным покрытием. Общее проективное покрытие 30–60%. Ярусность не выражена. Индекс функциональной устойчивости данного сообщества равен 2.62, что говорит о ненасыщенности фитоценоза видами и значительной доле не занятых ресурсов местообитания. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение гидрологического и экологического режимов озера.



Гребенчатордестово-руппиевое сообщество относится к естественным фитоценозам региона, регионально редким, с категорией редкости – сообщества, эдификаторами которых являются редкие виды растений. Опасность исчезновения оценивается в 3 балла – уязвимое сообщество. Категории охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

3. Офайстоново-бородавчатолебедовое (*Halimione verrucifera*, *Ofaiston monandrum*) сообщество. По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Halimione verrucifera* – *Ofaiston monandrum* формации *Halimione verrucifera*. По эколого-флористической классификации это сообщество класса *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется нахождением в его составе в роли содоминанта *Ofaiston monandrum* – вида, занесенного в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R). Этим определяется уникальность структуры данного сообщества. Индекс природоохранной значимости данного фитоценоза составляет 5.6 единиц и соответствует средней флористико-фитоценотической значимости.

Описания данного сообщества сделаны в Озинском районе в окрестностях пос. Непряхин. В составе сообществ данной ассоциации насчитывается до 12 видов растений. Доминант – *Halimione verrucifera*, содоминант – *Ofaiston monandrum*. В числе сопутствующих видов отмечены *Petrosimonia litwinowii*, *Salicornia perennans*, *Puccinellia tenuissima*, *Suaeda confusa*, *Artemisia santonica* и др. Общее проективное покрытие 50%. Отчетливо выделяются два яруса. Первый – ярус полукустарничков (высотой до 30 см), образован за счет *Halimione verrucifera* и *Artemisia santonica*. Здесь же одиночные экземпляры *Puccinellia tenuissima*. Второй ярус – травяной (высотой до 10 см) состоит из содоминанта и некоторых сопутствующих видов (*Salicornia perennans*, *Petrosimonia litwinowii*, *Camphorosma songorica* и др.). Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 0.89, что свидетельствует о достаточно высокой сформированности и устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Офайстоново-бородавчатолебедовое сообщество относится к естественным фитоценозам региона, регионально редким, с категорией редкости – сообщества, эдификаторами которых являются редкие виды растений. Опасность исчезновения оценивается в 3 балла – уязвимое сообщество. Категории охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: в настоящее время сообщество не обеспечены охраной.

4. Офайстоновое (*Ofaiston monandrum*) сообщество. В соответствии с эколого-фитоценотической классификацией сообщество относится к асс. *Ofaiston monandrum* формации *Ofaiston monandrum*. Согласно эколого-флористической классификации сообщество отнесено к классу *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется тем, что доминант – *Ofaiston monandrum* – внесен в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. По данным геоботанических описаний с территории области, офайстон однотычинковый обычно выступает в роли сопутствующего вида с небольшим проективным покрытием и крайне редко – в роли содоминанта. Этим определяется уникальность структуры данного сообщества. Индекс природоохранной значимости офайстонового фитоценоза составляет 6.6 единиц и соответствует средней флористико-фитоценотической значимости.

Пока известно лишь два местонахождения данных сообществ – солончаки гидроморфные на побережье озера Бол. Морец и нарушенные антропогенной деятельностью засоленные почвогрунты в окрестностях с. Балаши Озинского района. Площади, занятые данными сообществами, составляют не более 10 м² в окрестностях с. Балаши и несколько сотен м² на побережье озера. В составе сообществ данной ассоциации насчитывается до 7 видов растений. Абсолютно доминирует *Ofaiston monandrum* (проективное покрытие до 30%). Среди сопутствующих видов с небольшим проективным покрытием отмечены *Salicornia perennans*, *Polygonum salsugineum*, *Artemisia santonica*, *Puccinellia distans*, *Lepidium perfoliatum*, *Atriplex* sp. Общее проективное покрытие 15–30%. Подъярусы не выделяются. Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 0.93, что свидетельствует о высокой сформированности и функциональной устойчивости сообщества. Однако такое положение



данного фитоценоза с точки зрения устойчивости сохраняется лишь непродолжительное время, пока доминант способен удерживать лидирующие позиции. При обострении конкуренции за местообитание с другими видами, сообщество переходит в разряд ненасыщенных в функциональном плане. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате прогона скота.

Офайстоновый фитоценоз имеет научную значимость, поскольку относится к новому синтаксону и расширяет представления о биоразнообразии галофитных сообществ Поволжья. Кроме того, данное сообщество имеет значение как местообитание видов, внесенных в Красную книгу Саратовской области. Сообществу может быть присвоен класс редкости – редкое сообщество, опасность исчезновения – на грани исчезновения. Рекомендуемая категория охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

5. Заостренносведово-офайстоновое (*Ofaiston monandrum*, *Suaeda acuminata*) сообщество. По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Ofaiston monandrum* + *Suaeda acuminata* формации *Ofaiston monandrum*. По эколого-флористической классификации это асс. *Suaeda acuminatae-Ofaistonetum monandri* ass. nov. prov. класса *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Значимость сообщества определяется тем, что один из доминирующих видов – *Ofaiston monandrum* – внесен в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R). Кроме того, для одного из сопутствующих видов фитоценоза – *Suaeda salsa* имеются рекомендации о рассмотрении вопроса придания ему природоохранного статуса в связи с региональной редкостью [2]. В структурном плане данное сообщество представляет собой вариант уникального сочетания доминирующих видов, ранее не описанное в литературе. Индекс природоохранной значимости сведово-офайстонового фитоценоза составляет 6,6 единиц и соответствует средней флористико-фитоценотической значимости. Пока известно лишь одно местонахождение данных сообществ на территории Саратовской области – солончаки гидроморфные на побережье озера Бол. Морец. Площадь сообщества 40 м². За пределами области ценозы были обнаружены на

террасе р. Соленая Куба близ с. Кано Старополтавского района Волгоградской области (данные Т. М. Лысенко). В составе сообществ данной ассоциации насчитывается до 7 видов растений. Доминируют *Ofaiston monandrum* (проективное покрытие 20–30%) и *Suaeda acuminata*. В числе сопутствующих видов отмечаются *Salicornia perennans*, *Suaeda salsa*, *Artemisia santonica*, *Puccinellia distans*, *Lepidium perfoliatum*. Общее проективное покрытие 40–60%. Подъярусы не выделяются. Индекс функциональной устойчивости данного сообщества равен 1.25, что говорит о ненасыщенности фитоценоза видами и значительной доле не занятых ресурсов местообитания. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате прогона скота.

Заостренносведово-офайстоновый фитоценоз имеет научную значимость, поскольку относится к новому синтаксону и расширяет представления о биоразнообразии галофитных сообществ Поволжья. Кроме того, данное сообщество имеет значение как местообитание видов, внесенных в Красную книгу Саратовской области. Сообществу может быть присвоен класс редкости – редкое сообщество, опасность исчезновения – на грани исчезновения. Рекомендуемая категория охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

6. Гименолобусовое (*Hymenolobus procumbens*) сообщество. По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Hymenolobus procumbens* формации *Hymenolobetum procumbens*. Положение асс. *Hymenolobetum procumbens* ass. nov. prov. согласно эколого-флористической классификации требует уточнения. Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется тем, что в качестве ценозообразователя выступает вид – *Hymenolobus procumbens* (L.) Nutt., лишь в 2012 г. отмеченный на территории области [2]. На основании имеющихся данных рекомендуется включить данный вид в третье издание Красной книги Саратовской области с категорией и статусом 1 (E) – вид, находящийся под угрозой исчезновения.

