



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

## СОДЕРЖАНИЕ

## Научный отдел

## Химия

**Варыгина О. В., Чернова Р. К., Кузина Е. Ф.** Ионоселективный электрод на витамин B6 3

**Амелин В. Г., Большаков Д. С., Лаврухин Д. К., Третьяков А. В.** Одновременное определение фунгицидов тирама и тебуконазола в зерне методами высокоэффективной жидкостной или мицеллярной электрокинетической хроматографии 7

**Страшко А. В., Губина Т. И., Шиповская А. Б., Мельников Г. В.** Люминесцентное определение ПАУ на модифицированной поверхностно-активными веществами матрице из диацетата целлюлозы 12

**Мальцева А. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К.** Изучение фазовых треугольников  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li}, \text{M} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) 15

**Чернова Р. К., Шестопалова Н. Б., Волкова Е. В.** Влияние некоторых факторов на фазовое разделение в системе додецилсульфат натрия –  $\text{H}_2\text{O}$  21

**Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г.** Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$  25

**Кузьмина Р. И., Широков И. П.** Влияние нефтешламового наполнителя на физико-химические свойства битумных композиционных материалов 32

**Алтухов С. П., Нельга И. А., Медвецкий И. В., Комиссаренко С. А., Апаркин А. М., Белоусов Е. Б.** Квантово-химическое исследование механизма реакции ацилирования бутилметиламина хлорангидридом пропионовой кислоты в присутствии гидрида лития 37

## Биология

**Беляева Е. С., Ларионов К. О., Беляченко А. В.** Питание сайгаков (*Saiga tatarica* L.) на разных типах пастбищ Прикаспийской низменности 42

**Малышина М. С., Петерсон А. М., Глинская Е. В.** Биологические свойства бактерий-ассоциантов вишневой тли (*Myzus cerasi* F., 1775) (Insecta: Homoptera, Aphididae) 42

**Решетникова Т. Б., Березуцкий М. А., Агисhev Р. Г.** Охраняемые сосудистые растения памятника природы «Буркинский лес» 47

**Годящева Ю. С., Алтухов А. В., Беляченко А. В., Бурканов В. Н.** Копуляторное поведение самок сивуча (*Eumetopias jubatus*, Shreber, 1776) на лежбище мыса Козлова (п-ов Камчатка) 52

**Решетова А. С., Кашин А. С.** Особенности клонального микроразмножения рябины сорта «Гранатная» 54

**Степанов С. А., Сигнаевский В. Д., Касаткин М. Ю., Ивлева М. В.** 58

Формирование элементов продуктивности колоса яровой мягкой пшеницы **Архипова Е. А., Седова О. В., Болдырев В. А.** Водные лютики в Гербарии Саратовского государственного университета (SARAT, SARP) 65

**Шакина Т. Н.** К вопросу пригодности почв территории УНЦ «Ботанический сад» СГУ для выращивания гладиолуса гибридного 70

**Сажнев А. С.** Видовой состав жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) пограничной зоны «вода – суша» р. Медведицы Лысогорского района (Саратовская область) 74

**Юдакова О. И.** Диагностика способа семенной репродукции у камчатских представителей рода *Calamagrostis adans.* 76

## Экология

**Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В.** Сообщества макрозообентоса пойменных озер долины р. Волги (окр. г. Ангельса) 84

**Аникин В. В., Назимова А. А., Сажнев А. С.** Экологические комплексы жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) прибрежной зоны пойменных озер р. Медведицы (Саратовская область) 97

**Булуқтаев А. А., Сангаджиева Л. Х., Даваева Ц. Д.** Изменение эколого-биологических свойств светло-каштановых почв Калмыкии при нефтяном загрязнении 102

## Приложения

## Personalia

## Сведения об авторах

РЕДАКЦИОННАЯ  
КОЛЛЕГИЯ

## Главный редактор

Коссович Леонид Юрьевич

## Заместитель главного редактора

Усанов Дмитрий Александрович

## Ответственный секретарь

Клоков Василий Тихонович

## Члены редакционной коллегии

Аврус Анатолий Ильич

Аксеновская Людмила Николаевна

Аникин Валерий Михайлович

Балаш Ольга Сергеевна

Бучко Ирина Юрьевна

Вениг Сергей Борисович

Волкова Елена Николаевна

Голуб Юрий Григорьевич

Дыльников Геннадий Васильевич

Захаров Андрей Михайлович

Комкова Галина Николаевна

Лебедева Ирина Владимировна

Левин Юрий Иванович

Макаров Владимир Зиновьевич

Монахов Сергей Юрьевич

Орлов Михаил Олегович

Прозоров Валерий Владимирович

Федотова Ольга Васильевна

Федорова Антонина Гавриловна

Черевичко Татьяна Викторовна

Шатилова Алла Валерьевна

Шляхтин Геннадий Викторович

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ  
СЕРИИ

## Главный редактор

Шляхтин Геннадий Викторович

## Заместитель главного редактора

Федотова Ольга Васильевна

## Ответственный секретарь

Глинская Елена Владимировна

## Члены редакционной коллегии

Аникин Василий Викторович

Болдырев Владимир Александрович

Грибов Лев Александрович

Кашин Александр Степанович

Коннова Светлана Анатольевна

Кузьмина Раиса Ивановна

Муштакова Светлана Петровна

Розенберг Геннадий Самуилович

Чернова Римма Кузьминична

Шиповская Анна Борисовна

## 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



## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

Журнал принимает к публикации обще-теоретические, методические, дискуссионные, критические статьи, результаты исследований по всем научным направлениям.

К статье прилагаются сопроводительное письмо, внешняя рецензия и сведения об авторах: фамилии, имена и отчества (полностью), рабочий адрес, контактные телефоны, e-mail.

1. Рукописи объемом не более 1 печ. листа, не более 8 рисунков принимаются в редакцию в бумажном и электронном вариантах в 1 экз.:

а) бумажный вариант должен быть напечатан через один интервал шрифтом 14 пунктов. Рисунки выполняются на отдельных листах. Под рисунком указывается его номер, а внизу страницы – Ф.И.О. автора и название статьи. Подрисуночные подписи печатаются на отдельном листе и должны быть самодостаточными;

б) электронный вариант в формате Word пересылается по электронной почте. Рисунки представляются в виде отдельных файлов в формате TIFF, EPS, CDR или JPEG.

2. Требования к оформлению текста.

Последовательность предоставления материала: индекс УДК; название статьи, инициалы и фамилии авторов, аннотация и ключевые слова (на русском и английском языках); текст статьи; библиографический список; таблицы; рисунки; подписи к рисункам.

В библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.

### Зав. редакцией

Бучко Ирина Юрьевна

### Редактор

Митенёва Елена Анатольевна

### Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

### Верстка

Ковалёва Наталья Владимировна

### Корректор

Крылова Елена Борисовна

### Адрес редакции

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83  
Издательство Саратовского университета

Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

E-mail: ElenaVG-2007@yandex.ru

Подписано в печать 18.03.2013.

Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 14,78 (15).

Тираж 500 экз. Заказ 11.

Отпечатано в типографии

Издательства Саратовского университета

© Саратовский государственный университет, 2013

## CONTENTS

### Scientific Part

#### Chemistry

**Varygina O. V., Chernova R. K., Cusina E. F.**  
ISE on Vitamin B6 3

**Amelin V. G., Bolshakov D. S., Lavrukhin D. K., Tretyakov A. V.**  
Simultaneous Determination of Fungicides Thluram and Tebuconazole in Grain by High Performance Liquid or Micellar Electrokinetic Chromatography 7

**Strashko A. V., Gybina T. I., Shipovskaya A. B., Melnikov G. V.**  
Luminescent Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Cellulose Diacetate Matrix Modified by Surfactants 12

**Maltseva A. V., Gubanova T. V., Garkushin I. K.**  
Study Phase Triangles  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  and  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  Ternary Mutual Range Systems  $\text{Li}_2\text{M} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$  (M – Na, K, Rb) 15

**Chernova R. K., Shestopalova N. B., Volkova E. V.**  
Influence of Some Factors on Phase Separation of System Sodium Dodecyl Sulfate –  $\text{H}_2\text{O}$  21

**Radzikhovskaia M. A., Garkushin I. K., Danilushkina E. G.**  
Description of the Chemical Interacting in the Quaternary Mutual System  $\text{Li}_2\text{K} \parallel \text{F}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$  25

**Kuzmina R. I., Shirokov I. P.**  
Effect of Oil Sludge Filler on Physico-chemical Properties of the Bituminous Composite Materials 32

**Altukhov S. P., Nelga I. A., Medvetsky I. V., Komissarenko S. A., Aparkin A. M., Belousov E. B.**  
Quantum-chemical Research of the Mechanism of Reaction of an Acylating Butylmethylamine by Propionyl Chloride in the Presence of Lithium Hydride 37

#### Biology

**Belyaeva E. S., Larionov K. O., Belyachenko A. V.**  
Saiga Diet (*Saiga tatarica* L.) on Different Types of Pastures Caspian Lowlands 42

**Malyshina M. S., Peterson A. M., Glinskaya E. V.**  
Biological Properties of Bacteria-associants (*Myzus cerasi* F., 1775) (Insecta: Homoptera, Aphididae) 47

**Reshetnikova T. B., Berezutski M. A., Agishev R. G.**  
Protected Vascular Plants of the Nature Sanctuary «Burkinsky the Wood» 52

**Godyashcheva Yu. S., Altukhov A. V., Belyachenko A. V., Burkanov V. N.**  
Steller Sea Lion (*Eumetopias jubatus* Shreder 1776) Female Mating Behavior on Kozlova Cape Rookery (Kamchatka Peninsula) 54

**Reshetova A. S., Kashin A. S.**  
Features of Klonal Micropropagation of the Mountain Ash, Var. «Granatny» 58

**Stepanov S. A., Signaevski V. D., Kasatkin M. Yu., Ivleva M. V.**  
Formation of Elements of Efficiency of the Spike Spring Soft Wheat 65

**Arkipova E. A., Sedova O. V., Boldyrev V. A.**  
Water Buttercups in Herbarium of Saratov State University (SARAT, SARP) 70

**Shakina T. N.**  
To the Question of the Suitability of Soils Territory the Educational Centre «Botanical Garden» of Saratov State University for Growing Hybrid Gladiolus 74

**Sazhnev A. S.**  
Species Composition of Beetles (Insecta: Coleoptera) Border Area «Water – Land» of Medveditsa River Lysogorsky District (Saratov Area) 76

**Yudakova O. I.**  
Diagnostics of Seed Reproduction Mode in Some Species *Calamagrostis* Adans. from Flora of Peninsula Kamchatska 78

#### Ecology

**Demina I. V., Ermochin M. V., Polukonova N. V.**  
Macrozoobenthos Communities from Floodplain Lakes of the Volga River Valley (Saratov Region) 84

**Anikin V. V., Nazimova A. A., Sazhnev A. S.**  
Ecological Complexes of Beetles (Insecta: Coleoptera) Coastal Area of Floodplain Lakes of Medveditsa River (Saratov Area) 97

**Buluktaev A. A., Sangadzhieva L. Ch., Davaeva Ts. D.**  
Change of Ecological and Biological Properties of Light Brown Soils of Kalmykia at Oil Pollution 102

### Appendices

**Personalia** 108

**Information about the Authors** 115

## ХИМИЯ

УДК 543. 25

### ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ВИТАМИН В6

О. В. Варыгина, Р. К. Чернова, Е. Ф. Кузина

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

Получен сенсор на основе ионного ассоциата витамина В6 с тетрафенилборат-ионом и определены его электрохимические характеристики. Методом бионных потенциалов определены коэффициенты селективности электрода. Разработана методика определения основного вещества в препарате «Пиридоксина гидрохлорид».

**Ключевые слова:** витамин, ионоселективный электрод, ионометрия.

#### ISE on Vitamin B6

O. V. Varygina, R. K. Chernova, E. F. Cusina

Sensor obtained by ion associate of vitamin B6 with tetraphenylborate ion and determined its electrochemical characteristics. Method of biion potentials determined selectivity coefficients of the electrode. The method of determination of the main substance in the product «Pyridoxine hydrochloride».

**Key words:** vitamin, ion-selective electrode, ionometry.

Витамин В6 (пиридоксин) играет важную роль в обмене веществ: необходим для нормального функционирования центральной и периферической нервной системы; в фосфорилированной форме является коферментом большого количества ферментов, действующих на неокислительный обмен аминокислот (в том числе на процессы декарбок্সилирования, переаминирования); участвует в обмене триптофана, метионина, цистеина, глутаминовой и других аминокислот; играет важную роль в обмене гистамина и способствует нормализации липидного обмена.

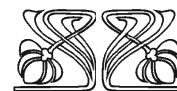
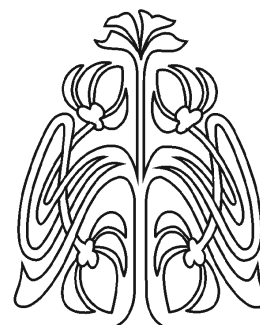
Содержание витамина В6 в фармацевтических препаратах нормировано, в связи с чем совершенствуются методы его определения, особенно в препаратах, имеющих сложный состав.

В настоящее время известны фотометрические, ферментативные, микробиологические, хроматографические и электрофоретические методы его определения [1–3].

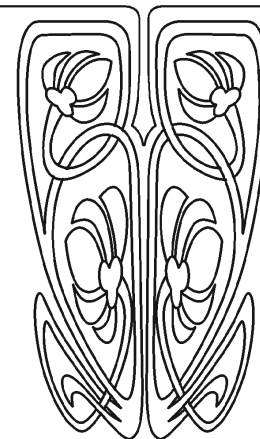
Для решения задач клинической диагностики и контроля биотехнологических процессов необходимы дешевые, селективные и экспрессные методы анализа. Потенциометрические сенсоры прекрасно удовлетворяют этим требованиям. Для витамина В6 в этом плане известны немногочисленные исследования.

Электроды на органические ионы на основе пластифицированных мембран получают обычно введением соответствующих электродноактивных веществ: ионных ассоциатов, комплексов типа «гость – хозяин» и др.

Широкое применение в качестве электродноактивных веществ нашли ионные ассоциаты определяемых ионов (в нашем случае катиона пиридоксина) и крупных органических анионов (тетрафенилбората натрия).



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





Механизм функционирования таких ионоселективных электродов (ИСЭ) можно представить в общем виде: наблюдается четкая корреляция между селективностью такой мембраны и свободной энергией сольватации ионов при переходе из воды в органическую фазу:

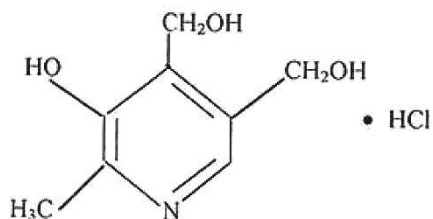
$$\Delta G_{ij} = -RT \lg K_{ij},$$

где  $i$  – потенциал, определяющий ион,  $j$  – посторонний ион,  $K_{ij}$  – потенциометрический коэффициент селективности мембраны.

Установлено, что поливинилхлоридные мембраны с липофильными анионами (тетрафенилборат) обладают чувствительностью к органическому катионам, селективность обусловлена только электростатическим фактором и определяется липофильностью потенциалопределяющего катиона. Для улучшения эксплуатационных характеристик ИСЭ (крутизна электродной функции, селективность, время отклика) в мембрану вводится соответствующий ассоциат – в нашем случае ассоциат определяемого катиона – пиридоксина и липофильного тетрафенилборат-иона. Для таких электродов известна четкая корреляция между гидрофобностью определяемых ионов и селективностью мембраны.

На препараты витаминов группы В известны сенсоры подобного типа [4]. Однако непосредственно витамину В6 посвящены немногочисленные работы [5], в которых в качестве электродно-активного вещества применялся ионный ассоциат, комплекс типа «гость – хозяин» [1].

В работе использовали фармацевтический препарат витамина В6 (2%) [6].



Плёночные электроды получали согласно [7, 8].

Ионный ассоциат пиридоксин-тетрафенилборат получали смешиванием  $10^{-2}$  М водных растворов пиридоксина с  $10^{-2}$  М раствором тетрафенилбората (ТФБ) натрия. Осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и доводили до воздушно-сухого состояния при температуре 20 °С. В качестве инертной матрицы использовали поливинилхлорид (ч.д.а.), растворителем служил циклогексанон (ч.д.а.), растворителем-пластификатором – дибутилфталат (ч.д.а). Соотношение поливинилхлорид: дибутилфталат составляло 1:3.

Электродные свойства мембран изучали, измеряя ЭДС иономером U-160. Электрод сравнения

– хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Перед измерением электроды кондиционировали в  $10^{-3}$  М растворе витамина В6 в течение суток.

Представляло интерес исследовать термическое поведение ассоциата пиридоксина с ТФБ и мембран на его основе. Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе ОД-130 с программированным нагревом до 1000 °С в атмосфере воздуха и одновременной регистрацией Т, ТГ, ДТГ, ДТА-кривых. Температура регистрировалась Pt/Pt-Rh термопарой, в качестве эталонного вещества служил прокалённый оксид алюминия. Навеска исследуемых образцов составляла ~ 60–200 мг.

Полученный ионный ассоциат витамина В6 с ионом тетрафенилбората является безводным и термически устойчивым до температуры 140 °С, выше которой начинается его разложение. Убыль массы на этой стадии (140 °С – 230 °С) составляет 64%. Процесс разложения быстрый, отмечен на ДТА небольшим экзотермическим эффектом (330 °С). Дальнейшее нагревание приводило к медленному окислению продуктов разложения ионного ассоциата, что сопровождалось медленной убылью массы в интервале температур 230–800 °С. Разложение мембраны приводило к образованию свободного углерода, который медленно окислялся. На кривой ДТА процесс выгорания углеродного остатка отражён размытым значительным экзотермическим эффектом с максимумом 560–580 °С (рис. 1).

Была определена область линейной зависимости потенциала полученного электрода от концентрации электродно-активного вещества, которая определяет аналитическую ценность электрода (рис. 2).

Как видно из рис. 2, а, рабочим линейным интервалом концентраций является  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  моль/л. Угол наклона прямой  $E = f(pC)$  составил 42,5 мВ/рС.

Для определения времени установления стационарного потенциала готовили серию водных растворов пиридоксина гидрохлорида в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  М, и для каждой концентрации измеряли значения ЭДС через определённые промежутки времени (10 с).

Как видно из рис. 2, б, время установления стационарного потенциала составило 60–90 секунд.

Было также определено время отклика пиридоксин-селективного электрода (рис. 3, а).

Как следует из рис. 3, а, с ростом концентрации уменьшается время отклика электрода, так как происходит более интенсивный обмен ионов между мембраной и раствором.

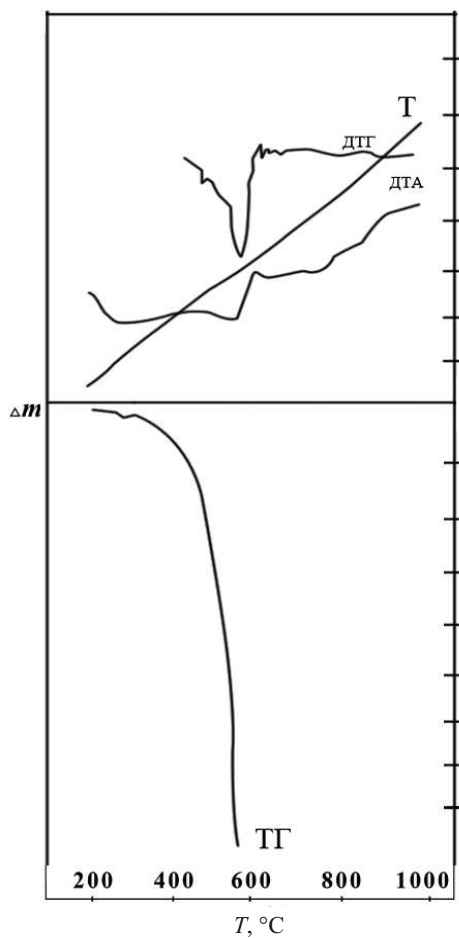


Рис. 1. Термограмма ионного ассоциата витамин В6-ТФБ и мембраны на его основе

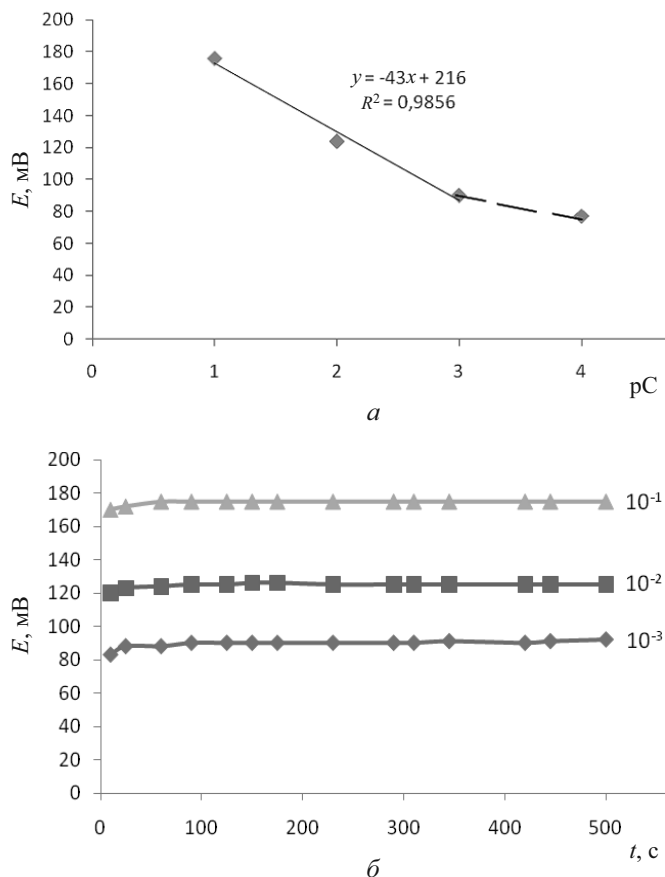


Рис. 2. а – электродная функция пиридоксин-сенсора в растворах пиридоксина гидрохлорида  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  моль/л; б – время установления стационарного потенциала электрода в растворе пиридоксина гидрохлорида  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  моль/л

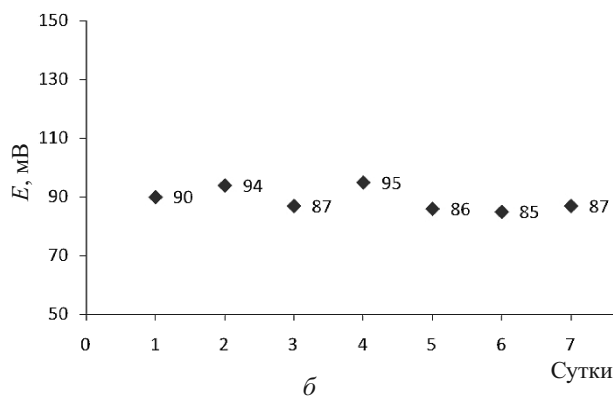
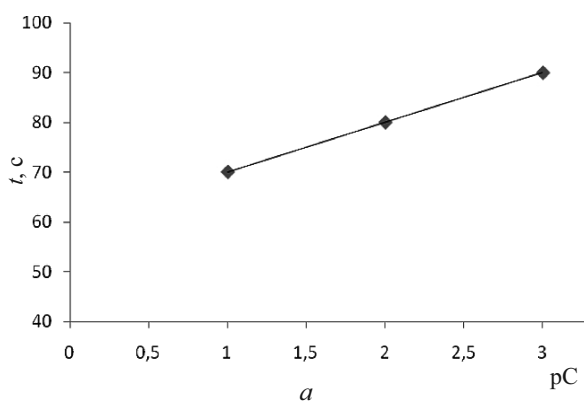


Рис. 3. а – зависимость времени установления потенциала электрода от концентрации раствора витамина В6; б – дрейф потенциала полученного электрода ( $C = 10^{-3}$  моль/л)

Для установления дрейфа потенциала снимались электродные функции сенсора в растворе витамина В6 в течение недели. Дрейф потенциала во времени составил  $89 \pm 4,8$  мВ при  $C = 10^{-3}$  М и  $t = 24 \pm 1$  °С (рис. 3, б), что указывает на достаточную стабильность работы электрода.

Определен рабочий интервал рН.

Из рис. 4, а можно сделать вывод о том, что полученный сенсор на витамин В6 работает в интервале рН = 2–5.

Для определения температурной зависимости пиридоксин-селективного электрода применяли раствор пиридоксина  $C = 10^{-3}$  моль/л. Определения проводили в интервале температур  $5^{\circ}$ – $55^{\circ}$  °С шагом  $10^{\circ}$  °С (рис. 4, б).

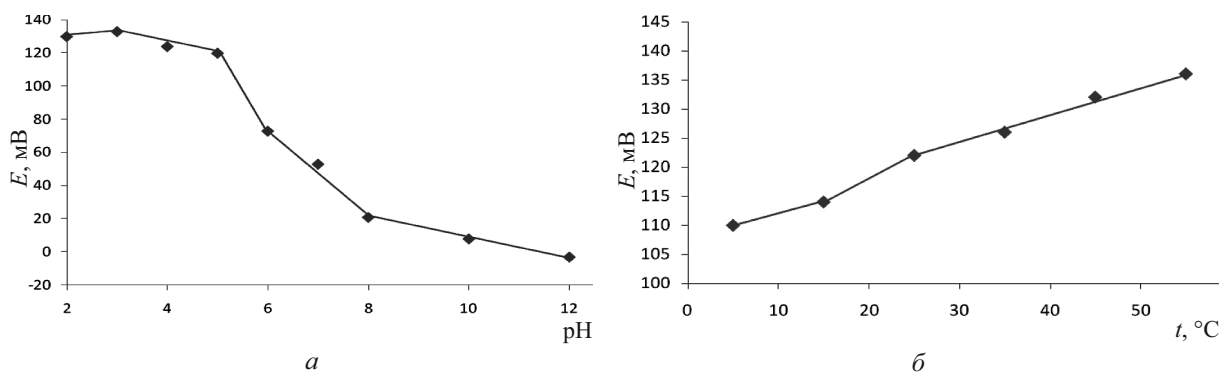


Рис. 4. *a* – зависимость потенциала пиридоксин-селективного электрода от pH раствора пиридоксина гидрохлорида ( $C=10^{-1}$  моль/л); *б* – температурная зависимость пиридоксин-селективного электрода, концентрация витамина В6 ( $C = 10^{-3}$  моль/л)

Из рис. 4, *б* видно, что потенциал ионоселективного электрода увеличивается с повышением температуры, что следует учитывать при практическом применении электрода.

Для определения срока службы электрода снимали электродные функции сенсора в растворах пиридоксина гидрохлорида и по изменению угла наклона электродной функции судили об изменении чувствительности данного электрода. Срок службы полученного электрода в варианте потенциометрического титрования составил три месяца.

Поскольку витамин В6 используется в смеси с другими витаминами группы В, нами исследовалось мешающее влияние витамина В1.

Для определения коэффициентов селективности электрода был использован метод бионных потенциалов. Измерялся потенциал внешнего раствора, который содержал основной ион – витамин В6 или только мешающий, с переменной его концентрацией. Значения  $K_{a/b}$  вычисляли по уравнению:

$$K_{A/B} = 10^{\frac{(E_1 - E_2)nF}{2,3RT}},$$

если  $a_a = a_b$ , то  $K_{a/b}$  вычисляется по формуле

$$K_{A/B} = 10^{\frac{(E_1 - E_2)nF}{2,3RT}},$$

в случае  $E_1 = E_2$   $K_{a/b} = a_a/a_b$ .

Для проведения эксперимента готовили растворы витамина В6 ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  моль/л), витамина В1 и снимали электродные функции пиридоксин-селективного электрода в приготовленных растворах.

Коэффициент селективности составил:  $K_{\text{вита.В6/вита.В1}} = 0,25$ . Отсюда следует, что витамин В1 мешает определению витамина В6 и последний не может быть селективно определен в смеси с витамином В1.

Исследовалось также мешающее влияние вспомогательных веществ ( $\text{Ca}^{2+}$ , крахмал, глюкоза), содержащихся в препарате «Пиридоксина гидрохлорид». Указанные компоненты препарата не мешают определению основного вещества пиридоксина.

#### Методика определения витамина В6 в препарате «Пиридоксина гидрохлорид»

Использовали препарат фирмы «Биосинтез» (Россия, Пенза). Таблетки (4 шт.) растирали в порошок ( $m = 0,4018$  г), затем растворяли в дистиллированной воде в колбе вместимостью 25 мл. Полученный раствор отфильтровывали и фильтрат использовали для анализа (таблица).

Время определения составило 30 мин, погрешность определения не превышала 2%.

#### Результаты определения витамина В6 в препарате «Пиридоксина гидрохлорид»

Введено г/25мл витамина В6	Найдено г/25мл витамина В6	S	Sr
0,040	0,041±0,002	0,001	0,024
0,020	0,022±0,004	0,002	0,09
0,010	0,010±0,002	0,001	0,1

Данная методика может быть использована для определения фальсификата препарата.

Выводы:

рассмотрены современные методы определения витамина В6;

получен ионный ассоциат витамина В6 с тетрафенилборат-ионом и определена термическая устойчивость электродноактивных соединений и мембран на их основе;

определены электрохимические характеристики изготовленного электрода: время уста-



новления потенциала; угловой коэффициент наклона прямой электродной функции  $E = f(pC)$ ; дрейф потенциала; срок службы; найден рабочий интервал рН электрода; оценено влияние температурного фактора на работу электрода;

методом бионных потенциалов определены коэффициенты селективности электрода по отношению к витамину В1,  $Ca^{2+}$ , крахмалу, глюкозе;

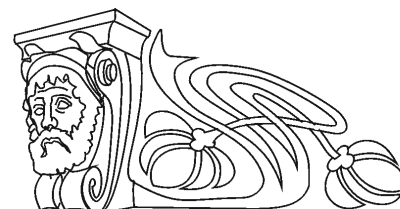
разработана методика определения витамина В6 в препарате «Пиридоксина гидрохлорид».

#### Список литературы

1. Vaze V. D., Srivastava A. K. Short communication Determination of pyridoxine hydrochloride in pharmaceutical preparations by calixarene based potentiometric sensor // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2008. Vol. 47, iss. 1. P. 177–182.
2. Столяров Е. Е., Карпенко Ю. Н., Малкова Т. Л. Определение ряда местных анестетиков в биологических жидкостях при химико-токсикологических исследованиях // Суд.-мед. экспертиза. 2009. № 3. С. 26.
3. Евтухова Е. Н., Паишкова Л. В. Вольтамперометрическое определение лидокаина гидрохлорида // Медицина и образование в Сибири. 2007. № 3. URL: [http://www.ngmu.ru/cozo/mos/article/text\\_full.php](http://www.ngmu.ru/cozo/mos/article/text_full.php) (дата обращения: 10.10.2012).
4. Шведене Н. В. Селективные электроды на органические ионы // Сорос. образоват. журн. 2004. Т. 8, № 2. С. 37–43.
5. Бакибаев А. А., Боев А. С., Короткова Е. И. Вольтамперометрическое определение пиридоксина (витамина В6) на модифицированном платиновом электроде // Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 5. С. 21–24.
6. Граник В. Г. Лекарства. Фармакологический, биохимический и химический аспекты. М.: Вуз. кн., 2001. С. 407.
7. Кулатина Е. Г., Чернова Р. К., Кулатин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Науч. кн. 2008. С. 179.
8. Чернова Р. К., Баринова О. В., Кулатина Е. Г., Матерова Е. А. Твёрдоконтактные электроды для определения некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 774–777.

УДК 543.544

## ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНГИЦИДОВ ТИРАМА И ТЕБУКОНАЗОЛА В ЗЕРНЕ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ИЛИ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



В. Г. Амелин<sup>1,2</sup>, Д. С. Большаков<sup>1,2</sup>,  
Д. К. Лаврухин<sup>1,2</sup>, А. В. Третьяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный центр охраны здоровья животных, Владимир

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru

Выбраны оптимальные условия разделения и определения методом ВЭЖХ или мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) комбинированных фунгицидов тирама и тебуконазола. Предложена методика одновременного определения пестицидов в зерне. Степень извлечения пестицидов составила 90–95%. Нижние границы определяемых содержаний пестицидов с учетом концентрирования составили 0,005 мг/кг в методе КЭ и 0,0025 мг/кг в методе ВЭЖХ. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09, продолжительность анализа 1–1,5 ч.

**Ключевые слова:** ТМТД, тирам, тебуконазол, триазолы, мицеллярная электрокинетическая хроматография, ВЭЖХ, зерно.

### Simultaneous Determination of Fungicides Thiram and Tebuconazole in Grain by High Performance Liquid or Micellar Electrokinetic Chromatography

V. G. Amelin, D. S. Bolshakov,  
D. K. Lavrukhin, A. V. Tretyakov

Optimal conditions for separation and determination by HPLC or MEKC combined fungicides thiram and tebuconazole are selected. The method of simultaneous determination of pesticides in grain offered. The recovery of pesticides was 90–95%. Lower bounds defined by the contents of pesticides, taking into account the concentration amounted to 0.005 mg kg<sup>-1</sup> in the MEKC method, and 0.0025 mg kg<sup>-1</sup> in the



method of HPLC. The relative standard deviation of the results of the analysis is less than 0.09, analysis of the duration of 1–1.5 h

**Key words:** TMTD, thiuram, tebuconazole, triazoles, micellar electrokinetic chromatography, HPLC, grain.

Двухкомпонентные фунгициды «ТИР», «РАК-СИЛ+ТМТД» используют при протравливании семян яровых и озимых зерновых культур (пшеница, ячмень, рожь, кукуруза) для защиты от комплекса болезней, включая виды головни, корневые гнили. Взаимодополняющее действие компонентов обеспечивает длительную надежную защиту. Их действующие вещества – тирам (ТМТД, тетраметилтиурам дисульфид) и тебуконазол идеально дополняют друг друга и позволяют эффективно бороться как с поверхностными, так и с внутренними инфекциями [1]. Остаточные количества фунгицидов в зерне и продуктах его переработки нормированны и составляют для тирама 0,01 мг/кг, для тебуконазола – 0,9 мг/кг [2].

Определяют данные пестициды обычно отдельно. Так, для определения тирама предложены методы ВЭЖХ [3–5], капиллярного электрофореза [6], спектрофотометрический [7], для тебуконазола – метод газожидкостной хроматографии [8, 9].

Цель данной работы заключалась в разработке методик одновременного определения тирама и тебуконазола в зерне методами ВЭЖХ или МЭКХ.

### Экспериментальная часть

В работе использовали систему капиллярного электрофореза «Капель -105М» («Люмэкс», Россия) с положительной полярностью источника высокого напряжения и УФ-детектором. Внутренний диаметр капилляра 75 мкм, эффективная длина капилляра 50 см. Перед определением капилляр последовательно промывали 0,5 М раствором NaOH в течение 10 мин, дистиллированной водой в течение 5 мин и ведущим электролитом в течение 10 мин. Применяли гидродинамический ввод пробы. Сбор и обработку данных проводили с помощью IBM PC с программным обеспечением «Мультихром» (АО «Амперсенд», Россия). Для приготовления ведущего электролита использовали додецилсульфат натрия (Merck), ацетонитрил (Prolabo), натрий тетраборнокислый десятиводный (х.ч., ГОСТ 4199-76), бидистиллированную воду (ГОСТ 7602-72).

Использовали жидкостной хроматограф с диодноматричным детектором «Flexar DAD» (Perkin-Elmer, США), колонку XTerra™ RP<sub>18</sub> 3,9 × 150 мм, 3 мкм (Waters, США). Градиент подвижной фазы вода – ацетонитрил (%): 20 – 0 мин, 40 – 10–15 мин, 80 – 26–34 мин и 20 – 34,1 мин. Скорость потока 1,2 мл/мин, детектируемая длина волны 220 нм. Объем вводимой пробы 10 мкл.

Использовали стандартные образцы пестицидов (чистота 98,5 - 99 %): тебуконазола (ГСО 7669-99, ВНИИХСЗР), тирама (ГСО 8025-94, ВНИИХСЗР). Растворы 100 мкг/мл готовили растворением соответствующих навесок в ацетоне. Рабочие растворы *готовили* в день использования разбавлением исходных ацетоном или ведущим электролитом для МЭКХ.

**Пробоподготовка.** Навеску измельченного анализируемого материала 5,0 г помещали в колбу с притертой пробкой, приливали 10 мл хлороформа и встряхивали в течение 30 мин. Полученный экстракт фильтровали через бумажный фильтр и промывали еще 10 мл хлороформа в остродонную колбу для ротационного испарителя. Экстракт упаривали досуха при комнатной температуре, остаток растворяли в 250 мкл ацетона для ВЭЖХ или в 250 мкл ведущего электролита для МЭКХ и использовали для анализа.

При оценке степени протравливания семян отбирали навеску 0,1 г крупноизмельченного анализируемого материала, добавляли 10 мл ацетона, встряхивали в течение 5–10 мин, отбирали необходимый объем экстракта для анализа методом ВЭЖХ. При использовании МЭКХ отбирали 0,5–1 мл экстракта, упаривали досуха и растворяли в 0,5–1 мл ведущего электролита.

### Результаты и их обсуждение

Мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ). Тирам используется чаще всего не только с тебуконазолом, но и с другими триазолами. Так, препаратом «ПРОПИ ПЛЮС, КЭ» (действующее вещество пропиконазол) обрабатывают зерновые культуры еще в период вегетации. Установлено, что при совместном присутствии тирама и триазолов они хорошо разделяются методом МЭКХ. Разделение тирама и 11 триазолов (пенконазол, ципроконазол, триконазол, тебуконазол, пропиконазол, эпоксиконазол, диниконазол, триадимефон, триадименон, дифеноконазол, флутриафол) показано на рис. 1. Использовали ведущий электролит, состоящий из 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ додецилсульфата натрия, 10 мМ ацетата тетрабутиламмония и 10 % ацетонитрила ( $U = +25$  кВ, ввод пробы – 300 мбар × с) (см. рис. 1). Исследуемые фунгициды поглощают свет в УФ-области спектра. Каждому пестициду соответствует определенная длина волны света, детектирование на которой наиболее чувствительно (200–260 нм). В связи с этим выбрана средняя длина волны, при которой возможно проводить анализ с приемлемой чувствительностью для каждого компонента смеси. Для детектирования выбрана длина волны 220 нм.



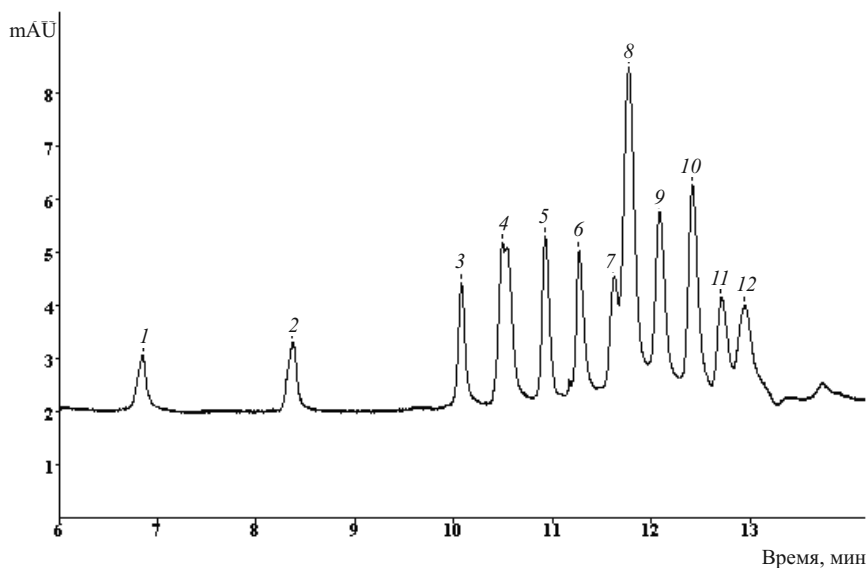


Рис. 1. Электрофореграмма смеси производных триазола с тирамом (по 10 мг/л): 1 – тирам, 2 – флутриафол, 3 – триадименол, 4 – триадимефон, 5 – тритриконазол, 6 – ципроконазол, 7 – пропиконазол, 8 – эпоксиконазол, 9 – тебуконазол, 10 – пенконазол, 11 – диниконазол, 12 – дифеноконазол

Предел обнаружения (соотношение сигнал: шум = 3) составил 0,05 мг/л для тирама и тебуконазола. Градуировочные графики линейны в диапазоне 0,1–10 мг/л ( $y = 1.73608x$  – для тирама и  $y = 0.84086x$  – для тебуконазола). В таблице представлены результаты определения фунгицидов в зерне, а на рис. 2, 3 показаны

примеры хроматограмм экстрактов. С учетом концентрирования экстракта (20-кратное) диапазоны определяемых содержаний тирама и тебуконазола составили 0,005–0,5 мг/кг. Продолжительность анализа 1–1,5 ч, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,08.

**Времена миграции (удерживания), степень извлечения и результаты определения фунгицидов в зерне (n = 3, P = 0,95)**

Фунгицид	$t_R$ , мин		Степень извлечения, %	Найдено		
	ВЭЖХ	КЭ		Протравленная рожь, г/кг	Ячмень, мг/кг	Пшеница, мг/кг
Тирам	5,6	7,6	95 ± 3	0,82 ± 0,03* 0,79 ± 0,04**	0,91 ± 0,04* 1,00 ± 0,05**	0,0050 ± 0,0006* 0,004**
Тебуконазол	17,3	12,2	91 ± 2	0,041 ± 0,004* 0,039 ± 0,005**	—***	—

Примечание. \*определено ВЭЖХ, \*\*определено МЭКХ, \*\*\*не обнаружено.

**Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).** Разделение смесей тирама и триазолов проведено на колонке XTerra™ RP<sub>18</sub>, которая объединяет лучшие свойства как силикагелевых, так и полимерных колонок: механическую суперпрочность, высокую эффективность, стабильность при высоких значениях pH. Колонка идеально подходит для использования с УФ-детектором.

Рассматриваемые фунгициды имеют различную степень полярности и в различной степени удерживаются на гидрофобизированных силикагелях. Для элюирования неполярных веществ подвижная фаза должна обладать достаточно большой

элюирующей силой и, следовательно, содержание сильнополярного органического растворителя (ацетонитрила) должно быть также достаточно высоким. Полярные соединения элюируются уже при небольшом содержании ацетонитрила (20–30%) в подвижной фазе, более гидрофобные при большем содержании (до 80%), поэтому для разделения смесей использовали градиентный режим элюирования. Оптимальная скорость потока элюента для данной колонки – 1,2 мл/мин.

Для детектирования выбрана длина волны 220 нм, при которой возможно проводить анализ с достаточной чувствительностью для каждого компонента смеси (рис. 4). Предел обнаружения

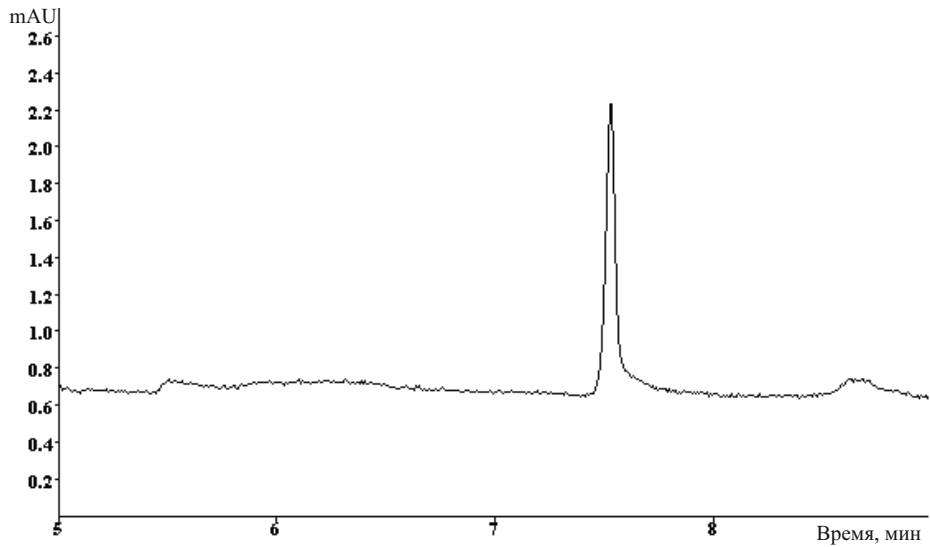


Рис. 2. Электрофореграмма экстракта из кукурузы, протравленной тиразом (0,5 г/кг)

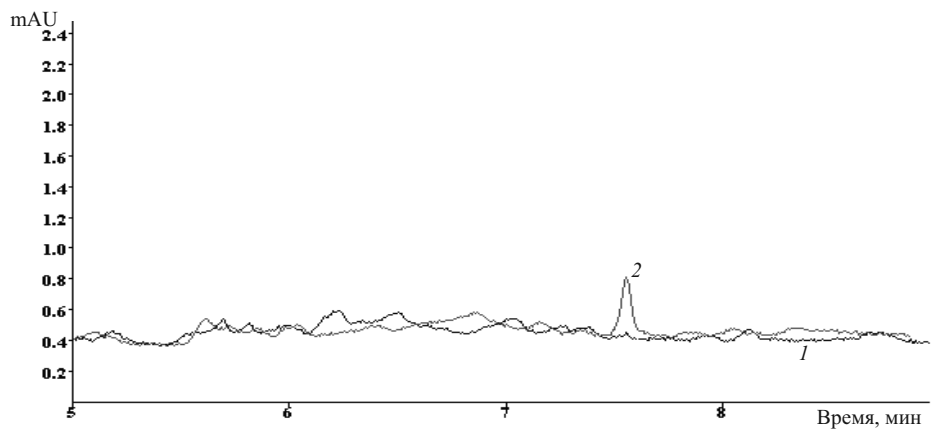


Рис. 3. Электрофореграмма экстракта из ячменя без добавки (1) и с добавкой 0,2 мг/кг тирама (2)

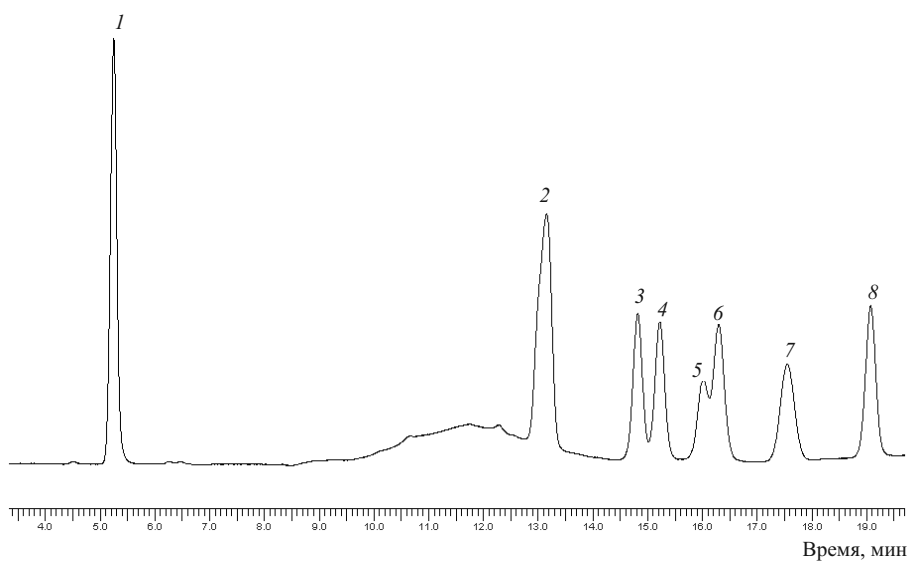


Рис. 4. Хроматограммы стандартных растворов тирама и производных триазола (10 мг/л): 1 – тирам, 2 – ципроконазол, 3 – тригиконазол, 4 – циропиконазол, 5 – триади-мефон, 6 – эпоксиназол, 7 – тебуконазол, 8 – пропиконазол



составил 0,01 мг/л для тирама и тебуконазола. Градуировочный график не линеен для тирама ( $y = 52727x + 3234x^2$ ) и линеен для тебуконазола ( $y = 23367x$ ) в диапазоне 0,05–10 мг/л. В таблице представлены результаты определения

фунгицидов в зерне, а на рис. 5 показан пример хроматограмм экстрактов из пшеницы. С учетом концентрирования пробы (20-кратное) диапазоны определяемых содержаний тирама и тебуконазола составили 0,0025–0,5 мг/кг.

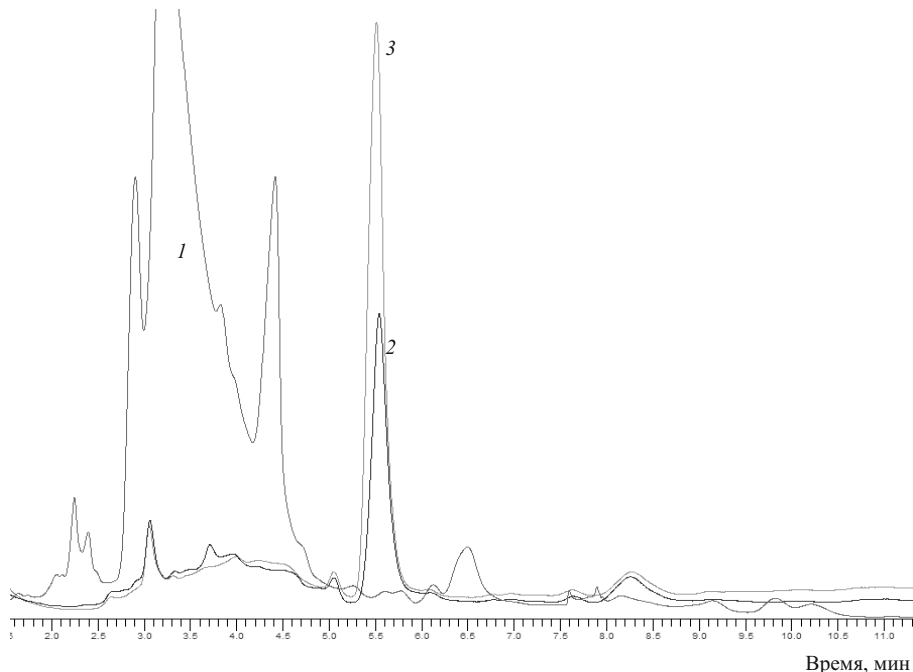


Рис. 5. Хроматограмма экстракта из пшеницы (1) с добавкой 10 мг/кг (2) и 50 мг/кг (3) тирама

Продолжительность анализа составляет 1–1,5 ч, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09.

#### Список литературы

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 711 с.
2. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды: ГН 1.2.1323-03. М.: Информ.-издат. центр Минздрава России, 2003.
3. Aulakh J. S., Vaneet Kumar Sharma, Mahajan R. K., Malik A. K. HPLC-UV Determination of tetramethylthiuram disulphide (thiram) and thiourea in wheat grains and in a commercial sample // Electron. J. Environ. Agric. Food Chem. 2004. Vol. 3. P. 751.
4. Шаповалова Е. Н., Ярославцева Л. Н., Меркулова Н. Л., Яшин А. Я., Штигун О. А. Высокоэффективная жидкостная хроматография пестицидов с амперометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 2. С. 180.
5. Gustafsson H. K., Fanlgren C. H. Determination of dithiocarbamate fungicides in vegetable foodstuffs by high-performance liquid chromatography // Agr. and Food Chem. 1983. Vol. 31, № 2. P. 461.
6. Malik A. K., Faubel W. Capillary electrophoretic determination of tetramethylthiuram disulphide (thiram) // Anal. Lett. 2000. № 10. P. 2055.
7. Кутолей Н. В., Сидорова Л. П., Вишеникина Е. В., Чмиленко Ф. А. Спектрофотометрическое определение тетраметилтиурамдисульфида // Вопросы химии и хим. технологии. 2008. № 1. С. 21.
8. МУК 4.1.2458-09. Определение остаточных количеств тебуконазола, тридимефона и тридименола в ботве и корнеплодах свеклы методом газожидкостной хроматографии. 2009.
9. Cabras P., Angioni A., Garau V. L., Minelli E. V. Gas chromatographic determination of cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, and tebuconazole in grapes must and wine // J. AOAC Intern. 1997. Vol. 80. P. 867.



УДК 543.25

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАУ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ МАТРИЦЕ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



А. В. Страшко, Т. И. Губина, А. Б. Шиповская<sup>1</sup>, Г. В. Мельников

Саратовский государственный технический университет

E-mail: Anuuta-1286@mail.ru

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: shipovskajaab@rambler.ru

Изучена возможность использования диацетата целлюлозы (ДАЦ) в качестве матрицы для люминесцентного определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в водных средах. Сорбция ПАУ проводилась на примере пирена из водно-мицеллярных растворов. Матрицу ДАЦ модифицировали анионным и катионным поверхностно-активными веществами (ПАВ) – додецилсульфатом натрия (ДСН), цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Проведен сравнительный анализ зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена. Установлено, что эффективность сорбции ПАУ матрицей ДАЦ при ее модифицировании ЦТАБ выше, чем при модифицировании ДСН. **Ключевые слова:** люминесцентное определение, полициклические ароматические углеводороды, диацетат целлюлозы, водно-мицеллярные растворы, поверхностно-активные вещества.

### Luminescent Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Cellulose Diacetate Matrix Modified by Surfactants

A. V. Strashko, T. I. Gybina,  
A. B. Shipovskaya, G. V. Melnikov

The ability of using cellulose diacetate (CDA) as matrix for luminescent determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous media was studied. PAH sorption was carried out on the example of pyrene from water solutions. Cellulose diacetate matrix was modified by anionic and cationic surfactants - sodium dodecylsulphate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The comparative analysis of dependence of fluorescence intensity and polarity index of pyrene was carried out. It was established that efficiency of PAH sorption by cellulose diacetate matrix modified by CTAB is higher than by matrix modified by SDS.

**Key words:** luminescent determination, polycyclic aromatic hydrocarbons, cellulose diacetate, water-micellar solutions, surface-active agent.

Постоянно растущие требования к снижению содержания экотоксикантов в объектах окружающей среды вызывают необходимость поиска новых систем сорбционного извлечения аналита. Для этих целей представляются перспективными разработка материалов и изучение процессов сорбции с использованием природного полимера целлюлозы и ее производных, на основе которых созданы экологически безопасные сорбенты,

мембраны, матрицы для иммобилизации лекарственных препаратов [1, 2].

Одной из приоритетных задач экологического мониторинга является количественное определение полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде. ПАУ, даже в малых количествах, обладают канцерогенной и мутагенной активностью, трудно обнаруживаются в объектах окружающей среды.

Эффективным методом выделения веществ из многокомпонентных смесей является метод твердофазной экстракции. Он позволяет отделить определяемые компоненты от компонентов матрицы и устранить мешающее влияние примесей при анализе объектов сложного состава, обеспечивает контроль низких содержаний экотоксикантов в объектах окружающей среды, позволяет повысить достоверность и воспроизводимость результатов [3]. В твердофазной люминесценции используют различные матрицы: силикагель, ацетат натрия,  $\beta$ -циклодекстрин, пенополиуретан, фильтровальную бумагу. Последняя матрица получила наибольшее распространение.

Ранее было показано [4, 5], что сорбция ПАУ на бумагу способствует высокому квантовому выходу люминофора, как при флуоресценции, так и фосфоресценции. В электронно-колебательном спектре флуоресценции пирена в растворе наблюдается пять колебательных полос, интенсивность которых зависит от природы растворителя. Для оценки полярности микроокружения пирена используют отношение интенсивностей первой и третьей полос в спектре излучения ( $I_1/I_3$ ), называемое индексом полярности [6]. Установлено, что индекс полярности уменьшается при сорбции пирена из воды на фильтровальную бумагу (индекс полярности в воде – 1.67, на высушенной целлюлозной матрице – 1.33) [4]. Для повышения аналитического сигнала сорбированных веществ предложены методы модифицирования фильтровальной бумаги ПАВ различной природы. Установлено, что максимальная относительная



интенсивность флуоресценции пирена на целлюлозе при сорбции из катионного ПАВ выше, чем при сорбции из анионного.

Однако эффективность сорбции гидрофобных ПАУ гидрофильной матрицей из целлюлозы невысока. Известно, что диацетат целлюлозы является гидрофильным пленкообразующим полимером, набухает в воде, и в отличие от бумаги не растворяется в ней [7, 8].

Цель данной работы – изучение возможности использования модифицированной поверхностно-активными веществами пленки из диацетата целлюлозы в качестве сорбционной матрицы в люминесцентном анализе полициклических ароматических углеводородов.

### Материалы и методы

В исследовании использован промышленный образец насыпного диацетата целлюлозы, из которого формировали пленку методом полива раствора полимера на стеклянную подложку.

Модифицирование твердой матрицы проводили поверхностно-активными веществами: до-

децилсульфатом натрия и цетилтриметиламмоний бромидом. Для этого навески ДСН и ЦТАБ растворяли в водном растворе пирена ( $C_{\text{пирена}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ ) марки «Purum», фирма «Fluka». Для сравнения характеристик люминесцентного зонда изучены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена от концентрации анионного и катионного ПАВ в водных растворах. Сорбцию пирена проводили в динамическом режиме. Для этого раствор неоднократно пропускали через пленку ДАЦ. После проведения процесса сорбции полимерный сорбент сушили при комнатной температуре. Измерение флуоресценции ПАУ проводили на стационарном спектрофлуориметре на базе монохроматора ДФС-24 с разрешением 0.5 нм в спектральной области от 200 до 800 нм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена от концентрации ПАВ в водных растворах.

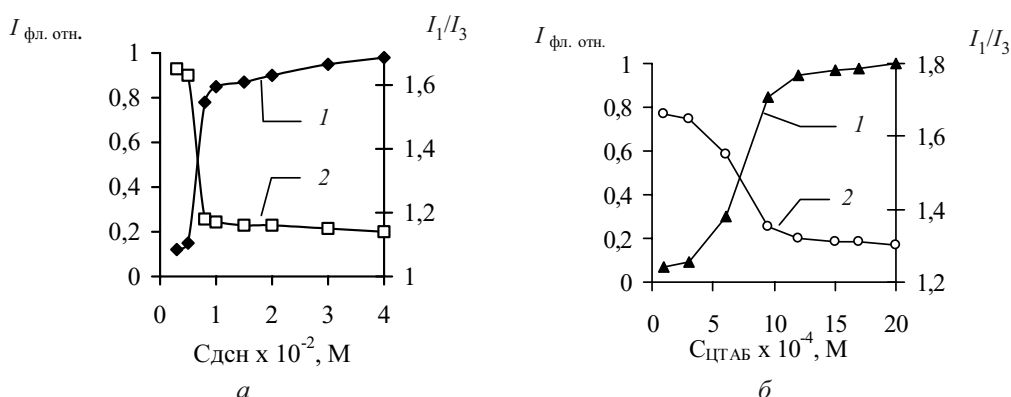


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции (1) и индекса полярности (2) водных растворов пирена от концентрации: а – ДСН; б – ЦТАБ

По виду кривых полученных зависимостей можно судить о полярности раствора, в котором находится пирен, и о значении интенсивности сигнала люминесценции. Установлено, что увеличение интенсивности флуоресценции пирена наблюдается при добавлении к его водному раствору используемых ПАВ в концентрациях, выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ): для ДСН значение ККМ составляет  $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , для ЦТАБ –  $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  [9, 10]. Кривая, описывающая зависимость индекса полярности пирена от концентрации ПАВ, показывает, что уменьшение полярности раствора имеет место до достижения концентрации ПАВ в воде, близкой к ККМ. Полученные результаты могут быть объяснены тем, что в анализируемых многоком-

понентных растворах образуются мицеллы ПАВ, сольбилизирующие молекулы гидрофобного пирена в своей внутренней неполярной углеводородной области. Причем в случае сольбилизации пирена в мицеллах ЦТАБ (рис. 1, б) полярность микроокружения его молекул несколько выше, чем в мицеллах ДСН. Это может быть обусловлено тем, что мицеллы ЦТАБ более проницаемы для молекул воды, чем мицеллы ДСН.

Далее нами изучена люминесценция пирена в фазе сорбента с предварительным концентрированием ПАУ в мицеллярной микрофазе. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности рабочего раствора анионного ПАВ с пиреном, сорбированного матрицей из ДАЦ.

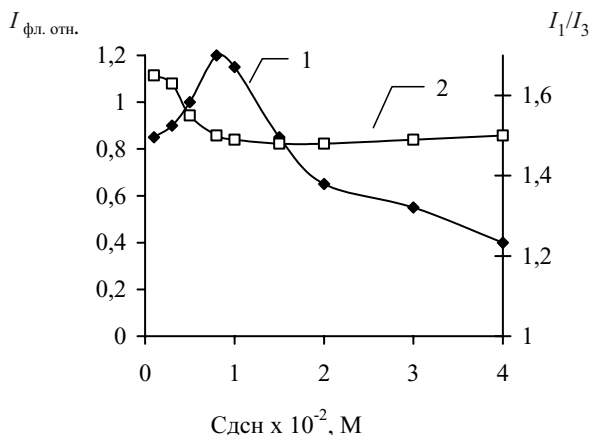


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции ( $\lambda = 395$  нм) ( $I$ ) и индекса полярности рабочего раствора пирена (2), сорбированного на матрице из ДАЦ, от концентрации ДСН в растворе

Полученные результаты показывают, что максимальная интенсивность сигнала пирена на пленке наблюдается в точке ККМ додецилсульфата натрия в водном растворе. Кривая зависимости индекса полярности  $I_1/I_3$  сопоставима с кривой 2 на рис. 1, а, описывающей полярность микроокружения пирена в мицеллах ДСН в растворе. Все это свидетельствует о высокой сорбции анионного ПАВ на диацетат целлюлозной матрицы и солюбилизации молекул пирена на ее поверхности. При увеличении концентрации ПАВ выше ККМ наблюдается снижение интенсивности твердофазной люминесценции. Возможно, что с увеличением концентрации ДСН процесс мицеллообразования в растворе становится более энергетически выгодным по сравнению с процессом сорбции анионного ПАВ на гидрофильную матрицу.

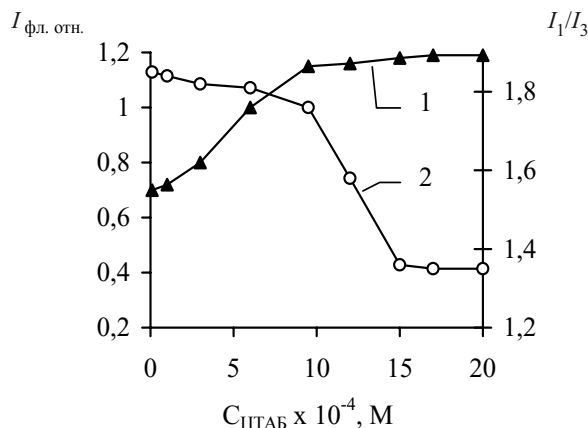


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции ( $\lambda = 395$  нм) ( $I$ ) и индекса полярности рабочего раствора пирена (2), сорбированного на матрице из ДАЦ, от концентрации ЦТАБ в растворе

При использовании катионного ПАВ в качестве модификатора пленки ДАЦ установлено, что увеличение концентрации ЦТАБ в растворе способствует возрастанию интенсивности флуоресценции пирена (рис. 3). Это позволяет заключить, что катионное ПАВ лучше, чем анионное, взаимодействует с гидрофильным полимером ДАЦ. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4, 11].

Сравнительная оценка интенсивности флуоресценции пирена в жидкой (водный раствор) и твердой (пленочная матрица из ДАЦ) фазах приведена на рис. 4. Максимальная относительная интенсивность флуоресценции пирена как в водно-мицеллярных растворах, так и на пленках, модифицированных ЦТАБ, оказалась выше, чем в растворах ДСН и на пленке, модифицированной этим ПАВ.

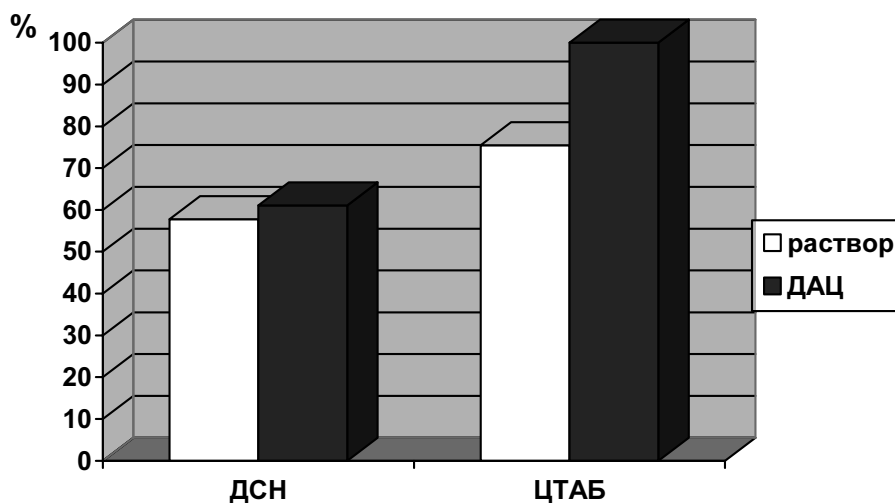


Рис. 4. Гистограмма относительной интенсивности флуоресценции пирена в растворах различных ПАВ и на пленке из диацетата целлюлозы ( $C_{\text{ДСН}} = 8 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{\text{ЦТАБ}} = 9.5 \cdot 10^{-4}$  М)



## Выводы

Сорбция пирена из водной среды на матрицу из ДАЦ приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции этого ПАУ. При этом наблюдается снижения индекса полярности рабочих растворов пирена, что объясняется уменьшением полярности микроокружения сорбированных молекул.

Проведена модификация матрицы из диацетата целлюлозы поверхностно-активными веществами. Установлено, что максимальный сигнал люминесценции пирена на пленках ДАЦ наблюдается при концентрациях ПАВ в растворах, соответствующих ККМ.

Сорбция катионного ПАВ на полимерной матрице более эффективна по сравнению с анионным ПАВ.

Модифицированный поверхностно-активными веществами сорбент на основе диацетата целлюлозы значительно снижает пределы обнаружения полициклических ароматических углеводородов. Это позволяет расширить границы возможности экологического мониторинга ПАУ и обеспечить высокую производительность анализа за счет автоматизации процесса в режиме онлайн.

## Список литературы

1. Шитовская А. Б., Гегель Н. О., Щеголев С. Ю., Тимофеева Г. Н. Новый путь формирования структуры диацетатцеллюлозных материалов // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, вып. 3. С. 19–23.
2. Седелкин В. М., Рябухова Т. О., Окишева Н. А., Поздеева М. Г. Адсорбция белка на мембранах из вторичного диацетата целлюлозы, наполненного древесным углем // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, вып. 1. С. 59–62.
3. Ward J. L., LueYen-Bower E., Winefordner J. D. The use of rinsing and heating of filter paper in an attempt to reduce phosphorescence background at room temperature // Talanta. 1981. Vol. 28. P. 119–120.
4. Djachuk O. A., Tkachenko A. V. The luminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons on modified by surface-active agent cellulose // Proc. SPIE. 2008. Vol. 6791. 67910P-1 – 67910P-6.
5. Ткаченко А. В., Дячук О. А., Губина Т. И. Применение люминесцентного метода для определения полициклических ароматических углеводородов в водных средах // Экологические проблемы промышленных городов : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во СГТУ, 2007. С. 245–247.
6. Dmitrienko S. G. Solidphase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry // Anal. Lett. 2001. Vol. 34, № 3. P. 425–438.
7. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон : в 3 т. 2-е изд. перераб. М. : Химия, 1974. Т. 1. 520 с.
8. Суворова А. И., Суворов А. Л., Иваненко М. В., Шишкин Е. И. Нанокompозитные мембранные пленки на основе эфиров целлюлозы и тетраэтоксилана // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 154–161.
9. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах : основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
10. Савин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М. : Наука, 1991. 251 с.
11. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия, 1990. 256 с.

УДК 541.123.3:543.572.3

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ТРЕУГОЛЬНИКОВ $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ , $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ И $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ РЯДА $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$ ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ )



А. В. Мальцева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет  
E-mail: samara200687@mail.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) впервые экспериментально исследованы фазовые комплексы и определены характеристики точек невариантного равновесия фазовых треугольников трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ). Определены составы эвтектик (мол. %)  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $\text{E}_1$ )  $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$ ,  $\text{NaI} - 5,0\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$  с температурой плавления  $178^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{E}_2$ )  $\text{LiNO}_3 -$

$44,0\%$ ,  $\text{KI} - 2,0\%$ ,  $\text{KNO}_3 - 54,0\%$  (мол.) с температурой плавления  $117^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $\text{E}_3$ )  $\text{RbI} - 13,25\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$  с температурой плавления  $115^\circ\text{C}$ ; ( $\text{E}_4$ )  $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$ ,  $\text{RbI} - 5,0\%$  с температурой плавления  $144^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** трехкомпонентная взаимная система, дифференциальная сканирующая калориметрия,  $t - x$  диаграмма, эвтектика, температура плавления.



**Study Phase Triangles  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  
 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  and  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  Ternary  
Mutual Range Systems  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ )**

**A. V. Maltseva, T. V. Gubanova, I. K. Garkushin**

By differential scanning calorimetry (DSC) was first investigated experimentally determined complexes and phase characteristics of equilibrium points of the invariant three-phase triangles reciprocal systems of several  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ). The compositions of eutectic (mol%)  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $E_1$ )  $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$ ,  $\text{NaI} - 5,0\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$  with a melting point of  $178^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $E_2$ )  $\text{LiNO}_3 - 44,0\%$ ,  $\text{KI} - 2,0\%$ ,  $\text{KNO}_3 - 54,0\%$  (mol) with a melting point of  $117^\circ\text{C}$ .  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$ : ( $E_3$ )  $\text{RbI} - 13,25\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$  with a melting point of  $115^\circ\text{C}$  ( $E_4$ )  $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$ ,  $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$ ,  $\text{RbI} - 5,0\%$  with a melting point of  $144^\circ\text{C}$ .

**Key words:** ternary mutual system, differential scanning calorimetry,  $t - x$  diagram eutectic melting temperature.

Одним из перспективных направлений использования солевых расплавов на основе нитратов и галогенидов щелочных металлов являются среднетемпературные металл-воздушные аккумуляторы, в частности литий-кислородные, в которых солевые смеси играют роль электролитов [1, 2]. Подобрать определенные, удобные в технологическом использовании, энергоёмкие солевые композиционные материалы возможно лишь при знании физико-химических характеристик расплавленных солевых систем, при тщательном и всестороннем исследовании их фазовых диаграмм, что и является целью наших исследований.

**Материалы и методы**

С целью установления основных характеристик эвтектических составов, обладающих минимальными температурами плавления и выявления основных химических превращений, протекающих в системах, в работе были впервые изучены фазовые треугольники  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$

–  $\text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ). Полное изучение систем данного ряда авторам не представляется возможным из-за высокой гигроскопичности одного из компонентов – иодида лития.

Основным экспериментальным методом служил дифференциальный сканирующий калориметрический анализ (ДСК) [3]. Термоаналитические исследования проводили на микрокалориметре ДСК в платиновых микротиглях с использованием в качестве датчика температуры хромель-константановой термодпары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 8–10 К/мин. Система исследована в интервале температур от 100 до  $450^\circ\text{C}$ . Все составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия. Масса навесок составляла 0.1 г (точность взвешивания  $\pm 0.0002$  г). Индифферентным веществом служил свежепрокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квалификации «хч».

Взяты исходные соли квалификации «хч» ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) и «чда» ( $\text{RbI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ). Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ приняты из [4, 5].

**Результаты и их обсуждение**

Планирование эксперимента в фазовых треугольниках  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ) проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [6]. Авторами в ходе работы получены новые и уточнены известные данные по температурам плавления и составам образцов, отвечающим точкам неинвариантных равновесий двухкомпонентных систем, являющихся элементами ограничения фазовых треугольников  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристики эвтектик в двухкомпонентных системах фазовых треугольников  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ ,  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ )**

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол %		Температура плавления, °С
		1*	2*	
$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$ [8]	Эвтектика ( $e_1$ )	55.0	45.0	190
$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ **	Эвтектика ( $e_4$ )	45.0	55.0	109
$\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$ [9]	Эвтектика ( $e_8$ )	30.0	70.0	148
	Эвтектика ( $e_7$ )	62.0	37.0	170
	Дистектика ( $D_1$ )	50.0	50.0	187
$\text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ [10]	Эвтектика ( $e_2$ )	86.0	14.0	296
$\text{KNO}_3 - \text{KI}$ **	Эвтектика ( $e_5$ )	99.0	1.0	329
$\text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ **	Эвтектика ( $e_9$ )	99.0	1.0	306
$\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$ **	Эвтектика ( $e_3$ )	98.5	1.5	242
$\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ **	Эвтектика ( $e_6$ )	95.0	5.0	208
$\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$ **	Эвтектика ( $e_{10}$ )	90.0	10.0	220

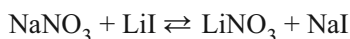
Примечание. Цифры 1\*, 2\* означают порядковый номер соли в системе, \*\*в настоящей работе исследованы авторами статьи.





Для трехкомпонентных взаимных систем ряда  $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$  ( $\text{M} - \text{Na, K, Rb}$ ) рассчитаны тепловые эффекты  $\Delta_r H_{298}^0$  и энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  для реакций обмена (составы точек полной конверсии  $\text{K}_1, \text{K}_2, \text{K}_3$ ), на основании которых можно сделать вывод о возможности их протекания.

В системе  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$  (рис. 1) протекает реакция:



$$\Delta_r H_{298}^0 = -33,65 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -32,30 \text{ кДж.}$$

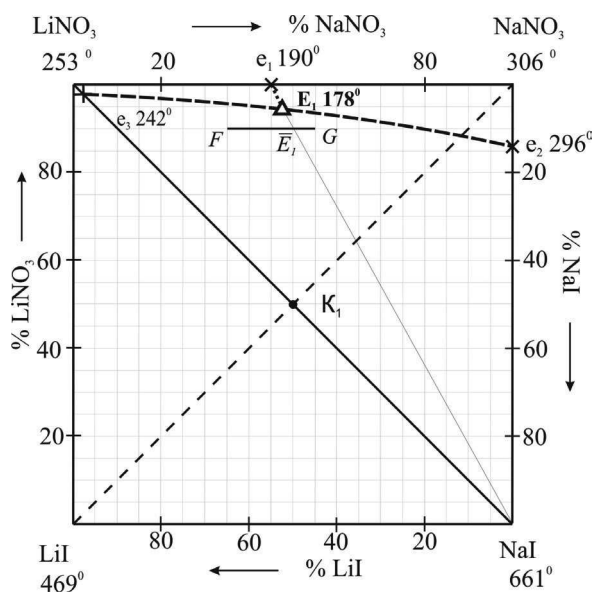


Рис. 1. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$

Из термодинамических характеристик видно, что равновесие смещено в сторону пары стабильных солей  $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$ . Экспериментальным исследованием стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$  авторами подтверждено разбиение взаимной системы на два фазовых треугольника:  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{NaI}$ .

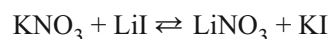
Фазовая диаграмма стабильной диагонали – квазибинарная система  $\text{LiNO}_3 - \text{NaI}$  характеризуется наличием эвтектики. В результате ее исследования определены состав и температура плавления эвтектики: 98,5%  $\text{LiNO}_3 + 1,5\% \text{ NaI}$  и 242 °С.

Для определения состава тройной эвтектики в фазовом треугольнике  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$

был выбран и исследован политермический разрез  $\text{FG}$  в поле кристаллизации  $\text{NaI}$ . По отсутствию на кривых охлаждения состава теплового эффекта, отвечающего совместной кристаллизации двух фаз – нитратов лития и натрия, определена проекция тройной эвтектической точки на разрез. Последовательным изучением разреза  $\text{NaI} - \bar{E}_1 - E_1$  определены состав и температура плавления тройной эвтектики в симплексе:  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ :  $E_1$  178 °С,  $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$ ,  $\text{NaI} - 5,0\%$ ,  $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$  (мол.).

Удельная энтальпия эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией эталонного вещества по методике [7] и результатам трех измерений, составила 163,95 кДж/кг для симплекса  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$ .

При изучении системы  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$  (рис. 2) были рассмотрены варианты ее разбиения – термодинамические данные по реакции



$$(\Delta_r H_{298}^0 = -47,15 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -51,70 \text{ кДж/моль)}$$

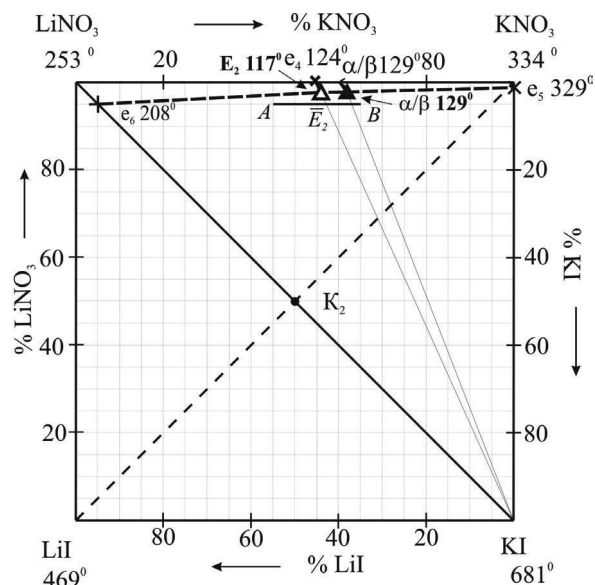


Рис. 2. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$

соответствуют точке полной конверсии ( $\text{K}_2$ ) и позволяют предположить, что равновесие смещено в сторону пары стабильных солей  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ . Экспериментальным исследованием стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$  (рис. 3) авторами подтверждено разбиение взаимной системы.

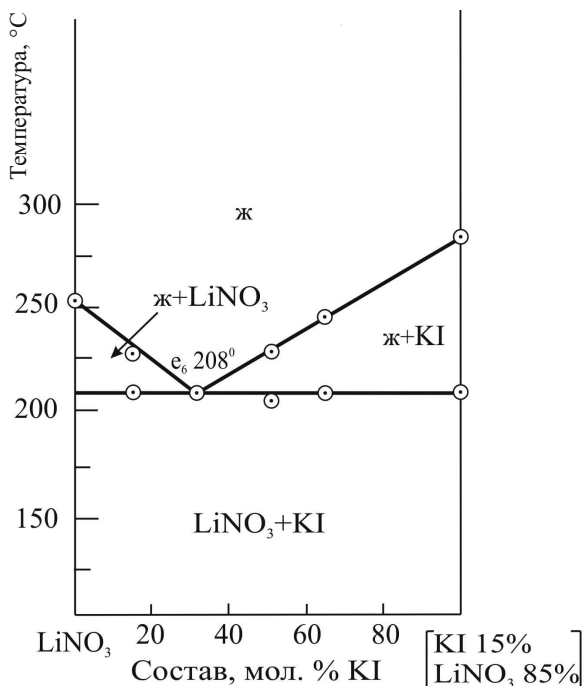


Рис. 3. Фазовая диаграмма стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$  системы  $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$

Для подтверждения правильности разбиения системы экспериментально исследовано твердофазное взаимодействие смеси порошков 95,0%  $\text{LiNO}_3 + 5,0\%$  KI, представляющее собой состав, отвечающий эвтектической точке стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$ .

На кривой ДТА нагрева (рис. 4) отмечен эндоэффект, отвечающий началу плавления эвтектики и образованию жидкой фазы ( $e_6$  208 °C). Термогравиметрическая кривая показывает, что при нагревании образца до температуры 329,5 °C потеря массы составляет 10,8 мг (1,08%), т.е. потеря массы соответствует частичному разложению нитрата лития.