Индекс природоохранной значимости гименолобусового фитоценоза составляет 6.0 единиц и соответствует высокой флористико-



фитоценотической значимости. В настоящий момент известно лишь одно местонахождение данных сообществ – солончаки гидроморфные на побережье озера Бол. Морец. Площадь фитоценозов – до 10 м². В составе сообществ данной ассоциации насчитывается до 12 видов растений. Абсолютно доминирует *Hymenolobus procumbens* (проективное покрытие 35–45%). В числе сопутствующих видов обычны *Limonium gmelinii*, *Limonium caspium*, *Artemisia santonica*, *Eremopyrum orientale*. Общее проективное покрытие 40–50%. Подъярусы не выделяются. Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 0.72, что свидетельствует о достаточно высокой сформированности и устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Гименолобусовый фитоценоз имеет научную значимость, поскольку относится к новому синтаксону и расширяет представления о биоразнообразии галофитных сообществ Поволжья. Сообществу может быть присвоен класс редкости – редкое сообщество, опасность исчезновения – на грани исчезновения. Рекомендуемая категория охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

7. Гименолобусово-каспискокермековое (*Limonium caspium*, *Hymenolobus procumbens*) сообщество. По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Limonium caspium* + *Hymenolobus procumbens* формации *Limonium caspium*. По эколого-флористической классификации это асс. *Hymenolobus procumbens*-*Limonietum caspici* ass. nov. prov. класса *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Флористико-фитоценотическая значимость совпадает с таковой, описанной для предыдущего фитоценоза. Индекс природоохранной значимости гименолобусового фитоценоза составляет 6 единиц и соответствует высокой флористико-фитоценотической значимости. Пока имеются данные лишь об одном местонахождении данных сообществ – солончаки гидроморфные на побережье озера Бол. Морец. Площадь, занятая сообществами, составляет 50 м². В составе сообществ данной ассоциации насчитывается до 13 видов растений. Доминирует *Limonium caspium*, содоминант – *Hymenolobus procumbens*

(проективное покрытие до 30%). Состав фитоценоза схож с гименолобусовым сообществом. Обычны *Erigeron acris*, *Berteroa incana*, *Elytrigia repens*. Общее проективное покрытие 55–60%. Отчетливо выделяются два подъяруса. Первый, высотой до 35 см, образован за счет доминанта и сопутствующих злаков (*Puccinellia distans*, *Puccinellia tenuissima*, *Elytrigia repens*). Второй подъярус, высотой до 15 см, включает *Hymenolobus procumbens*, *Eremopyrum orientale*, *Lepidium perfoliatum*. Индекс функциональной устойчивости данного сообщества равен 3.33, что говорит о существенной ненасыщенности видовой структуры и значительной доле не занятых ресурсов местообитания. Основные дестабилизирующие факторы – изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Каспискокермеково-гименолобусовый фитоценоз имеет научную значимость, поскольку относится к новому синтаксону и расширяет представления о биоразнообразии галофитных сообществ Поволжья. Сообществу может быть присвоен класс редкости – редкое сообщество, опасность исчезновения – на грани исчезновения. Рекомендуемая категория охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

8. Селеросово-жестковолосистофранкениевое (*Frankenia hirsuta*, *Salicornia perennans*) сообщество. По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Frankenia hirsuta* – *Salicornia perennans* формации *Frankenia hirsuta*. По эколого-флористической классификации это асс. *Salicornia perennans*-*Frankenietum hirsutae* ass. nov. prov. класса *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется тем, что в качестве ценообразователя выступает вид *Frankenia hirsuta*, занесенный в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. В структурном плане данное сообщество представляет собой вариант уникального сочетания доминирующих видов, ранее не описанного в литературе. Индекс природоохранной значимости данного фитоценоза составляет 5,6 единиц и соответствует средней флористико-фитоценотической значимости. В настоящий момент известно лишь одно местонахождение



данных сообществ – солончаки гидроморфные на побережье озера Бол. Морец. Площади, занятые сообществами, составляют до 200 м². В составе сообществ данной ассоциации насчитывается до 14 видов растений. Доминируют *Frankenia hirsuta* (проективное покрытие до 40%) и *Salicornia perennans*. В числе сопутствующих видов отмечены *Poa bulbosa*, *Polygonum salsugineum*, *Limonium gmelinii*, *L. caspium*, *Artemisia santonica*, *Eremopyrum orientale*. Общее проективное покрытие 40–60%. Отчетливо выделяются два яруса. Первый, высотой до 25 см, образован полукустарничком-доминантом и сопутствующими травами (*Puccinellia distans*, *P. tenuissima*, *Elytrigia repens*, *Artemisia santonica*). Второй ярус, высотой до 10 см, состоит из *Frankenia hirsuta*, *Eremopyrum orientale*, *Lepidium perfoliatum*. Индекс функциональной устойчивости данного сообщества равен 1.10, что говорит о ненасыщенности фитоценоза видами и значительной доле не занятых ресурсов местообитания. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Солеросово-жестковолосистофранкениевый фитоценоз также имеет научную значимость, поскольку относится к новому синтаксону и расширяет представления о биоразнообразии галофитных сообществ Поволжья. Кроме того, данное сообщество имеет значение как местообитание видов, внесенных в Красную книгу Саратовской области. Сообществу может быть присвоен класс редкости – редкое сообщество, опасность исчезновения – на грани исчезновения. Рекомендуемая категория охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

9. Солеросовое сообщество (*Salicornia perennans*) с участием сарсазана шишковатого (*Halocnemum strobilaceum* (Pall.) Bieb). По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Salicornia perennans* формации *Salicornia perennans*. По эколого-флористической классификации это асс. *Salicornietum prostratae* Soy (1947) 1964 класса *Thero-Salicornietea* Tx. in Tx. et Oberd. 1958, порядка *Camphorosmo-Salicornietalia* Borhidi 1996, союза *Salicornion prostratae* Guhu 1992.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется находением в его составе сарсазана шишковатого – вида, лишь недавно отмеченного в Озинском районе Сара-

товской области. Данный вид распространен на территории области крайне ограниченно, к тому же сведения о его находении в Александрово-Гайском и Новоузенском районах не подтверждены соответствующими гербарными сборами. Поэтому вид рекомендован для включения в третье издание Красной книги Саратовской области со статусом и категорией 1 (E) – вид, находящийся под угрозой исчезновения [2]. Кроме того, в числе сопутствующих видов отмечена *Frankenia hirsuta* (проективное покрытие 2%), занесенная в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R). В структурном плане данное сообщество является уникальным для территории области. Индекс природоохранной значимости данного фитоценоза составляет 6.6 единиц и соответствует высокой флористико-фитоценотической значимости.

На территории Саратовской области известно лишь одно такое сообщество на солончаке гидроморфном восточного побережья озера Бол. Морец. Площадь солеросового фитоценоза – несколько сотен м², однако участие сарсазана не более 2%. В составе сообщества 15 видов растений. Помимо доминанта обычны *Limonium gmelinii*, *Artemisia santonica*, *Elytrigia repens*, *Poa crispera*. Деление на ярусы нечеткое. Общее проективное покрытие 60%. Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 0.55, что свидетельствует о средней степени сформированности и низкой функциональной устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Таким образом, данное солеросовое сообщество имеет научное значение, поскольку вносит вклад в расширение представлений о северной границе ареала сарсазана шишковатого и расширяет представление о структурном разнообразии галофитных сообществ региона. Сообществу может быть присвоен класс редкости – регионально редкое сообщество, опасность исчезновения – на грани исчезновения. Рекомендуемая категория охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: решается вопрос о придании озеру Бол. Морец статуса памятника природы.

10. Волоснецово-солеросово-бородавчато-лебедовое сообщество (*Halimione verrucifera*, *Salicornia perennans*, *Leymus paboanus*). По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Halimione verrucifera* –



Salicornia perennans + *Leymus paboanus* формации *Halimione verrucifera*. По эколого-флористической классификации это сообщество класса *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется нахождением в его составе в роли содоминанта *Leymus paboanus* – вида, занесенного в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 2 (V) – уязвимый вид. Помимо *Leymus paboanus*, в состав сообществ входят и другие виды из Красной книги Саратовской области – *Saussurea salsa* и *Psathyrostachys juncea* (оба с категорией и статусом 3 (R)). Индекс природоохранной значимости данного фитоценоза составляет 5,8 единиц и соответствует средней флористико-фитоценотической значимости.

Данный фитоценоз описан на засоленном лугу в окрестностях пос. Непряхин Озинского района. В составе сообществ насчитывается до 19 видов растений. Доминантом является *Halimione verrucifera*, содоминантами – *Salicornia perennans* и *Leymus paboanus*. В числе сопутствующих видов с наибольшим обилием встречаются *Puccinellia gigantea*, *Limonium gmelinii*, *Artemisia santonica*, *Plantago salsa*. Единично встречаются *Saussurea salsa*, *Psathyrostachys juncea*, *Suaeda prostrata*, *Lepidium crassifolium* и др. Общее проективное покрытие 80%. Несмотря на присутствие *Halimione verrucifera* и *Artemisia santonica*, выделить ярус полукустарничков не представляется возможным, поскольку они ниже высоких трав. В связи с этим выделяем полукустарничково-травяной ярус с тремя подъярусами. Первый высотой до 50–55 см, обазован *Leymus paboanus*, *Limonium gmelinii* и *Psathyrostachys juncea*. Во второй подъярус, высотой до 20–30 см, входят, помимо названных полукустарничков, *Puccinellia gigantea*, *Plantago salsa*, *Scorzonera parviflora* и др. В третьем подъяресе отмечены низкорослые травы, высота которых не превышает 10 см (*Taraxacum bessarabicum*, *Crypsis aculeata*, *Camphorosma songorica*, *Bassia sedoides*).

Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 1,6, что свидетельствует о ненасыщенности видовой структуры и низкой функциональной устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Волоснецово-солеросово-бородавчатолебедовое сообщество относится к естественным фитоценозам региона, регионально редким, с категорией редкости – сообщества, эдификаторами которых являются редкие виды растений. Опасность исчезновения оценивается в 3 балла –

уязвимое сообщество. Категории охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: в настоящее время сообщества не обеспечены охраной.

11. Разнотравно-волоснецовое сообщество (*Leymus paboanus*). По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Leymus paboanus*+*varietherbetum* формации *Leymus paboanus*. По эколого-флористической классификации это сообщество класса *Festuco-Puccinellietea* Soy ex Vicherek 1973.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется нахождением в его составе в роли доминанта *Leymus paboanus* – вида, занесенного в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 2 (V) – уязвимый вид. Кроме того, в составе сообщества отмечены *Saussurea salsa* (категория и статус – 1 (E) – вид, находящийся под угрозой исчезновения), *Psathyrostachys juncea* и *Chartolepis intermedia* (оба вида с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид). Индекс природоохранной значимости данного фитоценоза составляет 9,0 единиц и соответствует высокой флористико-фитоценотической значимости.

Данный фитоценоз описан в окрестностях пос. Модин Озинского района. В составе сообществ насчитывается 30 видов растений. Доминирует *Leymus paboanus*. Разнотравье представлено галофильными видами: *Gypsophyla perfoliata*, *Puccinellia distans*, *Saussurea salsa*, *Chartolepis intermedia*, *Geranium collinum*, *Limonium gmelinii* и др. Общее проективное покрытие 60%. Выражен единственный ярус – травяной, куда, кроме травянистых растений, входит и полукустарничек *Artemisia santonica*. Травы, его слагающие, имеют различную высоту (от 10 до 90 см), выделение подъярусов затруднено.

Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 0,91, что свидетельствует о высокой сформированности и функциональной устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Разнотравно-волоснецовое сообщество относится к естественным фитоценозам региона, регионально редким, с категорией редкости – сообщества, эдификаторами которых являются редкие виды растений. Опасность исчезновения оценивается в 3 балла – уязвимое сообщество. Категории охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за



состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: в настоящее время сообщества не обеспечены охраной.

12. Франкениево-солеросовое сообщество (*Salicornia perennans*, *Frankenia pulverulenta*). По эколого-фитоценотической классификации сообщество относится к асс. *Salicornia perennans* + *Frankenia pulverulenta* формации *Salicornia perennans*. По эколого-флористической классификации это сообщество класса *Kalidietea foliati* Mirkin et al. ex Rukhlenko 2012.

Флористико-фитоценотическая значимость сообщества определяется нахождением в его составе в роли содоминанта *Frankenia pulverulenta*, занесенной в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. Кроме того, в составе сообщества с проективным покрытием до 4.5% отмечен *Ofaiston monandrum* – вид, также занесенный в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R).

Индекс природоохранной значимости данного фитоценоза составляет 4,1 единицы и соответствует средней флористико-фитоценотической значимости. Франкениево-солеросовые сообщества встречаются на территории области в Озинском районе в окрестностях пос. Модин. В составе сообществ насчитывается 11 видов растений. Доминируют *Salicornia perennans*, *Frankenia pulverulenta*. В числе сопутствующих видов отмечены *Artemisia santonica*, *Bassia sedoides*, *Suaeda confusa*, *Atriplex patens*, *Petrosimonia triandra* и др. Общее проективное покрытие 40%. Четко выделяется два яруса. Первый, высотой 15–20 см, довольно разреженный, образован полукустарничками *Halimione verrucifera* и *Artemisia santonica*. Сюда же входит *Puccinellia distans*. Второй ярус представлен травами, не превышающими 10 см (*Salicornia perennans*, *Frankenia pulverulenta*, *Ofaiston monandrum*, *Atriplex patens* и др.)

Индекс функциональной устойчивости сообщества составляет 1.6, что свидетельствует о ненасыщенности видовой структуры и низкой функциональной устойчивости сообщества. К основным дестабилизирующим факторам можно отнести изменение солевого и водного режимов почв, прямое уничтожение сообществ в результате выпаса скота.

Франкениево-солеросовое сообщество относится к естественным фитоценозам региона, регионально редким, с категорией редкости – сообщества, эдификаторами которых являются редкие виды растений. Опасность исчезновения оценивается в 3 балла – уязвимое сообщество.

Категории охраны – сохранение в статусе памятников природы различного ранга, контроль за состоянием сообществ, запрет отдельных видов хозяйственной деятельности. Региональное природное достояние. Современная обеспеченность охраной: в настоящее время сообщества не обеспечены охраной.

Приведенные сведения о 12 редких галофитных сообществах Саратовской области являются основой для мониторинга бета-разнообразия галофитной растительности региона, тем более что большая часть описанных сообществ в синтаксономическом плане является новыми для Поволжья. Кроме того, полученные сведения могут стать первым шагом к созданию Зеленой книги Саратовской области. Все описанные в данной статье сообщества рекомендованы к охране на региональном уровне. В Комитет экологии и природопользования Саратовской области подан пакет документов с обоснованием необходимости придания природоохранного статуса озеру Бол. Морец, служащему местообитанием для значительной части изученных уникальных галофильных фитоценозов.

Продолжение следует

Список литературы

1. Гребенюк С. И., Голуб В. Б., Юрицына Н. А. Растительные сообщества союза *Artemision pauciflorae* all. nova на солонцовых почвах Северного Прикаспия // Аридные экосистемы. 2000. Т. 6, № 13. С. 15–22.
2. Давиденко О. Н., Невский С. А. Редкие сообщества водной макрофитной растительности саратовского заволжья и вопросы их охраны // Фиторазнообразия Восточной Европы. 2013. Т. VII, № 2. С. 86–94.
3. Давиденко О. Н., Невский С. А., Пискунов В. В. О необходимости придания природоохранного статуса озеру Большой Морец // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 3. С. 101–106.
4. Мэггаран Э. Экологическое разнообразие и его измерение. М.: Мир, 1992. 184 с.
5. Беднова О. В. Мониторинг биоразнообразия лесных и урбо-экосистем // Мониторинг состояния лесных и городских экосистем / под ред. В. С. Шалаева, Е. Г. Мозолева. М.: МГУЛ, 2004. С. 39–51.
6. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб.: Мир и семья, 1995. 992 с.
7. Красная книга Саратовской области: Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов: Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
8. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов: ИЦ «Наука», 2008. 232 с.



УДК 581.52

НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДКИХ ВИДАХ-ГАЛОФИТАХ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ. МАТЕРИАЛЫ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ РЕГИОНАЛЬНОЙ КРАСНОЙ КНИГИ

О. Н. Давиденко, С. И. Гребенюк, С. А. Невский

Саратовский государственный университет
E-mail: biosovet@sgu.ru



В статье приводятся сведения, расширяющие представления о распространении по Саратовской области ряда охраняемых видов галофитов. Дана новая информация о численности ценопопуляций некоторых видов растений засоленных почв и сообществах с их участием. Для внесения в третье издание Красной книги Саратовской области рекомендованы два новых вида.

Ключевые слова: Красная книга, Саратовская область, галофиты.

New Information about Rare Plants Halophytes Species of Saratov Region. Materials to the Third Edition of the Regional Red Book

O. N. Davidenko, S. I. Grebenyuk, S. A. Nevskiy

In this article the information extending the submission about dissemination of the Saratov region several protected halophytes plants species is provided. New data about the number of cenopopulations some species of saline soils and communities with their participation is considered. Two new plants species are recommended for inclusion in the third edition of the Saratov region Red Book.

Key words: Red Book, Saratov region, halophytes.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-107-109

Необходимым условием для научно обоснованного ведения материалов по Красной книге, решения вопроса о выборе статуса для того или иного вида, пересмотра списков нуждающихся в охране видов является постоянное обновление информации о распространении в регионе, состоянии ценопопуляций, численности того или иного вида. В связи с этим особую ценность представляют данные полевых исследований, проведенных за годы после выхода второго издания региональной Красной книги. Опыт многих ученых показывает, что работа по инвентаризации списков должна вестись постоянно на основании преимущественно полевых исследований [1–3]. В 2016 г. должно выйти третье издание Красной книги Саратовской области, что и определяет актуальность приводимых в статье сведений.

Исследования выполнены в 2010–2015 гг. по стандартным методикам, принятым в геоботанике [4, 5]. При изучении ценопопуляций

учитывали численность особей, возрастное состояние, жизненность [6]. Категории и статусы охраняемых видов приведены в соответствии со вторым изданием Красной книги Саратовской области [7].