Стабильная диагональ  $\text{LiNO}_3 - \text{KI}$  разбивает квадрат составов системы  $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{I}, \text{NO}_3$  на два фазовых треугольника:  $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{KI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ . Для построения ликвидуса фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  экспериментально изучен политермический разрез  $AB$  ( $A - 55,0\%$   $\text{LiNO}_3$ , 40,0%  $\text{KNO}_3$ , 5,0% KI;  $B - 35,0\%$   $\text{LiNO}_3$ , 60,0%  $\text{KNO}_3$ , 5,0% KI) в поле кристаллизации нитрата лития, обладающего наименьшей температурой плавления. По отсутствию на кривых охлаждения состава теплового эффекта, отвечающего совместной кристаллизации двух фаз – иодида и нитрата калия в системе  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ ,

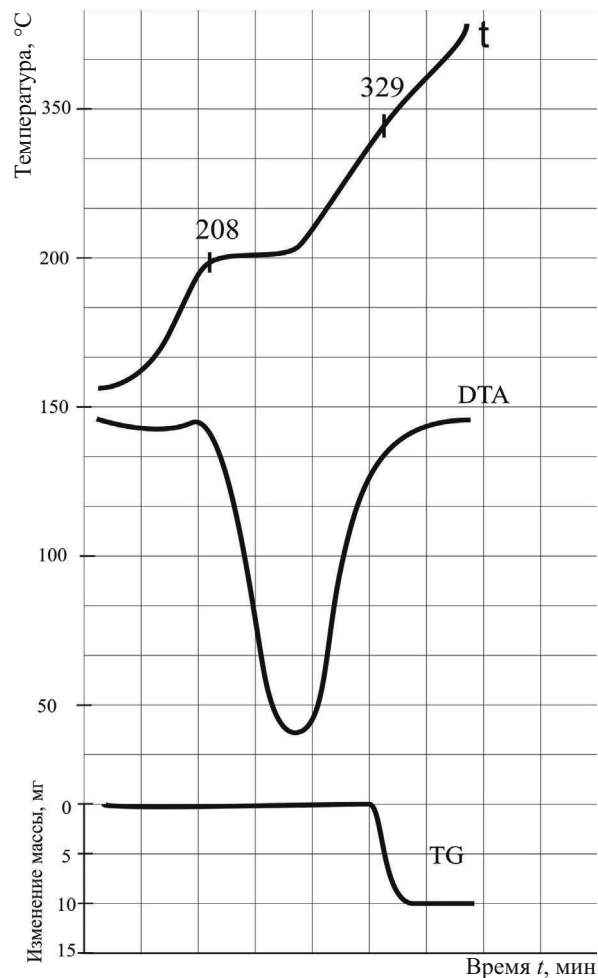


Рис. 4. Дериватограмма нагревания образца состава 95,0%  $\text{LiNO}_3 + 5,0\%$  KI

определена проекция тройной эвтектической точки на разрез  $AB$ . Последовательным изучением неинвариантного разреза  $\text{KI} - \bar{E}_2 - E_2$  определен состав и температура плавления в тройной эвтектике системы  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ :  $E_2$  117 °C,  $\text{LiNO}_3 - 44,0\%$ , KI – 2,0%,  $\text{KNO}_3 - 54,0\%$  (мол.).

Поверхность кристаллизации фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  состоит из трех полей кристаллизации исходных солей, сходящихся в эвтектической точке  $E_2$ . В системе преобладает поле тугоплавкого иодида калия.

Удельная энтальпия эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией эталонного вещества по методике [7] и результатам трех измерений, составила 140,63 кДж/кг для системы  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ . Для элементов фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$  квадрата составов (рис. 2) описаны характеристики моно-, ди- и неинвариантных равновесий (табл. 2).



Таблица 2

**Характеристики фазовых равновесий в фазовых треугольниках  
LiNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>3</sub> – NaI, LiNO<sub>3</sub> – KNO<sub>3</sub> – KI и LiNO<sub>3</sub> – RbNO<sub>3</sub> – RbI  
трехкомпонентных взаимных систем ряда Li, M || I, NO<sub>3</sub> (M – Na, K, Rb)**

Элемент диаграммы	Фазовые равновесия
Фазовый треугольник LiNO <sub>3</sub> – NaNO <sub>3</sub> – NaI	
Точки:	Нонвариантные
E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> + NaI
Линии:	Моновариантные
e <sub>1</sub> E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>
e <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	Ж ⇌ NaNO <sub>3</sub> + NaI
e <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + NaI
Поверхности:	Дивариантные
NaNO <sub>3</sub> e <sub>1</sub> E <sub>1</sub> e <sub>2</sub>	Ж ⇌ NaNO <sub>3</sub>
LiNO <sub>3</sub> e <sub>1</sub> E <sub>1</sub> e <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub>
NaIe <sub>2</sub> E <sub>1</sub> e <sub>3</sub>	Ж ⇌ NaI
Фазовый треугольник LiNO <sub>3</sub> – KNO <sub>3</sub> – KI	
Точки:	Нонвариантные
E <sub>1</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub> + KI
<b>α/β</b>	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub> + KI
Линии:	Моновариантные
e <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub>
e <sub>5</sub> α/β	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub> + KI
E <sub>2</sub> α/β	Ж ⇌ α-KNO <sub>3</sub> + KI
e <sub>6</sub> E <sub>2</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + KI
<b>α/βα/β</b>	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub> + α-KNO <sub>3</sub>
Поверхности:	Дивариантные
LiNO <sub>3</sub> e <sub>4</sub> E <sub>2</sub> e <sub>6</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub>
e <sub>4</sub> E <sub>2</sub> α/βα/β	Ж ⇌ α-KNO <sub>3</sub>
KNO <sub>3</sub> α/βα/βe <sub>5</sub>	Ж ⇌ KNO <sub>3</sub>
KIe <sub>5</sub> α/βE <sub>2</sub> e <sub>6</sub>	Ж ⇌ KI
Фазовый треугольник LiNO <sub>3</sub> – RbNO <sub>3</sub> – RbI	
Точки:	Нонвариантные
E <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub> + RbI
E <sub>4</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub> + RbI
Линии:	Моновариантные
e <sub>7</sub> E <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
e <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub> + RbI
E <sub>3</sub> e <sub>11</sub> E <sub>4</sub>	Ж ⇌ D <sub>1</sub> + RbI
e <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
E <sub>4</sub> e <sub>9</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub> + RbI
Поверхности:	Дивариантные
LiNO <sub>3</sub> e <sub>7</sub> E <sub>3</sub> e <sub>10</sub>	Ж ⇌ LiNO <sub>3</sub>
e <sub>7</sub> E <sub>3</sub> e <sub>11</sub> E <sub>4</sub> e <sub>8</sub>	Ж ⇌ D <sub>1</sub>
RbNO <sub>3</sub> e <sub>8</sub> E <sub>4</sub> e <sub>9</sub>	Ж ⇌ RbNO <sub>3</sub>
RbIe <sub>9</sub> E <sub>4</sub> e <sub>11</sub> E <sub>3</sub> e <sub>10</sub>	Ж ⇌ RbI



В системе  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$  (рис. 5) протекает реакция:



$$\Delta_r H_{298}^0 = -47,87 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -56,00 \text{ кДж.}$$

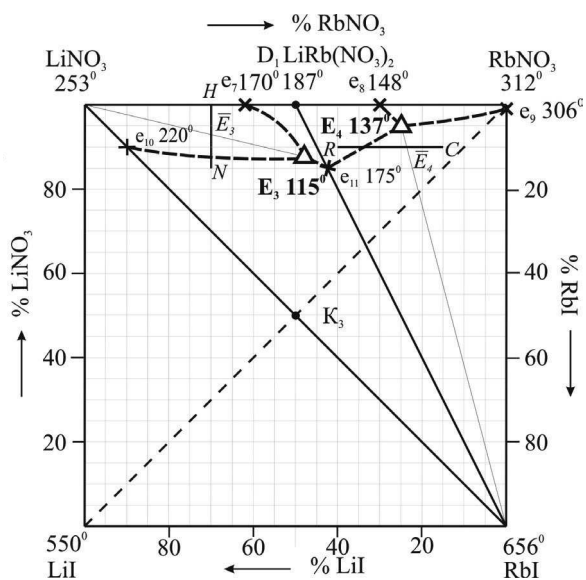


Рис. 5. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$

Согласно приведенному термодинамическому расчету, реакция обмена направлена в сторону образования пары солей  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{RbI}$ , которые образуют стабильную диагональ системы  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$ . Экспериментальным исследованием стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$  (рис. 6) подтверждено разбиение квадрата составов на два фазовых треугольника:  $\text{LiNO}_3 - \text{LiI} - \text{RbI}$  и  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ . Наличие соединения  $\text{LiRb(NO}_3)_2$  в двойной системе  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$  и квазибинарный характер системы  $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$  предполагают разбиение квадрата составов на три симплекса. Исследование секущей  $\text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$  позволило определить температуру плавления квазидвойной эвтектики  $e_{10}$  220°C и ее состав: 15,0%  $\text{RbI}$ , 85%  $\text{LiNO}_3$ .

Для построения проекции поверхности ликвидуса фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  экспериментально изучены политермические разрезы:  $\text{HN}$  ( $H - 40,0\% \text{ LiNO}_3, 60,0\% \text{ LiRb(NO}_3)_2$ ;  $N - 70,0\% \text{ LiNO}_3, 30,0\% \text{ RbI}$ ) и  $\text{RC}$  ( $R - 10,0\% \text{ RbNO}_3, 10,0\% \text{ RbI}, 80,0\% \text{ LiRb(NO}_3)_2$ ;  $C - 65,0\% \text{ RbNO}_3, 10,0\% \text{ RbI}, 25,0\% \text{ LiRb(NO}_3)_2$ ).

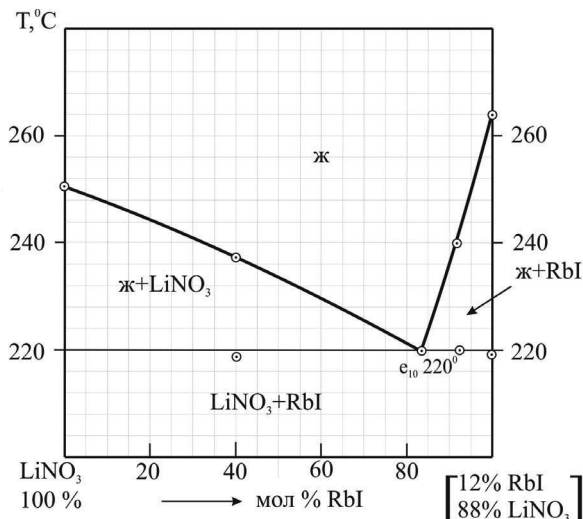


Рис. 6. Фазовая диаграмма стабильной диагонали  $\text{LiNO}_3 - \text{RbI}$  системы  $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$

По отсутствию на кривых охлаждения составов тепловых эффектов, отвечающих совместной кристаллизации двух фаз –  $\text{RbI}$  и  $\text{LiRb(NO}_3)_2$  в системе  $\text{LiNO}_3 - \text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$ , и  $\text{RbNO}_3$  и  $\text{LiRb(NO}_3)_2$  в  $\text{RbNO}_3 - \text{LiRb(NO}_3)_2 - \text{RbI}$ , определены проекции тройных эвтектических точек на разрезы  $\text{HN}$  и  $\text{RC}$ . Последовательным изучением невариантных разрезов  $\text{LiNO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$  и  $\text{RbI} - \bar{E}_4 - E_4$  определены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих тройным эвтектикам системы  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$   $E_3$ :  $\text{RbI} - 13,25\%, \text{RbNO}_3 - 39,75\%, \text{LiNO}_3 - 47,0\%$  с температурой плавления 115 °C;  $E_4$ :  $\text{LiNO}_3 - 25,0\%, \text{RbNO}_3 - 70,0\%, \text{RbI} - 5,0\%$  с температурой плавления 144 °C.

Удельная энтальпия эвтектического состава, определенная методом сравнения с удельной энтальпией эталонного вещества по методике [7] и результатам трех измерений, составила 73,0 кДж/кг для системы  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ .

Поверхность кристаллизации фазового треугольника  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$  представлена тремя полями кристаллизации исходных солей, сходящихся в эвтектических точках  $E_3$  и  $E_4$ , а также соединением  $\text{LiRb(NO}_3)_2$ . В системе преобладает поле кристаллизации тугоплавкого иодида рубидия.

### Список литературы

1. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. С. 740.



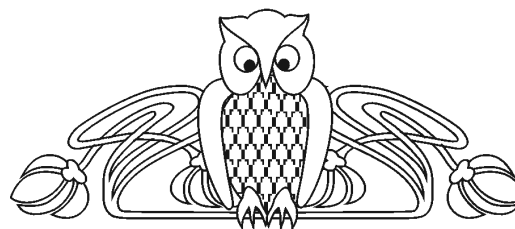
2. Баталов Н. Н., Архипов Г. Г. Высокотемпературные литий-воздушные аккумуляторы. Проблемы и возможные пути решения // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : тез. докл. IV Междунар. конф. М., 1996. С. 151–152.
3. Хемменгер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика : пер. с англ. М. : Химия, 1990. С. 176.
4. Глушко В. П Термические константы веществ : справочник. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 1. 300 с.
5. Глушко В. П Термические константы веществ : справочник. М. : ВИНТИ. 1981. Вып. X, ч. 2. 441 с.
6. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77. № 1372–77.
7. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. С. 99.
8. Стронкин А. В., Василькова И. В., Кожина И. И., Шашико В. Г. Двухкомпонентная система  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$  // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 46, № 11. С. 2764.
9. Диогенов Г. Г., Саратулов И. Ф. Двухкомпонентная система  $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3$  // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. С. 1932.
10. Справочник по систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы / под ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 845 с.

УДК 544.015.4

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ – $\text{H}_2\text{O}$

Р. К. Чернова, Н. Б. Шестопалова, Е. В. Волкова

Саратовский государственный университет  
E-mail: shestopalovanb@yandex.ru, chernov-ia@yandex.ru



Изучено изотермическое поведение систем додецилсульфат натрия (ДДС) –  $\text{H}_2\text{O}$  и додецилсульфат натрия –  $\text{H}_2\text{O}$  – электролиты в диапазоне 0–100 °С. Показано влияние добавок хлорида натрия, салициловой кислоты и салицилата натрия на характер фазовых переходов. Исследована вязкость водных растворов ДДС (0–30 мас. %). Высказаны соображения о характере возможных самоорганизующихся структур в изученных системах.

**Ключевые слова:** додецилсульфат натрия, фазовое поведение, вязкость, электролиты.

### Influence of Some Factors on Phase Separation of System Sodium Dodecyl Sulfate – $\text{H}_2\text{O}$

R. K. Chernova, N. B. Shestopalova, E. V. Volkova

The isothermal behavior of systems SDS –  $\text{H}_2\text{O}$  and SDS –  $\text{H}_2\text{O}$  – electrolytes has been investigated in the range 0–100 °С. The effect of the addition of sodium chloride, salicylic acid and sodium salicylate on the nature of phase transitions was shown. The viscosity of aqueous solutions of SDS (0–30 wt. %) was studied. The view about the nature of possible self-assembled structures in the systems was expressed.

**Key words:** sodium dodecyl sulfate, phase behavior, viscosity, electrolytes.

В аналитической практике для «cloud point» экстракции в основном применяются неионные ПАВ [1, 2]. Применение анионных ПАВ (аПАВ) значительно ограничено. Одной из причин этого является особенность фазового поведения растворов анионных ПАВ.

Известно, что температурные зависимости растворов нПАВ и аПАВ существенно отличаются. Особенностью ионных ПАВ является наличие точки Крафта ( $T_{\text{кр}}$ ) на кривой температура – растворимость (рис. 1), что находит объяснение с позиций рассмотрения как температурной зависимости молекулярной растворимости, так и температурной зависимости критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионных ПАВ.

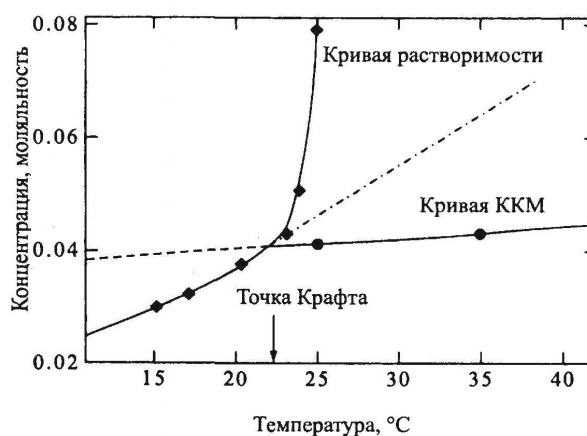


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости и ККМ аПАВ в области точки Крафта



Как известно, ККМ анионных ПАВ практически не зависит от температуры, однако диссоциация мицелл аПАВ на сольватированные ионы возрастает (аналогия с диссоциацией сильных электролитов). В том случае, когда растворяется аПАВ в концентрациях ниже ККМ, мицеллы в растворе не образуются, и общая растворимость таких ионных ПАВ определяется их низкой молекулярной растворимостью. При достижении ККМ начинают образовываться мицеллы, растворимость которых резко возрастает.

Таким образом, точка Крафта является тройной точкой. В ней сосуществуют в равновесии все три фазы ПАВ (твердая, мицеллярная и молекулярная). Аномально резкое возрастание растворимости ПАВ после  $T_{кр}$  происходит за счет перехода кристаллического ПАВ в мицеллы: кристаллы ПАВ с длинными алифатическими цепями имеют слоистую структуру (цепи ориентированы друг к другу в бимолекулярных слоях таким образом, что углеводородные области чередуются со слоями полярных групп). С повышением температуры увеличивается интенсивность тепловых колебаний углеводородных цепей и при некоторой температуре происходит «одномерное плавление», что приводит к разрушению кристаллической решетки.

Таким образом, в точке Крафта происходит структурное превращение в твердой фазе, предопределяющее возможность «плавления» гидратированного кристаллического ПАВ в водной среде.

Представление о фазовом поведении системы додецилсульфат натрия (ДДС) –  $H_2O$  при изменении температурного режима (рис.2) можно получить на основе анализа фазовой диаграммы [3]. Фазовая диаграмма имеет сложный характер, особенно в области высоких концентраций ДДС (рис. 2).

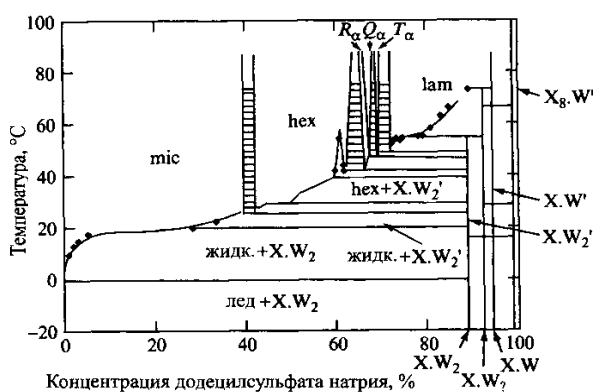


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ДДС(X) – вода (W)

Высокое значение точки Крафта способствует появлению при комнатной температуре различных твердых фаз. Основными жидкокристаллическими фазами являются гексагональная и ламеллярная. Другие фазы этой системы – промежуточные, менее распространенные, с очень узкими областями существования, относятся к жидкокристаллическим и кристаллогидратам.

Для целей «cloud point» экстракции наибольшее значение имеет область концентрации растворов ДДС 0–30%. Согласно приведенной фазовой диаграмме, в области температур выше  $20 \pm 2$  °С в системе ДДС –  $H_2O$  разделения фаз не наблюдается и существует одна мицеллярная фаза – прозрачный, невязкий раствор. Известно, что добавки неорганической и органической природы оказывают различное влияние на фазовое поведение водных растворов ПАВ. В системе ДДС –  $H_2O$  в качестве добавок нами исследовались хлорид натрия, салицилат натрия и салициловая кислота. В связи с этим, а также с учетом растворимости ДДС в воде, нами изучены системы ДДС –  $H_2O$  – добавки в интервале температур 0–100 °С и массовой концентрацией ДДС 10–30%.

#### Материалы и методы

**Реагенты и аппаратура.** В работе использовали анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (х.ч), хлорид натрия, салицилат натрия и салициловую кислоту (ч.д.а.). Вязкость растворов измеряли при помощи вискозиметра Убеллоде при температуре  $20 \pm 2$  °С.

Для изучения влияния температуры на фазовое поведение системы ДДС –  $H_2O$  готовили растворы ДДС с массовой концентрацией 10, 20 и 30%. Для этого в предварительно взвешенные пикнометры ( $V = 10,0$  мл) помещали навески ДДС (0,50; 1,00 и 1,50 г соответственно) и добавляли дистиллированную воду до общей массы растворов 5,00 г.

Для изучения влияния температуры на фазовое поведение в системах ДДС –  $H_2O$  – электролит готовили растворы ДДС с массовой концентрацией 10% и содержанием добавки 1, 5 и 10%. В предварительно взвешенные пикнометры ( $V = 10,0$  мл) помещали навеску ДДС (0,50 г), навеску добавки (0,05, 0,25 и 0,50 г соответственно) и дистиллированную воду до общей массы растворов 5,00 г. Диапазон соотношений исследуемых концентраций добавка – ДДС составил 1:1, 1:2 и 1:10.

Далее пикнометры с растворами закрепляли в штативе и помещали в стеклянную водяную баню. При постоянном перемешивании растворов проводили нагревание до 100 °С, а затем охлаждение до 0 °С со скоростью 1°С в минуту и измеряли вязкость растворов. Температуру контролировали с помощью термометра, погруженного непосред-



ственно в водяную баню. Для визуального наблюдения происходящих изменений в растворах использовали осветительную лампу.

### Результаты и их обсуждение

*Система ДДС – Н<sub>2</sub>О.* В случае 10 и 20% растворов навески ДДС полностью растворялись в воде. Растворы, содержащие по массе 30% ДДС, при комнатной температуре имели две фазы: кристаллическую и водную, причем кристаллическая фаза локализовалась на поверхности растворов. Однако при выдерживании в течение суток таких растворов при температуре 25±2 °С кристаллы растворялись и образовывалась однородная гелеобразная фаза.

Нагревание 10% раствора ДДС до 100 °С не приводило к визуальным изменениям, при охлаждении до 5 °С наблюдали образование кристаллической фазы в виде взвеси во всем объеме. Влияние температуры на 20% раствор аналогично, за исключением температуры образования кристаллической фазы, которая составила 12 °С. Для 30% раствора твердая фаза образовывалась при 14 °С (табл. 1).

Таблица 1

#### Температуры растворения и кристаллизации ДДС

С (ДДС), мас. %	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$t_p, ^\circ\text{C}$
1	0	14,7±1,4
5	3,3±2,9	19,2±2,6
10	5,7±1,4	20,2±1,9
15	9,5±1,2	21,7±0,7
20	12,8±2,6	23,2±0,7
25	15,3±3,8	24,2±0,7
30	14,0±3,3	27,0±1,4

Примечание.  $t_{кр}$  – температура кристаллизации;  $t_p$  – температура растворения.

Таким образом, нагревание с последующим охлаждением водных растворов ДДС исследуемых концентраций приводило к образованию двух фаз: жидкой и твердой, что согласуется с литературными данными [3].

Изучалось влияние электролитов на фазовое разделение в системе ДДС – вода.

*Система ДДС – NaCl – Н<sub>2</sub>О.* Хлорид натрия в количестве 1 мас.% хорошо растворим в 10% растворе ДДС при 25 °С; при нагревании до 100 °С в растворе не происходит видимых изменений. При охлаждении до 12 °С раствор мутнеет и наблюдается образование кристаллической фазы.

Хлорид натрия в количестве, соответствующем 5 мас. %, плохо растворим в 10% растворе ДДС. Раствор при комнатной температуре вязкий и мутный, содержит кристаллы NaCl. При нагревании, по мере растворения кристаллической фазы, наблюдается увеличение вязкости раствора. Выше 40 °С вязкость раствора уменьшается и при 72 °С

раствор становится невязким. При охлаждении фазовые переходы наблюдали в обратной последовательности: жидкость – невязкий гель – вязкий гель – помутнение – вязкий гель с кристаллами (рис. 3).

В растворе ДДС, содержащем 10% по массе хлорида натрия, наблюдали аналогичные фазовые переходы, однако при более высоких температурах. Так, образование кристаллической фазы происходило при 37 °С, растворение кристаллов и образование во всем объеме вязкого геля при 48 °С, невязкий гель наблюдали при температуре до 80 °С (рис. 3).

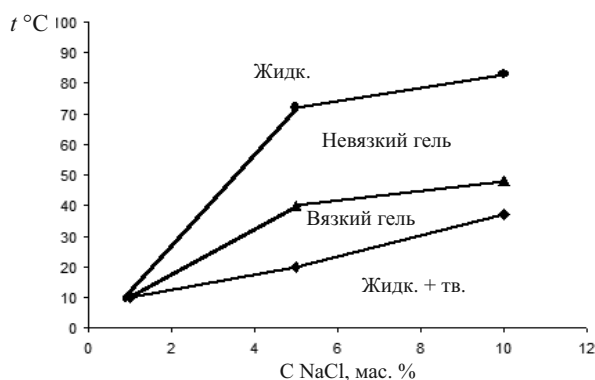


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ДДС – NaCl – Н<sub>2</sub>О. С(ДДС) – 10 мас. %

*Система ДДС – салицилат натрия – Н<sub>2</sub>О.* Салицилат натрия в количестве 1 и 5 мас. % растворим при температуре 25 °С в 10% растворе ДДС. Образующиеся растворы прозрачные и невязкие. Салицилат натрия в количестве 10 мас. % растворяется в 10% растворе ДДС в течение суток при 25 °С.

В процессе нагревания растворы не изменяются. При охлаждении растворы мутнеют, затем образуется невязкая взвесь белых кристаллов, которая впоследствии немного густеет. Таким образом, во всех растворах в интервале температур от 0 до 100 °С наблюдается образование только двух фаз: жидкой и твердой (рис. 4).

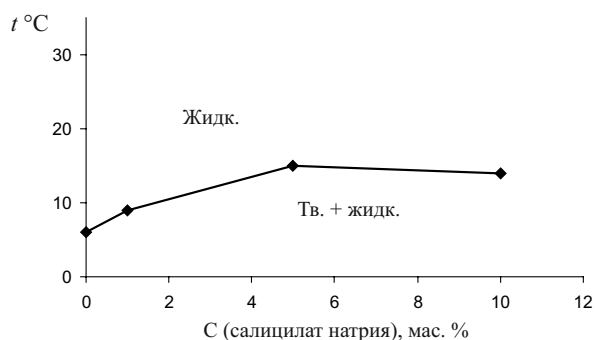


Рис. 4. Температуры образования твердой фазы в зависимости от концентрации салицилата натрия. С (ДДС) – 10 мас. %.



Система ДДС – салициловая кислота –  $H_2O$ . Салициловая кислота в количестве 1 мас. % хорошо растворима в 10% растворе ДДС при 25 °С, образуя прозрачный невязкий раствор, который остается гомогенным как в процессе нагревания до 100 °С, так и в процессе охлаждения до 1 °С. В растворах, содержащих 5 и 10 мас. % салициловой кислоты, наблюдается образование двух фаз: жидкой и кристаллической. Увеличение концентрации салициловой кислоты приводит к увеличению температуры образования кристаллической фазы (табл. 2).

Таблица 2

**Температуры растворения и кристаллизации в системе ДДС – салициловая кислота –  $H_2O$**

C (Sal), мас. %	$t_{кр}, ^\circ C$	$t_p, ^\circ C$
5	55±1,4	81±1,6
10	78±2,1	95±1,7

Примечание. Sal – салициловая кислота,  $t_{кр}$  – температура кристаллизации;  $t_p$  – температура растворения.

К настоящему времени установлено, что для растворов ионных ПАВ характерны процессы самоассоциации, которые могут приводить, в зависимости от условий, к образованию разных структур. Фазовые структуры, образуемые ПАВ, принято классифицировать на две группы: мицеллярные, образованные небольшими ансамблями молекул ПАВ (сферические, эллипсоидные, цилиндрические), и образованные ансамблями молекул ПАВ, имеющими неограниченные структуры. Последние связаны на макроскопических расстояниях в одном, двух или трех измерениях (рис. 5).

Наблюдаемые нами мицеллярные растворы ДДС (10–20%) при разных температурах, согласно [3], состоят из сферических и эллипсоидных структур. В случае 30% раствора уже при  $t = 20$  °С и выше во времени (в течение суток) можно наблюдать фазовый переход, сопровождающийся увеличением вязкости системы (рис. 6).

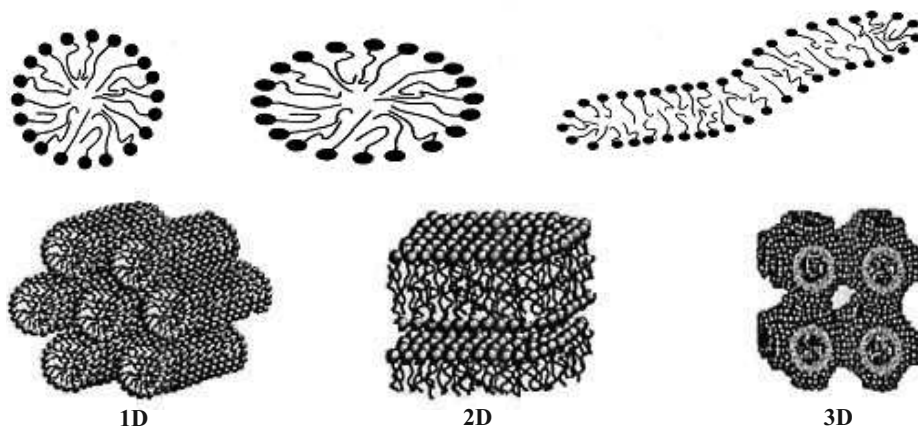


Рис. 5. Фазовые структуры, образуемые ПАВ

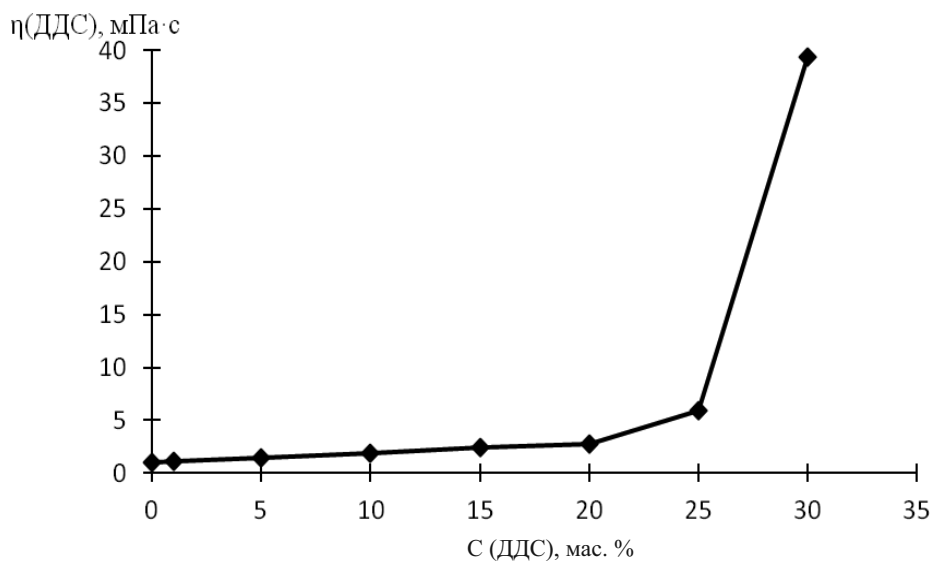


Рис. 6. Изменение вязкости растворов ДДС в зависимости от концентрации





Учитывая содержание воды в системе (70%) и данные [4], можно полагать, что образующиеся при этом структуры имеют конфигурацию 1D.

Фазовые переходы с образованием гелей (вязкого и не вязкого) (см. рис. 3) наблюдались нами и в системе ДДС – NaCl – H<sub>2</sub>O. Известно, что введение солей вызывает рост мицелл. Высаливающее действие NaCl в этом случае может способствовать фазовым переходам с образованием структур 1D (прозрачный вязкий) и 2D – ламеллярный (прозрачный, жидкий, умеренно вязкий). Следует заметить, что салицилат-ион, как следовало ожидать, рост мицелл не индуцирует, а противоион Na<sup>+</sup> не оказывает также значимого эффекта.

Другими словами, во всех случаях в исследуемых системах не наблюдалось выделения второй жидкой фазы из мицеллярных растворов ДДС.

Самоассоциация ПАВ, как и других дифильных соединений, регулируется силами отталкивания и силами, отвечающими за макроскопическое фазовое разделение. Так, для длинноцепочечных спиртов макроскопическое фазовое разделение оказывается выгоднее мицеллообразования.

Для ионных ПАВ особое значение имеет диссоциация противоионов. В результате диссоциации молекул ПАВ, макроскопическое фазовое разделение становится энтропийно невыгодным и отмечается сильная склонность к мицеллообразованию, что нами и наблюдалось в исследованных системах.

#### Список литературы

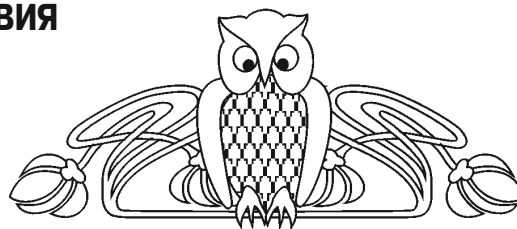
1. Куцевская Н. Ф., Горбачевский А. Н., Дорожук В. А., Куличенко С. А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 3. С. 521–543.
2. Yazdi A. S. Surfactant-based extraction methods // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2011. Vol. 30, № 6. P. 918–929.
3. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
4. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М. : Мир, 1979. 712 с.

УДК 543.572.3:541.123.5

## ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

М. А. Радзиховская, И. К. Гаркушин, Е. Г. Данилушкина

Самарский государственный технический университет  
E-mail: baschem@samgtu.ru, radzihovskaya@mail.ru



Проведено разбиение на симплексы и описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $Li, K || F, MoO_4, WO_4$  конверсионным методом и методом ионного баланса. Проведен прогноз кристаллизующихся фаз на основе разбиения, а также по уравнениям реакций для линий конверсии и метода ионного баланса.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, конверсионный метод, метод ионного баланса, непрерывный ряд твердых растворов, описание химического взаимодействия, разбиение на симплексы, фазовые равновесия, четырехкомпонентная взаимная система.

#### Description of the Chemical Interacting in the Quaternary Mutual System $Li, K || F, MoO_4, WO_4$

М. А. Radzikhovskaia, I. K. Garkushin, E. G. Danilushkina

The quaternary mutual system  $Li, K || F, MoO_4, WO_4$  was partitioned into the simplexes and described the chemical interaction by conversion method and by method of ion balance. The prediction of the crystallizing phases conducted on the basis of the partition and of the equations for

the reactions of conversion lines and for the method of ion balance.

**Key words:** differential thermal analysis, conversion method, method of ion balance, continuous series of solid solutions, describe the chemical interaction, partition into the simplexes, quaternary mutual system, phase equilibrium.

#### Введение

Важное место в современном материаловедении при разработке новых функциональных материалов с комплексом заданных свойств отводится физико-химическому анализу. Физико-химические исследования многокомпонентных систем (МКС) интенсивно развиваются. Многие природные объекты (руды, минералы, морская вода), а также технологические объекты (сплавы металлов, рудные концентраты, солевые, водно-солевые, оксидные, органические и другие смеси) являются многокомпонентными системами [1].



Многообразие усложняет их экспериментальное исследование. Поэтому большое значение приобретает планирование эксперимента и разработка операций, упрощающих процесс изучения МКС. Моделирование физико-химических многокомпонентных систем сводится к изучению комбинаций и взаимоотношений фаз, получающихся в результате перераспределения вещества под влиянием внешних параметров. Использование геометрических, математических методов анализа позволило решить проблему разбиения полиэдров составов МКС и установить взаимосвязь разбиения с физико-химическим взаимодействием компонентов [2].

Качественное описание систем – химическое взаимодействие – связано с элементами конверсии. Для описания химического взаимодействия во взаимных системах В. П. Радищевым впервые введено понятие элементов конверсии [3]. Он указал на наличие в сложных взаимных системах различных фигур конверсии, представляющих собой геометрическое место точек пересечения стабильного и нестабильного комплексов, являющихся отражением особо сложной реакции

обмена между солями, расположенными в вершинах обеих фигур конверсии. Таким образом, все реакции обмена, протекающие в системе, геометрически отражены фигурой конверсии [4].

### Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$ на симплексы

Элементами ограничения исследуемой системы являются двойные, тройные и тройные взаимные системы (рис. 1). Двухкомпонентные системы ограничения исследованы в работах [5–7]. Двухкомпонентные системы  $\text{LiF-KF}$  [5],  $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4$  [6] являются эвтектическими. В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  [7] образуются соединения конгруэнтного плавления  $\text{LiKMoO}_4$ , ( $D_1$ ),  $\text{LiKWO}_4$  ( $D_2$ ) соответственно. В системах  $\text{KF-K}_2\text{MoO}_4$  [6],  $\text{KF-K}_2\text{WO}_4$  [6] образуются соединения конгруэнтного плавления  $\text{K}_3\text{FMoO}_4$  и  $\text{K}_3\text{FWO}_4$  соответственно. Системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  [6] являются системами с образованием непрерывных рядов твердых растворов без экстремумов  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

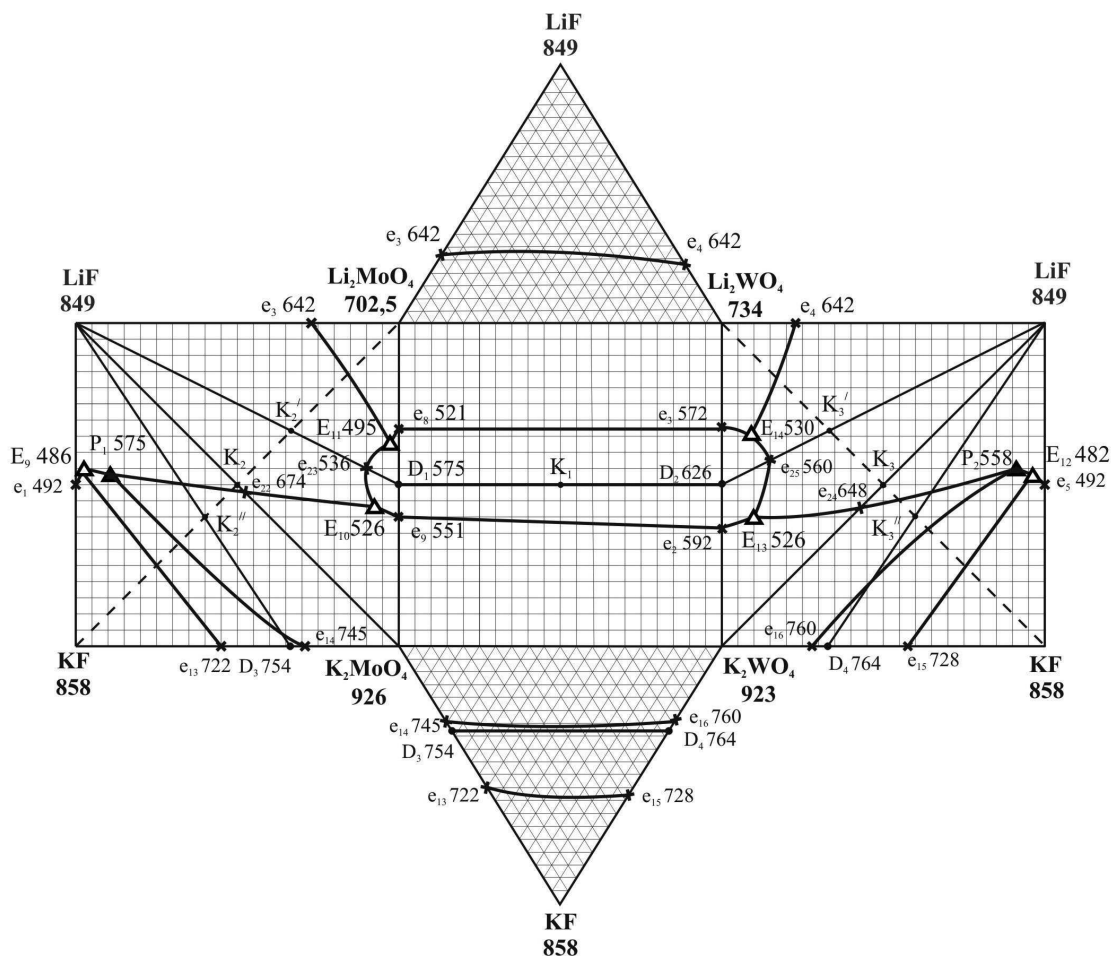


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$



Трехкомпонентные системы  $LiF-Li_2MoO_4-Li_2WO_4$  [8] и  $KF-K_2MoO_4-K_2WO_4$  [9] характеризуются образованием непрерывных рядов бинарных твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $K_3Mo_xW_{1-x}O_4$  без экстремумов на линиях моновариантных равновесий. В трехкомпонентной взаимной системе  $Li, K \parallel MoO_4, WO_4$  [10] отмечено образование непрерывных рядов твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $LiKMo_xW_{1-x}O_4$  без экстремумов внутри системы. Трехкомпонентные взаимные системы  $Li, K \parallel F, MoO_4$  [11] и  $Li, K \parallel F, WO_4$  [12] являются системами эвтектического типа, в каждой из которых образуются три тройные эвтек-

тики ( $E_1, E_2, E_3$  и  $E_4, E_5, E_6$ ) и одна перитектика ( $P_1, P_2$ ).

Наличие полной информации по топологии ликвидусов, характеристикам сплавов, отвечающих точкам невариантных равновесий элементов ограничения изучаемой системы, позволяет нанести данные на комплексный чертёж-развертку (см. рис. 1) и провести разбиение исследуемой системы на симплексы с применением теории графов [13].

Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы проведено путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На рис. 2 представлены остов и развертка призмы составов системы  $Li, K \parallel F, MoO_4, WO_4$ .

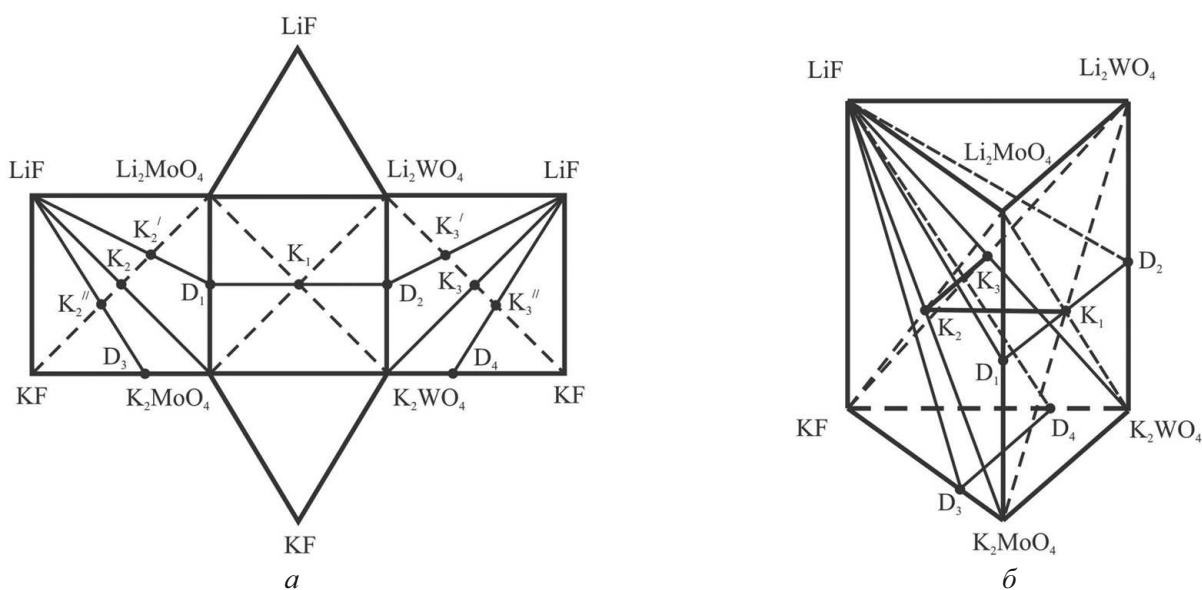


Рис. 2. Призма составов четырехкомпонентной взаимной системы  $Li, K \parallel F, MoO_4, WO_4$ : *a* – развертка, *б* – остов

На основании данных таблицы составлено логическое выражение, представляющее со-

бой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4 X_5 X_6 X_9 X_{10})(X_3 + X_4 X_5 X_6 X_9 X_{10})(X_4 + X_5 X_6 X_7 X_8)(X_7 + X_9 X_{10})(X_8 + X_9 X_{10}).$$

Матрица смежности системы  $Li, K \parallel F, MoO_4, WO_4$

Соединение	Индекс	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$X_{10}$
LiF	$X_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$Li_2MoO_4$	$X_2$		1	1	0	0	0	1	1	0	0
$Li_2WO_4$	$X_3$			1	0	0	0	1	1	0	0
KF	$X_4$				1	0	0	0	0	1	1
$K_2MoO_4$	$X_5$					1	1	1	1	1	1
$K_2WO_4$	$X_6$						1	1	1	1	1
$LiKMoO_4 (D_1)$	$X_7$							1	1	0	0
$LiKWO_4 (D_2)$	$X_8$								1	0	0
$K_3FMO_4 (D_3)$	$X_9$									1	1
$K_3FWO_4 (D_4)$	$X_{10}$										1



Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения получим набор однородных несвязных графов:

$$(X_2X_3X_4, X_7, X_8 + X_2X_3X_4, X_9, X_{10} + X_2X_3X_5, X_6, X_7, X_8 + X_4X_5X_6, X_9, X_{10}).$$

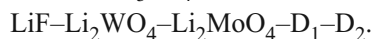
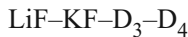
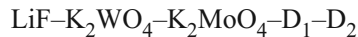
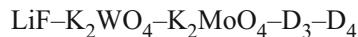
Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:

I)  $X_1X_5X_6X_9X_{10}$

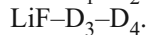
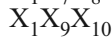
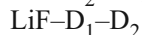
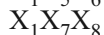
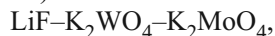
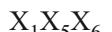
II)  $X_1X_5X_6X_7X_8$

III)  $X_1X_4X_9X_{10}$

IV)  $X_1X_2X_3X_7X_8$



Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные треугольники):



Исходя из проведенного разбиения построено

древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из трех стабильных треугольников –  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiF-D}_1\text{-D}_2$ ,  $\text{LiF-D}_3\text{-D}_4$  одного стабильного тетраэдра –  $\text{LiF-KF-D}_3\text{-D}_4$  и трех стабильных пентатопов –  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2$ ,  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_3\text{-D}_4$ ,  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2$ .

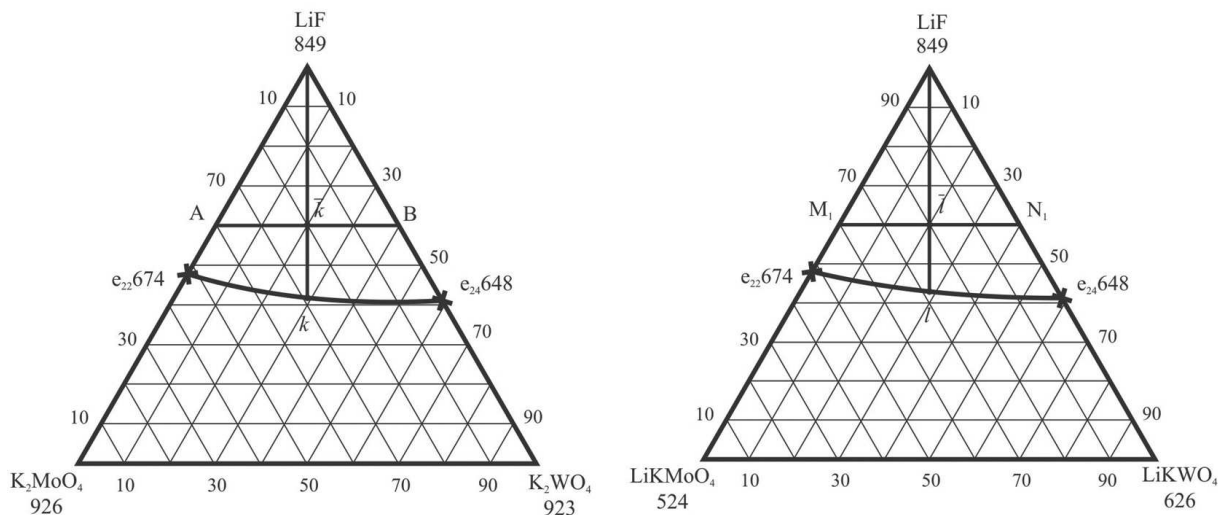
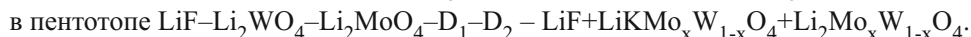
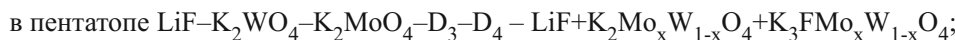
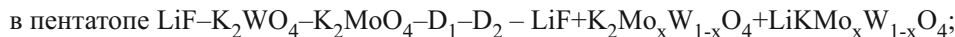


Рис. 3. Секущие треугольники  $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$

Используя рис. 3, проведем прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах приведенного древа фаз. Вследствие изоструктурности молибдатов и вольфраматов лития и калия, а также соединений  $\text{LiKMoO}_4$ ,  $\text{LiKWO}_4$  и  $\text{K}_3\text{FMoO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FWO}_4$  между ними образуются непрерывные ряды твердых растворов  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Mo}_x$

$\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Поэтому в стабильных треугольниках будут по две кристаллизующиеся фазы:  $\text{LiF+K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ ),  $\text{LiF+LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{LiF-D}_1\text{-D}_2$ ),  $\text{LiF+K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{LiF-D}_3\text{-D}_4$ ). В стабильном тетраэдре  $\text{LiF-KF-D}_3\text{-D}_4$  при кристаллизации будут образовываться фазы  $\text{LiF+KF+K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . В каждом из пентатопов кристаллизуются также по три фазы:



Проведенный прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных элементах совпадает с прогнозом, приведенным в [14], согласно которому в четырехкомпонентной системе будут образовываться непрерывные ряды твердых

растворов, так как они образуются в двух трехкомпонентных ( $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ ) и одной трехкомпонентной взаимной системе –  $\text{Li, K||F, MoO}_4, \text{WO}_4$  (см. рис. 1).



Подтверждение разбиения и кристаллизующихся фаз было проведено экспериментальными исследованиями методом дифференциального термического анализа секущих треугольников  $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-LiKWO}_4$  и  $\text{LiF-K}_3\text{FMoO}_4\text{-K}_3\text{FWO}_4$  (рис. 4).

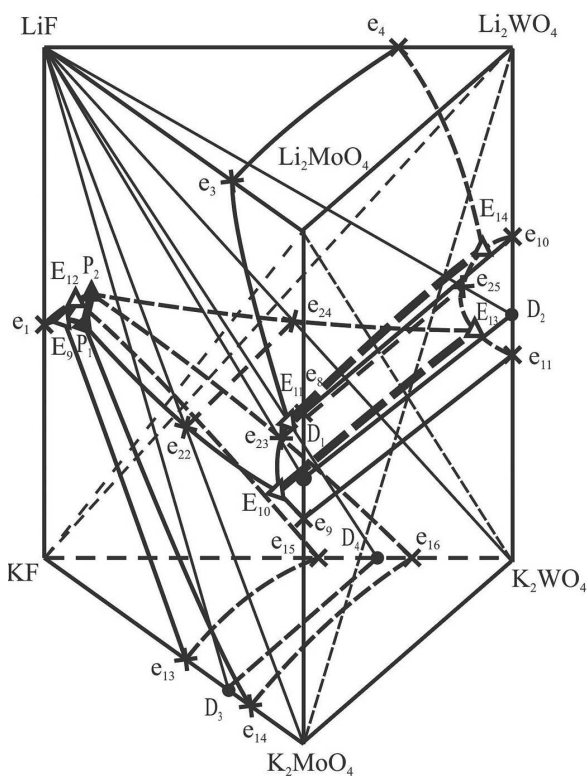
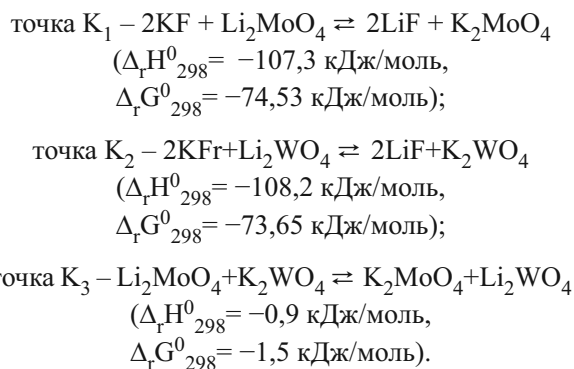


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$

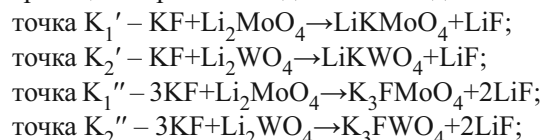
**Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$  конверсионным методом**

Для описания химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе конверсионным методом [15] проведем сначала описание химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных системах. В точках полной конверсии  $\text{K}_1$ ,  $\text{K}_2$  и  $\text{K}_3$  протекают следующие реакции обмена:



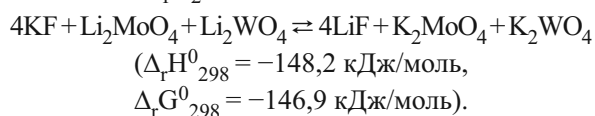
На основании рассчитанных тепловых эффектов реакций ( $\Delta_r H^0$ ) и энергий Гиббса ( $\Delta_r G^0$ ) для стандартных условий можно сделать вывод о том, что системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4$  и  $\text{Li, K} \parallel \text{F, WO}_4$  относятся к сингулярным необратимо-взаимным системам со сдвигом равновесия в сторону пар солей (стабильные диагонали)  $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4$ , соответственно. Трехкомпонентная взаимная система  $\text{Li, K} \parallel \text{MoO}_4, \text{WO}_4$  является обратимо-взаимной без заметного сдвига в сторону какой-то пары солей (стабильная диагональ  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ ; незначительный тепловой эффект реакции) [16].

Кроме реакций обмена, в трехкомпонентных взаимных системах  $\text{Li, K} \parallel \text{F, } \text{O}_4$  ( $\text{O} = \text{Mo, W}$ ) протекают реакции образования двойных соединений:



В четырехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$ , согласно данным термодинамического расчета, направления реакций обмена для составов точек конверсии  $\text{K}_1$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{K}_3$ , образуются две линии конверсии (см. рис. 2)  $\text{K}_1\text{K}_2$  и  $\text{K}_1\text{K}_3$ , которые сходятся в точке конверсии  $\text{K}_1$  с максимальным тепловым эффектом реакции обмена.

Линия конверсии  $\text{K}_1\text{K}_2$  образуется пересечением стабильного  $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  и нестабильного  $\text{KF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  треугольников. Суммируя уравнения реакции обмена для составов точек  $\text{K}_1$  и  $\text{K}_2$ , получим уравнение реакции для состава центральной точки 1 линии конверсии  $\text{K}_1\text{K}_2$ :



Выражая содержание состава точки  $\text{K}_1$  через  $x$  (в экв. долях), а смеси состава точки  $\text{K}_2$  через  $(1-x)$ , получим уравнение реакции обмена для состава произвольной точки линии конверсии  $\text{K}_1\text{K}_2$ :

$4\text{KF} + x\text{Li}_2\text{MoO}_4 + (1-x)\text{Li}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons 4\text{LiF} + x\text{K}_2\text{MoO}_4 + (1-x)\text{K}_2\text{WO}_4.$

Для установления отсутствия в системе четверных точек невариантных равновесий достаточно рассмотреть прогноз кристаллизующихся фаз из составов расплавов, отвечающих точкам конверсии  $\text{K}_1\text{K}_2$ .

Так как  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  образуют непрерывный ряд твердых растворов, то стабильными



продуктами при кристаллизации сплавов, отвечающих составам линии конверсии  $K_1K_2$ , будут  $LiF$ ,  $K_2MoO_xW_{1-x}O_4$  (фазы стабильного треугольника  $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ ).

**Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $Li, K | F, MoO_4, WO_4$  методом ионного баланса**

Для описания химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $Li, K | F, MoO_4, WO_4$  методом ионного баланса [17] рассмотрим ряд исходных составов, включающих различное число солей, расположенных в вершинах призмы составов (см. рис. 1).

**Состав 1.** Определим фазовую реакцию для следующего исходного соотношения из четырех солей:  $4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4$ .

Рассмотрим первый симплекс. Для него запишем левую часть уравнения в приведенном выше виде, а правую – с неопределенными коэффициентами при солях, являющихся вершинами симплекса:

$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2Li_2MoO_4 + a_3Li_2WO_4 + a_4LiKMoO_4 + a_5LiKWO_4$ , где  $a$  – коэффициенты, которые необходимо определить.

Уравнивая коэффициенты для всех ионов левой и правой частей приведенного уравнения, получаем:

$Li^+$ :  $a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4 + a_5 = +14$ ;  $K^+$ :  $a_4 + a_5 = 18$ ;  
 $F^-$ :  $a_1 = 22$ ;  $MoO_4^{2-}$ :  $a_2 + a_4 = 3$ ;  $WO_4^{2-}$ :  $a_3 + a_5 = 2$ .

Решая эту систему линейных уравнений, имеем  $a_1 = +22$ ;  $a_2 = +1$ ;  $a_3 = -14$ ;  $a_4 = +2$ ;  $a_5 = +16$ . Так как коэффициент перед  $a_3$  меньше нуля, то этот симплекс не реализуется.

Рассмотрим второй симплекс:

$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2K_2MoO_4 + a_3K_2WO_4 + a_4K_3FMO_4 + a_5K_3FWO_4$ .

Уравнивая коэффициенты для всех ионов левой и правой частей приведенного уравнения, получаем:

$Li^+$ :  $a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4 + a_5 = +14$ ;  $K^+$ :  $a_4 + a_5 = 18$ ;  
 $F^-$ :  $a_1 = 22$ ;  $MoO_4^{2-}$ :  $a_2 + a_4 = 3$ ;  $WO_4^{2-}$ :  $a_3 + a_5 = 2$ .

Решая эту систему линейных уравнений, имеем  $a_1 = +14$ ;  $a_2 = +1$ ;  $a_3 = -4$ ;  $a_4 = +2$ ;  $a_5 = +6$ . Так как коэффициент перед  $a_3$  меньше нуля, то этот симплекс также не реализуется.

Рассмотрим третий симплекс:

$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2KF + a_3K_3FMO_4 + a_4K_3FWO_4$ , где  $a$  – коэффициенты, которые необходимо определить.

Уравнивая коэффициенты для всех ионов левой и правой частей приведенного уравнения, получаем:

$Li^+$ :  $a_1 = 14$ ;  $K^+$ :  $a_2 + 3a_3 + 3a_4 = 18$ ;  
 $F^-$ :  $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 22$ ;  $MoO_4^{2-}$ :  $a_3 = 3$ ;  $WO_4^{2-}$ :  $a_4 = 2$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем  $a_1 = +14$ ;  $a_2 = +3$ ;  $a_3 = +3$ ;  $a_4 = +4$ . Так как все коэффициенты имеют положительное значение, то этот симплекс реализуется.

Для того чтобы правильно определить коэффициенты в левой и правой частях уравнений, коэффициенты при фазах  $K_3FMO_4$  и  $K_3FWO_4$  нужно рассматривать вместе:  $a_3 + a_4 = +7$ . Так как отношение ионов  $MoO_4^{2-}/WO_4^{2-}$ , являющихся основной образующихся непрерывных рядов твердых растворов, равно  $3/4$ , то внутри объединяющихся скобок составы молибдатов и вольфраматов будут соответствовать ионным долям: для  $MoO_4^{2-} = 3/7$ , для  $WO_4^{2-} = 4/7$ . Таким образом, окончательно имеем фазовую реакцию:

$4LiF + 3Li_2MoO_4 + 18KF + 2Li_2WO_4 \rightleftharpoons 14LiF + 3KF + 7(3/7K_3FMO_4 + 4/7K_3FWO_4)$ .

Проверяем правильность расставления коэффициентов:

$Li^+ = 14$ ;  $K^+ = 3 + 9 + 6 = 18$ ;  $F^- = 14 + 3 + 3 + 2 = 22$ ;  
 $MoO_4^{2-} = 3$ ;  $WO_4^{2-} = 4$ .

Так как коэффициенты в уравнении реакции получились больше нуля, то реализуется этот симплекс, и продуктами данной реакции будут фторид лития, фторид калия, твердые растворы  $K_3FMO_xW_{1-x}O_4$ .

**Состав 2.** Выберем исходный состав из следующих пяти солей:  $5LiF + 5Li_2MoO_4 + 2K_2MoO_4 + 3Li_2WO_4 + 4K_2WO_4$ .

Аналогично приведенному выше расчету для состава 1 определим фазовую реакцию для выбранного состава солей:

$5LiF + 5Li_2MoO_4 + 2K_2MoO_4 + 3Li_2WO_4 + 4K_2WO_4 \rightleftharpoons a_1LiF + a_2Li_2MoO_4 + a_3Li_2WO_4 + a_4LiKMoO_4 + a_5LiKWO_4$ .

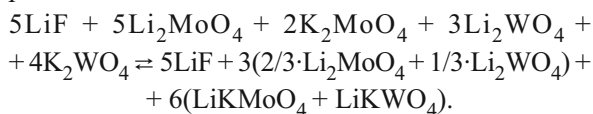
$Li^+$ :  $a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4 + a_5 = 23$ ;  $K^+$ :  $a_4 + a_5 = 12$ ;  
 $F^-$ :  $a_1 = 5$ ;  $MoO_4^{2-}$ :  $a_2 + a_4 = 8$ ;  $WO_4^{2-}$ :  $a_3 + a_5 = 7$ .

Решая эту систему линейных уравнений, имеем  $a_1 = +5$ ;  $a_2 = +2$ ;  $a_3 = +1$ ;  $a_4 = +6$ ;  $a_5 = +6$ . Так как все коэффициенты имеют положительное значение, то этот симплекс реализуется.

Учитывая соотношение ионов для молибдата и вольфрамата лития и калия  $MoO_4^{2-}/WO_4^{2-} = 2/1$  и для соединений  $LiKMoO_4$  и  $LiKWO_4$   $MoO_4^{2-}/WO_4^{2-} = 6/6$ , получим внутри скобок



ионные доли  $\text{MoO}_4^{2-} = 2/3$ ,  $\text{WO}_4^{2-} = 1/3$  и  $\text{MoO}_4^{2-} = 1$ ,  $\text{WO}_4^{2-} = 1$ . Окончательно фазовая реакция запишется в виде



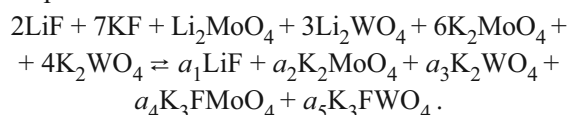
Проверяем правильность определения коэффициентов:

$$\text{Li}^+ = 5 + 3(2 \cdot 2/3 + 2 \cdot 1/3) = 23; \text{K}^+ = 6 + 6 = 12; \text{F}^- = 5; \text{MoO}_4^{2-} = 3 \cdot 2/3 + 6 = 8; \text{WO}_4^{2-} = 3 \cdot 1/3 + 6 = 7.$$

Так как коэффициенты в уравнении реакции получились больше нуля, то реализуется этот симплекс, и продуктами данной реакции будут бромид лития, бромид калия, твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата лития, а также твердые растворы соединений  $\text{LiKMoO}_4$  и  $\text{LiKWO}_4$ .

**Состав 3.** Выберем исходный состав из следующих шести солей:  $2\text{LiF} + 7\text{KF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Li}_2\text{WO}_4 + 6\text{K}_2\text{MoO}_4 + 4\text{K}_2\text{WO}_4$ .

Аналогично приведенному выше расчету для состава 1 определим фазовую реакцию для выбранного состава солей:



$$\text{Li}^+: a_1 = 2 + 1 + 6 = 9; \text{K}^+: 2a_2 + 2a_3 + 3a_4 + 3a_5 = 7 + 6 + 12 + 8 = 33;$$

$$\text{F}^-: a_1 = 2 + 7 = 9; \text{MoO}_4^{2-}: a_2 + a_4 = 1 + 6 = 7; \text{WO}_4^{2-}: a_3 + a_5 = 3 + 4 = 7.$$

Решая эту систему линейных уравнений, имеем  $a_1 = +9$ ;  $a_2 = +4$ ;  $a_3 = +5$ ;  $a_4 = +3$ ;  $a_5 = +2$ . Так как все коэффициенты имеют положительное значение, то этот симплекс реализуется.

Учитывая соотношение ионов для молибдата и вольфрамата калия  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-} = 4/5$  и соединений  $\text{K}_3\text{FMoO}_4$  и  $\text{K}_3\text{FWO}_4$   $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-} = 3/2$ , получим внутри скобок ионные доли  $\text{MoO}_4^{2-} = 4/9$  и  $\text{WO}_4^{2-} = 5/9$  и  $\text{MoO}_4^{2-} = 3/5$  и  $\text{WO}_4^{2-} = 2/5$ . Окончательно фазовая реакция запишется в виде

$$2\text{LiF} + 7\text{KF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Li}_2\text{WO}_4 + 6\text{K}_2\text{MoO}_4 + 4\text{K}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons 9\text{LiF} + 9(4/9\text{K}_2\text{MoO}_4 + 5/9\text{K}_2\text{WO}_4) + 5(3/5\text{K}_3\text{FMoO}_4 + 2/5\text{K}_3\text{FWO}_4).$$

Проверяем правильность определения коэффициентов:

$$\text{Li}^+ = 9; \text{K}^+ = 9(2 \cdot 4/9 + 2 \cdot 5/9) + 5(3 \cdot 3/5 + 3 \cdot 2/5) = 33;$$

$$\text{F}^- = 9; \text{MoO}_4^{2-} = 9 \cdot 4/9 + 5 \cdot 3/5 = 7;$$

$$\text{WO}_4^{2-} = 9 \cdot 5/9 + 5 \cdot 2/5 = 7.$$

Так как коэффициенты в уравнении реакции получились больше нуля, то реализуется этот симплекс, и продуктами данной реакции будут бромид

калия, твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата лития и твердые растворы на основе соединений  $\text{K}_3\text{FMoO}_4$  и  $\text{K}_3\text{FWO}_4$ .

Для подтверждения теоретических исследований четырехкомпонентной взаимной системы было проведено ее экспериментальное исследование методами дифференциального термического анализа (ДТА) [18] и рентгенофазового анализа (РФА) [19]. В ходе экспериментальных исследований не была выявлена одновременная кристаллизация четырех фаз. Следовательно, в системе отсутствуют четверные точки неинвариантного равновесия. В системе кристаллизуются фазы: фторид лития, фторид калия и непрерывные ряды твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата лития, молибдата и вольфрамата калия, на основе соединений  $\text{LiKMoO}_4$  и  $\text{LiKWO}_4$ , на основе соединений  $\text{K}_3\text{FMoO}_4$  и  $\text{K}_3\text{FWO}_4$ .

### Результаты и их обсуждение

Проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K}||\text{F,MoO}_4,\text{WO}_4$  на симплексы с применением теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения.

Составлены уравнения реакций обмена для составов произвольных точек линии конверсии  $\text{K}_1\text{K}_2$  и определены продукты этой реакции. Продуктами реакции обмена для составов точек линии конверсии  $\text{K}_1\text{K}_2$  являются фторид лития и непрерывные ряды твердых растворов  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и отмечается образование соединений конгруэнтного плавления  $\text{LiKMoO}_4$ ,  $\text{LiKWO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FMoO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FWO}_4$  вследствие «дивергенции». В эквивалентных количествах эти соединения образуются для составов точек  $\text{K}_1'$ ,  $\text{K}_2'$ ,  $\text{K}_1''$ ,  $\text{K}_2''$  (см. рис. 1). Соединения конгруэнтного плавления образуют непрерывный ряд твердых растворов  $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Определены объемы кристаллизующихся фаз. В четырехкомпонентной системе не выявлена одновременная кристаллизация четырех фаз, поэтому и четверные точки неинвариантного равновесия в системе отсутствуют. Четырехкомпонентная взаимная система состоит из следующих кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

### Список литературы

1. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический



- анализ и фазовые равновесия. Пермь : Изд-во Перм. ун-та, 1984. С. 101–111.
2. *Сечной А. И., Гаркушин И. К.*, Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие : учеб. пособие. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 1999. 166 с.
  3. *Радищев В. П.* Многокомпонентные системы / под ред. Ф. М. Перельман. М. : Изд-во АН СССР, 1947. 846 с.
  4. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / сост. И. К. Гаркушин, М. А. Истомова. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2012. 237 с.
  5. *Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещетина И. П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 848 с.
  6. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Васина Н. А.* Диаграммы плавкости солевых систем : в 3 ч. Ч. III. Двойные системы с общим катионом : справочник. М. : Metallurgia, 1979. С. 78.
  7. *Беляев И. Н.* Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорг. химии. 1961. Т. VI, вып. 5. С. 1178–1188.
  8. *Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г.* Исследование четырехкомпонентной взаимной системы из фторида, бромида, вольфрамата и молибдата лития // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. Т. 4. Волгоград, 2011. С. 93.
  9. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы : справочник. М. : Химия, 1977. С. 294.
  10. *Гаркушин И. К., Радзиховская М. А., Данилушкина Е. Г.* Исследование трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$  // Международный год химии : сб. материалов молодеж. конф. / Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань, 2011. С. 109.
  11. *Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И.* Трехкомпонентная взаимная система  $\text{Li, K/F, MoO}_4$  // Башкир. хим. журн. 2010. Т. 17, № 4. С. 57.
  12. *Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А.* Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург : УрОРАН, 2008. 132 с.
  13. *Оре О.* Теория графов. М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. 336 с.
  14. *Посыпайко В. И., Тарасовичи С. А., Алексеева Е. А. [и др.]*. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М. : Наука, 1984. 216 с.
  15. *Посыпайко В. И.* Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.
  16. *Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* Об ионном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва. 1929. Т. LXI, вып. 8. С. 1451–1478.
  17. *Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С.* Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 4. С. 1014–1018.
  18. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара : ПО «САМВЕН», 1996. 270 с.
  19. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. 232 с.

УДК 544.2

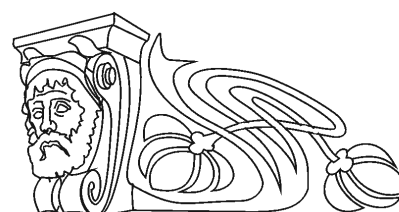
## ВЛИЯНИЕ НЕФТЕШЛАМОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р. И. Кузьмина, И. П. Широков

Саратовский государственный университет  
E-mail: shirokov\_ip@mail.ru

Исследованы элементный и гранулометрический составы твердого остатка нефтешлама, проведено формирование серии тестовых образцов композиционного материала с последующим исследованием их физико-химических и эксплуатационных свойств. Установлено, что характеристики полученного материала позволят использовать его в производстве асфальтобетона для строительства дорог.

**Ключевые слова:** нефтешлам, утилизация, композиционные материалы, асфальтобетон.



## Effect of Oil Sludge Filler on Physico-chemical Properties of the Bituminous Composite Materials

R. I. Kuzmina, I. P. Shirokov

An elemental composition and particle size distribution of the solid residue oil sludge are investigated, and a test samples series of a composite material is performed. The physico-chemical and operational properties of this material are investigated. Found that the characteris-





tics of the resulting material allow to use it in production of bituminous concrete for road construction.

**Key words:** oil sludge, waste recovery, composite materials, bituminous concrete.

По уровню отрицательного воздействия на окружающую среду нефтяная промышленность занимает одно из первых мест среди отраслей экономики. Потери содержащейся в отходах нефти, по экспертным оценкам, составляют примерно 3% от её добычи. При годовой добыче нефти в Российской Федерации 511,4 млн т ежегодный объём образующихся нефтеотходов превышает 5 млн т.

Суммарная площадь загрязнений почв нефтью и нефтепродуктами на территории Российской Федерации составила 71,5 тыс. га, что в 1,6 раза выше показателей 2010 г. (44,7 тыс. га).

Наибольшую опасность для природной среды представляют производственно-технологические отходы бурения, которые накапливаются и хранятся непосредственно на территории буровой. В своем составе они содержат широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных материалами и химреагентами, используемыми для приготовления и обработки буровых растворов, например, полиакриламидом (ПАА), конденсированной сульфитспиртовой бардой (КССБ), карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) [1].

Основными направлениями ликвидации нефтешламов являются:

разработка и внедрение современных технологий обезвреживания, переработки и утилизации нефтешламов, использования продуктов утилизации в экономике регионов;

создание специализированных предприятий (пунктов) по переработке и утилизации нефтешламов и ликвидации очагов загрязнений.

При добыче, транспортировке и переработке нефти происходит образование и накопление нефтешламов. Нефтешламы представляют собой многокомпонентные агрегативно-устойчивые физико-химические системы (смеси), состоящие из воды, нефтепродуктов и минеральных добавок (глина, оксиды металлов, песок и т.п.) [2]. Главной причиной их образования является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в объеме нефтеприемного устройства с влагой, кислородом воздуха и механическими примесями. Шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определённого промежутка времени, поэтому одинаковых по составу и физико-химическим характеристикам шламов не бывает [3].

Процесс переработки нефтешламов является сложной научно-технической задачей и

осуществляется различными технологическими приемами с применением самого разнообразного оборудования в зависимости от климатических, горно-геологических и почвенных условий, возраста, агрегатного состояния, токсичности, физико-механических характеристик нефтешлама и целей его переработки.

Поскольку характер нефти на каждом месторождении практически уникален, то и технология утилизации нефтешламов должна разрабатываться специально для каждого месторождения. Утилизация отходов нефтедобычи, по сравнению с их размещением в амбарах, снижает удельный ущерб окружающей среде в 64 раза, а по сравнению с размещением на полигонах — в 41,7 раз [4].

При всём многообразии технологий и способов утилизации такого рода отходов существует два принципиально разных направления: а) способы утилизации без предварительного выделения полезных компонентов; б) способы, основанные на использовании отходов как ресурсного потенциала (вторичного сырья) и позволяющие получить ценные нефтепродукты и другие компоненты. В этом случае остаток после извлечения нефтепродуктов рассматривают как условно экологически безвредный, который может быть безопасно использован. Например, нефтешламы могут быть использованы для производства на их основе различных строительных материалов.

Утилизация отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности исключительно актуальна для большинства развитых стран.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальной оценке эффективности методов получения битумных композиционных материалов с нефтешламом в качестве наполнителя. В ходе работы проводилось формирование серии тестовых образцов композита и оценивался ряд физико-химических характеристик полученного материала.

### Материалы и методы

В качестве наполнителя для композиционного материала использовался шлам карбонатного бурового раствора. Для определения элементного состава образцов твердого остатка шлама применялся метод рентгеновского флуоресцентного анализа.

Исследованы две серии опытных образцов, отличающихся температурой предварительной термической обработки наполнителя при температурах 260 °С (образец 1) и 340 °С (образец 2), с содержанием шлама, % мас.: 1, 3, 5, 10, и контрольный образец, не содержащий наполнитель.



Предварительно высушенный при  $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов нефтешлам измельчен в тонкодисперсный порошок (размер частиц в диапазоне 1,5–4 мкм, по данным гранулометрического анализа; удельная площадь поверхности частиц 1,64–3,80 м<sup>2</sup>/г) с целью введения в битумную матрицу.

Для компаундирования твердого остатка нефтешлама использован нефтяной вязкий дорожный битум, изготовленный в соответствии с ГОСТ 22245-90, который доведен до вязко-пластичного состояния при температуре 170 °С.

Шлам в количестве, % мас.: 1, 3, 5, 10 введен равномерно в образцы битума с последующим выдерживанием их при температуре размягчения матрицы 170 °С и длительным перемешиванием для достижения большей однородности распределения наполнителя. Из размягченной смеси для каждой концентрации сформированы образцы цилиндрической формы ( $D_{\text{осн}} = 10\text{ мм}$ ,  $L = 50\text{--}60\text{ мм}$ ), в дальнейшем предназначенные для испытаний эксплуатационных свойств материала.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что дорожные асфальтобетонные покрытия содержат минеральные вещества, поэтому было исследовано влияние содержания шламового наполнителя в битумном композиционном материале на его эксплуатационные свойства, в том числе морозостойкость и водопоглощение.

Полученные образцы испытаны согласно методике ОКСТУ 5879.

Обводненные образцы претерпели изменение массы в среднем порядка 0,15% мас., что свидетельствует об их низкой пористости и высокой устойчивости к пребыванию в водной среде вне зависимости от концентрации наполнителя (табл. 1).

Таблица 1

Экспериментальные значения водопоглощения сухих образцов  $W_m(\text{сух.})$  и обводненных –  $W_m(\text{обв.})$

Образец	Массовая доля наполнителя, % мас.	$W_m(\text{сух.})$	$W_m(\text{обв.})$
–	0	0,3592	0,1173
1	1	0,0000	0,1541
	3	0,0071	0,1851
	5	0,0519	0,1149
	10	0,0246	0,1366
2	1	0,0274	0,1718
	3	0,0042	0,1511
	5	0,0385	0,1704
	10	0,0174	0,1716

В ходе испытаний при  $T = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$  после цикла заморозки и последующей разморозки образцов до комнатной температуры не зафиксировано их растрескивания, что может характеризовать полученный композиционный материал как морозостойкий.

Важными характеристиками минеральных смесей для определения направлений их использования являются пористость, удельная поверхность и гранулометрический состав. Эти физико-химические свойства минеральных смесей были исследованы по методу низкотемпературной адсорбции азота (пористость) и дифракции лазерного луча твердыми частицами (гранулометрический состав).

Гранулометрический анализ образца твердого остатка обжига бурового шлама при 260 °С (образец 1) показал преимущественное содержание частиц размером 2,4–6,7 мкм. Частицы других размеров представлены в незначительном количестве (рис. 1).



Рис. 1. Количественное распределение частиц образца 1 по размерам, мкм



В образце 2, полученном в промышленной установке, в основном содержатся частицы размера 0,6–2,9 мкм, т.е. повышение температуры обжига нефтешлама и осуществление процесса

в два этапа с использованием на второй стадии вращающейся печи способствуют уменьшению размера частиц полученного минерального остатка (рис. 2).

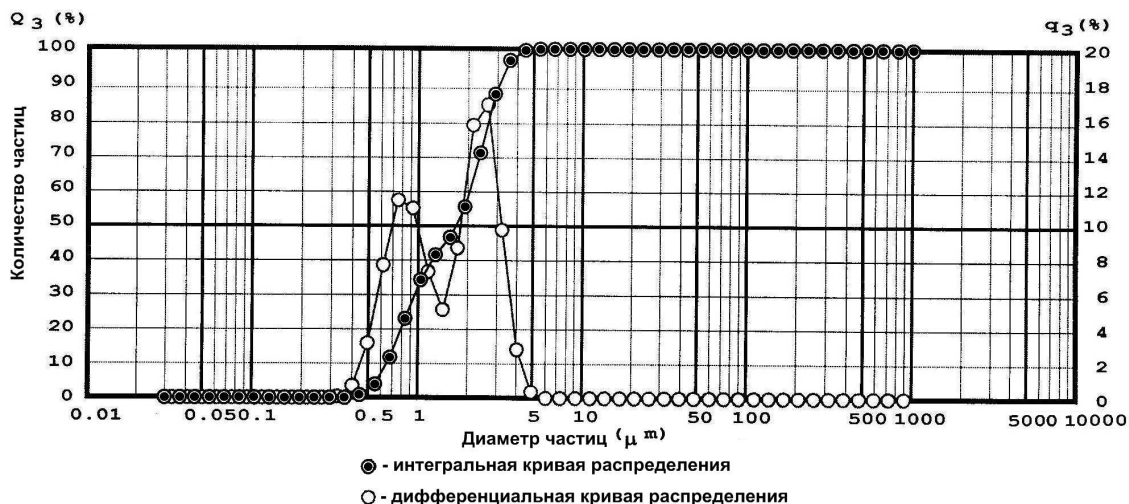


Рис. 2. Количественное распределение частиц образца 2 по размерам, мкм

Сводные данные о распределении частиц твердого остатка бурового шлама представлены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение частиц по размеру в образцах 1 и 2

Размер частиц, мкм	Содержание частиц, % от общего количества
Образец 1	
0,554–1,0350	18,50
1,275–1,933	8,20
2,381–3,611	24,60
4,447–6,746	28,80
8,308–12,601	15,10
Образец 2	
0,554–0,840	21,3
1,1,035–1,933	21,8
2,381	15,6
2,936	16,8
3,611–4,447	12,3

Результаты проведенных исследований адсорбционно-десорбционных свойств азота на поверхности остатка термообработки бурового шлама в производственных условиях при температуре до 260 °С показали, что удельная площадь поверхности составляет 7,3 м<sup>2</sup>/г. Для измерения площади поверхности частиц твердого остатка бурового шлама использовался метод Brunauer-Emmet-Teller (BET), а распределения пор по размерам – метод Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (рис. 3, 4).