Офайстон однотычинковый (*Ofaiston monandrum* (Pall.) Moq.). Внесен в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. Сведения о крупных ценопопуляциях данного вида, где он выступает в роли доминанта, имелись до настоящего времени только для побережья озера Бол. Морец и окрестностей с. Балаши Озинского района [8]. В 2015 г. крупные популяции *Ofaiston monandrum* описаны нами в Новоузенском районе в окрестностях хут. Шукеев. Численность популяции – сотни особей, жизненность высокая. В этом же году получены сведения о новом местонахождении вида – в Перелюбском районе в долине р. Солянка у с. Натальин Яр. Здесь нами также описаны крупные популяции офайстона, вид выступает в роли доминанта, образуя сообщества на значительных площадях.

Франкения припудренная (*Frankenia pulverulenta* L.). Категория и статус 3 (R) – редкий вид. Сведений о крупных популяциях данного вида на территории области до настоящего времени не поступало. Нами выявлены две крупные популяции франкении припудренной. Первая – в Озинском районе в балке у озера Бол. Морец. Численность популяции – сотни особей, жизненность высокая. Вторая популяция описана в Перелюбском районе в окрестностях с. Холманка. Численность – сотни особей, жизненность высокая. Вид выступает в роли доминанта.

Кермек полукустарниковый (*Limonium suffruticosum* (L.) O.Kuntze) – полукустарничек высотой 25–35 см, обитающий на солончаках, корковых солонцах. Внесен в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. Отмечается, что все известные популяции данного вида в области очень малочисленны.



В 2013–2014 гг. на побережье озера Бол. Морец и в окрестностях пос. Сланцевый Рудник Озинского района нами были обнаружены крупные популяции *Limonium suffruticosum* и описаны сообщества, в которых вид выступает в роли доминанта [9]. В 2015 г. кермек полукустарниковый отмечен нами в Новоузенском районе в окрестностях хут. Шукеев. Популяция насчитывает не менее 600 особей, жизненность высокая, состояние популяции прогрессивное. Преобладают особи среднего возраста генеративного состояния при значительной доле виргинильных и имматурных. *Limonium suffruticosum* отмечен в роли доминанта в сообществах следующих ассоциаций: *Limonium suffruticosum*, *Limonium suffruticosum* + *Atriplex verrucifera*, *Limonium suffruticosum* + *Atriplex cana*, *Limonium suffruticosum* + *Halocnemum strobilaceum*.

Полученные данные меняют представления о численности популяций, характере распространения данного вида в регионе и его роли в сложении растительного покрова засоленных почв Саратовской области.

Хартолепис средний (*Chartolepis intermedia* Boiss.) – внесен в Красную книгу Саратовской области с категорией и статусом 3 (R) – редкий вид. В 2009–2011 гг. специальное исследование структуры четырех ценопопуляций *Chartolepis intermedia* проведено О. В. Чеботаревой [10]. Автор ставит вопрос о возможности выведения вида из Красной книги региона.

Нами с 2011 г. ведется наблюдение за состоянием популяций хартолеписа среднего на территории шести административных районов Заволжья и трех районов Правобережья. Исследовано 75 ценопопуляций. По нашим данным, большая часть ценопопуляций вида на территории Саратовской области характеризуется высокой численностью (более 250 особей). В 63% изученных ценопопуляций преобладали особи среднего возраста генеративного состояния. 25% изученных ценопопуляций характеризовались абсолютным доминированием молодых генеративных растений. Реже других встречались ценопопуляции с преобладанием старых генеративных особей. На основании проведенных исследований считаем возможным рекомендовать исключение *Chartolepis intermedia* из списка охраняемых растений Саратовской области. Вид занимает широкий спектр местообитаний, в том числе антропогенных и с различной степенью антропогенной нагрузки: разнотравные луга, используемые под сенокосение; искусственные лесные насаждения; окраины сельскохозяйственных полей и откосы автомобильных дорог;

степные участки под пастбищами; засоленные участки с луговой растительностью; заросли полыни высокой. Большинство изученных ценопопуляций *Chartolepis intermedia* характеризуются как нормальные с максимумом на средневозрастных генеративных особях. Вид хорошо возобновляется семенным путем и выдерживает нагрузку на местообитания в виде сенокосения, выпаса скота.

Соссюрея солончаковая (*Saussurea salsa* (Pall. ex Bieb.) Spreng. Категория и статус 1(E) – вид, находящийся под угрозой исчезновения. Согласно данным Красной книги, вид встречается в Краснокутском, Озинском, Питерском и Саратовском районах. Указания на произрастание соссюреи солончаковой в Ершовском районе имеются в работе О. В. Чеботаревой [8]. Мы изучали сообщества с участием этого вида в Ершовском районе в долине р. Бол. Узень у с. Большеузенка. Соссюрея солончаковая отмечена здесь на солончаках гидроморфных в составе сообществ следующих ассоциаций: *Limonium bungei* + *Saussurea salsa*, *Saussurea salsa* + *Puccinellia distans*, *Phragmites communis* – *Limonium bungei* + *Saussurea salsa*. Популяция крупная, численность не менее 300 особей. Преобладают генеративные особи, жизненность их высокая.

В 2015 г. *Saussurea salsa* найдена нами в Перелюбском районе в долине р. Солянка у с. Натальин Яр. Численность популяции более 600 особей, жизненность высокая. Преобладают генеративные особи при значительном участии виргинильных растений. Соссюрея солончаковая описана в составе сообществ четырех ассоциаций: асс. *Saussurea salsa*, *Saussurea salsa* + *Scorzonera parviflora*, *Saussurea salsa* + *Plantago salsa*, *Limonium bungei* + *Saussurea salsa*.

Полученные данные меняют представления о численности популяций соссюреи солончаковой, характере распространения данного вида в регионе и его роли в сложении растительного покрова засоленных почв Саратовской области.

Вышеперечисленные виды включены во второе издание Красной книги Саратовской области. Следующие два вида рекомендуем внести в третье издание.

Лебеда серая, или кокпек (*Atriplex cana* С. А. Мей). В гербарии СГУ (SARAT) хранятся сборы только из Озинского (окрестности Озинок) и Перелюбского (у с. Натальин Яр) районов. Нами вид отмечен в Озинском районе в окрестностях пос. Сланцевый Рудник и в Новоузенском районе близ хут. Шукеев. Несмотря на специальные исследования флоры и растительности засоленных почв, проводимые на территории саратовского



Заволжья в последнее время, данный вид более нигде не обнаружен. В связи с этим считаем возможным рекомендовать его для включения в третье издание Красной книги Саратовской области с категорией и статусом 3в – редкий вид.

Прибрежница растопыренная (*Aeluropus pungens* (Bieb.) C. Koch). В списках региональной флоры этот вид до последнего времени не значился. Для ряда районов отмечался другой вид прибрежницы – *A. littoralis* (Gouan) Parl. [11]. В июле 2014 г. прибрежница растопыренная была обнаружена нами в долине реки Мал. Узень на границе Александрово-Гайского и Новоузенского районов Саратовской области. Вид был отмечен на солончаке гидроморфном на низкой надпойменной террасе реки Мал. Узень в составе галофильной растительности. Описаны две крупные ценопопуляции. В 2015 г. вид отмечен в Новоузенском районе в окрестностях хут. Шукеев. Здесь прибрежница была отмечена в составе сообществ шести ассоциаций, в двух из которых она выступала в роли доминанта.

Приведенные данные расширяют представление о разнообразии региональной флоры и дают все основания для включения *Aeluropus pungens* в третье издание региональной Красной книги с категорией и статусом 3в – редкий вид.

Список литературы

1. *Елизаров А. В.* Красная книга Самарской области: взгляд со стороны (критические заметки по книге: Красная книга Самарской области. Т. 1. Редкие виды растений, лишайников и грибов) // Фиторазнообразии восточной Европы. 2008. № 5. С. 195–204.
2. *Глазунов В. А., Хозяинова Н. В., Кузьмин И. В.* Изменения и дополнения к перечню охраняемых растений Тюменской области // Вестн. Тюмен. ун-та. 2012. № 6. С. 80–86.
3. *Саксонов С. В., Раков Н. С., Сенатор С. А.* Материалы по ведению Красной книги Ульяновской области. Сообщение 1 // Изв. Самар. ИЦ РАН. 2011. Т. 13, № 1. С. 63–65.
4. *Матвеев Н. М.* Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны) : учеб. пособие. Самара : СамГУ, 2006. 311 с.
5. *Тарасов А. О., Гребенюк С. И.* Методы изучения растительности : Полевая практика по экологической ботанике. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1981. С. 65–85.
6. *Заугольнова Л. Б., Жукова Л. А., Комаров А. С., Смирнова О. В.* Ценопопуляции растений (очерки популяционной экологии). М. : Наука, 1988. 184 с.
7. Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
8. *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.
9. *Давиденко О. Н., Невский С. А.* Характеристика сообществ с участием *Limonium suffruticosum* (L.) O. Kuntze в Саратовской области // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2015. Т. 9, № 1. С. 132–137.
10. *Чеботарева О. В.* Флора засоленных местообитаний Саратовской области : дис... канд. биол. наук. Саратов, 2013. 187 с.
11. Конспект флоры Саратовской области : в 6 ч. Ч. 4 / под ред. А. Л. Чигуряевой. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1983. 64 с.

УДК 502.052:504.054

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА НА СВОЙСТВА ПОЧВ В ЗОНЕ ЗАПОВЕДНОГО РЕЖИМА

А. А. Булуктаев¹, Л. Х. Сангаджиева², Ц. Д. Даваева²

¹ ФГБУ ГПБЗ «Черные Земли», Республика Калмыкия

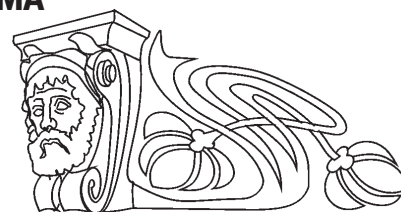
E-mail: buluktaev89@mail.ru

² Калмыцкий государственный университет, Элиста

E-mail: shagan_d@mail.ru, chalga_ls@mail.ru

В статье исследовано влияние Тенгутинского нефтедобывающего комплекса на химические свойства почв заповедника «Черные Земли». Изучено негативное действие нефтяного комплекса. Выявлены особенности накопления тяжелых металлов в почвенном профиле. Доказано, что нефтяное загрязнение исследуемых почв приводит к изменению физико-химических свойств почв. Установлены закономерности распределения тяжелых металлов в бурых полупустынных почвах.

Ключевые слова: нефтедобывающий комплекс, заповедник «Черные земли», почвенный профиль, Калмыкия, тяжелые металлы, химический анализ.



Influence of the Tengutinsky Oil-extracting Complex on Soils of the Reserve «Black Earth»

A. A. Buluktaev, L. Kh. Sangadzhieva, Ts. D. Davaeva

In article influence of the Tengutinsky oil-extracting complex on chemical properties of soils of the reserve Black Earth is investigated. Negative action of an oil complex is studied. Features of accumulation of heavy metals in a soil profile are revealed. It is proved that oil pollution of the studied soils leads to change of physical and chemical properties of soils. Consistent patterns of distribution



of heavy metals in brown semidesertic soils are determined.

Key words: oil-extracting complex, reserve Black Earth, soil profile, Kalmykia, heavy metals, chemical analysis.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-109-114

Введение

Тенгутинское месторождение нефти расположено в западной части Прикаспийской впадины в Черноземельском районе, на территории биосферного заповедника «Черные Земли» и граничит с зоологическим заказником «Степной». Эксплуатируется с 1962 г. Площадь участка, используемого в производственных целях, составляет 42 га. На ней расположены жилые помещения, насосная, пожарный водоем, МБ-125 (буллит) под давлением газа 0,5 атм., операторская, резервуар временного содержания РВС-1. Кроме того, имеются две дополнительные площадки (структуры), где также имеются РВС (меньшим объемом), печь, насосная, жилое помещение. Структуры расположены в трех километрах от основной площадки. Добыча нефтепродуктов происходит 25 скважинами.

Площадь исследованных буровых примерно 4–10 га. Площадки запаханы, выровнены. По периметру площадок вырыт оградительный ров, грунт из рва складывается на внешней стороне периметра, образуя сплошной вал высотой 80–100 см. На территории нефтяных месторождений расположены временные жилые помещения, хозяйственные сооружения, технические конструкции: буровая установка, дизельный мотор, факел, наливные емкости, предназначенные для сбора нефти. Необходимо отметить наличие шламохранилища – это ров площадью 9–12 м², глубиной 2–5 м, предназначенный для сбора пластовых вод, выходящих на поверхность при технологическом процессе стока нефти при переполнении емкостей, промывных сточных вод [1].

Почвы, насыщенные нефтепродуктами на данном нефтепромысле, теряют способность удерживать влагу, для них характерны более низкие значения гигроскопической влажности, водопроницаемости, влагоемкости по сравнению с фоновыми аналогами. На участках, загрязненных сырой нефтью, уменьшается всасывание и движение влаги по почвенным капиллярам. Гидрофобный подпочвенный слой из смеси сырой нефти и почвы понижает влагоемкость, но увеличивает способность к накоплению влаги в верхних слоях.

При загрязнении почвы нефтью происходит слипание мелких агрегатов с образованием крупных или насыщения микроагрегатов неф-

тью, которые становятся водоустойчивыми. При загрязнении почв высокоминерализованными нефтепромысловыми сточными водами происходит диспергация почвенной массы, агрегаты разрушаются, а на поверхности образуется плотная водонепроницаемая корка [2].

Объект и методы исследования

Объект исследования – нефтепромысел «Тенгутинское». Загрязнение здесь происходит в первую очередь из-за инфильтрации пластовых и сточных вод, многочисленных утечек нефти из амбаров, нефтеловушек, отстойников, трубопроводов при аварийных разливах и т.д. [3].

Почвы в районе расположения нефтепромысла юго-востока Калмыкии входят в подзону бурых почв. Классифицируются как бурые пустынно-степные (бурые полупустынные) почвы [4]. На отдельных участках почвы солонцеватые (содержание обменного натрия от суммы обменных оснований при абсолютном содержании Na не менее 2 мг на 100 г почвы составляет 3–20%).

Почвенный профиль бурых полупустынных почв нефтепромысла характеризуется монотонностью, преобладающей рыжевато-бурой окраской, незначительной уплотненностью подгоризонта В₁, небольшим содержанием гумуса, высокой остаточной засоленностью и заметной карбонатностью.

Для физико-химической характеристики почв проводились следующие анализы: определение сухого остатка, то есть общей суммы водорастворимых веществ, дающей представление о концентрации почвенного раствора (водная вытяжка в отношении почва:вода – 1:5), определение катионов Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ и анионов Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻.

Определение Mn, Ni, Cu, Zn, Co, Cr проводили методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии с пламенной атомизацией на абсорбционном спектрофотометре «Квант» (табл. 1). Атомно-абсорбционное определение проводилось в лаборатории станции химизации МСХ по РК. Все методы обладают высокой производительностью, чувствительностью и точностью для широкого круга элементов.

Результаты исследования и их обсуждение

Наблюдалось отличие по типу засоления на Тенгутинском месторождении хлоридно-гидрокарбонатно-натриевое, в то время как фоновые почвы сульфатно-хлоридно-натриевые.

На месторождении почва засолена у буллита с большим количеством хлорид-ионов, превышающим содержание их на других объектах



Таблица 1

Оптические методы определения тяжелых металлов

Элементы	Метод и условия определения элементов
Cu	Экстракционно-колориметрический метод. Раствор дитизона, буфер – 25%- ного цитрата Na (рН 2–3), растворитель – CCl ₄
Zn	Раствор дитизона, комплексный буферный раствор: ацетат натрия + гидросульфат натрия (рН 5,8–6,0), растворитель – CCl ₄
Co	0,05%-ный раствор нитрозо-R-соли, буферный раствор цитрата и ацетата натрия
Fe	Фотометрический метод, с сульфосалициловой кислотой в ацетатном буфере при длине волны 490 н
Mn	Персульфат калия, λ = 540 нм, l = 2 см
Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, As, Hg	Атомно-адсорбционная спектрофотометрия, λ _{Pb} = 281,4 нм, λ _{Cd} = 227,0 нм; λ _{Cu} = 232,2 нм; λ _{Zn} = 212,2 нм; λ _{Co} = 252,1 нм; λ _{Mn} = 278,2 нм; λ _{Ni} = 230,2 нм; λ _{Fe} = 248,3 нм, λ _{Cr} = 358,2 нм, λ _{As} = 193,7 нм, λ _{Hg} = 253,7 нм

в 45 раз. По всем восьми объектам данного месторождения отмечено высокое содержание сульфат-ионов до 58,6 м-экв/100г почвы. Но при

этом миграции ее за территорией нефтепромысла не наблюдались. Среда почв слабощелочная, рН поднимается до 8,6 единиц (табл. 2).