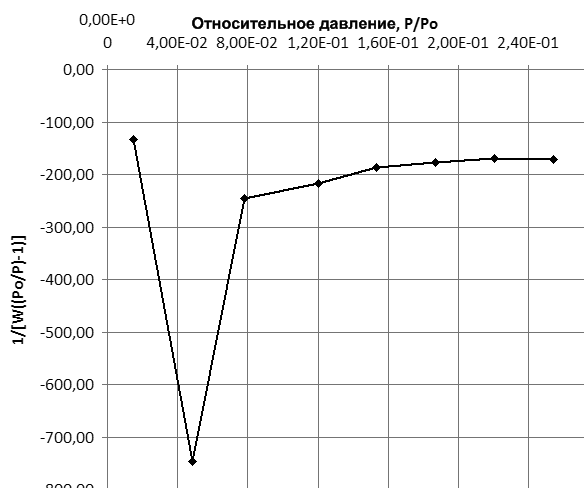


Рис. 3. Распределение пор твердого остатка БШ (метод BET)

Суммарные данные ВЖ: удельная площадь поверхности – 3,8 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,017 см<sup>3</sup>/г; средний радиус пор – 36,1 Å. Оценка распределения пор по радиусам показала, что 45% – поры радиусом более 100 Å (табл. 3).

Таблица 3

Количественное распределение пор по радиусу

Радиус пор, Å	Объемная доля, %
15–20	1,21
20–30	1,24
30–50	19,93
50–100	32,08
>100	45,53

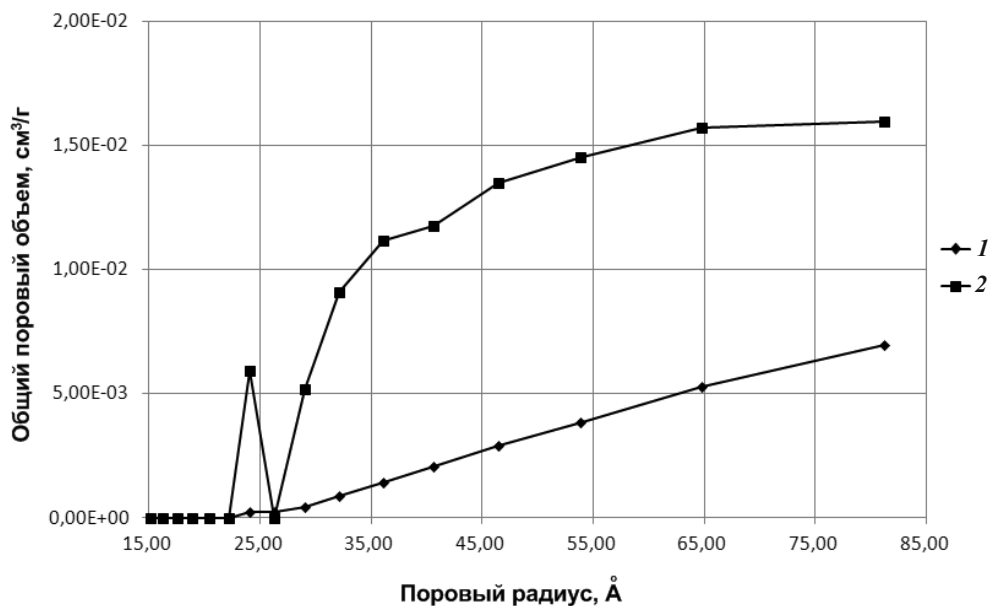


Рис. 4. Зависимость относительного объема пор от их радиуса (метод ВДН): 1 – поровый объем, 2 – зависимость изменения объема пор от величины их радиуса

Все образцы представляют собой крупнопористые объекты с удельной поверхностью 2–8 м<sup>2</sup>/г. Доля мелких пор невелика. Объем пор с диаметром от 20 до 500 Å составляет лишь 0,005 см<sup>3</sup>/г.

Для испытания принята асфальтобетонная смесь типа 2 (наиболее распространённый тип смесей, применяемых в Саратовской области), состоящая из щебень-известковый фракции 5–10 мм марки 600; песок речной мелкий с модулем крупности  $M_k = 1,3$ ; битум нефтяной дорожный БНД 60/90. Использовались два типа наполнителя асфальтобетонной смеси следующего состава, % об.: щебень – 40, песок – 50, минеральный компонент – 10, битум – 6. В первом случае минеральным компонентом являлся порошок из высевок извести нового щебня, во втором – исследуемый твердый остаток нефтешлама.

Из асфальтобетонных смесей по методике испытаний материалов, изложенной в ГОСТ 12801-98, формовались и испытывались на прочность на сжатие при температуре +20 °С образцы горячего асфальтобетона высотой и диаметром 5 мм.

По значению показателя прочности на сжатие по ГОСТ 9128-97 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон» асфальтобетон с твердым остатком нефтешлама соответствует асфальтобетону II марки для IV и V дорожно-климатических зон (табл. 4). Есть основания предполагать, что твердый остаток нефтешлама может быть использован в смесях типов 1 и 2, которые соответствуют I марке на асфальтобетон.

Таблица 4

Значения показателя прочности на сжатие стандартного образца и образца, содержащего нефтешлам, МПа

Образец смеси			
	1		2
$R_{сж1}$	4,7	$R_{сж1}$	4,1
$R_{сж2}$	4,5	$R_{сж2}$	4,1
Среднее	4,6	Среднее	4,1

### Заключение

Проведенные нами исследования позволили определить компонентный состав карбонатного шлама бурового раствора на нефтяной основе, были установлены его физико-химические характеристики и определены направления его переработки.

Разработана технология термической деструкции твердого остатка нефтешлама при температуре до 340 °С и применение полученного твердого остатка обжига в качестве минерального компонента асфальтобетонной композиции.

Показано, что повышение температуры обжига нефтешлама и осуществление процесса в два этапа с использованием на второй стадии вращающейся печи способствует уменьшению размера частиц полученного минерального остатка.

Таким образом, выявленные свойства термического остатка нефтяного шлама бурового раствора позволяет использовать его в производстве асфальтобетона для строительства дорог.



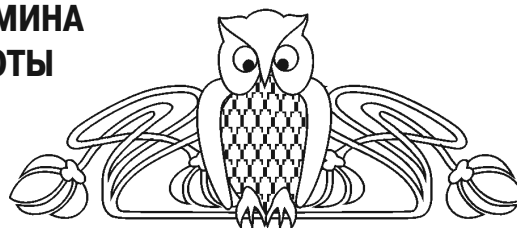
### Список литературы

1. Пат. 2093478 Российская Федерация; опубл. 20.10.1997. – 282 с. Способ очистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и полимерных добавок в буровой раствор / Ягафарова Г. Г., Мавлютов М. Р., Барахнина В. Б. и др. 282 с.
2. Владимирова В. С., Корсун Д. С., Карпухин И. А., Мойзис С. Е. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа // Экология производства. 2007. № 2. С. 1–4.
3. Бурлака И. В., Бурлака Н. В., Бурлака В. А., Клементьев И. М., Рыбкин Д. М. Обезвреживание нефтешламов и замазученных грунтов – существенное снижение экологической нагрузки на окружающую среду // ЭКП: Экология и промышленность России. 2008. № 9. С. 34–37.
4. Фаизов К. Ш., Джусупбеков У. Ж., Абиева Л. К., Раимжанова М. М., Назаров Е. А. О реабилитации нефтезагрязненных почв // Нефть и газ. 2003. № 2. С. 119–126.

УДК 544.431.5, 541.124

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ БУТИЛМЕТИЛАМИНА ХЛОРАНГИДРИДОМ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРИДА ЛИТИЯ

С. П. Алтухов, И. А. Нельга, И. В. Медвецкий,  
С. А. Комиссаренко, А. М. Апаркин, Е. Б. Белоусов



Федеральное государственное казённое учреждение  
«33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации  
E-mail: asp356@hotmail.ru

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование механизма реакции ацилирования бутилметиламина хлорангидридом пропионовой кислоты в присутствии гидрида лития. Проведена оценка двух основных направлений ацилирования бутилметиламина. Рассчитаны в программе PRIRODA методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE и базисе L1 предреакционные комплексы, переходные состояния и продукты реакции. Вычислены энергии активации реакций.

**Ключевые слова:** ацилирование аминов, бутилметиламин, пропионил хлорид, гидрид лития, N,N-бутилметиламид пропионовой кислоты, механизм реакции, квантово-химическое исследование, DFT, PBE L1, PRIRODA.

### Quantum-chemical Research of the Mechanism of Reaction of an Acylating Butylmethylamine by Propionyl Chloride in the Presence of Lithium Hydride

S. P. Altukhov, I. A. Nelga, I. V. Medvetsky,  
S. A. Komissarenko, A. M. Aparikin, E. B. Belousov

In this paper is presented quantum-chemical research of the mechanism of reaction of an acylating butylmethylamine by propionyl chloride in the presence of lithium hydride. The estimate of two basic synthetic paths of an acylating butylmethylamine is made. Prereactionary complexes, transient states and reaction products are computed in program PRIRODA by a density functional theory (DFT) in approximation PBE and basis L1. Activation energies of reactions are computed.

**Key words:** acylating of amines, butylmethylamine, propionyl chloride, lithium hydride, N-butyl-N-methyl-propionamide, the reaction mechanism, quantum-chemical research, DFT, PBE L1, PRIRODA.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований в области квантовой химии, которые были начаты в 33 ЦНИИИ МО РФ под руководством доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Российской Федерации, действительного члена Академии военных наук Юрия Дмитриевича Марковича (1948–2012 гг.).

Реакция ацилирования аминов находит широкое применение в органическом синтезе, и в частности в фармацевтическом производстве. Например, при получении рентгеноконтрастных препаратов «Трийотраст» и «Билигност», противосудорожных препаратов «Фенакон» и «Хлоракон», антибиотиков «Левомецитин» и «Сульфацил растворимый», а также многих других [1].

Несмотря на широкое использование, существующие методы ацилирования аминов обладают рядом недостатков.

Известно, что взаимодействие аминов с хлорангидридами карбоновых кислот в инертных растворителях при отсутствии акцептора выделяющегося хлороводорода протекает на 50%. При этом введение в реакционную среду третичных аминов в качестве акцепторов хлороводорода не всегда оправданно ввиду возможности образования высокореакционноспособных кетенов и



дикетенов [2], что может привести к получению побочных продуктов при ацилировании сложных замещённых аминов.

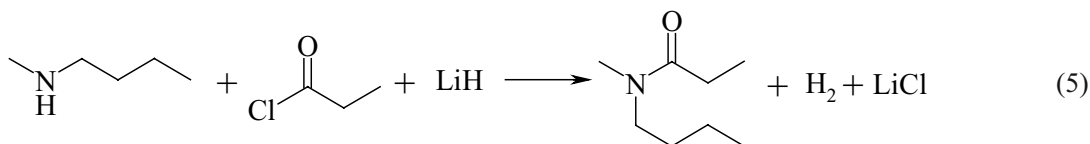
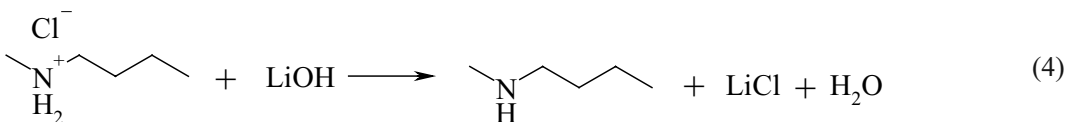
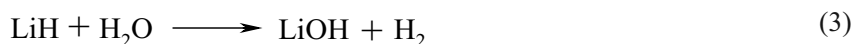
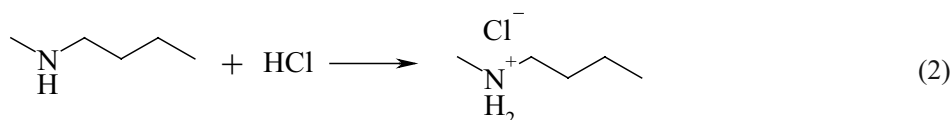
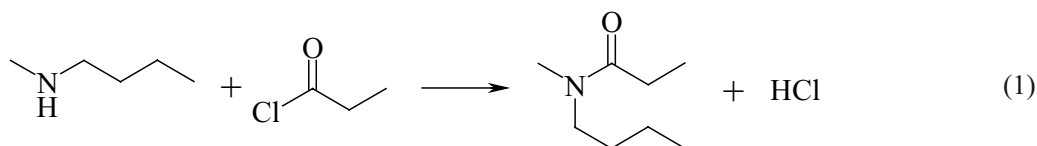
Проведение процесса по методу Шоттена–Баумана осложняется гидролизом хлорангидрида в щелочной среде и его перерасходом.

Таким образом, проведенный анализ недостатков существующих методов ацилирования аминов определил научный и практический интерес настоящего исследования – поиск альтернативных методов ацилирования аминов.

В результате ранее проведенных работ, как собственных [3], так и других авторов [4–6], была показана возможность применения гидрида лития в качестве акцептора хлороводорода в реакции ацилирования по атому азота хлорангидридами карбоновых кислот. Данный способ получения

амидов лишён представленных выше недостатков. В то же время подробного изучения механизмов протекающих реакций не проводилось, в этой связи представляется актуальным проведение квантово-химических исследований ключевых стадий процесса.

Предполагаемый нами механизм реакции состоит из двух основных направлений взаимодействия. Первое – это взаимодействие бутилметиламина и хлорангидрида пропионовой кислоты в растворе без непосредственного участия гидрида лития в ацилировании амина (схемы 1–4) и второе – реакция на поверхности гидрида лития без участия воды как реагента (схема 5). О протекании реакции по схеме (5) свидетельствовало выделение газа до добавления воды в реакционную массу.



Квантово-химические расчёты были проведены для реакции (1), как ключевой в первом пути синтеза и для реакции (5).

Для реакции по схеме (1) определено переходное состояние, проведено сканирование по внутренней координате реакции, вычислена энергия активации – 23,2 кДж/моль и изменение энтальпии – минус 48,2 кДж/моль (рис. 1). Для переходного состояния установлено увеличение длин связей относительно предреакционного комплекса N–H с 0,103 до 0,108 нм, C–Cl с 0,189 до 0,251 нм, расстояние между карбонильным атомом углерода и азотом составило 0,167 нм.

Для моделирования поверхности гидрида лития в реакции по схеме (5) использовали кластер из 25 молекул LiH, упакованных в два слоя

с кубической кристаллической решёткой, среднее расстояние между атомами лития и водородом составило 0,193 нм, что согласуется с литературными данными 0,204 нм [7]. Предреакционный комплекс получен путем оптимизации геометрии всех реагентов. Затем было проведено сканирование при изменении расстояния между атомом азота и карбонильным углеродом в диапазоне от 0,135 до 0,394 нм с оптимизацией других геометрических параметров (рис. 2).

Поиск седловой точки и сканирование по внутренней координате реакции показали наличие нескольких переходных состояний, при этом полное сканирование от исходных веществ до продуктов реакции провести не удалось ввиду больших вычислительных затрат (рис. 3).

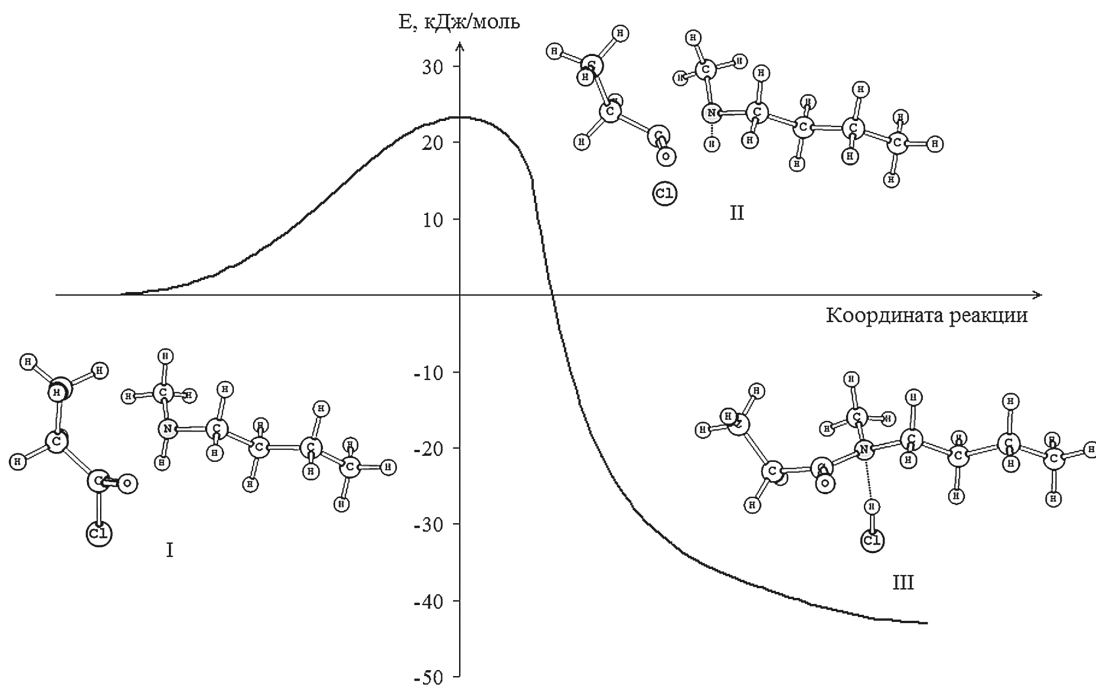


Рис. 1. Промежуточные структуры и схематический профиль реакции (1): I – предреакционный комплекс; II – переходное состояние; III – продукты реакции

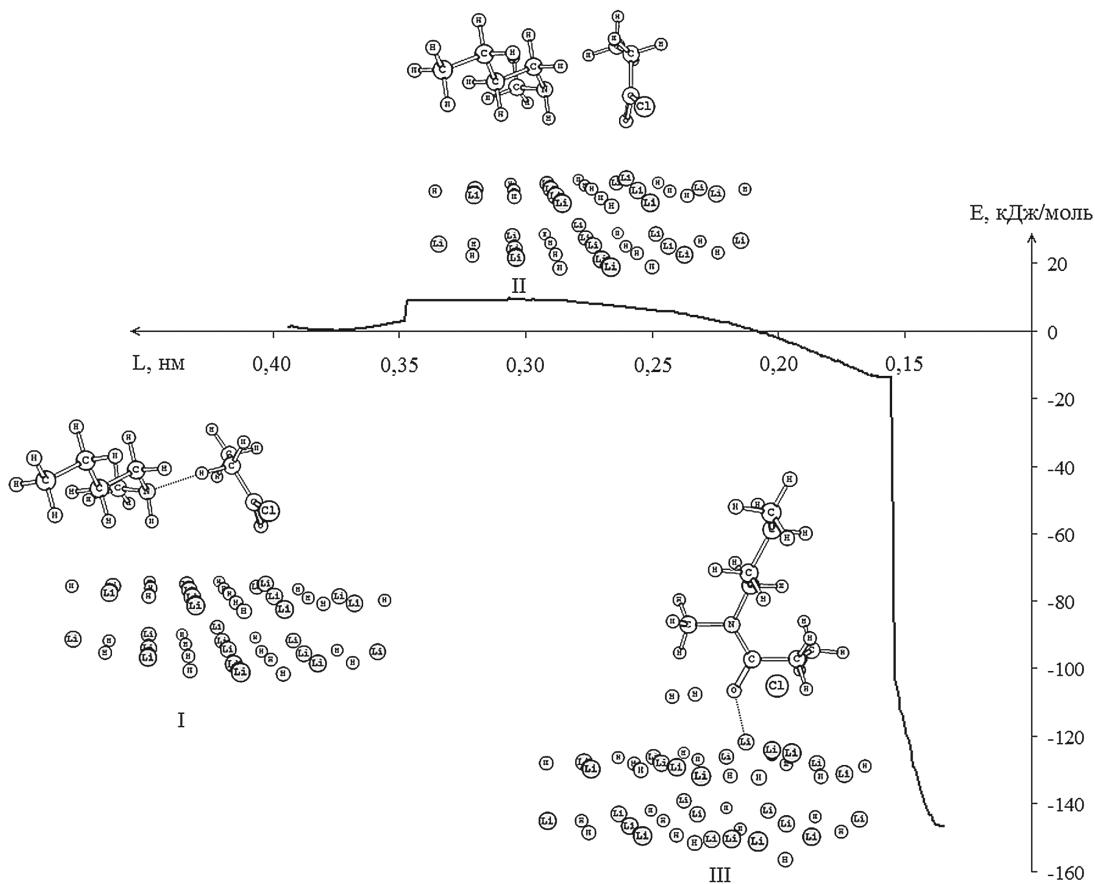


Рис. 2. Промежуточные структуры и зависимость энергии системы от расстояния (L) между атомом азота и карбонильным углеродом для реакции (5): I – исходная структура; II – структура соответствующая максимуму энергии; III – конечная структура

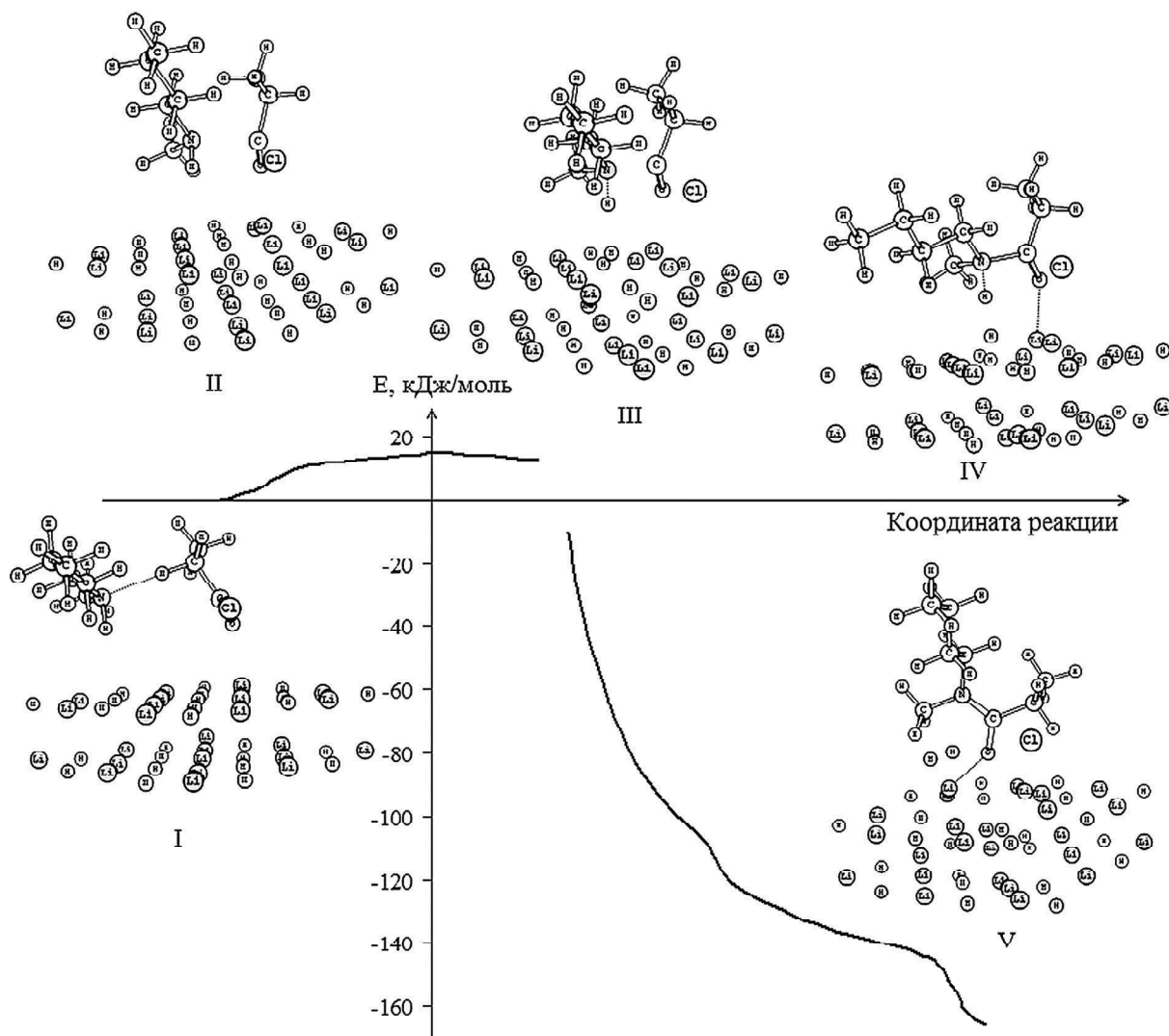


Рис. 3. Промежуточные структуры и схематический профиль реакции (5): I – предреакционный комплекс; II – переходное состояние; III – промежуточная стационарная точка; IV – исходная структура для спуска к продуктам реакции; V – продукты реакции

Тем не менее оценка энергии активации реакции (5) для первого переходного состояния составила величину 15,0 кДж/моль. Для переходного состояния установлено увеличение длины связи C-Cl относительно предреакционного комплекса с 0,185 до 0,196 нм, длина связи N-H практически не меняется (0,103 нм), расстояние между карбонильным атомом углерода и азотом составило 0,216 нм.

Для стационарной точки III (см. рис. 3) длина связи N-H равна 0,109 нм, C-Cl – 0,227 нм, расстояние между карбонильным атомом углерода и азотом составило 0,164 нм. Данные величины близки к аналогичным для переходного состояния реакции без гидроксида лития, что позволяет предположить низкую величину барьера следующего переходного состояния, после которого происходит спуск к продуктам реакции.

В конечной структуре V (см. рис. 3) отмечается координирование амида атомом кислорода с двумя атомами лития, расстояние до поверхности 0,14 нм; сорбция водорода на поверхности гидроксида лития, расстояние до поверхности 0,22 нм, расстояние между атомами в молекуле водорода составило 0,076 нм, что близко к литературному значению 0,074 нм [8]; координирование иона хлора с двумя атомами лития, расстояние до поверхности 0,19 нм, расстояние между атомом лития и хлора составило 0,236 нм, что близко к литературному значению 0,257 нм [7]. Изменение энтальпии реакции – минус 169,9 кДж/моль. Полученные данные позволяют утверждать об образовании молекулярного водорода и хлорида лития.

Сравнение величин энергии активации в отсутствие (23,2 кДж/моль) и присутствии (15,0 кДж/моль) гидроксида лития показало, что





реакция ацилирования на поверхности гидрида лития идёт с меньшим энергетическим барьером. Данный факт позволяет проводить её при более низких температурах, что было подтверждено практически [3].

Для практического осуществления реакции ацилирования в качестве исходных реагентов были взяты гидрид лития (Merck, 95%), бутилметиламин «х.ч.», хлорангидрид пропионовой кислоты (Merck, 98%) без дополнительной очистки, толуол «х.ч.», обезвоженный кипячением над натрием с последующей перегонкой.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на ЯМР-спектрометре модели FT-80A с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт – ТМС. Состав реакционных смесей и чистоту полученных соединений контролировали методом ГХ-МС на хроматомасс-спектрометрическом комплексе MS-25 RF, включающем в себя газовый хроматограф FTV-41560 фирмы «Carlo Erba», масс-спектрометр MS-25 RF, интерфейс для соединения газового хроматографа с масс-спектрометром, систему сбора и обработки данных.

Квантово-химические расчёты проводились в приближении разреженного газа без учёта влияния растворителя по программе PRIRODA версии 6 и 10 [9, 10], методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE [11] и базисе L1 (6s2p)/[2s1p] для H, (10s7p3d)/[4s3p1d] для Li, (10s7p3d)/[3s2p1d] для N, C, O, (14s11p3d)/[4s3p1d] для Cl [12], визуализацию расчётов проводили в программе Chemcraft v. 1.6 [13].

**N,N-бутилметиламид пропионовой кислоты.** Реакцию ацилирования проводили при перемешивании со скоростью 60 об./мин в круглодонной колбе ротационного испарителя объёмом 100 мл при температуре от 15 до 25 °С. В 10 мл толуола растворяли 0,5 г (5,7 ммоль) бутилметиламина. Затем загружали 0,1 г (12,5 ммоль) гидрида лития в виде порошка с размером частиц не более 0,1 мм и перемешивали до гомогенизации реакционной массы, но не менее 20 мин. После образования суспензии загружали 0,85 г (6,3 ммоль) хлорангидрида пропионовой кислоты и перемешивали 60 мин. По истечении указанного времени загружали 10 мл дистиллированной воды порциями по 0,5 мл с интервалом в 5 мин и перемешивали до прекращения выделения водорода, но не менее 30 мин, выделяющийся газ отводили из реактора. После прекращения выделения газа отделяли органический слой, сушили его безводным сульфатом натрия и упаривали досуха, получая 0,8 г целевого N,N-бутилметиламида пропионовой кислоты. Выход 97,4 % от теоретического. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}, \%$ ): 143 (21,8)  $[\text{M}]^+$ , 114 (39,5)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 101 (19,9)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$ , 100 (23,6)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ , 58

(42,1), 57 (64,9), 45 (15,9), 44 (100,0), 42 (25,0), 41 (18,0). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,70–1,10 уш. м (5H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1,05 т (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,20–1,70 уш. м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,32 кв (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,90 д (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,10–3,45 уш. м (2H,  $\text{CH}_2$ ).

## Список литературы

1. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты (справочник). М.: Медицина, 1971. 328 с.
2. Беккер Х., Домике Г., Фангхенель Э. Органикум : в 2 т. Т. 1. М.: Мир, 1992. 487 с.
3. Пат. 2442770 Российская Федерация, МПК C07C 231/02, C07C 233/04, C07C 233/07. Способ ацилирования аминов / Алтухов С. П., Нельга И. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное учреждение «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт Министерства обороны РФ». № 2010130965/04; заявл. 23.07.2010; опубл. 20.02.2012. Бюл. № 5. 5 с.
4. Davies S. G., Garner A. C., Roberts P. M., Smith A. D., Sweet M. J., Thomson J. E. Oxazinanones as chiral auxiliaries: synthesis and evaluation in enolate alkylations and aldol reactions // Organic & Biomolecular Chemistry. 2006. № 4. P. 2753–2768.
5. Atzrodt J., Beckert R., Bräuer M., Nordhoff K., Anders E., Görls H. The Stabilization of Lithiated Organic Compounds by Water as a Ligand – Synthesis of a New Lithium–Imidazole Complex and Regioselective Reactions with Selected Electrophiles // Eur. J. Org. Chem. 1998. Vol. 198. P. 2557–2563.
6. Krutošiková A., Kováč J., Chudobová M., Ilavský D. Reactions of ethyl 2-(4-chlorophenyl)-4H-furo[3,2-b]pyrrole-5-carboxylate // Collection Czechoslov. Chem. Com. 1980. Vol. 45. P. 2949–2957.
7. Химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл., 1990. Т. 2. 671 с.
8. Химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл., 1988. Т. 1. 623 с.
9. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. P. 151–156.
10. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. Система квантово-химических программ «Природа-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2005. № 3. С. 804–810.
11. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
12. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chem. Phys. Letters. 2005. Vol. 416. P. 116–120.
13. Zhurko G. A., Zhurko D. A. Chemcraft v. 1.6 (build 348). URL: www.chemcraftprog.com (дата обращения: 10.10.2012).



## БИОЛОГИЯ

УДК [591.53:599.735.53](574.1/2-925.22)

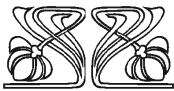
### ПИТАНИЕ САЙГАКОВ (*SAIGA TATARICA* L.) НА РАЗНЫХ ТИПАХ ПАСТБИЩ ПРИКАСПИЙСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Е. С. Беляева<sup>1</sup>, К. О. Ларионов<sup>2</sup>, А. В. Беляченко<sup>1</sup>

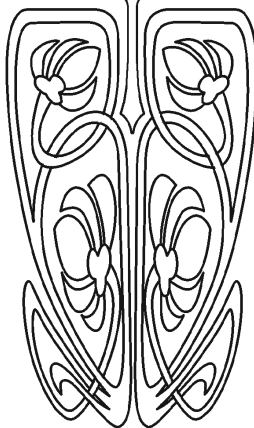
<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: katerina9102@mail.ru

<sup>2</sup>Институт проблем экологии и эволюции им. Н. А. Северцова РАН, Саратов



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ



Изучено питание сайгаков в Прикаспийской низменности в июне 2011 г. Микростологическим кутикулярно-копрологическим анализом непереваренных остатков корма выявили видовые и количественные различия в рационе животных на двух типах пастбищ. Анализ состава кормов и их переваримости позволил выявить оптимальные местообитания для сайгаков.

**Ключевые слова:** сайгак, рацион, переваримость.

**Saiga Diet (*Saiga Tatarica* L.) on Different Types of Pastures Caspian Lowlands**

**E. S. Belyaeva, K. O. Larionov, A. V. Belyachenko**

Studied the power of saiga in the Caspian lowland in June 2011. Mikrogistologicheskyy cuticular-scatalogical analysis of undigested food residues revealed a specific and quantitative differences in the diet of animals on two types of pasture. Analysis of feeds and their digestibility revealed optimal habitat for the saiga.

**Key words:** saiga, diet, digestibility.

Среди факторов среды, оказывающих важное влияние на структуру и динамику популяций, одним из главных оказывается кормовой, который для растительноядных млекопитающих целиком определяется характером растительности. Однако важно знать не только состав поедаемых кормов, но также их количество и качество, поскольку не вся растительность способна обеспечить достаточное количество питательных веществ (белков, углеводов, жиров, минеральных веществ). Эта особенность отражается на состоянии животных, их упитанности, плодовитости и в итоге на численности [1]. Актуальность этой проблемы становится очевидной, когда исследования касаются редких и находящихся на грани исчезновения видов. В качестве объекта нашего исследования был выбран сайгак, который включен в перечень Приложения II Конвенции по сохранению мигрирующих видов диких животных [2] как вид, нуждающийся в строгой охране. Это животное с неопределенными и непостоянными границами распространения. Для правильной оценки пригодности тех или иных местообитаний для сайгака, а также прогноза изменений его распространения и численности необходимы данные об отношении вида к конкретным типам растительности.

В связи с этим необходимо определить рацион животных. Состав питания растительноядных млекопитающих возможно изучить с помощью ряда традиционных методов: прямое наблюдение за пастбой,



анализ содержимого желудков и экскрементов, однако все эти методы имеют ряд недостатков. Так, прямое наблюдение обычно проводится на ограниченной территории определенного фитоценоза, анализ содержимого желудков требует забоя животного, что во многих случаях недопустимо. Целью настоящей работы является определение состава кормов сайгаков и отношение животных к разным типам растительности.

### Материал и методы

В своей работе мы применяли метод микрогистологического кутикулярно-копрологического анализа (МККА) непереваренных остатков [3–7]. Примененный анализ основан на устойчивости кутикулярной пленки эпидермиса растений к воздействию неорганических кислот и пищеварительных ферментов и сохранению ею видоспецифических характеристик после прохождения через желудочно-кишечный тракт животного [7]. Соотношение видов растений в потребленном корме оценивали под микроскопом путем подсчета идентифицированных фрагментов кутикулы.

Исследуемые образцы экскрементов были собраны сотрудниками Института проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН на участках озерной котловины (оз. Арал-сор) и межозерной водораздельной равнины (Западный Казахстан) Прикаспийской низменности в июне 2011 г. Камеральная обработка первичного материала проводилась в лаборатории кафедры микробиологии и физиологии растений Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского в июле 2011 г.

Для определения кутикулярных остатков в экскрементах необходима предварительно подготовленная коллекция эталонных фрагментов кутикулы растений, имеющих на исследуемых участках пастбищ. Образцы для подготовки препаратов эталонов необходимо брать из разных частей растения: листьев, стебля, цветков и семян [8]. Приготовление эталонов проводили по методике, описанной С. Б. Розенфельдом [6]. Полученный набор эталонных препаратов разных видов и частей растений исследовали под микроскопом и заносили в компьютерную базу данных.

Для установления видового состава кормов необходима предварительная подготовка непереваренных остатков [8]. Полученные временные препараты анализировали под бинокулярным микроскопом МБИ-1 и фотографировали с помощью малогабаритной цветной видеонасадки ДСМ-510, подключенной к компьютеру. По числу идентифицированных фрагментов каждого вида

растений устанавливали процент его участия в рационе от суммы всех обнаруженных остатков (табл. 1).

Таблица 1

### Объем материала и примененный метод

Коллекция эталонов растений	
Образцы растений	27 видов
Микрофотографии эталонных препаратов	1650 шт.
Коллекция проб экскрементов	
Микрогистологический кутикулярно-копрологический анализ проб	900 шт.

Кутикулярный анализ дает возможность провести точное определение видового набора кормов животных, а также выяснить доли участия различных морфологических частей растения в диете животного. Отличительной особенностью примененного метода является возможность получения данных о потребленных животным растениях без непосредственного контакта с ним.

Важнейшим показателем питательной ценности корма является переваримость, которая изменяется в зависимости от особенностей рациона. Известно, что это свойство корма тем ниже, чем выше в нем содержание клетчатки [9]. Переваримость кормов определяли по соотношению в потребленном корме и экскрементах инертных веществ (индикаторов переваримости) [1, 10]. Индикатор переваримости – сумма растворимого и органогенного кремния, содержащегося в тканях растений и экскрементах. Средневзвешенное содержание кремния в потребленном корме рассчитывали с учетом доли поедаемых видов растений и концентрации кремния в каждом из них.

Переваримость ( $D$ , %) сухого вещества корма рассчитывали по формуле

$$D = (1 - v/f) \times 100,$$

где  $v$  – средневзвешенное содержание (%) кремния в рационе,  $f$  – содержание (%) кремния в экскрементах сайгаков [10].

### Результаты исследований и их обсуждение

Первое изученное пастбище расположено на Арал-сорской озерно-солончаковой депрессии, расположенной к востоку от Эльтонско-Боткульского района. На юге депрессия ограничена узкой приподнятой (до 20 м абсолютной высоты) полосой супесчаной равнины, переходящей в массив Волго-Уральских песков. Арал-сорское понижение площадью 10 619 км<sup>2</sup> является ранчетвертичным или позднеплиоценовым тектоническим опусканием, заполненным песчано-супесчаными морскими ранне- и позднехвалынскими отло-



жениями. Котловины заняты солеными полупересыхающими озерами с террасированными берегами. В целом район характеризуется безводностью [11]. Растительный покров отличается большим разнообразием, включающим степные злаковые ассоциации по опресненным низинам или буграм и пустынные полынно-солянковые сообщества вокруг солончаковых и сорных депрессий [12].

Второе пастбище расположено в северо-западной части Западного Казахстана. Исследуемая территория представляет собой тяжелоуглинистую равнину с трехчленным комплексным почвенно-растительным покровом, большая часть которой приурочена к микроповышениям рельефа и занята солончаковыми солонцами (50% территории) с пустынными растительными ассоциациями. Остальная площадь представляет собой локальные микропонижения (микротапины) с незасоленными лугово-каштановыми почвами (25%), на которых развиты степные разнотравно-злаковые сообщества и переходные участки (микросклоны) с солонцеватыми светло-каштановыми почвами (25%) и с произрастающими здесь полупустынными ромашниково-типчачковыми растительными сообществами [13].