Таблица 2

Анализ водной вытяжки из бурых полупустынных почв

№	Место отбора проб	Сухой остаток, %	рН	В числителе м-экв/100 г почвы, в знаменателе %					
				Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺
1	Буллит (основная)	3,86	8,42	<u>45,00</u> 1,597	<u>1,75</u> 0,107	<u>15,10</u> 0,750	<u>2,50</u> 0,05	<u>0,75</u> 0,009	<u>58,60</u> 1,250
2	Печь (осн.)	0,16	8,52	<u>1,00</u> 0,036	<u>1,25</u> 0,076	отс	<u>0,25</u> 0,005	<u>0,5</u> 0,006	<u>1,50</u> 0,04
3	РВС № 1 (5-я структура)	1,24	8,48	<u>1,00</u> 0,036	<u>1,00</u> 0,061	<u>15,10</u> 0,75	<u>0,75</u> 0,015	<u>0,25</u> 0,003	<u>16,10</u> 0,370
4	РВС № 3 (5-я структура)	1,56	8,60	<u>1,00</u> 0,036	<u>2,00</u> 0,122	<u>18,96</u> 0,900	<u>0,75</u> 0,015	<u>0,50</u> 0,006	<u>21,11</u> 0,48
5	Печь (5-я структура)	1,44	8,28	<u>1,50</u> 0,053	<u>1,00</u> 0,061	<u>18,54</u> 0,890	<u>0,25</u> 0,005	<u>0,25</u> 0,003	<u>20,54</u> 0,47
6	У факела (5-я структура)	1,01	7,22	<u>1,50</u> 0,053	<u>1,00</u> 0,061	<u>18,54</u> 0,890	<u>0,25</u> 0,005	<u>0,25</u> 0,003	<u>20,54</u> 0,170
7	Скв. №260	0,12	8,25	<u>1,00</u> 0,036	<u>0,75</u> 0,046	отс	<u>0,25</u> 0,005	<u>0,50</u> 0,006	<u>1,00</u> 0,023
8	Скв. №261	0,49	7,87	<u>7,50</u> 0,266	<u>0,75</u> 0,046	отс	<u>1,0</u> 0,020	<u>0,75</u> 0,009	<u>6,50</u> 0,150
9	Среднее месторождение	1,23	8,20	<u>7,56</u> 0,264	<u>1,19</u> 0,072	<u>10,78</u> 0,520	<u>0,75</u> 0,015	<u>0,47</u> 0,005	<u>18,24</u> 0,370
10	Фоновая	0,13	8,09	<u>1,50</u> 0,053	<u>0,50</u> 0,030	отс	<u>0,25</u> 0,005	<u>0,25</u> 0,003	<u>1,50</u> 0,030

Распределение анионов на месторождении идет в следующем порядке: Cl⁻ > SO₄²⁻ > HCO₃⁻. Менее подвижные карбонатные соли фиксируются в почвах, ближайших к источнику загрязнения. Сульфаты мигрируют меньше, чем хлориды (как самые подвижные мигранты), распространяются дальше других соединений и создают внешний

контур ореола загрязнения. Количество Cl⁻ выше 20м-экв/100г почвы, что является крайне токсичной концентрацией для биоты. Соответственно на таких территориях происходит полное «сжигание» растительного покрова [5].

Из катионов выделяется натрий вследствие высокой солонцеватости почв, а также из-за



высокой концентрации его в буровых растворах. Отмечена тенденция к уменьшению содержания натрия от центра загрязнения к фоновым участкам. На фоновых участках содержание натрия в среднем в 2–5 раз меньше, чем в центре буровой площадки. Содержание магния и кальция для всех исследуемых почвенных проб изменялось от 0,1 до 8,3 мэкв/100г.

Анализ вертикального распределения солей в почвах нефтепромысла показал, что распреде-

ление солей в профиле неравномерное и зависит от степени загрязнения территории и гранулометрического состава почв.

На Тенгутинском месторождении с глубиной происходит рассоление верхних горизонтов и соли перемещаются в нижнюю часть профиля, где они могут сохраняться довольно долго. Значение pH водных суспензий в почвах незначительно сдвигается на 0,2–0,5 единиц в щелочную область (табл. 3).

Таблица 3

Распределение водорастворимых солей в разрезе Тенгутинского месторождения

Почвенный профиль, см	pH	Сухой остаток, %	Числитель: мг-экв на 100г абс. сух. грунта; знаменатель: %					
			Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
0–20	8,53	1,31	$\frac{2,00}{0,071}$	$\frac{1,25}{0,076}$	$\frac{15,10}{0,750}$	$\frac{17,85}{0,410}$	$\frac{0,25}{0,005}$	$\frac{0,25}{0,003}$
20–40	8,31	1,51	$\frac{1,00}{0,036}$	$\frac{1,75}{0,107}$	$\frac{18,54}{0,890}$	$\frac{20,54}{0,470}$	$\frac{0,25}{0,005}$	$\frac{0,50}{0,006}$
40–60	8,61	1,66	$\frac{2,50}{0,089}$	$\frac{2,25}{0,137}$	$\frac{18,96}{0,900}$	$\frac{23,21}{0,530}$	$\frac{0,25}{0,005}$	$\frac{0,25}{0,003}$
60–80	8,36	0,91	$\frac{1,50}{0,053}$	$\frac{1,25}{0,076}$	$\frac{15,10}{0,750}$	$\frac{23,31}{0,550}$	$\frac{0,25}{0,005}$	$\frac{0,75}{0,009}$
80–100	8,05	1,98	$\frac{1,00}{0,036}$	$\frac{0,75}{0,046}$	$\frac{26,40}{1,260}$	$\frac{26,01}{0,610}$	$\frac{0,50}{0,010}$	$\frac{1,25}{0,015}$

Таким образом, одной из наиболее характерных особенностей эксплуатации нефтепромысла является большая изменчивость форм и уровней засоления даже в пределах единого ореола загрязнения. Это зависит от ряда причин. Во-первых, состав и содержание солей в вертикальном профиле загрязненных почв обусловлены составом и объемами поступаемых в природные системы сбросных сточных вод. Во-вторых, количество солей, поступающих в почвы с сырой нефтью, определяется обводненностью продуктивного пласта, что находится в прямой связи с длительностью эксплуатации месторождений, соответственно, меняется и характер сточных вод.

Особенности распределения тяжелых металлов в почвах нефтепромысла

По разным причинам природные среды оказываются перегруженными соединениями тяжелых металлов (ТМ), что, как известно, изменяет экологические характеристики района возделывания сельскохозяйственных культур, а также пастбищ и приводит к невосполнимым потерям качества получаемой продукции. Тяжелые металлы вследствие высокой биологической активности, попадая в природные среды в миграционно-активном состоянии, включаются в той или иной степени в биологический круговорот.

Поэтому получение достоверной информации о процессах накопления ТМ и их перераспределения, а также выявление вклада различных источников ТМ в процессы загрязнения различных биоценозов приобретают определяющее значение [6].

Учитывая то, что нефть включает широкий спектр ТМ, была выделена группа металлов, доля которых в составе нефти изучаемого региона и в выбросах значительна и представляет опасность в токсикологическом отношении: цинк (Zn), медь (Cu), кадмий (Cd), свинец (Pb), марганец (Mn), кобальт (Co), никель (Ni), хром (Cr), ртуть (Hg).

Отобранные на территории нефтепромысла пробы почв были проанализированы на валовое (общее) содержание As и ТМ (табл. 4).

В почвах Тенгутинского месторождения содержание ТМ находилось в пределах: Zn 19,8–29,8; Cu 8,2–14,2; Cd 0,33–0,59; Pb 5,4–12,6; Mn 126–212,0; Co 4,6–9,0; Ni 21,6–28,2; Cr 20,0–37,0, Hg 0,019–0,038, As 2,34–4,14 мг/кг.

Содержание Cd в почвах нефтепромысла в 1,3 раза превышает фоновые значения. Кадмий – наиболее опасный, токсичный, тератогенный ТМ, 1-го класса опасности. По распространению в природе он относится к редким, а по характеру поведения в минералообразующих процессах – к рассеянными. Он является одним



Таблица 4

**Содержание валовых форм тяжелых металлов и мышьяка в почвенных образцах
Тенгутинского месторождения, мг/кг**

Место отбора проб	Цинк	Медь	Кадмий	Свинец	Марганец	Кобальт	Никель	Хром	Мышьяк	Ртуть
РВС №18	22,8	14,2	0,59	8,4	172	9,0	28,2	37	3,38	0,038
Буллит	20,3	8,8	0,59	5,4	126	6,2	22,4	25	3,36	0,025
Печь	26,3	8,7	0,43	7,2	152	5,9	25,6	30	3,64	0,019
РВС №1	22,8	8,2	0,43	6,2	156	5,4	23,4	25	3,38	0,025
РВС №2	19,8	8,4	0,47	7	204	6,4	25,4	27,5	3,46	0,019
Печь (5 стр)	28,8	8,4	0,38	8,4	212	4,6	21,6	20	2,86	0,019
У факела	26,3	8,6	0,45	7,2	126	7,2	25	30	2,34	0,025
Скв. №260	30,5	9,3	0,42	10,4	146	5,7	23,8	25	3,08	0,031
Скв. №261	29,8	10,4	0,49	12,6	166	5,3	25,4	27,5	3,86	0,019
Сред. по месторожд.	25,3	9,4	0,47	8,1	162	6,2	24,5	27,4	3,26	0,024
Фоновая	23,8	9,4	0,35	6,8	194	5,8	18,8	18,0	2,36	0,018

из наиболее подвижных элементов вследствие высокой подвижности в почве и способности образовывать многочисленные комплексы с органическим веществом [7].

Содержание Pb в почвах Тенгутинского нефтепромысла у скважин в 2 раза больше фоновой концентрации. Почва, являясь естественным барьером на пути миграции и поступления Pb в растения и грунтовые воды, обладает высокой способностью закреплять поступающий в нее элемент.

Концентрации Zn в почвенных образцах у скважин нефтепромысла выше фоновой концентрации. Цинк – элемент, имеющий большое биологическое значение и активный участник многих биологических циклов.

Содержание Cu – тяжелого металла, относящегося ко 2-му классу опасности, в почвах нефтепромысла незначительно превышает фоновые концентрации. Вниз по профилю отмечено увеличение концентрации меди.

Отмечается некоторое увеличение концентрации Ni в почвах Тенгутинского месторождения – в 1,3 раза выше фонового значения. В почвах нефтепромысла отмечена миграция Ni вниз по профилю, его накопление происходило на глубине 30–100 см.

Обследование загрязненности почв нефтепромысла Co – тяжелым металлом 2-го класса опасности – выявило в почвах месторождения «Тенгутинское» содержание Co 9,0 мг/кг, что в 1,5 раз превышает фоновые концентрации.

Хром содержится в почвах нефтепромысла в пределах 20–37 мг/кг, тогда как фоновые значения 18,0 мг/кг. ПДК трехвалентного хрома в почве составляет 100 мг/кг, шестивалентного хрома – 0,05 мг/кг. По токсичности Cr уступает

только ртути. Верхний критический уровень, при котором происходит снижение урожая растений на 10%, составляет 10 мг/кг. В профиле месторождения накопление Cr происходило в слое 60–80 см.

Содержание Mn в почвенных пробах значительно ниже ПДК и практически не превышает фоновых значений 140–194 мг/кг.

Содержание As – вещества, относящегося к 1-му классу опасности, в пробах почв нефтепромысла находится выше ПДК (2,0 мг/кг). В почвенном профиле Тенгутинского месторождения накопление As наблюдалось в слое 40–80 см (4,06–4,14 мг/кг).

Концентрация Hg, относящегося к 1-му классу опасности, в пробах Тенгутинского месторождения превышает фоновые концентрации у РВС 18 – 0,038 мг/кг и скважины № 260 – 0,031 мг/кг.

Установлено, что закономерности распределения ТМ в бурых полупустынных почвах юго-востока РК обусловлены направлением, характером почвообразования и экологическими условиями. Доказано, что на подвижность ТМ в почве и на поступление их в растения влияют следующие свойства самой почвы: реакция почвенной среды (рН), содержание в почве органических веществ, гранулометрический состав и емкость поглощения катионов почвы (табл. 5).

В почвах Тенгутинского нефтепромысла реакция среды нейтральная и слабощелочная (рН 7,1–8,6). В этих условиях подвижность Pb, Cr, Cd, Co, Cu, Ni и Hg понижается, а As, Zn – повышается в силу их амфотерности.

Из атмосферы в почву ТМ попадают чаще всего в форме оксидов, где постепенно растворяются, переходя в гидроксиды, карбонаты

Таблица 5

Содержание валовых форм тяжелых металлов в профиле почв Тенгутинского месторождения, мг/кг

Глубина, см	Цинк	Медь	Кадмий	Свинец	Марганец	Кобальт	Никель	Хром	Мышьяк	Ртуть
0–20	27	9,4	0,38	7,2	149	5,7	25,4	22,5	3,30	0,025
20–40	21	9,0	0,33	7,0	151	5,4	24,6	25,0	3,42	0,031
40–60	24	8,9	0,43	6,6	133	5,7	25,4	25,0	4,06	0,019
60–80	23	9,4	0,35	7,0	160	6,2	26,2	27,5	4,14	0,025
80–100	24	9,9	0,42	7,0	192	6,4	27,2	25,0	3,82	0,025

или в форму обменных катионов. Если почва прочно связывает ТМ (обычно в богатых гумусом тяжелосуглинистых и глинистых почвах), это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, растительную продукцию. Но тогда сама почва постепенно становится все более загрязненной, и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом ТМ в почвенный раствор. В итоге такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования [8].

Почвы песчаные, малогумусные более устойчивы к загрязнению, чем светло-каштановые и черноземные почвы, так как они слабо связывают ТМ, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами и загрязняют грунты и грунтовые воды. На таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод.

Выводы

Утечка нефти и нефтепродуктов в природную среду связана с тем, что производственный цикл нефтедобывающего производства в настоящее время еще далек от совершенства. Несмотря на то что технология добычи и транспортировки нефти постоянно совершенствуется с учетом защиты окружающей среды, актуальность проблемы не снижается.

Доказано, что нефтяное загрязнение почв заповедника «Черные Земли» приводит к изменению физико-химических свойств почв. Увеличивается засоление почв, изменяются показатели рН, происходят изменения в распределении катионов и анионов в почвенном профиле.

Установлено, что в почвах нефтепромысла содержание тяжелых металлов превышает фоновые значения. Увеличивается концентрация

опасных и токсичных металлов, что может привести к загрязнению растений и грунтовых вод, а также к отравлению консументов I порядка.

Список литературы

1. Даваева Ц. Д. Особенности химического состава почвогрунтов и аккумуляционная способность растений нефтезагрязненных территорий Республики Калмыкия : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2009. 21 с.
2. Сангаджиева Л. Х., Борликов Г. М., Сангаджиева О. С. Ландшафтно-геохимический анализ изменения природных сред в районах нефтедобычи (на примере Черных Земель Республики Калмыкия // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естест. науки. 2005. № 4. С. 79–83.
3. Даваева Ц. Д., Сангаджиева Л. Х., Бадмаева З. Б., Булуктаев А. А. Биоиндикация и мониторинг состояния нефтезагрязненных территорий Прикаспийской низменности. Элиста : ЗАОР «НПП «Джангар», 2014. 152 с.
4. Сангаджиева Л. Х., Борликов Г. М. Микроэлементы в ландшафтах Калмыкии и биогеохимическое районирование ее территории // Экол.-геогр. вестн. юга России. 2001. № 3–4. С. 54–63.
5. Сангаджиева Л. Х., Манджиев В. У. Мониторинг загрязнения окружающей среды в республике Калмыкия // Актуальные проблемы экологии и охраны окружающей среды : тез. докл. Всерос. конф. Уфа, 2004. С. 99–101.
6. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л. : Агропромиздат, 1987. 142 с.
7. Обухов А. И. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами и мероприятия по их устранению // Поведение поллютантов в почвах и ландшафтах. Пушино : ОНТИ НЦБИ, 1990. С. 52–60.
8. Скарлыгина-Уфимцева М. Д. Биогеохимическое использование охраны биосферы и проблемы охраны окружающей среды. Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. 178 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Абальмов Анатолий Анатольевич – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: snowman.27@icloud.com

Аль-Баяти Басим Мохаммад – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: basimmi80@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

Березкина Наталья Сергеевна – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

Бойко Ирина Сергеевна – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: boyko_is@mail.ru

Булуктаев Алексей Александрович – старший научный сотрудник заповедника «Черные Земли» (Элиста), аспирант Калмыцкого государственного университета (Элиста). E-mail: buluktaev89@mail.ru

Варыгина Ольга Владимировна – инженер кафедры аналитической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

Верховский Роман Аркадьевич – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: 4ugunok1993@mail.ru

Ветчинкина Елена Павловна – старший научный сотрудник лаборатории микробиологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), канд. биол. наук. E-mail: elenavetrus@yandex.ru

Волков Юрий Владимирович – старший преподаватель кафедры физической географии и ландшафтной экологии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: volkovuv@info.sgu.ru

Врабие Яна Артуровна – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: yanavrabie@mail.ru

Герман Сергей Викторович – младший научный сотрудник лаборатории дистанционно управляемых систем для тераностики Образовательно-научного института наноструктур

и биосистем Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: gsv0709@mail.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

Гоголев Юрий Викторович – заведующий лабораторией молекулярной биологии Казанского института биохимии и биофизики Казанского научного центра РАН, д-р биол. наук. E-mail: gogolev21@mail.ru