Преобладающими растениями в разнотравно-злаковом комплексе растительности (в микропонижениях) во время исследования, по нашим данным, являются шалфей дубравный (*Salvia nemorosa*), люцерна серповидная (*Medicago falcata*), житняк гребенчатый (*Agropyron cristatum*), овсяница валлисская (*Festuca valesiaca*), мятлик луковичный (*Poa bulbosa*). Другие растения: овсяница *sp.*, полыни (*Artemisia spp.*), прутняк стелющийся (*Kochia prostrata*), тонконог гребенчатый (*Koeleria cristata*), лапчатка серебристая (*Potentilla argentea*), кермек сарептский (*Limonium sareptanum*) представлены в меньшем количестве. Зеленая фитомасса достаточно велика и на момент исследования на трех учетных площадках составила 214,8 г/м<sup>2</sup> сухого веса.

Среди растений полупустынной группировки, приуроченной к микроповышениям, преобладают виды, имеющие длительный период вегетации: разные виды полыней, прутняк стелющийся, кермек сарептский, мятлик луковичный. Другие виды растений: грудница волосистая (*Galatella villosa*), пижма тысячелистниковая (*Tanacetum achilleifolium*), острец (*Leitmus sp.*) представлены в значительно меньшем количестве. Зеленая фитомасса равна 82,7 г/м<sup>2</sup> (сухой вес). В целом фитомасса на данном участке сложена несколькими преобладающими

видами растений. На момент исследования это – мятлик луковичный, житняк гребенчатый, прутняк стелющийся, полынь *sp.*

Проведенный МККА показал, что в состав кормов сайгаков входят определенные наборы растений. Рационы животных на исследуемых пастбищах отличаются не только по видовому составу, но также по долям участия отдельных видов растений в питании. По результатам камеральной обработки первичных данных была составлена табл. 2.

Преобладающими в составе рациона сайгаков на момент исследования являются двудольные растения, как правило, полукустарнички пустынных ассоциаций: прутняк стелющийся, солянка (*Salsola sp.*), петросимония (*Petrosimonia sp.*), полыни *spp.* Они были встречены у 100% особей; мятлик луковичный и люцерна серповидная – у 88,9% особей, дескурайния Софии (*Descurainia sophia*), бассия очитковидная (*Bassia sedoides*), спирея (*Spiraea sp.*), острец *sp.* – у 66,7% особей, житняк пустынный (*Agropyron desertorum*) и анабазис безлистный (*Anabasis aphylla*) – у 55,6% особей. Эти растения являются основой питания животных. Оставшуюся часть рациона составляют растения, характерные для данного комплекса растительности в определенном местообитании. Так, в состав кормов на участке озерной котловины входят рогач песчаный (*Ceratocarpus arenarius*), лебеда (*Atriplex sp.*), которые не были нами встречены более ни на одном из исследуемых пастбищ. В свою очередь, рацион на участке озерной котловины исключает виды растений, присутствующие в составе кормов сайгаков на территории межозерной водораздельной равнины. Эти растения представлены лапчаткой (*Potentilla sp.*), незабудкой (*Meosotis sp.*), лисохвостом (*Alopecurus sp.*).

Одни и те же виды растений играют неодинаковую роль в рационе животных на разных пастбищах, что можно объяснить доминированием в фитоценозах разных видов растений. Так, на территории межозерной водораздельной равнины в питании доминируют полынь *sp.* (15,9%), мятлик луковичный (13,9%), солянка *sp.* (11,1%), прутняк стелющийся (8,3%). На территориях, расположенных в озерных котловинах, основу рациона составляют бассия очитковидная (19,4%), прутняк стелющийся (16,1%), солянка *sp.* (14,4%) и полынь *sp.* (8,3%) (рис.1, 2).

Расчет переваримости кормов показывает, что на разных пастбищах этот показатель варьирует. Результаты расчета переваримости отражены в табл. 3.



Таблица 2

**Поедаемые растения и их доля в рационе сайгака на разных пастбищных участках, %**

Растение	Участок озерной котловины			Участок межозерной водораздельной равнины					
	проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5	проба 6	проба 7	проба 8	проба 9
Бассия очитковидная ( <i>Bassia sedoides</i> )	23,8	21,0	13,3	0	0	3,1	1,9	0	4,7
Прутняк стелющийся ( <i>Kochia prostrata</i> )	13,1	18,0	17,3	8,5	9,6	10,8	8,4	4,5	8,1
Солянка ( <i>Salsola</i> sp.)	17,9	16,0	9,2	11,0	13,8	7,7	11,2	14,5	8,1
Полынь ( <i>Artemisia</i> sp.)	4,8	9,0	11,2	15,9	18,1	16,9	15,0	19,1	10,5
Анабазис безлистный ( <i>Anabasis aphylla</i> )	7,1	7,0	6,1	3,7	2,1	0	–	–	–
Мятлик луковичный ( <i>Poa bulbosa</i> )	2,4	2,0	15,3	7,3	7,4	7,7	19,6	20,0	17,5
Люцерна серповидная ( <i>Medicago falcata</i> )	0	8,0	11,2	18,3	16,0	21,5	17,8	13,6	16,3
Житняк гребенчатый ( <i>Agropyron cristatum</i> )	6,0	0	4,1	–	–	–	4,7	4,5	8,1
Рогач песчаный ( <i>Ceratocarpus arenarius</i> )	9,6	8,0	0	–	–	–	–	–	–
Дескурайния Софии ( <i>Descurainia sophia</i> )	4,8	0	0	9,8	11,7	7,7	0,9	2,7	0
Тысячелистник ( <i>Achillea</i> sp.)	2,4	0	2,0	0	0	3,1	5,6	0	1,2
Острец ( <i>Leymus</i> sp.)	0	0	4,1	3,7	3,2	3,1	0	3,6	4,7
Лебеда ( <i>Atriplex</i> sp.)	0	4,0	0	–	–	–	–	–	–
Тонконог ( <i>Koeleria</i> sp.)	2,4	0	0	0	0	1,5	0	2,7	0
Спирея ( <i>Spiraea</i> sp.)	0	0	2,0	1,2	1,1	1,5	0	0	2,3
Камфоросма ( <i>Camphorosma</i> sp.)	0	1,0	0	1,2	1,1	3,1	–	–	–
Тюльпан (побеги) ( <i>Tulipa</i> sp.)	0	0	1,0	1,2	2,1	0	–	–	–
Пижма тысячелистниковая ( <i>Tanacetum achilleifolium</i> )	0	1,0	0	–	–	–	–	–	–
Горец птичий ( <i>Polygonum aviculare</i> )	–	–	–	3,7	4,3	0	–	–	–
Лапчатка ( <i>Potentilla</i> sp.)	–	–	–	6,1	3,2	0	0,9	1,8	0
Незабудка ( <i>Meosotis</i> spp.)	–	–	–	3,7	1,1	0	1,9	0,9	3,5
Подмаренник ( <i>Galium</i> sp.)	–	–	–	0	0	3,1	0	0,9	0
Лисохвост ( <i>Alopecurus</i> sp.)	–	–	–	0	0	1,5	3,7	0	5,8
Донник лекарственный ( <i>Melilotus officinalis</i> )	–	–	–	–	–	–	3,7	6,4	3,5
Не определено	6,0	5,0	3,1	4,9	5,3	7,7	4,7	3,6	5,8

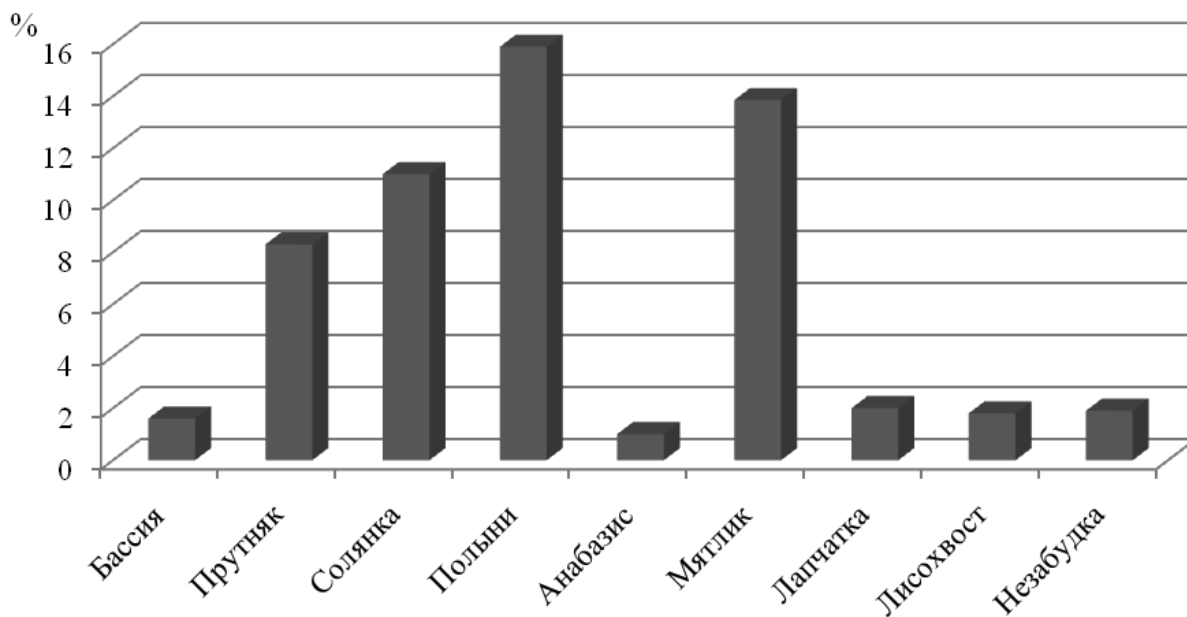


Рис. 1. Доля разных растений в рационе сайгака на участке межозерной водораздельной равнины

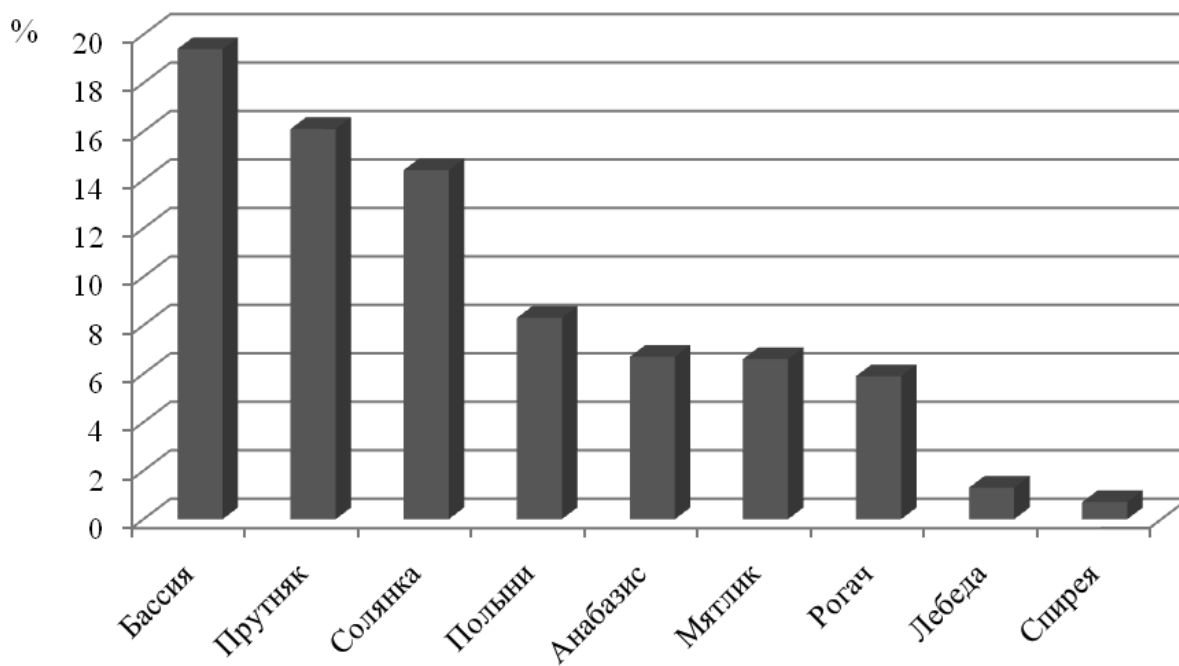


Рис. 2. Доля разных растений в рационе сайгака на участке озерной котловины

Таблица 3

Переваримость кормов *D* сайгаков в сухой степи Северного Прикаспия, %

Пределы измерений (мин – макс)	Участок		
	Озерная котловина	Межозерная водораздельная равнина	
	62,5–67,3	67,7–69,5	64,6–68,9
$Sx \pm x$	$64,7 \pm 0,7$	$68,8 \pm 0,2$	$67,1 \pm 0,7$



Анализ табл. 3 показывает, что более высокий коэффициент переваримости наблюдается на территориях, относящихся к участку межозерной водораздельной равнины.

Таким образом, на основании проведенной работы установлено, что преобладающими растениями в рационе сайгака являются прутняк стелющийся, полыни spp., мятлик луковичный, солянки spp.; на разных пастбищах рацион включает небольшое количество растений, характерных для фитоценозов на исследуемых участках. Расчет переваримости по полученным данным показал, что наиболее высокие результаты этого параметра наблюдаются на пастбищах, расположенных на участке межозерной водораздельной равнины подзоны полупустыни (Западный Казахстан).

### Список литературы

1. Абатуров Б. Д., Ларионов К. О., Колесников М. П., Никонова О. А. Состояние и обеспеченность сайгаков (*Saiga tatarica*) кормом на пастбищах с растительностью разных типов // Зоол. журн. 2005а. Т. 84, № 3. С. 377–390.
2. URL: [http://www.cms.int/documents/appendix/appendices\\_e.pdf](http://www.cms.int/documents/appendix/appendices_e.pdf) (дата обращения: 10.10.2012).
3. Stewart D. R. M. Analysis of plant epidermis in faeces : a technique for studying the food preferences of grazing herbivores // J. Appl. Ecol. 1967. Vol. 4. P. 83–111.
4. Helle P. Food composition and feeding habits of the roe deer in winter in central Finland // Acta theriol. 1980. Vol. 25, № 32–42. P. 395–402.
5. Абатуров Б. Д., Петрицев Б. И. Сравнительная оценка рациона свободнопасущего сайгака (*Saiga tatarica*) микроскопическим анализом растительных остатков в фекалиях и визуальным подсчетом поедаемых растений // Зоол. журн. 1998. Т. 77, № 2. С. 964–970.
6. Розенфельд С. Б. Атлас микрофотографий кутикулярной структуры эпидермиса кормовых растений позвоночных фитофагов тундровой и степной зон Евразии. М. : Тов. науч. изд. КМК, 2011. С. 5.
7. Ларионов К. О. Питание и обеспеченность сайгаков (*Saiga tatarica*) кормом в зависимости от особенностей растительности на пастбищах : автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2008. С. 25.
8. Ларионов К. О., Быков А. В., Вышивкин А. А., Шадрин М. Б. Питание общественных полевок на раннем этапе заселения зональной равнины в глинистой полупустыне Заволжья // Поволж. экол. журн. 2010. № 2. С. 160–165.
9. Абатуров Б. Д. Кормовые ресурсы, обеспеченность пищей и жизнеспособность популяций растительноядных млекопитающих // Зоол. журн. 2005. Т. 84, № 10. С. 1251–1271.
10. Абатуров Б. Д., Колесников М. П., Никонова О. А., Позднякова М. К. Опыт количественной оценки питания свободнопасущихся млекопитающих в естественной среде обитания // Зоол. журн. 2003. Т. 82, № 1. С. 104–114.
11. Доскач А. Г. Природное районирование Прикаспийской полупустыни. М. : Наука, 1979. С. 73–79, 141.
12. Абатуров Б. Д. Кормовые ресурсы, особенности питания и жизнеспособность популяций растительноядных млекопитающих на степных пастбищах // Зоологические и охотоведческие исследования в Казахстане и сопредельных странах : материалы междунар. науч.-практ. конф. Алматы, 2012. С. 6–9.
13. Сапанов М. К., Сиземская М. Л. Климатогенные изменения травянистой растительности на солончаковых солонцах северного Прикаспия // Поволж. экол. журн. 2010. № 2. С. 185–194.

УДК 632.752.2 (470.44)

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАКТЕРИЙ-АССОЦИАНТОВ ВИШНЁВОЙ ТЛИ (*MYZUS CERASI* F., 1775) (INSECTA: HOMOPTERA, APHIDIDAE)

М. С. Малышина, А. М. Петерсон, Е. В. Глинская

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

Проведено изучение биологических свойств бактерий-ассоциантов вишне́вой тли (*Myzus cerasi* F., 1775) на территории Саратовской области. Выделено 39 штаммов бактерий. 66.6% штаммов были способны к использованию глюкозы, 87.0% – фиксировали молекулярный азот, 56.3% – обладали способностью к росту при 10 °С, 92.1% выделенных культур являлись алкалолентными и росли при pH10.

**Ключевые слова:** бактерии-ассоцианты, вишневая тля, Саратовская область.



### Biological Properties of Bacteria-associants (*Myzus cerasi* F., 1775) (Insecta: Homoptera, Aphididae)

M. S. Malyshina, A. M. Peterson, E. V. Glinskaya

The biological properties of bacteria-associants *Myzus cerasi* F. in territory of the Saratov region were studied. 39 strains of bacteria were revealed. 66.6% of the strains were able to use glucose, 87.0% – fixed molecular nitrogen, 56.3% – had the ability to



grow at 10 °C, 92.1% of the isolated cultures were alkalotolerant and grown at pH10.

**Key words:** bacteria-associants, *Myzus cerasi*, Saratov region.

Питаясь исключительно соками растений, тли испытывают постоянный недостаток многих аминокислот и витаминов. Эти жизненно важные вещества насекомые получают благодаря своим симбиотическим микроорганизмам. Наиболее изученными облигатными симбионтами тлей являются бактерии рода *Buchnera*, обитающие в специальных клетках насекомого – бактериоцитах и играющие ключевую роль в питании тли, обеспечивая своего хозяина необходимыми аминокислотами [1–4]. В последние годы внимание исследователей стали привлекать и факультативные симбионты тли. Установлено, что бактерии *Hamiltonella defensa*, *Regiella insecticola*, *Serratia symbiotica* наряду с *Buchnera* обеспечивают толерантность насекомых к высоким температурам [5], а совместное действие *Hamiltonella defensa* с *Serratia symbiotica* повышает в разы устойчивость к естественным врагам – наездникам (*Aphidius ervi*) [6]. Факультативные симбионты могут передаваться как по вертикали, так и по горизонтали в пределах одного вида и между видами, что приводит к быстрому приобретению насекомыми экологически важных качеств [7].

Микробиологические исследования различных видов тли, проведенные нами в последние годы [8, 9], показали, что внутренняя среда этих насекомых имеет сложную и динамичную микробную ассоциацию. Однако роль ассоциативных бактерий в жизни своих хозяев пока не ясна. В связи с этим целью данной работы стало изучение биологических свойств бактерий-ассоциантов вишнёвой тли.

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования была выбрана вишнёвая тля (*Myzus cerasi* F.), которая является широко распространённым вредителем садовых культур в зоне возделывания главных кормовых растений этих насекомых – вишни и черешни. В результате питания тлей рост листьев и побегов задерживается, листья в верхней части побега скручиваются, покрываются сахаристыми выделениями тлей, зимостойкость и урожайность поврежденных кустов снижаются [10].

Самки вишнёвой тли собирались в Левобережье и Правобережье Саратовской области в мае – июле 2011–2012 гг. Всего было исследовано 600 особей тлей. Непосредственно перед бактериологическим посевом насекомых усыпляли, обрабатывали в 96% этаноле в течение 5 мин для уничтожения микроорганизмов, обитающих на внешних покровах тлей, затем дважды промы-

вали в стерильном физиологическом растворе. 10 экземпляров тлей, обработанных таким образом, растирали в ступке с 0.5 мл физиологического раствора (разведение  $10^{-2}$ ). По 0.1 мл полученной суспензии засеивали на ГРМ-агар и картофельную среду. Посевы инкубировали в термостате при 28 °C. Способность микроорганизмов к утилизации углеводов изучали на средах Гисса с добавлением глюкозы, сахарозы, маннита, лактозы, ксилозы, арабинозы, маннозы, сорбита, фруктозы. Выявление способности к азотфиксации проводили на элективной среде Эшби [11], к ассимиляционной нитратредукции – на нитратном бульоне в аэробных условиях [11], к диссимиляционной нитратредукции – на ГРМ-агаре (Россия, Оболенск) с добавлением 0.2% нитратов в анаэробных условиях. Способность к росту при различных значениях pH изучали на ГРМ-агаре с соответствующим водородным показателем (5, 10) [11]. Устойчивость к действию температурного фактора выявляли при культивировании бактерий на ГРМ-агаре при 10 и 43 °C.

### Результаты и их обсуждение

В результате микробиологических исследований из организма вишнёвой тли было изолировано 39 штаммов бактерий. На основании изучения морфологических признаков выделенные культуры были распределены на 4 группы (табл. 1).

Таблица 1

**Бактерии различных морфологических групп, выделенные из вишнёвой тли в 2011–2012 гг., количество штаммов**

Морфологическая группа бактерий	Количество штаммов		
	2011	2012	Всего
Грамотрицательные палочки	6	6	12
Грамположительные неспоровые палочки	5	0	5
Грамположительные споровые палочки	14	6	20
Грамположительные кокки	2	0	2
Всего	27	12	39

Тли питаются флоэмным соком, содержащим высокие концентрации углеводов (прежде всего сахарозы и глюкозы), в связи с чем подвергаются постоянному осмотическому стрессу. Известно несколько механизмов, позволяющих насекомым избегать обезвоживания [12–16]. Можно предположить, что дополнительным осморегуляторным механизмом служит использование избытка сахаров бактериями-ассоциантами пищеварительного канала тли. Нами была проанализирована способность выделенных штаммов к использованию ряда углеводов (табл. 2).





Таблица 2

**Сахаролитическая активность бактерий-ассоциантов вишнёвой тли, % штаммов, способных использовать данный углевод**

Морфологическая группа бактерий	Углевод						
	Глюкоза	Сахароза	Маннит	Лактоза	Арабиноза	Ксилоза	Манноза
Грамотрицательные палочки	28.2	25.6	23.0	5.1	12.8	17.9	25.6
Грамположительные неспоровые палочки	7.7	5.1	2.5	0	5.1	5.1	0
Грамположительные споровые палочки	28.2	17.9	2.5	0	2.5	0	2.5
Грамположительные кокки	2.5	0	2.5	0	0	0	0
Всего	66.6	48.6	30.5	5.1	20.4	23.0	28.1

Учитывая, что основными компонентами флоэнного сока являются сахароза и глюкоза, использование этих сахаров бактериями-ассоциантами представляло наибольший интерес. Как видно из табл. 2, именно глюкозу и сахарозу использовала большая часть бактерий-ассоциантов всех морфологических групп. Наиболее высокую сахаролитическую активность проявляли грамотрицательные палочки, причем они имели наиболее широкий спектр используемых углеводов. Помимо глюкозы и сахарозы большинство штаммов грамотрицательных палочек использовали маннозу и маннит. Наиболее многочисленная и разнообразная группа грамположительных споровых палочек обладала умеренной сахаролитической активностью. Более половины штаммов бактерий этой морфологической группы не использовали сахара. Однако количественные показатели таких штаммов не превышали  $10^3$  КОЕ в пробе, в то время как количественные показатели сахаролитических штаммов достигали  $10^6$  КОЕ. Таким образом, способность к использованию сахаров

бактериями-ассоциантами может существенно влиять на их концентрацию в пищеварительном канале насекомых.

Важным ресурсом-ограничителем для любого биологического вида является азот. Наиболее остро проблема азотного питания стоит у тлей, питающихся растительным соком, включающим мало азотсодержащих соединений. Известно, что *Buchnera* дополняют рацион насекомых незаменимыми аминокислотами [17]. Однако огромное количество бактерий-ассоциантов, обитающих в пищеварительном канале тли, могли внести определенный вклад в улучшение азотного питания своего хозяина. Так, уже доказана роль азотфиксирующих микроорганизмов в азотном питании некоторых видов муравьев-листорезов [18] и термитов [19]. Бактериальная азотфиксация представляется наиболее вероятным механизмом улучшения азотного питания тли. Это подтвердили и наши исследования азотфиксирующей активности бактерий-ассоциантов *Myzus cerasi* (табл. 3).

Таблица 3

**Способность бактерий-ассоциантов вишнёвой тли к трансформации азотсодержащих соединений, % штаммов, способных использовать данные соединения**

Морфологическая группа бактерий	Азотсодержащие соединения			
	N <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>		Белки
		ассимиляционная нитратредукция	диссимиляционная нитратредукция	
Грамотрицательные палочки	28.2	28.2	30.7	17.9
Грамположительные неспоровые палочки	12.8	12.8	12.8	2.5
Грамположительные споровые палочки	43.5	46.1	51.2	17.9
Грамположительные кокки	2.5	5.1	5.1	2.5
Всего	87.0	92.2	99.8	40.8

Более 87% всех выделенных штаммов обладали способностью расти за счёт молекулярного азота. Способность к фиксации N<sub>2</sub> была отмечена у всех

морфологических форм бактерий-ассоциантов. В группе грамположительных неспоровых палочек все штаммы оказались способны к фиксации мо-



лекулярного азота. В немногочисленной группе грамположительных кокков половина штаммов фиксировала молекулярный азот. Большое количество азотфиксирующих штаммов отмечено и в доминирующих морфологических группах. Так, 28.2% грамотрицательных палочек и 43.5% грамположительных споровых палочек были способны расти за счёт N<sub>2</sub>.

Учитывая, что большая часть ассоциантов тли заселяет пищеварительный канал этих насекомых, возникает вопрос о механизмах поступления молекулярного азота к месту локализации бактерий. Вероятно, свободный азот может поступать в пищеварительный тракт тли путем диффузии через трахеолы, пронизывающие все ткани насекомых или же образовываться непосредственно в пищеварительном тракте в результате микробной диссимиляционной нитратредукции, к которой были способны большинство штаммов бактерий-ассоциантов (см. табл. 3). Известно, что нитрогеназа, участвующая в процессе азотфиксации, синтезируется бактериями только при низкой концентрации более легко усваиваемых источников азота. Растительный сок, заполняющий пищеварительный канал тли, имеет в своем составе крайне мало азотсодержащих соединений, и это вполне может стимулировать синтез нитрогеназы и, как следствие, фиксацию бактериями молекулярного азота.

Для сравнения мы проанализировали способность ассоциативных микроорганизмов к использованию белков – биополимеров, которых в пищеварительном тракте тли крайне мало. Белки могут оказаться в просвете пищеварительного канала в результате гибели части самих бактерий-ассоциантов или в результате отмирания эпителиальных клеток пищеварительного тракта насекомого. Оказалось, что протеолитической активностью обладает 17.9% штаммов как грамотрицательных палочек, так и грамположительных споровых палочек. Грамположительные неспоровые палочки и кокковые формы обладали слабой протеолитической активностью. Таким образом, протеолитическая активность бактерий-ассоциантов была значительно ниже, чем сахаролитическая активность или способность к использованию нитратов, т.е. веществ, которые в больших количествах присутствуют в соке растений.

Тли способны сохранять жизнеспособность в широком диапазоне температур от +1 до +39 °С [20]. Как уже говорилось выше, вклад в термоустойчивость тли вносят как облигатные, так и факультативные симбионты. Однако, если ассоциативные бактерии могут существенно влиять на физиологический статус насекомых, они также должны обладать широким диапазо-

ном температурной устойчивости. Как показали наши исследования, большая часть выделенных штаммов более устойчива к низким температурам. Наиболее психротолерантными оказались грамотрицательные палочки: 28.2% штаммов этой морфологической группы были способны расти при температуре 10 °С и ни один – при 43 °С. Большое количество психротолерантных штаммов отмечено среди грамположительных неспоровых палочек и кокков. Среди грамположительных споровых палочек в равных количествах присутствовали как психротолерантные, так и термотолерантные штаммы (табл. 4). Таким образом, при колебаниях температуры окружающей среды от 10 до 43 °С часть ассоциантов вишнёвой тли будет сохранять метаболическую активность.

Известно, что в пищеварительном канале растительноядных насекомых поддерживается щелочная реакция среды [21]. Следовательно, чтобы успешно существовать в таких условиях микроорганизмы должны быть как минимум алкалотолерантными. Как показали наши исследования, 92.1% штаммов всех морфологических групп оказались способны к росту при pH 10, и 53.7% – при pH 5 (см. табл. 4). Таким образом, алкалотолерантность является еще одним обязательным условием для успешного размножения бактерий в пищеварительном канале тли.

Таблица 4

**Диапазон устойчивости бактерий-ассоциантов вишнёвой тли к некоторым физико-химическим факторам, % устойчивых штаммов**

Морфологическая группа бактерий	Физико-химический фактор			
	температура, °С		pH	
	10	43	5	10
Грамотрицательные палочки	28.2	0	25.6	30.7
Грамположительные неспоровые палочки	5.1	2.5	5.1	10.2
Грамположительные споровые палочки	20.5	20.5	20.5	46.1
Грамположительные кокки	2.5	0	2.5	5.1
Всего	56.3	23.0	53.7	92.1

Наши исследования показали, что из большого количества видов, попадающих в пищеварительный канал тли из окружающей среды, успешно адаптироваться могут микроорганизмы, физиологические потребности которых будут удовлетворяться в специфических условиях пищеварительного канала насекомого. Эти виды активно размножаются в организме тли, оказывая определённое влияние на своего хозяина.



## Список литературы

1. Douglas A. E. Nutritional interactions in insect-microbial symbioses // *Ann. Rev. of Entomol.* 1998. Vol. 43. P. 17–37.
2. Koga R., Tsuchida T., Fukatsu T. Changing partners in an obligate symbiosis: a facultative endosymbiont can compensate for loss of the essential endosymbiont *Buchnera* in an aphid // *Proc. R. Soc.* 2003. Vol. 270. P. 2543–2550.
3. Dunbar H. E., Wilson A. C., Ferguson N. R., Moran N. A. Aphid thermal tolerance is governed by a point mutation in bacterial symbionts // *PLoS Biology.* 2007. Vol. 5. P. 1006–1015.
4. Bermingham J., Wilkinson T. L. The role of intracellular symbiotic bacteria in the amino acid nutrition of embryos from the black bean aphid, *Aphis fabae* // *Entomol. Experiment. et App.* 2010. Vol. 134. P. 272–279.
5. Russel J., Moran N. Costs and benefits of symbiont infection in aphids: variation among symbionts and across temperatures // *Proc. R. Soc.* 2006. Vol. 273. P. 603–610.
6. Oliver K. M., Moran N. A., Hunter M. S. Costs and benefits of a superinfection of facultative symbionts in aphids // *Proc. R. Soc.* 2006. Vol. 273. P. 1273–1280.
7. Oliver K. M., Degnan P. H., Burke G. R., Moran N. A. Facultative Symbionts in Aphids and the Horizontal Transfer of Ecologically Important Traits // *Ann. Rev. of Entomol.* 2010. Vol. 55. P. 247–266.
8. Петерсон А. М., Глинская Е. В., Зарезина Д. О., Малышина М. С. Динамика микробоценоза яблонной тли (*Aphis pomi* Deg.) в Саратовской области в 2007–2009 годах // *Энтомол. и паразитол. исследования в Поволжье.* 2010. Вып. 8. С. 96–100.
9. Петерсон А. М., Глинская Е. В., Малышина М. С. Сравнительная характеристика микробных ассоциаций некоторых видов тли в Саратовской области // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер.* 2011. Т. 11. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 63–67.
10. Alford D. V. *Pests of Ornamental Trees, Shrubs and Flowers.* L. : Academic Press Manson Publishing Ltd, 2012. 480 p.
11. Нетрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М., Колотилова Н. Н., Котова И. Б., Семенова Е. В., Татарнинова Н. Ю., Уголькова Н. В., Цавкелова Е. А., Бобкова А. Ф., Богданов А. Г., Данилова И. В., Динариева Т. Ю., Зинченко В. В., Исмаилов А. Д., Кураков А. В., Максимов В. Н., Милько Е. С., Никитина Е. П., Рыжкова Е. П., Семенов А. М., Хомякова Д. В., Чердынцева Т. А., Юдина Т. Г. Практикум по микробиологии / под ред. А. И. Нетрусова. М. : Академия, 2005. 608 с.
12. Wilkinson T. L., Ashfords D. A., Pritchard J., Douglas A. E. Honeydew sugars and osmoregulation in the pea aphid *Acyrtosiphon pisum* // *J. of Experiment. Biology.* 1997. Vol. 200, №11. P. 2137–2143.
13. Malone M., Watson R., Pritchard J. The spittlebug *Philaenus spumarius* feeds from mature xylem at the full hydraulic tension of the transpiration stream // *New Phytologist.* 1999. Vol. 143, № 2. P. 261–271.
14. Ashford D. A., Smith W. A., Douglas A. E. Living on a high sugar diet : the fate of sucrose ingested by a phloem-feeding insect, the pea aphid *Acyrtosiphon pisum* // *J. of Insect Physiology.* 2000. Vol. 46, № 3. P. 335–341.
15. Powell G., Hardie J. Xylem ingestion by winged aphids // *Entomol. Experiment. et Appl.* 2002. Vol. 104, № 1. P. 103–108.
16. Pompon J., Quiring D., Giordanengo P., Pelletier Y. Role of xylem consumption on osmoregulation in *Macrosiphum euphorbiae* (Thomas) // *J. of Insect Physiology.* 2010. Vol. 56, № 6. P. 610–615.
17. Gündüz E. A., Douglas A. E. Symbiotic bacteria enable insect to utilise a nutritionally-inadequate diet // *Proc. R. Soc.* 2009. Vol. 276. P. 987–991.
18. Pinto-Tomas A., Anderson M. A., Suen G., Stevenson D. M., Chu F. S. T., Wallace Cleland W., Weimer P. J., Currie C. R. Symbiotic Nitrogen Fixation in the Fungus Gardens of Leaf-Cutter Ants // *Science.* 2009. Vol. 326. P. 1120–1123.
19. Reid N. M., Lloyd-Jones G. Symbiotic nitrogen fixation in the New Zealand dampwood termite (*Stolotermes ruficeps*) // *New Zealand J. of Ecology.* 2009. Vol. 33. P. 90–95.
20. Hazell S. P., Neve B. P., Groutides C., Douglas A. E., Blackburn T. M., Bale J. S. Hyperthermic aphids : Insights into behaviour and mortality // *J. of Insect Physiology.* 2010. Vol. 56. P. 123–131.
21. Capinera J. L. *Encyclopedia of Entomology.* Dordrecht : Springer Science, 2008. 4346 p.

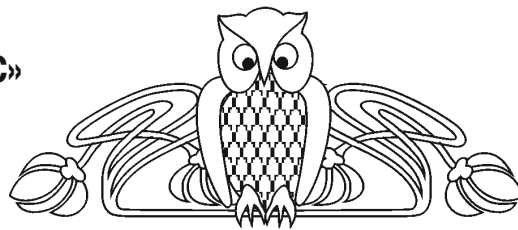


УДК 581.9 (470.44)

## ОХРАНЯЕМЫЕ СОСУДИСТЫЕ РАСТЕНИЯ ПАМЯТНИКА ПРИРОДЫ «БУРКИНСКИЙ ЛЕС»

Т. Б. Решетникова, М. А. Березуцкий, Р. Г. Агишев

Саратовский государственный университет  
E-mail: rtb-55@mail.ru; berezutsky61@mail.ru



В данной статье приведены результаты исследования флоры памятника природы «Буркинский лес». Выявлен 31 вид охраняемых сосудистых растений, занесенных в «Красную книгу Саратовской области». Проведен таксономический, биоморфологический и эколого-ценотический анализ редких видов. Определены пути использования видов памятника природы.

**Ключевые слова:** редкие и охраняемые растения, биологическое разнообразие, семейства сосудистых растений, памятник природы «Буркинский лес», Красная книга.

### Protected Vascular Plants of the Nature Sanctuary «Burkinsky the Wood»

T. B. Reshetnikova, M. A. Berezutski, R. G. Agishev

Results of research of flora of a nature sanctuary are given in this article «the Burkinsky wood». 31 types of the protected vascular plants included in the Red book of the Saratov region are revealed. The taksonomicheskoy, biomorphological and ekologo-tsenoticheskoy analysis of rare species is carried out. Paths of use of types of a nature sanctuary are defined.

**Key words:** rare and protected plants, biological diversity, families of vascular plants, a nature sanctuary «the Burkinsky wood», the Red book.

Изучение редких и охраняемых растений в настоящее время особенно актуально, так как проблема сохранения биологического разнообразия за последние годы осознана как одна из ключевых проблем глобальной экологии [1]. Установлено, что упрощение флористического состава неизбежно сопровождается не только снижением устойчивости растительного покрова ко всякого рода внешним воздействиям [2], но и сокращением потенциальных возможностей эволюции, искусственным обеднением филогенеза, филоценогенеза, биотогенеза [3].

Наиболее эффективным способом охраны редких видов являются природные резерваты, где растения охраняются в составе природных ценозов и сохраняется все генетическое разнообразие популяций. На территории Саратовской области создана широкая сеть природных резерватов (национальный парк, природный парк, заказники, памятники природы) [4], однако видовой состав растений на этих территориях является по большей части неизученным. При

этом в первую очередь необходимо установить, какие охраняемые виды растений встречаются в том или ином резервате. Эти исследования позволят выяснить, обеспечивает ли сеть природных резерватов Саратовской области охрану всем редким аборигенным видам растений региона.

Целью нашей работы было выявление охраняемых видов сосудистых растений памятника природы «Буркинский лес», расположенного в Саратовском районе Саратовской области. Во втором издании «Красной книги Саратовской области» [5] для этого резервата указывается лишь один вид сосудистого растения – *Myosotis popovii* Dobroc.

«Буркинский лес» находится в пригородной зоне г. Саратова, примыкает к окраине с. Буркин Буерак и располагается на водораздельных и склоновых участках Приволжской возвышенности в 6 км от правого берега р. Волги (Волгоградского водохранилища). Площадь: 1362 га. Территория холмистая, расчлененная овражно-балочной сетью [6]. Его природные особенности имеют ключевое значение для сохранения ландшафтного, биологического разнообразия, а также для поддержания экологической стабильности в пригородной зоне г. Саратова [7].

В результате проведенного исследования на территории памятника природы выявлен 31 вид сосудистых растений, занесенных во второе издание «Красной книги Саратовской области» [5]:

POLYPODIOPHYTA: *Botrychium lunaria* (L.) Sw., *Matteuccia struthiopteris* (L.) Tod., *Gymnocarpium dryopteris* (L.) Newm, *Athyrium filix-femina* (L.) Roth, *Dryopteris carthusiana* (Vill.) H.P.Fuchs, *Dryopteris filix-mas* (L.) Schott; MAGNOLIPHYTA: POACEAE: *Stipa pennata* L., LILIACEAE: *Fritillaria ruthenica* Wikstr., IRIDACEAE: *Iris aphylla* L., *Iris pumila* L., ORCHIDACEAE: *Neottia nidus-avis* (L.) Rich., *Epipactis helleborine* (L.) Crantz, *Platanthera bifolia* (L.) Rich., CARYOPHYLLACEAE: *Dianthus stenocalyx* Juz., RANUNCULACEAE: *Adonis wolgensis* Stev, *Anemone sylvestris* L., *Pulsatilla pratensis* (L.) Mill., *Pulsatilla patens* (L.) Mill., BRASSICA-



CEAE: *Alyssum tortuosum* Waldst. Et Kit. Ex Willd., ROSACEAE: *Potentilla goldbachii* Rupr., VIOLACEAE: *Viola tanaitica* Grosset., *Viola ambigua* Waldst. Et Kit., APIACEAE: *Trinia kitaibelii* Bieb., PRIMULACEAE: *Primula macrocalyx* Bunge, BORAGINACEAE: *Myosotis popovii* Dobrocz., SCROPHULARIACEAE: *Scrophularia umbrosa* Dumort., VALERIANACEAE: *Valeriana rossica* P. Smirn, CAMPANULACEAE: *Adenophora lilifolia* (L.) A. DC., *Campanula persicifolia* L., ASTERACEAE: *Centaurea ruthenica* Lam., *Centaurea carbonata* Klok.

Среди выявленных видов три вида занесены в Красную книгу Российской Федерации [8]: *Stipa pennata* L., *Fritillaria ruthenica* Wikstr., *Iris pumila* L. Также обнаружены виды, входящие в приложение № 3 «Красной книги Саратовской области» [5]: *Leucanthemum vulgare* Lam., *Artemisia armeniaca* Lam.

На территории исследованного памятника природы нами были обнаружены виды сосудистых растений, которые в «Красной книге Саратовской области» [5] не указывались для Саратовского района. Это: *Dryopteris carthusiana* (Vill.) Н.Р. Fuchs и *Centaurea ruthenica* Lam.

Говоря о таксономической принадлежности исследованных видов, в первую очередь необходимо отметить, что на территории памятника природы очень хорошо представлены таксоны отдела Папоротниковидных (Polypodiophyta). Так, из 10 видов папоротников, занесенных в Красную книгу Саратовской области [5], здесь нами выявлено 6 видов.

Распределение охраняемых видов по семействам показывает, что среди охраняемых растений доминируют виды семейства Ranunculaceae (12.9 %). Можно констатировать, что на территории данного памятника природы отмечены все охраняемые виды сем. Ranunculaceae, известные для Саратовского района. Таким образом, степень репрезентативности территории памятника природы по отношению к охраняемым лютиковым Саратовского района – 100%. Хорошо также представлено семейство Orchidaceae (9.7%).

В биоморфологическом спектре охраняемых видов практически полностью преобладают многолетние травянистые виды (97%). Выявлено незначительное количество полукустарничков (3%). Однолетние травянистые виды среди охраняемых растений отсутствуют. Такое соотношение жизненных форм облегчает задачу охраны сосудистых растений, так как присутствие во флоре однолетних видов является очень нестабильным и охранять их сложнее. Несмотря на то что на территории памятника природы преоб-

ладают лесные растительные сообщества, среди выявленных нами охраняемых растений нет ни одного вида дерева или кустарника.

Распределение охраняемых таксонов памятника природы «Буркинский лес» по эколого-ценотическим группам позволяет констатировать, что среди них, как и следовало ожидать, доминируют лесные виды (42.0%). Среди лесных видов особый интерес представляет популяция редкого папоротника *Gymnocarpium dryopteris* (L.) Newm. Хорошо представлены также степные (22.6%) и опушечные (29.0%) растения. Прибрежно-водный вид *Scrophularia umbrosa* Dumort приурочен к родниковым ручьям.

Территория исследованного памятника природы, находясь в пригородной зоне г. Саратова, испытывает на себе мощное и многоплановое антропогенное воздействие. На протяжении многих лет «Буркинский лес» является излюбленным местом отдыха горожан, проведения туристических слетов, соревнований по ориентированию и т.п.; многие годы в этом районе проводилась учебная полевая практика по ботанике студентов СГУ. По границам памятника природы, а иногда и внутри границ, находятся многочисленные дачные участки; территория вокруг них часто замусорена бытовыми отходами. Дачники, как и отдыхающие, собирают в лесу декоративные растения. По нашим данным, особенно интенсивно собираются следующие виды, занесенные в «Красную книгу Саратовской области» [5]: *Fritillaria ruthenica* Wikstr., *Adonis wolgensis* Stev, *Anemone sylvestris* L., *Pulsatilla patens* (L.) Mill., *Myosotis popovii* Dobrocz., *Campanula persicifolia* L., *Leucanthemum vulgare* Lam.

Вдоль западной границы памятника природы пролегает ветка железной дороги (направление Саратов – Волгоград). Движение поездов по данной ветке интенсивное, что приводит к химическому загрязнению территории на западной границе памятника природы. Сильным отрицательным антропогенным фактором, влияющим на памятник природы, являются пожары. Они особенно характерны для участков, прилегающих к железной дороге и дачным массивам. Однако нами были обнаружены выгоревшие участки леса и в центральной части памятника. На полянах, очень характерных для «Буркинского леса», ежегодно проводится сенокосение. Выпаса скота в период проведения исследований нами обнаружено не было.

Для того чтобы выявить степень влияния того или иного антропогенного фактора на конкретные виды охраняемых растений, необходимо провести дальнейшие исследования.



Таким образом, территория памятника природы «Буркинский лес» характеризуется высокой насыщенностью охраняемыми видами сосудистых растений. Сильное влияние антропогенных факторов на территорию памятника позволяет использовать его в качестве полигона для выявления степени антропогенной устойчивости видов растений, занесенных в «Красную книгу Саратовской области».

#### Список литературы

1. Юрцев Б. А. Изучение биологического разнообразия и сравнительная флористика // Бот. журн. 1991. Т. 76, № 3. С. 305–313.
2. Горчаковский П. Л. Тенденции антропогенных изменений растительного покрова Земли // Бот. журн. 1979. Т. 64, № 12. С. 1697–1713.
3. Камелин Р. В. Принципы отбора редких видов растений для Красной книги // Растительный мир охраняемых территорий. Рига, 1978. С. 60–67.
4. Особо охраняемые природные территории Саратовской области. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2007. 300 с.
5. Красная книга Саратовской области : Грибы, лишайники, растения, животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
6. Шляхтин Г. В., Захаров В. М., Аникин В. В., Беляченко А. В., Березуцкий М. А., Волков Ю. В., Дмитриев С. В., Завьялов Е. В., Кириллова И. М., Костецкий О. В., Кузнецов В. А., Макаров В. З., Мосолова Е. Ю., Табачишин В. Г., Чумаченко А. Н., Филиппов О. А., Хучраев С. О., Якушев Н. Н. Биоразнообразие и охрана природы в Саратовской области : эколого-просветительская серия для населения. Кн. 2. Особо охраняемые природные территории – рефугиумы для сохранения биологического разнообразия. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2010. 156 с.
7. Березуцкий М. А., Макаров В. З. Буркинский лес // Особо охраняемые природные территории Саратовской области. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2007. С. 221–222.
8. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М. : Тов. науч. изд. КМК, 2008. 855 с.

УДК 599.745.1

## КОПУЛЯТОРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ САМОК СИВУЧА (*EUMETOPIAS JUBATUS* SHREBER 1776) НА ЛЕЖБИЩЕ МЫСА КОЗЛОВА (п-ов КАМЧАТКА)

Ю. С. Годящева<sup>1</sup>, А. В. Алтухов<sup>2</sup>, А. В. Беляченко<sup>1</sup>, В. Н. Бурканов<sup>2,3</sup>

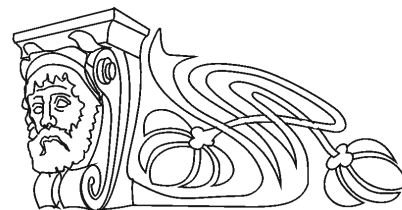
<sup>1</sup>Саратовский государственный университет  
E-mail: yugodyasheva@yandex.ru

<sup>2</sup>Камчатский филиал Тихоокеанского института географии  
Дальневосточного отделения Российской академии наук

<sup>3</sup>Национальная лаборатория по изучению морских млекопитающих  
Аляскинского научно-исследовательского рыболовного центра  
Национальной службы морского рыболовства, NOAA

Для каждого из наблюдавшихся спариваний были выявлены причинно-следственные связи. Было описано несколько фаз поведения, предшествующего копуляции и последующего за ней. Наиболее важным фактором, способствующим инициации форм прекопуляторного поведения у самцов, является активное, как правило, агонистическое поведение самок, которое, видимо, служит индикатором наступившего поведенческого эструса. Установлено, что высокий уровень активности самок на лежбище после спаривания может спровоцировать повторные копуляции с другими самцами. На основании анализа периода каждой из фаз активности самок перед спариванием и после него мы оценили продолжительность поведенческого эструса. У самок сивуча подтверждается возможность влиять на формирование репродуктивных связей даже во время наступившей рецептивности.

**Ключевые слова:** сивуч, копуляторное поведение, репродуктивное поведение, репродуктивные стратегии, размножение.



### Steller Sea Lion (*Eumetopias Jubatus* Shreder 1776) Female Mating Behavior on Kozlova Cape Rookery (Kamchatka Peninsula)

Yu. S. Godyasheva, A. V. Altukhov,  
A. V. Belyachenko, V. N. Burkanov

Cause-effect relationship has been identified for each of the observed mating event. There are a numbers of behavioral phases that occurring before and after a mating process. The most important factor that initializes precopulation behavior for males is an active aggressive behavior of females, indicating the behavioral manifestations of estrus. It was estimated that a high level of activity of females on a rookery after mating can cause other mating with another males. The duration of behavioral estrus was assessed based on the analysis of the duration of each activity event of females before and after mating. It has been confirmed that females of Steller sea lion can choose a partner even during the ensuing receptivity.



**Key words:** Steller sea lion, mating behavior, reproductive behavior, reproductive strategies, reproduction.

Численность сивуча (*Eumetopias jubatus* Shreder 1776) за последние 30–40 лет претерпела значительное сокращение по всему ареалу. В настоящее время сивуч занесен в «Красную книгу Российской Федерации», а в США – в список видов, которым грозит вымирание. Несмотря на огромное количество опубликованных работ, до сих пор нет четкого понимания причин, приведших к сокращению популяции [1–3], как нет и представлений о возможных сценариях будущего этого вида. У сивучей, распространенных в разных регионах, наблюдаются различные популяционные тенденции. Если численность сивучей, распространенных на Курильских островах и на лежбищах в заливе Аляска, сейчас растет, то на лежбищах западных Алеутских островов, острова Медный и мыса Козлова она остается на минимальном уровне или падает [4–6]. Поэтому сейчас важно всесторонне изучить вопросы демографии и воспроизводства вида. Копуляторное поведение в первую очередь определяет стратегии размножения вида. Многими авторами уже было отмечено, что у некоторых видов ушастых тюленей роль самцов в организации размножения завышена [7–9]. Поэтому особый интерес представляет выяснение роли самок сивуча в формировании репродуктивных отношений [10]. Для сивуча было установлено, что самки более активно используют пространство лежбища и способны передвигаться в его пределах во время всех фаз репродуктивного цикла. В частности, было установлено, что большинство самок не спариваются с самцами, на территории которых прошли роды. Это обусловлено в основном тем, что самки постепенно перемещаются со щенком от места родов. Подобное пространственное поведение уже указывает на то, что самки могут опосредованно влиять на выбор полового партнера [10]. Однако пока остается неясным, могут ли самки влиять на этот выбор, непосредственно взаимодействуя с самцами во время наступившего эструса (то есть активно влиять на выбор полового партнера). Также непонятно, что является пусковым механизмом начала спариваний. Наблюдения за сивучами проводили на лежбище на камне Козлова (акватория Кроноцкого заповедника, восточное побережье Камчатки) в 2010 г. Особенность расположения лежбища сивучей на мысе Козлова заключается в относительной труднодоступности его для наблюдателей и исключает возможность проведения ежедневных прямых визуальных наблюдений. По этой причине на протяжении последних лет для

наблюдений используется система удаленного видео- и фото-мониторинга [11]. С помощью этого метода наблюдений мы смогли детально описать поведение и перемещение животных на лежбище. Результаты наблюдений заносились в специально разработанную базу данных в формате Аксесс [12].

Мы проанализировали 28 случаев спаривания сивучей. Для каждого из спариваний было детально описано поведение самца и самки, предшествующее непосредственно копуляции и последующее за ней. В дальнейшем все эти события объединили в составное понятие – событие спаривания, которое разделили на 4 сменяющие друг друга фазы: 1 – фаза начала активности самки (переход из состояния покоя), привлечшей внимание самца (самцов), либо момент, когда самец проявил внимание к самке до спаривания; 2 – фаза спаривания (от покрытия самцом до завершения копуляции); 3 – последующая фаза подвижности, когда самка активна на лежбище после спаривания; эта фаза заканчивается тем, что самка либо уходит в воду, либо переходит в состояние покоя; 4 – фаза покоя до следующей активности, включающая две составляющие: небольшую активность на месте (комфортное поведение, взаимодействие со щенком) и непосредственный отдых.

Поведение самок до копуляции описано с помощью ряда поведенческих паттернов, характеризующих активность самки. Это может быть отдых, взаимодействие со своим щенком или соседними животными, вокализация, агрессивное взаимодействие и пр. [13]. Анализ данных осуществляли в вычислительной среде R (R Development Core, 2010) с применением дисперсионного анализа для обобщенных моделей линейной регрессии. Для нормализации данных использовали ряд функций (логистическую, Гаусса). Оценку статистической значимости различий полученных параметров проводили с помощью критерия Вилкоксона (W).

В большинстве случаев (в 25 из 28) у самок перед спариванием наблюдалось заметное повышение общей активности, необусловленное какими-либо явными причинами, но характеризующееся некоторой степенью агонистического поведения. Например, были отмечены взаимодействия с другими самками (16 раз), переходы по лежбищу с места на место или сходы в воду и выходы на берег (5 раз), взаимодействия с другими самцами (2 раза) или проявления защитного поведения, когда самка, издавая агрессивные сигналы, стремилась обеспечить безопасность своему щенку (2 раза). Такое поведение самки



привлекало внимание самцов. С приближением самца она часто проявляла характерное поведение избегания, пытаясь отклониться в сторону. Те случаи, когда самка демонстрировала готовность к копуляции, что проявлялось в ряде ритуализованных взаимодействий, выраженных во взаимном покусывании в области шеи, назо-назальном контакте, потирании мордой о шею партнера, вокализации [14], мы относили к ненасильственным спариваниям. В противоположность этому, начало некоторых копуляций выглядело насильственным. В этом случае поведение самки было более экспрессивным, с ярко выраженной тенденцией вырваться из-под самца. Попытки самки освободиться от него могут продолжаться на протяжении всего спаривания. Поведение же самцов, напротив, направлено на удержание самок (путем ограничения движений самки, придавливания и покрытия сверху всем своим телом, включая шейный отдел и голову). Насильственные спаривания мы отмечали редко (в 4 из 28 случаях). Как правило, самец не ограничивал свободу движения самки. Сигналом о нежелании самки спариваться с данным самцом или к прекращению копуляции являлось характерное поведение: угрожающее рычание, злобные укусы самкой секача и настойчивые попытки освобождения от внимания самца [15]. Несмотря на то что поведение самки в пространстве может во

многом определять встречу с половым партнером [10], как правило, самец являлся непосредственным инициатором спаривания. Секачи всегда пытались активно взаимодействовать с самками в эструсе и стремились задержать их на своей территории [16]. Несмотря на это, самки могут избегать спариваний с первыми самцами, проявившими к ним внимание. Нередко (в 14% случаев) за 8–15 мин до коитуса самка находилась на участке другого секача или сменяла несколько участков, взаимодействуя с другими самцами. Это говорит о том, что не всегда первый самец, начавший взаимодействия с самкой, окажется ее половым партнером.

Продолжительность подвижности самки после завершения копуляции определяет вероятность взаимодействия с другими самцами после спаривания ( $Df = 26, F = 17.678, p < 0.05$ ). В 29% случаев, если самка после завершившегося спаривания повторно контактировала с другими самцами, это взаимодействие также заканчивалось спариванием. Таким образом, можно предположить, что самки сохраняют рецептивность некоторое время после первого спаривания.

В 29% случаев самки (обычно не имеющие щенков) после спаривания немедленно покидали лежбище. Подвижность после спаривания самок, оставшихся на лежбище, незначительна, составляла в среднем 9.3 мин (таблица).

**Временная продолжительность действий самок сивуча до и после спаривания**

Продолжительность, мин	Среднее	Ошибка среднего	Квантиль				
			0%	25%	50%	75%	100%
Активность перед спариванием	12.56	1.14	4.07	8.02	12.00	14.68	30.12
Копуляция	16.31	1.33	1.92	13.17	16.73	20.22	38.83
Перемещение после спаривания	9.30	1.80	0.00	3.14	6.13	10.93	37.22
Активность на месте	16.92	2.52	0.00	2.66	17.65	27.36	44.82
Отдых	213.96	51.11	0.00	13.35	149.00	304.11	898.85
Всего	269.22	50.93	29.27	63.29	208.39	365.06	940.50

Это свидетельствует о том, что самки достаточно быстро переходят в состояние относительного покоя, при котором животные мало подвижны в пространстве. Продолжительность такого покоя в среднем 214 мин (~3.5 ч).

Исходя из предположения, что поведенческий эструс – это продолжительность периода, когда поведение самки или ее состояние изменяется (в результате самка привлекает самцов, находящихся рядом с ней, и взаимодействие животных заканчивается спариванием), мы оценили продолжительность периода, когда самка может привлекать самца, приравняв это время к пове-

денческому эструсу. Начало его соответствует началу подвижности самки, в результате которой самец проявил внимание к ней, или время начала внимания самца к самке, если она была неподвижна. Вероятнее всего, готовность самки к спариванию самец определяет либо по запаху, либо по поведению самки во время контактного взаимодействия. Очевидно, что если самка после всех взаимодействий спарилась, то она была в состоянии поведенческого эструса. С одной стороны, если самка активна после спаривания длительное время, перемещается по лежбищу, она все еще привлекает самцов. Третья часть из





таких самок спаривается повторно. Большинство же самок, не считая тех, кто ушел в воду, как можно быстрее переходят в состояние покоя, не перемещаясь по лежбищу, и, следовательно, не привлекает внимание самцов. Вероятно, в течение этого покоя самки выходят из состояния эструса, так как уже последующая активность самок не привлекает внимание самцов.

С другой стороны, продолжительность покоя может быть связана и с необходимостью кормления щенка, так как большинство самок после спариваний воссоединяются со щенками (84%). Однако продолжительность отдыха после спариваний не различается между самками со щенками и самками без щенков ( $W = 47, p = 0.1168$ ).

Таким образом, общую продолжительность рецептивности (эструса) самки можно оценить как промежуток времени от начала активности, приведшей к спариванию, до окончания периода относительного спокойствия. Время этого периода составляет в среднем 269 мин (см. таблицу). Второй вывод заключается в том, что не всегда самец, первым начавший взаимодействия с самкой, оказывается ее половым партнером. Это подтверждает существование возможности активного влияния на формирование репродуктивных связей даже во время наступившей рецептивности.

### Список литературы

1. Соколов В. Е., Бурканов В. Н., Вишневецкая Т. Ю. Красная книга Российской Федерации (животные). М. : АСТ, Астрель, 2001. С. 656–658.
2. Merrick R. L., Loughlin T. R., Calkins D. G. Decline in abundance of the northern sea lion, *Eumetopias jubatus*, in Alaska, 1956–1986 // *Fishery Bulletin*. 1987. Vol. 85, № 2. P. 351–365.
3. Loughlin T., Perlov A., Vladimirov V. Rangewide survey and estimation of total number of Steller sea lions in 1989 // *Marine Mammal Science*. 1992. Vol. 8. P. 220–239.
4. Burkanov V. N., Loughlin T. R. Distribution and abundance of Steller sea lions on the Asian Coast, 1720's-2005 // *Marine Fisheries Rev.* 2005. Vol. 67(2). P. 1–62.
5. Burkanov N. V., Altukhov A. V., Andrews R., Blokhin I. A., Calkins D., Generalov A. A., Grachev A. I., Kuzin A. E., Mamaev E. G., Nikulin V. S., Panteleeva O. I., Permyakov P. A., Trukhin A. M., Vertyankin V. V., Waite J. N., Zagrebelny S. V., Zakharchenko L. D. Brief results of Steller sea lion (*Eumetopias jubatus*) survey in Russian waters, 2006–2007 // *Proc. of the Fifth Inter. Conf. of the Marine Mammals of the Holarctic*. Odessa, 2008. P. 116–122.
6. National Marine Fisheries Service : Endangered Species Act, Section 7 Consultation Biological Opinion on Authorization of groundfish fisheries under the Fishery Management Plan for Groundfish of the Bering Sea and Aleutian Islands Management Area, 2010. P. 74–84.
7. Amos W., Wilmer J. W., Kokko H. Do female grey seals select genetically diverse mates? (*Halichoerus grypus*) // *Animal Behaviour*. 2001. Vol. 62(1). P. 157–164.
8. Hoffman J., Boyd I., Amos W., Ashley M. Male reproductive strategy and the importance of maternal status in the Antarctic fur seal *Arctocephalus gazella* // *Evolution*. 2003. Vol. 57(8). P. 1917–1930.
9. Hoffman J. I., Forcada J., Trathan P. N., Amos W. Female fur seals show active choice for males that are heterozygous and unrelated // *Nature*. 2007. Vol. 445(7130). P. 912–914.
10. Алтухов А. В. Репродуктивное поведение сивуча (*Eumetopias jubatus*, Shreber 1776) : дис. ... канд. биол. наук. М., 2012. С. 111–130.
11. Altukhov A., Burkanov V. Adapted photo and video surveillance methods on steller sea lion rookeries for long term monitoring program // 25th Conference of the European Cetacean Society Long-Term Datasets on Marine Mammals : Learning from the Past to Manage the Future. Cádiz, Spain, 2011. P. 99.
12. Altukhov A., Burkanov V. Steller Sea Lion Brand Resight Database Using MS Access // *Alaska Marine Science Symposium*. Anchorage, Alaska, USA, 2008. P. 35.
13. Sandegren F. Breeding and maternal behavior of the Steller sea lion (*Eumetopias jubatus*) in Alaska // M. S. Thesis. University of Alaska. Anchorage, 1970. P. 138.
14. Крушинская Н. Л., Лисицына Т. Ю. Поведение морских млекопитающих. М. : Наука, 1983. С. 176–186.
15. Лисицына Т. Ю. Звуковая сигнализация в поведении самок и молодых сивучей *Eumetopias jubatus* на лежбищах // *Зоол. журн.* 1980. Т. 59(1). С. 120–129.
16. Лисицына Т. Ю. Территориальное поведение сивучей *Eumetopias jubatus* (Otariidae) // *Зоол. журн.* 1976. Т. 55(3). С. 408–420.

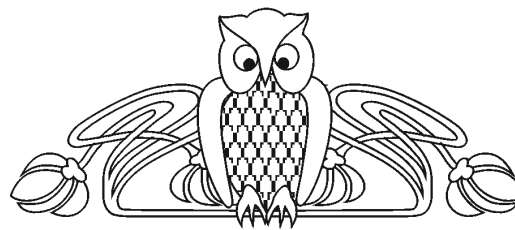


УДК 581.143.6 + 582.5

## ОСОБЕННОСТИ КЛОНАЛЬНОГО МИКРОРАЗМНОЖЕНИЯ РЯБИНЫ СОРТА «ГРАНАТНАЯ»

А. С. Решетова, А. С. Кашин

Саратовский государственный университет  
E-mail: kashinas2@yandex.ru



Подобран оптимальный вариант стерилизации эксплантов рябины сорта «Гранатная» для введения в культуру *in vitro*. Показано, что оптимальным вариантом среды для клонального микро-размножения является питательная среда WPM с добавлением 1,0 мг/л БАП. При этом спонтанное укоренение регенерантов отмечено только на безгормональных вариантах питательных сред. Установлено, что оптимальным вариантом питательной среды на этапе укоренения является 1/2WPM с добавлением 1,0 мг/л НУК. Получена стабильно размножающаяся культура и достигнут регулярный выход регенерантов.

**Ключевые слова:** рябина сорта «Гранатная», клональное микро-размножение, укоренение микрочеренков, адаптация регенерантов к нестерильным условиям.

### Features of Klonal Micropropagation of the Mountain Ash, Var. «Granatny»

A. S. Reshetova, A. S. Kashin

The optimum variant of explant sterilization of mountain ash var. «Granatnaya» for introduction in culture *in vitro* has been picked up. It is shown that the nutrient medium WPM with addition of 1,0 mg/l of BAP is optimum for klonal mikropropogation, spontaneous regenerating rooting being found only on nutrient media without hormones. It has been established that the optimum variant of the nutrient medium at the stage of rooting is 1/2WPM with addition of 1,0 mg/l of NAA. Steadily propagating culture has been obtained and regular development of regenerants has been reached.

**Key words:** mountain ash var. «Granatnaya», klonal mikropropagation, rooting of microshanks, adaptation of regenerants or unsterile conditions.

Современные методы биотехнологии, в частности метод культуры изолированных тканей, позволяют осуществлять ускоренное размножение новых форм, сортов и даже единичных экземпляров растений, обладающих хозяйственно-ценными признаками.

Метод культуры изолированных тканей особенно успешно применяется для размножения и оздоровления травянистых видов растений. Значительно труднее регенерируют и размножаются в культуре *in vitro* сорта и формы древесных культур [1]. При этом в питомниках остро стоит проблема разработки и внедрения наиболее

экономичных технологий получения корнесобственных саженцев древесных [2]. Технология микроклонального размножения относится к числу перспективных, а зачастую единственно возможной технологией массового получения таких растений, – в частности, для трудноукореняемых и трудноразмножаемых семенным и вегетативным путём древесных растений. Несмотря на имеющиеся сложности и проблемы, в настоящее время микроклональное размножение широко применяется и для массового размножения многих хозяйственно-ценных плодовых и декоративных видов древесных (вишня, черешня, слива, абрикос, малина, ежевика, сирень и др.) [3–10]. Полученные в результате клонального микро-размножения древесных и кустарниковых форм растения характеризуются высокой побего-образовательной способностью [10].

Однако далеко не все виды древесных и кустарниковых растений успешно размножаются микрочеренкованием. В каждом конкретном случае даже для отдельных сортов или ценных генотипов требуется подбор специфичных условий культивирования для каждого из этапов микро-размножения.

Площадь рябиновых насаждений в России исчисляется примерно 370 тыс. га, но промышленных насаждений этой породы немного [11]. Рябина нетребовательна к условиям произрастания, высокозимостойка, скороплодна, иммунна, высокопродуктивна, декоративна и является хорошим медоносом [11, 12]. Разработка эффективной методики микроклонального размножения позволит в короткие сроки массово получать посадочный материал этой культуры.

Растения видов рода *Sorbus* L. редко используются в культуре *in vitro*. Лишь у *S. domestica* L. индуцирован эмбриогенез в культуре пыльников *in vitro* [13, 14], а для *Sorbus aucuparia* L. [15, 16], двух культурных сортов *Sorbus alnifolia* (Siebold & Zucc.) K. Koch [17] и *Sorbus torminalis* [L.] Crantz [18] разработаны эффективные способы массового получения посадочного материала



путём клонального микроразмножения с использованием в качестве эксплантов верхушечных и пазушных меристем. Рябина сорта «Гранатная», имеющая гибридную природу, до настоящего времени в культуре *in vitro* не вводилась, хотя перспективность использования метода клонального микроразмножения для массового получения посадочного материала данного сорта очевидна.

Целью работы было введение в культуру *in vitro* и изучение особенностей культивирования рябины обыкновенной сорта «Гранатная», подбор оптимального состава питательных сред и условий культивирования на разных этапах микроразмножения и роста растений, получение стабильно размножающейся культуры и регулярный выход укорененных регенерантов.

### Материал и методика

Объектом исследований является рябина сорта «Гранатная». Она имеет гибридную природу. Межродовые гибриды *Crataegus sanguinea* × *Sorbus aucuparia* были получены И. В. Мичуриным в 1925 г. Лучшее из гибридных растений, давшее на пятый год жизни крупные граненые плоды темно-красного гранатного цвета, было признано сортом, которому присвоили имя «Гранатная». Иногда его называют Мичуринская гранатная. За рубежом сорт известен как *Ivan's belle* [19].

Рябина сорта «Гранатная» – поливитаминное растение. Ее плоды содержат до 30 мг/% витамина С, 12 мг/% каротина, а также витамины В<sub>2</sub>, В<sub>9</sub>, К, Р, Е, пектины, макро- и микроэлементы. Внешне представляет собой дерево высотой до 3–4 м, весьма похожее на рябину обыкновенную (*S. aucuparia*). Живет до 20–25 лет. Зимостойка. Побеги хорошо вызревают и обычно не повреждаются ни солнечными ожогами, ни морозами, ни заморозками. Светолюбива, хотя и мирится с некоторым затенением. Несмотря на то что данный сорт рано начинает вегетацию, цветет он поздно, поэтому цветки почти никогда не повреждаются возвратными заморозками [20].

В качестве эксплантов использовали апикальные и пазушные почки с верхней части побегов.

Стерилизацию проводили путём обработки слабым раствором перманганата калия в течение 20 мин, затем – раствором синтетического моющего средства «Domestos» – 20 мин. После этого выдерживали в 3% растворе «Фундазола» 15 мин, промывали проточной водой 40 мин. Обрабатывали 70% этиловым спиртом; после чего экспланты выдерживались в 10% растворе «Лизоформина» в течение 15 мин и трехкратно промывались стерильной водой. При такой схеме стерилизации 53.3% высаженных эксплантов спустя 1 месяц

культивирования были стерильными, 26.6% из них приступили к дальнейшему росту и развитию и впоследствии успешно размножились.

Стерильные экспланты высаживали на питательную среду Мурасиге-Скуга (MS) [21] с добавлением 0.5 мг/л 6-бензил-аминопурина. Культивировали при температуре 24±1 °С и 16-часовом фотопериоде. По мере развития эксплантов (рис. 1) их переносили на свежую питательную среду. Пассажи производили через каждые 3–5 недель в зависимости от состояния культуры и интенсивности размножения.

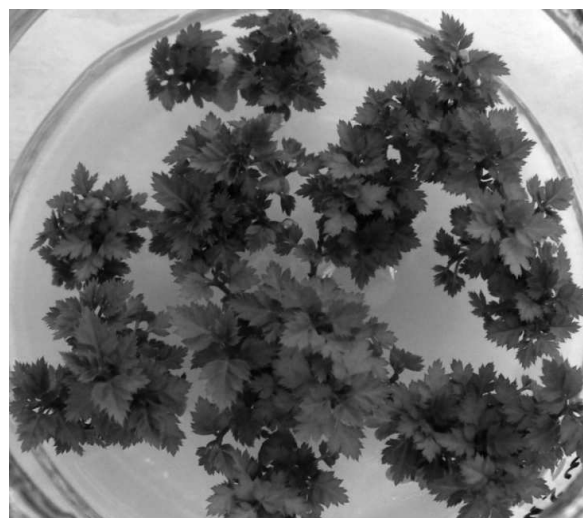


Рис. 1. Конгломераты микропобегов рябины сорта «Гранатная» на питательной среде после 4 недель культивирования перед первым пассированием

После получения достаточного количества микропобегов часть из них использовали для определения интенсивности (коэффициента) размножения и особенностей роста микропобегов последующих пассажей в зависимости от варианта питательной среды, на которой производилось культивирование. На каждый из 14 вариантов питательной среды, различавшихся как базовым составом, так и составом фитогормонов (табл. 1), высаживали по 30 микропобегов и культивировали на ней в течение 4 недель. Использовали два варианта базового состава питательной среды: MS и WPM [22]. При этом во все варианты среды добавляли одинаковое количество витаминов и сахарозы (20 г/л). Варьируемыми компонентами сред были либо концентрация фитогормона БАП, либо, – в случае базовой среды WPM, сочетание этого гормона с другими фитогормонами нескольких уровней концентрации.

На следующем этапе исследований подбирали оптимальный вариант питательной среды для укоренения полученных микропобегов. С этой



Таблица 1

**Некоторые параметры роста и развития микророботов рябины сорта «Гранатная» на этапе размножения после 4 недель культивирования на средах различного состава**

№	Вариант питательной среды	Параметр							Спонтанное укоренение, %
		Число побегов, шт.	Длина побега, мм	Диаметр каллуса, мм	Жизнеспособность, 0–5 баллов	Коэффициент размножения	Жизнеспособность, 0–5 баллов		
1	Безгормональная	3.5±1.4	7.8±0.6	2.0±0.3	4.7±0.2	1.5±0.2	4.7±0.2	1.5±0.2	16.7
2	БАП 0.5 мг/л	8.3±1.3	11.3±0.3	4.0±0.4	3.7±0.3	7.1±0.9	3.7±0.3	7.1±0.9	0
3	БАП 1.0 мг/л	11.4±1.6	10.3±0.3	4.3±0.5	5.0±0.1	6.0±0.7	5.0±0.1	6.0±0.7	0
4	БАП 2.0 мг/л	13.9±1.3	9.4±0.2	4.0±0.8	4.5±0.1	10.1±1.1	4.5±0.1	10.1±1.1	0
5	БАП 3.0 мг/л	10.0±0.9	6.3±0.1	2.2±0.5	2.9±0.4	3.9±0.5	2.9±0.4	3.9±0.5	0
6	Безгормональная	1.3±0.1	11.7±0.8	1.3±0.3	4.8±0.1	1.6±0.1	4.8±0.1	1.6±0.1	20.0
7	БАП 0.5 мг/л	9.1±0.8	14.4±0.5	5.2±0.4	4.7±0.1	4.6±0.6	4.7±0.1	4.6±0.6	0
8	БАП 1.0 мг/л	15.7±1.8	13.1±0.2	5.8±0.4	4.9±0.1	8.7±1.0	4.9±0.1	8.7±1.0	0
9	БАП 2.0 мг/л	10.5±0.9	6.7±0.1	3.7±0.4	4.9±0.1	3.8±0.3	4.9±0.1	3.8±0.3	0
10	БАП 3.0 мг/л	12.4±1.2	7.2±0.1	6.2±0.7	4.3±0.1	3.5±0.6	4.3±0.1	3.5±0.6	0
11	WRM БАП 0.5 мг/л КН 0.1 мг/л	6.6±0.5	6.7±0.4	2.6±0.5	4.2±0.1	2.8±1.1	4.2±0.1	2.8±1.1	0
12	БАП 0.5 мг/л ИУК 0.1 мг/л	8.3±0.8	7.3±0.2	2.8±0.4	4.4±0.1	1.8±0.5	4.4±0.1	1.8±0.5	0
13	БАП 0.5 мг/л НУК 0.1 мг/л	6.9±1.1	7.5±0.2	3.3±0.4	4.5±0.1	2.3±0.2	4.5±0.1	2.3±0.2	0
14	БАП 0.5 мг/л ИМК 0.1 мг/л	7.0±0.1	8.9±0.3	3.7±0.5	4.7±0.1	3.8±0.4	4.7±0.1	3.8±0.4	0

Примечания. Здесь и далее MS – среда Murashige, Scoog (1962); WPM – среда Lloyd, McSown (1980); БАП – 6-бензиламинопурин; КН – кинетин; ИУК – в-индоллил-3-уксусная кислота; ИМК – в-индоллил-3-масляная кислота.



целью было апробировано 15 вариантов питательной среды, различающихся базовым составом (1/2 MS или S WPM) и составом фитогормонов (табл. 2). Так же как на предыдущем этапе исследования на каждый вариант среды высаживали по 30 микропобегов и культивировали на ней в течение 4 недель, затем анализировали.

### Результаты и их обсуждение

При подборе оптимального состава питательной среды для размножения рябины сорта «Гранатная» методом микрочеренкования учитывались не только число побегов, сформировавшихся на каждом из приступивших к росту и развитию экспланте, и коэффициент размножения (число сформировавшихся побегов на 1 эксплант), но и морфометрические параметры сформировавшихся микропобегов (длина побега) (рис. 2) или

других продуктов развития эксплантов (диаметр каллуса). Также оценивалось общее состояние сформировавшихся микрочеренков и их жизнеспособность (жизненность) по пятибалльной шкале. При этом на ноль баллов оценивали полностью некротизировавшие в ходе культивирования побеги; 1 балл – побеги, большей частью некротизировавшие, но имеющие хотя бы одну зеленую почку, способную развиваться; 2 балла – побеги зеленые на 30–40%; 3 балла – растение в целом жизнеспособное, но имеющее отдельные некротизирующие или гипероводненные (витрифицированные) побеги; 4 балла – хорошо развитые растения с незначительными признаками некроза или гипероводнения; 5 баллов – хорошо развитые, с не менее чем 2–3 листочками, зеленые побеги при полном отсутствии у них признаков витрификации и некроза.



Рис. 2. Микропобеги рябины сорта «Гранатная» на стадии размножения

Среди 14 вариантов питательных сред двух базовых составов максимальное число побегов на каждый из приступивших к росту и развитию эксплант и наиболее высокий коэффициент размножения были получены в двух вариантах – на питательной среде MS с добавлением 2.0 мг/л БАП и на среде WPM с добавлением 1.0 мг/л БАП. Очевидно, что на среде WPM достижение аналогичного результата возможно при меньшей (в 2 раза) концентрации фитогормона, что более экономично. При этом максимальная длина побегов имела место также на среде WPM при концентрациях гормона БАП 0.5 и 1.0 мг/л.

На среде MS наблюдалось несколько меньшее образование каллуса при равных концентрациях БАП. Однако это не являлось основополагающим фактором при выборе оптимального состава питательной среды, так как образующийся

каллус не мешал развитию микропобегов и не причинял значительных неудобств при последующей работе с культурой.

Наиболее высокой жизнеспособностью обладали растения, культивируемые на среде MS с добавлением 1.0 мг/л БАП и на среде WPM с добавлением 1.0 или 2.0 мг/л БАП.

Спонтанное укоренение растений было отмечено только на безгормональных вариантах питательных сред.

В вариантах эксперимента, где БАП использовался в сочетании с другими фитогормонами (кинетин, ИУК, НУК, ИМК) все показатели оказались более низкими, на основании чего был сделан вывод о нецелесообразности их применения.

Таким образом, из результатов анализа всей совокупности параметров роста и развития сле-



Таблица 2

Некоторые параметры роста и развития регенерантов рябины сорта «Гранатная» на этапе укоренения после 4 недель культивирования на средах различного состава

№ п/п	Вариант питательной среды	Параметр							
		Длина побега, мм	Число корней, шт.	Длина корней, мм	Размер каллуса, мм	Жизнеспособность, 0-5 баллов	Всего	Частота ризогенеза, % В том числе с корнями второго порядка	
1	Безгормональная	11.6±0.6	3.0±0.6	7.2±1.5	2.6±0.4	4.8±0.1	10.0	0.0	
2		18.5±1.0	2.6±0.4	10.0±1.0	1.1±0.3	4.8±0.1	56.7	0.0	
3		17.0±0.9	3.7±0.5	8.1±0.6	2.8±0.4	4.8±0.1	70.0	0.0	
4		1/2MS	20.8±1.2	4.3±0.6	7.2±0.3	1.1±0.4	4.8±0.1	60.0	0.0
5			18.4±1.1	3.8±0.5	12.6±1.2	1.2±0.3	4.4±0.1	83.0	20.0
6			18.3±1.2	4.0±0.6	12.0±1.2	2.9±0.5	4.7±0.1	90.0	22.2
7		ИМК1,0 мг/л	15.4±0.9	5.5±0.6	7.0±0.3	2.8±0.4	4.9±0.1	83.3	8.0
8	WPM безгормональная	16.4±1.0	2.2±0.5	7.1±0.7	0.5±0.2	5.0±0.0	50.0	0.0	
9		16.9±1.1	3.1±0.6	10.9±1.3	1.4±0.3	4.4±0.2	33.3	0.0	
10	1/2WPM	15.5±0.8	3.8±0.5	12.5±1.1	2.3±0.4	4.7±0.1	73.3	9.1	
11		16.9±1.2	4.5±0.8	11.2±1.2	2.5±0.4	4.7±0.1	68.0	5.9	
12		14.1±0.9	4.8±0.6	13.5±1.4	2.5±0.3	4.5±0.1	76.7	27.0	
13	1/2WPM	12.8±1.0	6.0±0.6	6.6±0.3	0.9±0.4	4.9±0.1	100.0	0.0	
14		12.7±0.7	7.0±0.8	14.7±0.6	1.7±0.5	4.7±0.1	90.0	11.1	
15		ИМК1,0 мг/л	13.8±0.7	4.9±0.6	10.8±0.6	3.1±0.3	4.8±0.1	83.3	8.0



дует, что оптимальным вариантом среды для культивирования рябины сорта «Гранатная» на этапе микроразмножения является питательная среда WPM с добавлением 1.0 мг/л БАП. Среда MS с добавлением 1.0 мг/л БАП была в этом отношении менее эффективна.

Полученные для рябины сорта «Гранатная» результаты анализа эффективности состава питательной среды на этапе микроразмножения отличаются от аналогичных результатов успешного микроразмножения двух сортов рябины ольхолистной (*S. alnifolia*). Лучшие показатели на этапе микрочеренкования для этих сортов были отмечены, напротив, на среде MS с добавлением 1.0 мг/л БАП [17].