Горшков Владимир Юрьевич – старший научный сотрудник лаборатории молекулярной биологии Казанского института биохимии и биофизики Казанского научного центра РАН, канд. биол. наук. E-mail: gvuy84@mail.ru

Гребенюк Сталина Ивановна – старший преподаватель кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alenka71980@mail.ru

Даваева Цаган Доржиевна – старший преподаватель Калмыцкого государственного университета (Элиста), канд. биол. наук. E-mail: zula85-08@mail.ru

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

Демина Ирина Владимировна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: marka26@yandex.ru

Егунова Ольга Романовна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: aurumo4ka@mail.ru

Ермохин Михаил Валентинович – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: ecoton@rambler.ru

Захарова Тамара Витальевна – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: zacharova_tv@mail.ru

Кузьмина Раиса Ивановна – заведующий кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук, профессор. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Купряшина Мария Александровна – научный сотрудник лаборатории микробиологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), канд. биол. наук. E-mail: kupryashina_m@mail.ru



Лулева Ирина Олеговна – доцент кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского, канд. биол. наук. E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

Лысачок София Геннадьевна – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: sunshine1093@gmail.com

Лысенко Татьяна Михайловна – старший научный сотрудник лаборатории проблем фиторазнообразия Института экологии Волжского бассейна (Тольятти), канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Любунь Елена Валентиновна – старший научный сотрудник лаборатории экологической биотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), канд. биол. наук. E-mail: lyubun@ibppm.sgu.ru

Макаров Никита Олегович – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: 4ugupok1993@mail.ru

Муратова Анна Юрьевна – ведущий научный сотрудник лаборатории экологической биотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), д-р биол. наук. E-mail: amuratova@yahoo.com

Невский Сергей Александрович – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.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

Никитина Валентина Евгеньевна – заведующая лабораторией микробиологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), профессор, д-р биол. наук. E-mail: nikitina@ibppm.sgu.ru

Павлова Надежда Сергеевна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: nadya1818@yandex.ru

Петров Сергей Владимирович – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: petrov.s.v.999@mail.ru

Пилипенко Антон Юрьевич – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: anton-pilipenko@mail.ru

Плешакова Екатерина Владимировна – профессор кафедры биохимии и биофизики биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: plekat@rambler.ru

Подколотная Ольга Александровна – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: pakaleniki@yandex.ru

Пожаров Михаил Владимирович – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: pozharovmv@info.sgu.ru

Полуконова Наталья Владимировна – профессор кафедры общей биологии, фармакогнозии и ботаники Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского, д-р биол. наук. E-mail: polukonovanv@yandex.ru

Рига Елена Юрьевна – студент биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Сангаджиева Людмила Халгаевна – профессор кафедры химии факультета педагогического образования и биологии Калмыцкого государственного университета (Элиста), д-р биол. наук. E-mail: lobsan@bk.ru

Степанов Сергей Александрович – заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Сунгурцева Ирина Юрьевна – студент биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: airinmind@yandex.ru

Сусарев Сергей Викторович – аспирант Мордовского государственного университета (Саранск). E-mail: sergeysusarevzoo@yandex.ru

Фролов Максим Павлович – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: mpfrolov@mail.ru

Хорошилов И. И. – магистр Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: horoshilovilya93@mail.ru

Чернова Римма Кузьминична – начальник отдела наноаналитики образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: chernov-ia@yandex.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

Шмаков Сергей Львович – доцент кафедры полимеров Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: shmakovsl@info.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



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Abalymov Anatoly Anatolievich – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: snowman.27@icloud.com

Al-Bayati Basim Mohammad – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: basimmi80@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

Arkipova Ekaterina Alexandrovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Bereskina Natalia Sergeevna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: varigini@mail.ru

Boyko Irina Sergeevna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: boyko_is@mail.ru

Buluktaev Aleksey Aleksandrovich – Graduate Student, Kalmyk State University (Elista). E-mail: buluktaev89@mail.ru

Chernova Rimma Kuzminichna – Head of Division of Nanoanalytics, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: chernovia@yandex.ru

Davaeva Tsagan Dorzhievna – Senior Lecturer, Kalmyk State University (Elista), Ph. D. E-mail: zula85-08@mail.ru

Davidenko Olga Nikolaevna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: alenka 71980@mail.ru

Demina Irina Vladimirovna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: marka26@yandex.ru

Egunova Olga Romanovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: aurumo4ka@mail.ru

Frolov Maksim Pavlovich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: mpfrolov@mail.ru

German Sergey Viktorovich – Junior Researcher, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University. E-mail: gsv0709@mail.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

Gogolev Yury Viktorovich – Head of Laboratory of Molecular Biology, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan Scientific Center, Doctor of Biological Science. E-mail: gogolev21@mail.ru

Gorshkov Vladimir Yurievich – Senior Researcher, Laboratory of Molecular Biology, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan Scientific Center, Ph. D. E-mail: gvy84@mail.ru

Grebenuk Stalina Ivanovna – Senior Lecturer, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University. E-mail: alenka71980@mail.ru

Khoroshilov Ilya Igorevich – Magister, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: horoshilovilya93@mail.ru

Kupryashina Maria Aleksandrovna – Leading Researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: kupryashina_m@mail.ru

Kuzmina Raisa Ivanovna – Head of Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences., Professor. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Luneva Irina Olegovna – Associate Professor, Chair of Microbiology, Virology and Immunology, Saratov State Medical University, Ph. D. E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

Lysachok Sophia Gennadievna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: sunshine1093@gmail.com

Lysenko Tatiana Michailovna – Senior Researcher, Laboratory of Problems Phytodiversity, Institute of Ecology of Volga Basin (Toliatty) Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Lyubun Elena Valentinovna – Senior Researcher, Laboratory of Environmental Biotechnology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Ph. D. E-mail: lyubun@ibppm.sgu.ru

Makarov Nikita Olegovich – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: 4ugunok1993@mail.ru

Muratova Anna Yurievna – Leading Researcher, Laboratory of Environmental Biotechnology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Doctor of Biological Science. E-mail: amuratova@yahoo.com

Nechaeva Olga Viktorovna – Assistant, Chair of Microbiology, Virology and Immunology, Saratov State Medical University, Ph. D. E-mail: olgav.nechaeva@rambler.ru

Neviskiy Sergey Alexandrovich – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Nikitina Valentina Evgenievna – Head of Laboratory of Microbiology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: nikitina@ibppm.sgu.ru



Pavlova Nadezhda Sergeevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: nadya1818@yandex.ru

Petrov Sergey Victorovich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: petrov.s.v.999@mail.ru

Pilipenko Anton Yurievich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: anton-pilipenko@mail.ru

Pleshakova Ekaterina Vladimirovna – Professor, Chair of Biochemistry and Biophysics, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: plekat@rambler.ru

Podkolodnaya Olga Aleksandrovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: pakaleniki@yandex.ru

Polukonova Natalia Vladimirovna – Professor, Chair of General Biology, Botany and Pharmacognosy, Saratov State Medical University. E-mail: polukonovanv@yandex.ru

Pozharov Michail Vladimirovich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: pozharovmv@info.sgu.ru

Riga Elena Yurievna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Sangadjieva Ludmila Halgaevna – Professor, Chair of Chemistry, Department of Teacher Education and Biology, Kalmyk State University (Elista), Doctor of Biological Science. E-mail: lobsan@bk.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

Shmakov Sergey Livovich – Associate Professor, Chair of Polymers, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: shmakovsl@info.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

Stepanov Sergey Aleksandrovich – Head of Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Sungurtseva Irina Yutievna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: airinmind@yandex.ru

Susarev Sergey Viktorovich – Graduate Student, Mordovskiy State University. E-mail: sergeysusarevzoo@yandex.ru

Varygina Olga Vladimirovna – Engineer, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: varigini@mail.ru

Verchovsky Roman Arkadievich – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: 4ugunok1993@mail.ru

Vetchinkina Elena Pavlovna – Senior Researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: elenavetrus@yandex.ru

Volkov Yuri Vladimirovich – Senior Lecturer, Chair of Physical Geography and Landscape Ecology, Saratov State University. E-mail: volkovuv@info.sgu.ru

Vrabie Yana Arturovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: yanavrabie@mail.ru

Yermochin Michail Valentinovich – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: ecoton@rambler.ru

Zakharova Tamara Vitalievna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: zacharova_tv@mail.ru



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:

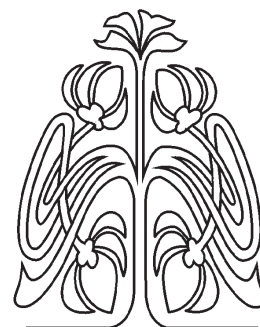
410012, Саратов, Астраханская, 83.

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

Цена свободная.



ПОДПИСКА