На следующем этапе исследования подбирали оптимальный состав питательной среды для укоренения микропобегов (рис. 3). В качестве основы использовались питательные среды MS и WPM с вдвое уменьшенным содержанием солей и уменьшенным содержанием сахарозы до 10 мг/л (см. табл. 2). Без добавления гормонов частота ризогенеза была очень низкой (около 10% на среде 1/2 MS и 33.3% на среде 1/2 WPM). Частота ризогенеза, равная 100%, наблюдалась на среде 1/2 WPM с добавлением 1 мг/л ИУК. Высокий процент укореняемости (90%) наблюдался и при использовании фитогормона НУК в концентрации 1.0 мг/л, независимо от варианта среды, взятого за основу (1/2 MS или S WPM). При этом наиболее высокой жизненностью обладали растения, культивируемые на среде 1/2 MS с добавлением 1 мг/л ИМК, а также на среде S WPM с добавлением 1.0 мг/л ИУК.



Рис. 3. Укорененные регенеранты рябины сорта «Гранатная», готовые к высадке в грунт

На следующем этапе полученные укорененные регенеранты адаптировались к нестерильным условиям (рис. 4). Для этого растения высаживались в смесь земли, песка и торфа в соотношении 3:1:1. Предварительно субстрат проливался раствором «Фитоспорина». Адаптацию регенерантов к тепличным условиям производили при 23–24 °С и 16-часовом фотопериоде. Сосуды с высаженными регенерантами помещали в герметично закрытые полиэтиленовые пакеты. Со второго дня после высадки регенерантов полиэтиленовые пакеты приоткрывали на несколько часов в день, с каждым днем увеличивая время экспозиции с целью адаптации растений. Через 2–3 недели после высадки регенерантов сосуды с ними полностью освобождали от полиэтиленовых пакетов. К этому времени регенеранты адаптировались к нестерильным условиям и давали прирост. Выживаемость регенерантов составила 85.1±3.8%.



Рис. 4. Регенеранты рябины сорта «Гранатная», адаптированные к тепличным условиям

Что касается длины побега, то она в целом была больше при культивировании на всех вариантах с основой 1/2 MS. Однако этот показатель не является определяющим для дальнейшей приживаемости растений при адаптации их к нестерильным условиям. Более важной характеристикой регенерантов является степень развития корневой системы. У растений-регенерантов, выращенных в условиях почти 100% влажности воздуха, устьица широко открыты. В течение первых суток после высадки в грунт устьица также остаются открытыми, что приводит к потере растениями большого количества воды, а дополнительные корешки



увеличивают поглотительную способность и препятствуют пересыханию регенерантов [23].

Максимально развитая корневая система наблюдалась у растений, культивируемых на питательной среде S WPM с добавлением 1.0 мг/л НУК (максимальное число и длина корней). Несмотря на то что доля растений с корнями второго порядка была в этом случае не самой большой (11.1%), с учетом всех показателей (число и длина корней, высокий процент ризогенеза, относительно небольшой диаметр каллуса) этот вариант питательной среды оптимален для культивирования рябины сорта «Гранатная» на этапе укоренения. Максимально разветвленная корневая система развивалась на питательной среде S WPM с добавлением 0.5 мг/л ИМК (27%). Однако в этом случае наблюдался относительно низкий процент укореняемости регенерантов (76.7%). В случае 100% ризогенеза (1/2WPM с добавлением 1.0 мг/л ИУК) корневая система полученных регенерантов была недостаточно развитой – полностью отсутствовало боковое ветвление корней и, хотя количество их было достаточным (6.0±0.6 шт.), длина составляла всего 6–7 мм.

Таким образом, в ходе проведенных исследований рябина сорта «Гранатная» была успешно введена в культуру *in vitro*; были изучены особенности ее культивирования на разных этапах размножения; установлено, что оптимальным вариантом питательной среды на этапе микро-размножения является питательная среда WPM с добавлением 1.0 мг/л БАП, на этапе укоренения – S WPM с добавлением 1.0 мг/л НУК; получена стабильно размножающаяся культура и регулярный выход регенерантов.

#### Список литературы

1. Ромаданова Н. В., Вечерко Н. А., Жумабеков Е. Ж. Сохранение генофонда яблони в коллекции *in vitro* // Биотехнология как инструмент сохранения биоразнообразия растительного мира : материалы II Всерос. науч.-практ. конф., Волгоград, 19–21 августа 2008 г. Белгород : Изд-во БелГУ, 2008. С. 128–132.
2. Княженцева Л. К., Калашишникова Е. А. Разработка технологии клонального микро-размножения тетраплоидных кленов // Биотехнология как инструмент сохранения биоразнообразия растительного мира : материалы II Всерос. науч.-практ. конф., Волгоград, 19–21 августа 2008 г. Белгород : Изд-во БелГУ, 2008. С. 183–185.
3. Пат. 2080060 Российская Федерация, А01Н4/00, С12Н5/00. Способ клонального микро-размножения смородины и антиоксидант для клонального микро-размножения смородины / Атрощенко Г. П. ; опубл. 27.05.1997.
4. Пат. 94014499 Российская Федерация, А01Н4/00. Способ клонального микро-размножения селекционного посадочного материала березы карельской / Ветчинникова Л. В., Николаева Н. Н., Бумагина З. Д. ; опубл. 27.03.1997.
5. Пат. 2128430 Российская Федерация, А01Н4/00. Питательная среда для микроклонального размножения черешни / Фардзинова И. М. ; опубл. 10.04.1999 а.
6. Пат. 2141524 Российская Федерация, А01Н4/00, С12Н5/04. Питательная среда для микроклонального размножения груши / Фардзинова И. М. ; опубл. 20.11.1999б.
7. Пат. 2198505 Российская Федерация, А01Н4/00, С12Н5/04. Питательная среда для регенерации растений абрикоса из незрелых зародышей / Фардзинова И. М. опубл. 20.02.2003.
8. Озеровский А. В. Микроклональное размножение селекционных форм ремонтантной малины с использованием новых регуляторов роста : дис. ... канд. биол. наук. Брянск, 2007. 123 с.
9. Майорова Ю. А. Оптимизация этапов клонального микро-размножения гибридов вишни на основе применения новых биологически активных веществ : дис. ... канд. биол. наук. Краснодар, 2009. 133 с.
10. Высоцкий В. А. Биотехнологические приемы в решении задач современного садоводства // Биотехнология как инструмент сохранения биоразнообразия растительного мира : материалы Всерос. науч.-практ. конф. Волгоград, 24–25 августа 2006 г. Волгоград : Издатель, 2006. С. 6–11.
11. Плодовые и ягодные культуры России : каталог. Воронеж : Кварта, 2001. 304 с.
12. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. М., 2006. 600 с.
13. Arrillaga I., Marzo T., Segura Ju. Embryo Culture of *Fraxinus ornus* and *Sorbus domestica* Removes Seed Dormancy // Hortscience. 1992. Vol. 27(4). P. 371.
14. Arrillaga I., Lerma V., Pürez-Bermúdez P., Segura Ju. Callus and Somatic Embryogenesis from Cultured Anthers of Service Tree (*Sorbus domestica* L.) // Hortscience. 1995. Vol. 30(5). P. 1078–1079.
15. Chalupa V. *In vitro* propagation of willows (*Salix spp.*), European mountain ash (*Sorbus aucuparia* L.) and black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) // Biol. Plant. 1983. Vol. 25. P. 305–307.
16. Chalupa V. Effect of benzylaminopurine and thidiazuron on *in vitro* shoot proliferation of *Tilia cordata* Mill., *Sorbus aucuparia* L. and *Robinia pseudoacacia* L. // Biol. Plant. 1987. Vol. 29. P. 425–429.
17. Kyung Ku Shim, Ha Y.M., Lee J. B., Byun K. O., Youn Y., Noh E. R., Park H. R. New Cultivars of Korean Mountain Ash (*Sorbus alnifolia*) and its Mass Propagation *in Vitro* // Hortscience. 1997. Vol. 32(3). P. 481.
18. Malá J., Máchová P., Cvrčková H., Karady M., Novák O., Mikulník J., Hauserová E., Greplová J., Strnad M., Doležal K. Micropropagation of wild service tree (*Sorbus torminalis* [L.] Crantz) : the regulative role of different aromatic cytokinins during organogenesis // J. of Plant Growth Regulation. 2009. Vol. 28, № 4. P. 341–348.





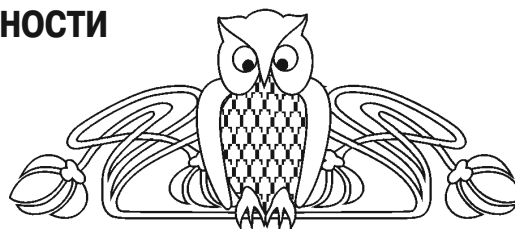
19. Старостин В. А. Рябина Гранатная // Сад и огород. 2010. № 6. С. 20–22.
20. Ганичкина О. А., Ганичкин А. В. Энциклопедия садово-огорода. М.: Эксмо, 2004. 704 с.
21. Murashige T., Scoog F. A revised medium for rapid growth and bicassays with tobacco tissue cultures // *Physiol. Plant.* 1962. Vol. 15. P. 473–497.
22. Lloyd G., McCown B. Commercially feasible micro-propagation of mountain laurel, *Kalmia latifolia*, by use of shoot-tip culture // *Comb. Proc. Intl. Prop. Soc.* 1980. Vol. 30. P. 421–427.
23. Катаева Н. В. Особенности микроразмножения трудноукореняемых сортов яблони // С.-х. биотехнология. 1986. № 4. С. 18–22.

УДК 633.11: 581.4

## ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОДУКТИВНОСТИ КОЛОСА ЯРОВОЙ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ

С. А. Степанов, В. Д. Сигнаевский,  
М. Ю. Касаткин, М. В. Ивлева

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



Проанализировано формирование элементов продуктивности колоса пшеницы разных сортов. Предлагается использовать для оценки потенциальной урожайности сорта морфогенетический индекс продуктивности.

**Ключевые слова:** пшеница, колос, морфогенез, индекс продуктивности.

### Formation of Elements of Efficiency of the Spike Spring Soft Wheat

S. A. Stepanov, V. D. Signaevski,  
M. Yu. Kasatkin, M. V. Ivleva

Formation of elements efficiency of an spike wheat of different cultivar is analysed. It is offered to use for an estimation of potential productivity of a cultivar morphogenetic an efficiency index.

**Key words:** wheat, spike, morphogenesis, efficiency index.

Пшеница наряду с рисом и кукурузой является одним из важнейших злаков, составляющих основу питания людей. Предполагается, что основные производители зерна (США, Канада, Китай, Индия, Россия и Австралия) в будущем столкнутся с определенными трудностями производства яровой пшеницы вследствие повышения температуры и низкой влагообеспеченности в период вегетации этой культуры.

Анализ наблюдений за ходом важнейших метеорологических факторов в условиях Саратова, где с 1911 г. была начата селекция яровой пшеницы, свидетельствует о явной тенденции к общему потеплению климата и увеличению годовой суммы осадков, преимущественно в осенне-зимний период. Тенденция этих изменений дает основание полагать, что и в будущем

вероятность повторения всех типов засух, в том числе и жестких, может возрасти [1]. Одним из средств решения данной проблемы является создание новых сортов, более устойчивых к жаре и недостатку влаги.

Сорта пшеницы в производстве существуют в полевых популяциях, где наблюдаются специфические особенности морфогенеза растений [2]. Многообразие реализации морфогенеза у отдельных растений в популяции приводит к формированию в ней нескольких морфофизиологических типов растений, отражающих присущую сортам генетическую и эпигенетическую гетерогенность в пределах единого сортового генофонда [3].

За 100 лет существования селекционной станции, в настоящее время НИИСХ Юго-Востока, саратовскими селекционерами созданы многие уникальные сорта яровой мягкой пшеницы, однако сравнительного анализа особенностей реализации морфогенеза колоса у разных сортов до сих пор проведено не было. В задачи наших исследований входило: 1) оценить развитие элементов продуктивности колоса у сортов яровой мягкой пшеницы; 2) выявить степень сбалансированности развития элементов продуктивности колоса; 3) разработать морфогенетический критерий оценки продуктивности сортов пшеницы. Исследования проводились в полевых условиях селекционного севооборота НИИСХ Юго-Востока в 2011 г. Объектами изучения были 33 сорта, полученные в разные годы учёными лаборатории селекции и семеноводства яровой мягкой пшеницы, лаборатории генетики и



цитологии НИИСХ Юго-Востока, Краснокутской и Ершовской опытных станций. Для проведения структурного анализа продуктивности сортов пшеницы брали в конце вегетации по 30 растений из каждой трёх повторностей, которые затем объединяли в группу и методом случайной выборки отбирали из неё 30 растений. Статистическую обработку результатов исследований проводили

по Б. А. Доспехову [4] с использованием пакета программы Excel Pentium 4.

Как показали наши исследования, в условиях 2011 г. наблюдается существенная вариабельность изучаемых сортов пшеницы по развитию отдельных морфологических структур побега – длины стебля и колоса, числа колосков и зерновок, их массы (таблица).

**Морфологическая структура главного побега пшеницы сортов саратовской селекции, 2011 г.**

Сорт	Длина стебля, мм	Длина колоса, мм	Число колосков, шт.	Число зерновок, шт.	Масса зерновки, мг
Полтавка	649±28	64,4±3,0	11,83±0,38	16,93±0,67	24,3±1,2
Лютеценс 62	674±31	71,0±3,2	12,37±0,63	19,53±0,84	27,9±1,2
Саррубра	727±34	66,4±3,0	11,70±0,39	19,37±0,90	25,9±1,1
Эритроспермум 82/02	747±35	67,6±2,9	12,93±0,57	24,57±1,21	30,8±1,4
Эритроспермум 841	572±25	75,7±3,1	11,73±0,28	25,80±1,19	30,4±1,4
Альбидум 43	714±31	71,2±3,0	11,97±0,34	20,93±0,92	31,9±1,5
Саратовская 29	710±28	70,2±2,8	12,40±0,18	22,50±1,10	34,2±1,5
Саратовская 36	739±34	68,5±2,7	12,33±0,18	22,60±1,09	31,7±1,3
Саратовская 42	675±30	70,1±3,0	12,47±0,26	21,10±0,89	31,0±1,3
Саратовская 52	500±23	78,3±3,2	13,20±0,34	31,37±1,51	29,9±1,1
Саратовская 55	669±29	67,5±2,8	12,07±0,29	20,83±0,93	29,0±1,2
Саратовская 56	639±24	70,3±2,7	11,53±0,28	21,93±0,94	31,7±1,5
Саратовская 58	709±31	72,9±2,8	12,40±0,28	22,57±1,10	32,1±1,5
Саратовская 60	688±29	77,3±3,1	13,70±0,41	23,57±1,08	30,1±1,4
Саратовская 62	654±31	72,2±3,0	12,50±0,36	22,23±0,97	35,8±1,6
Саратовская 64	700±29	76,1±3,0	12,60±0,32	20,80±0,89	35,2±1,6
Саратовская 66	725±33	69,8±2,9	12,17±0,28	22,53±1,10	30,6±1,4
Саратовская 68	713±28	67,9±2,7	13,20±0,29	25,90±1,32	30,8±1,4
Саратовская 70	680±29	69,3±2,9	11,93±0,19	21,97±1,12	36,4±1,7
Саратовская 71	656±31	73,6±3,0	12,60±0,43	22,33±1,07	33,4±1,6
Саратовская 72	605±27	69,4±3,1	11,93±0,22	23,93±1,09	30,6±1,4
Саратовская 73	670±30	73,1±3,2	13,10±0,41	23,93±1,07	33,7±1,5
Саратовская 74	739±31	70,3±3,0	12,97±0,38	24,20±1,22	31,8±1,3
Альбидум 28	705±29	80,5±3,3	13,80±0,54	26,10±1,34	29,6±1,3
Альбидум 29	697±26	78,7±3,2	12,90±0,43	23,77±1,09	29,7±1,3
Альбидум 31	763±32	83,7±3,3	11,53±0,22	23,53±1,12	36,3±1,5
Альбидум 32	732±25	83,2±3,3	13,37±0,54	22,90±0,95	33,2±1,5
Добрыня	711±24	72,3±2,7	12,50±0,36	22,03±0,98	30,4±1,4
Фаворит	659±29	79,6±2,8	13,57±0,44	23,93±1,00	28,0±1,4
ЮВ-2	617±26	76,1±2,6	13,00±0,39	24,93±1,21	26,3±1,3
ЮВ-4	681±32	85,9±3,4	14,77±0,47	26,63±1,30	29,3±1,5
Прохоровка	591±24	89,2±3,2	15,80±0,62	31,63±1,12	25,0±1,4
Ершовская 32	563±26	75,6±3,0	12,90±0,34	30,20±1,18	21,1±1,3
НСР <sub>0,95</sub>	29	3,1	0,45	1,16	1,4



Длина стебля имеет существенное значение в депонировании ассимилятов, что наиболее важно в условиях засухи в период налива зерна. Растения с более длинным стеблем в этих условиях будут иметь преимущество перед растениями с укороченным стеблем. Среди изучаемых сортов длина стебля составляла от 500 (Саратовская 52) до 763 мм (Альбидум 31). К сортам с укороченным стеблем можно отнести, кроме Саратовской 52, также Ершовскую 32, Эритроспермум 841, Прохоровку, Саратовскую 72, ЮВ-2, Саратовскую 56. 14 из 33 сортов имели стебель длиной от 700 мм и более (см. таблицу). Таким образом, среди сортов яровой мягкой пшеницы саратовской селекции наблюдается значительное различие по длине стебля, что следует учитывать при создании модельных сортов.

Длина колоса косвенно указывает на активность пролиферации меристем в период инициации вегетативных и генеративных метамеров побега. Среди сортов яровой мягкой пшеницы саратовской селекции длина колоса варьировала от 64,4 (Полтавка) до 89, 2 мм (Прохоровка). Здесь так же, как и по длине стебля, наблюдается значительное разнообразие сортов, что может послужить хорошей базой при направленной селекции сортов с активной пролиферацией меристем, повышенной скоростью роста структур побега.

Число колосков колоса является довольно консервативным признаком, трудно изменяемым в селекционной работе [5]. Среди изучаемых сортов число колосков составляло от 11,53 (Саратовская 56) до 15,8 шт. (Прохоровка). Примечательно, что для многих сортов последних лет селекции характерно число колосков более 13 шт.: Саратовская 73, Альбидум 32, Фаворит, ЮВ-4 (см. таблицу).

По числу зерновок в колосе в условиях 2011 г. от 16,93 (Полтавка) до 31,63 шт. (Прохоровка) наблюдалась градация сортов на несколько классов. При шаге класса 2,45 шт. сорта были разделены на 6 классов. Большинство сортов, 17 из 33, были отнесены к 3-му классу, 2 сорта (Полтавка и Саррубра) – к 1-му, 5 сортов (Лютесценс 62, Альбидум 43, Саратовская 42, Саратовская 55, Саратовская 64) – к 2-му классу, 6 сортов (Эритроспермум 82/02, Эритроспермум 841, Саратовская 68, Альбидум 28, ЮВ-2, ЮВ-4) – к 4-му, 3 сорта (Саратовская 52, Прохоровка, Ершовская 32) – к 6-му классу (см. таблицу). Особый интерес представляют сорта с повышенным числом зерновок в колоске. К таким сортам, имеющим от 2 и более зерновок на колосок, были отнесены Саратовская 68, Прохоровка, Саратовская 72, Альбидум 31, Эритроспермум 841, Ершовская 32, Саратовская 52.

Масса зерновки является интегративным показателем сбалансированности морфогенетических и фотосинтетических процессов в тех или иных условиях вегетации. Для селекционера именно степень налива зерна и масса зерновки является одним из определяющих критериев отбора той или иной линии пшеницы [6]. Среди изучаемых сортов масса зерновки варьировала от 21,1 (Ершовская 32) до 36,4 мг (Саратовская 70). При разделении сортов на 6 классов при шаге класса 2,54 мг выявлено, что основная часть сортов (21 из 33) относятся к 4-му и 5-му классам. Меньшая масса зерна (1–3 классы) отмечена у сортов: Полтавка, Лютесценс 62, Саррубра, Фаворит, Прохоровка, ЮВ-2, Ершовская 32. Большая масса зерновки была свойственна сортам Саратовская 29, Саратовская 62, Саратовская 64, Саратовская 70, Альбидум 31.

Одним из критериев урожайности того или иного сорта является сбалансированность морфогенетических процессов между элементами продуктивности колоса. Наиболее оптимальным для реализации потенциалов колоса на этапах формирования колосков, цветения и налива зерна является расположение полученных из анализа структуры урожая вариационных кривых элементов продуктивности колоса таким образом, чтобы их максимальные значения приходились на один, более высокий класс [3]. Как показали наши исследования, к сортам яровой мягкой пшеницы с сбалансированным типом морфогенетических систем по элементам продуктивности колоса – числу колосков, числу зерновок и их массе – относятся: Лютесценс 62 (рис. 1), Альбидум 43, Саратовская 55, Саратовская 56, Саратовская 58, Саратовская 62, Саратовская 66, Саратовская 73, Добрыня. Большая часть сортов (24 из 33) была отнесена к сортам с несбалансированным типом морфогенетических систем [3] по элементам продуктивности колоса, в том числе и сорт-стандарт Фаворит (рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования позволили выделить из группы сортов, полученных в разные годы селекции, сорта, отличающиеся более высокими значениями по длине стебля и колоса, числу колосков и зерновок в колосе и колоске, массе зерновок, по степени сбалансированности формирования элементов продуктивности колоса.

Как известно, попытки оценить влияние процессов роста, морфогенеза на урожай сельскохозяйственных культур предпринимались уже в начале селекции. Ранее Н. А. Максимов [7] отмечал, что подавление ростовых процессов является основной причиной снижения урожаев при засухе.

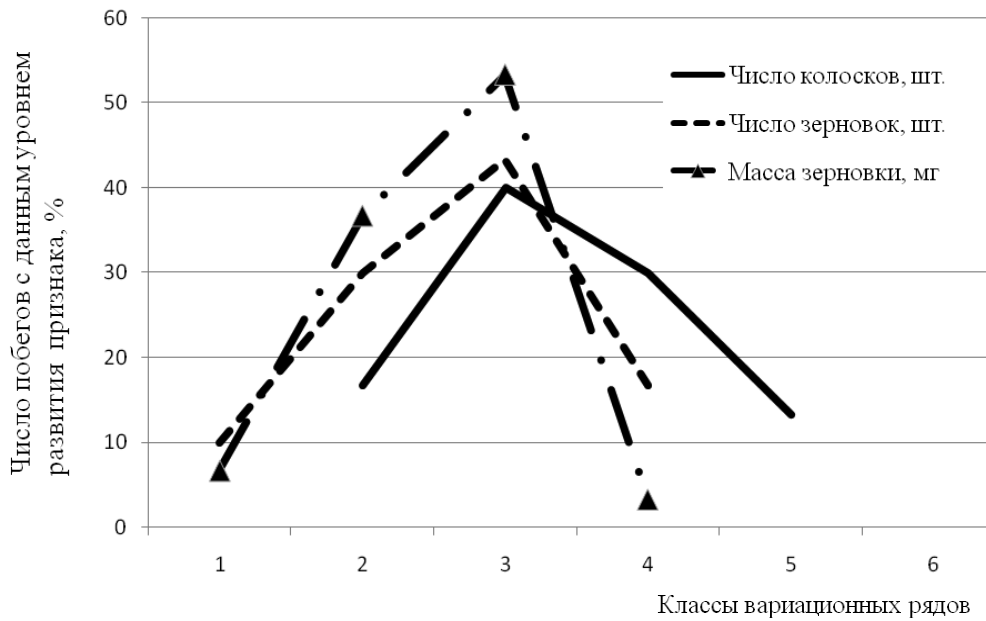


Рис. 1. Вариационные кривые элементов продуктивности колоса побегов пшеницы сорта Лютесценс 62, 2011 г.

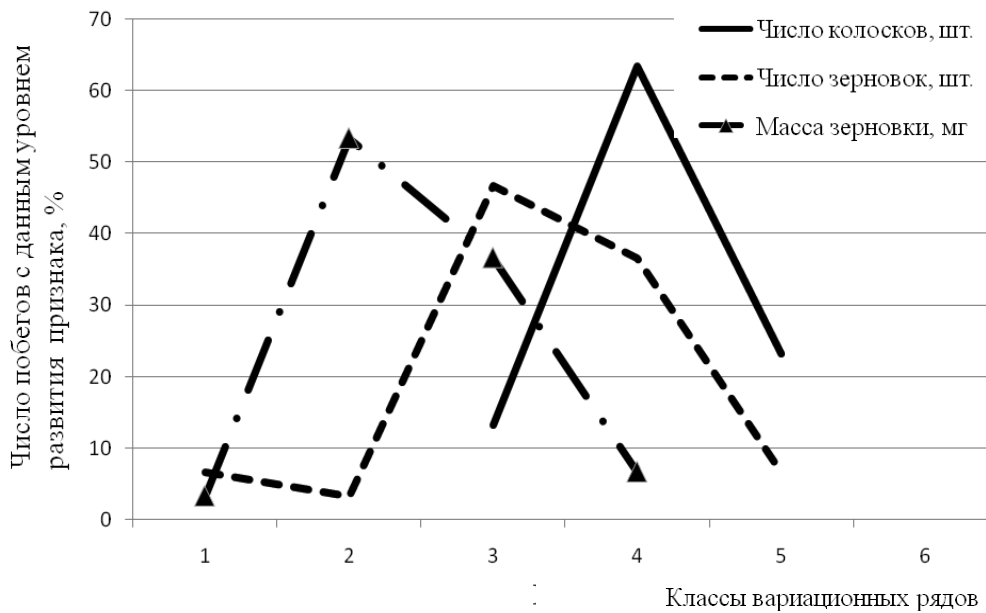


Рис. 2. Вариационные кривые элементов продуктивности колоса побегов пшеницы сорта Фаворит, 2011 г.

Именно меристематические ткани, как эффектор-ные элементы системы регуляции целостности растения [8], первыми испытывают влияние засухи. Интегративным критерием сбалансированности морфогенетических процессов в неблагоприятных условиях произрастания растений является коэффициент реализации колоса, позволяющий оценить генотипы яровой пшеницы по их потенциальной продуктивности и устойчивости к факторам среды [6]. Метод структурного

анализа побегов пшеницы [3], как отмечают некоторые исследователи [9], не нашел широкого применения в селекционной практике, так как оценка сбалансированности сорта в тех или иных условиях вегетации не позволяет определить его потенциальную урожайность. Для устранения этого недостатка и применения метода в селекции предлагаются [9] критерии (коэффициенты) несогласованности  $K_I$  и  $K_{II}$ . Первый представляет собой сумму максимальных отклонений по ин-



тенсивности, коэффициентам асимметрии (As) и эксцесса (Ex) между кривыми распределения значений числа цветков и зерен в колосе, а также массы зерновки, второй – сумму максимальных отклонений только по As и Ex.

Более точным критерием морфогенетического потенциала сорта и соответственно его урожайности является предлагаемый нами морфогенетиче-

ский индекс продуктивности (МИП) для каждого из элементов продуктивности колоса – числа колосков и зерновок, их массы. На рис. 3 показан МИП изучаемых сортов пшеницы саратовской селекции, рассчитанный как среднее от суммарного значения МИП по числу и массе зерновок, отражающий, на наш взгляд, наиболее тесную связь между морфогенезом и урожайностью сорта.

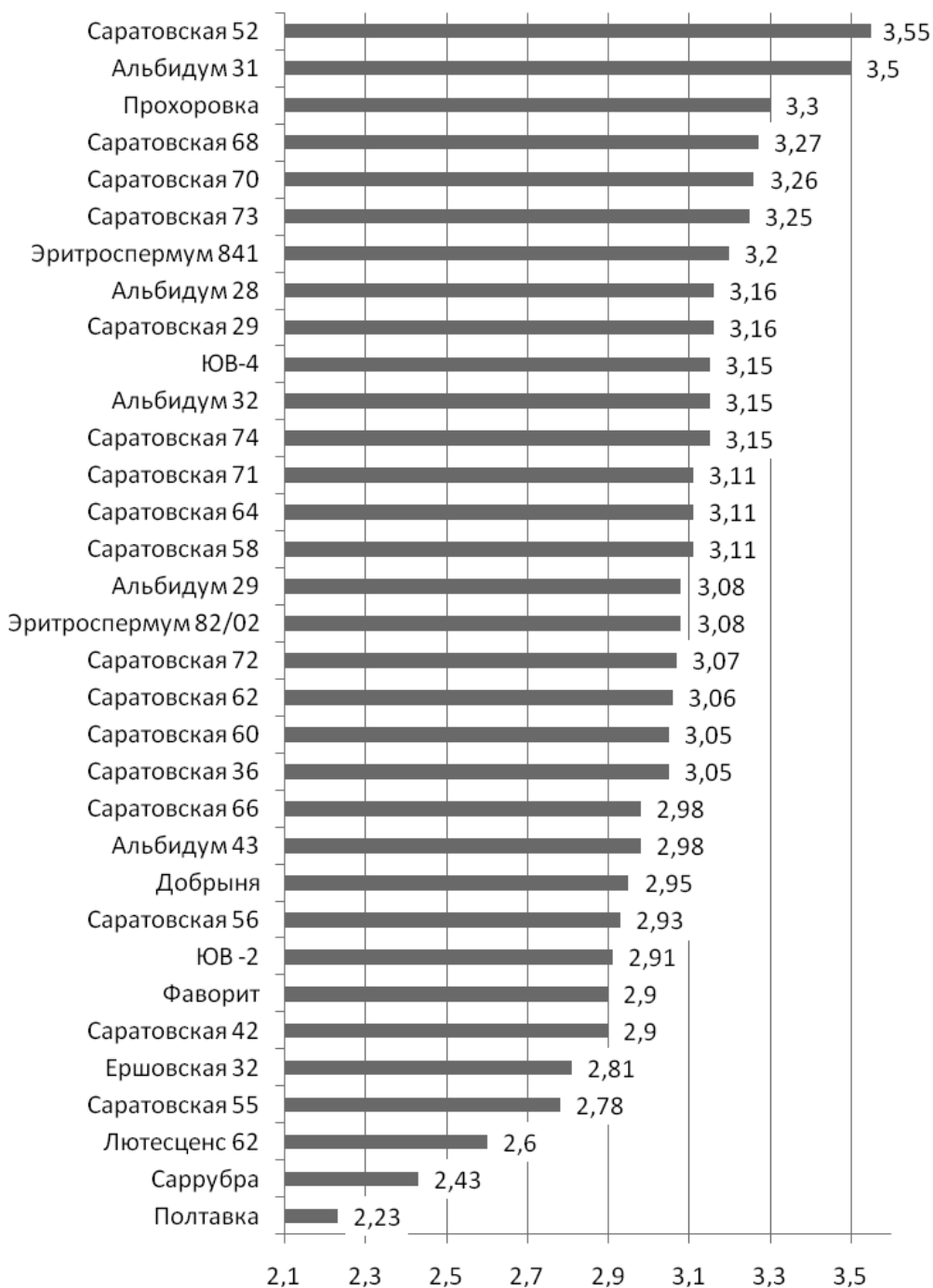


Рис. 3. Морфогенетический индекс продуктивности сортов пшеницы, рассчитанный как среднее от суммарного значения МИП по числу и массе зерновок



О существенной информативности данного показателя свидетельствует высокий коэффициент корреляции в условиях 2011 г. между МИП и урожайностью сорта ( $k = 0,98$ ). Нами предлагается следующая формула расчёта МИП:

$$\text{МИП} = (n_1 \times k_1 + n_2 \times k_2 \dots + n_6 \times k_6) / n_1 + n_2 \dots + n_6,$$

где  $n$  – число растений соответствующего класса вариационного ряда,  $k$  – класс вариационного ряда.

Согласно нашим расчётам, в период вегетации 2011 г. наиболее низкие значения МИП наблюдались среди стародавних сортов саратовской селекции – Полтавка, Саррубра, Лютесценс 62. Для большинства сортов его значения составляют 3 и более. Выделяется группа сортов с повышенными значениями МИП (3,25 – 3,55) : Саратовская 73, Саратовская 70, Саратовская 68, Прохоровка, Альбидум 31, Саратовская 52. (см. рис. 3). Учитывая, что максимальное значение МИП по каждому из элементов продуктивности колоса равно 6, можно с большой долей вероятности предполагать дальнейшее повышение на 20–30% урожайности новых сортов яровой мягкой пшеницы, имеющих более высокий, чем у имеющихся сортов, МИП.

#### Список литературы

1. *Левицкая Н. Г., Шаталова О. В., Иванова Г. Ф.* Обзор средних и экстремальных характеристик

климата Саратовской области во второй половине XX – начале XXI века // Аграр. вестн. Юго-Востока. 2009. № 1. С. 30–34.

2. *Борович С.* Принципы и методы селекции растений. М. : Колос, 1984. 344 с.
3. *Морозова З. А.* Основные закономерности морфогенеза пшеницы и их значение для селекции. М. : Моск. ун-та, 1986. 164 с.
4. *Доспехов Б. А.* Методика полевого опыта. М. : Агропромиздат, 1985. 352 с.
5. *Васильчук Н. С.* Селекция яровой твердой пшеницы. Саратов : НИИСХ Юго-Востока, 2001. 119 с.
6. *Кумаков В. А., Евдокимова О. А., Буянова М. А.* Способы ранжирования генотипов яровой пшеницы по их потенциальной продуктивности и устойчивости к неблагоприятным факторам среды по накоплению и распределению сухой массы растений в период вегетации // С.-х. биология. 2000. № 1. С. 108–112.
7. *Максимов Н. А.* Подавление ростовых процессов как основная причина снижения урожая при засухе // Успехи современной биологии. 1939. Т. 11, вып. 1. С. 124–136.
8. *Степанов С. А.* Проблема целостности растения на современном этапе развития биологии // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2009. Т. 9. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 50–56.
9. *Торон Е. А., Торон А. А.* Метод анализа структуры урожая зерновых колосовых по З. А. Морозовой и его применение в селекционной практике (на примере сортов озимой ржи) // С.-х. биология. 2009. № 1. С. 118–124.

УДК 581.9

## ВОДНЫЕ ЛЮТИКИ В ГЕРБАРИИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (SARAT, SARP)

Е. А. Архипова, О. В. Седова, В. А. Болдырев

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

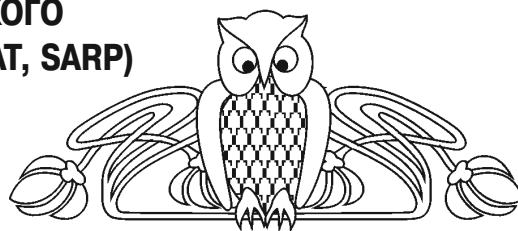
В статье приводятся этикетки сборов рода *Batrachium*, хранящихся в Гербарии Саратовского государственного университета (SARAT, SARP). Даны комментарии к определению некоторых видов этого рода.

**Ключевые слова:** *Batrachium*, Гербарий СГУ, морфология плодиков.

### Water Buttercups in Herbarium of Saratov State University (SARAT, SARP)

Е. А. Arkhipova, O. V. Sedova, V. A. Boldyrev

Labels of specimens of genus *Batrachium* in Herbarium of Saratov State University (SARAT, SARP) are given. Comments to determination of some species of this genus are given.



**Key words:** *Batrachium*, Herbarium of Saratov State University, morphology of carpophyls.

Представители рода шелковник, или водяной лютик (*Batrachium* (DC.) S. F. Grey, Ranunculaceae Adans.) – важный компонент растительного покрова различных водных объектов. В мировой флоре насчитывается от 20 до 30 видов шелковников, из них в европейской части России, по мнению А. А. Боброва [1], встречается 12 видов. В коллекции Гербария СГУ (SARAT, SARP) находятся сборы четырех видов с территории юго-востока европейской части России и западного Казахстана. Названия видов даны по сводке С. К. Черпа-



нова [2], номенклатура *Batrachium kauffmannii* приводится в соответствии с систематикой рода *Batrachium* [1].

Местонахождения вида структурированы в соответствии с современным административно-территориальным делением Саратовской, Волгоградской и Пензенской областей. Этикетки, для которых точная принадлежность к административному району не установлена, цитируются и обозначаются звездочкой.

***Batrachium circinatus* (Sibth.) Spach**

**Саратовская область**

Красноармейский район

с. Золотое, залив Волги, в воде, 8.7.1990, Решетникова Т.;

Лысогорский район

пруд на повороте с трассы Саратов – Лысые горы на с. Новая Красавка, 11.7.2010, Закурдаева М. В., Седова О. В., Бекренева Е. С.;

Новоузенский район

пруд между сс. Облив и Дмитриевкой, 11.6.2012, Legit Давиденко О. Н., Невский С. А., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

Перелюбский район

окр. с. Перелюб, сырой берег солоноватого пруда, 19.6.2006, Буланый Ю., Самолов В., Еленевский А.;

Турковский район

с. Турки, заводь р. Хопра, 25.6.1962, Legit Жидяева М. В., Черепанова Л. А.;

окр. с. Турки, берег старицы (пойма Хопра), 13.6.1971, Determ Клиноква Г. Ю.;

с. Студенка, пруд, 14.7.2005, Legit Крамскова Л., Determ Решетникова Т.;

Федоровский район

с. Митрофановка, р. Еруслан, 27.6.2004, Determ Буланый Ю.;

пруд за с. Тамбовка, 1.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

Энгельский район

пруд «Голубое озеро» в 1,5 км на юго-восток от с. Шумейка, вдоль трассы Саратов-Озинки, 18.6.2011, Седова О. В., Бекренева Е. С., Закурдаева М. В.;

**Волгоградская область**

Кумылженский район

хутор Глазуновский, растение погружено в воду о. Строково. Правый берег р. Медведицы, 12.6.1938, Legit Широкова П.;

Руднянский район

р. Тирса бл. с. Рудни 7.1924, Legit Кодыков А.

**Республика Казахстан**

**Западно-Казахстанская область**

\*Пески «Бирюк» озеро, 1935, Legit Флегонтова, Худяков;

\*Камыш-Самарские оз., оз. Тизе-Кулак 11.7.1926, Земляниченко;

\*Уральский округ, Сломихино, в Б. Узене, №177, 1.7.1929, Липперт;

***Batrachium kauffmannii* (Clerc) V. Krecz.**

**Астраханская область**

Астраханский заповедник, р. «Правая Моренная» у берега, 15.7.1946, Legit Десятова, Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

Астраханский заповедник, р. «Правая Моренная» у берега, 20.7.1946, Legit Вишневская, Determ Буланый Ю. И.;

Астраханский заповедник, пр. Средняя Дубная, Дамчик, 30.5.1977, Legit Косарева, Determ Буланый Ю. И.;

Астраханский заповедник, пр. Средняя Дубная, 30.5.1977, Legit Неменкова, Determ Седова О. В.;

***Batrachium Rionii* (Lagger) Nym.**

**Саратовская область**

г. Саратов и его окрестности

северная окраина, пос. Поливановка, пруд, 6.7.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

Краснокутский район

найдено в Еруслане около с. Шиллинг 26.7.1935, Legit Кениг, Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

Петровский район

г. Петровск, 8.7, Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

Ровенский район

пруд без названия в с. Кривояр, 29.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

Федоровский район

пруд Тамбовский в окр. с. Тамбовка, 20.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

Хвалынский район

окр. с. Возрождение, пруд в воде, 5.8.2008, Седова О. В., Закурдаева М. В., Бекренева Е. С.;

**Волгоградская область**

Старополтавский район

Валуйская опытная мелиоративная ст., в воде главного водохранилища, часто, ближе к камышу, 24.6.1921, Legit Калинина Л., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

с. Моргенштау, пруд «Яма», 8.7.1932, Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

**Республика Казахстан**

**Западно-Казахстанская область**

\*Камыш-Самарские оз. бл. с. Бородинского, разливы оз. Сор-Кулак, 24.6.1927, Legit Земляниченко.



***Batrachium trichophyllum* (Chaix) Bocsh.**

**Саратовская область**

Алгайский район

пруд Солянка в окр. пос. Алгай, 11.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

Дергачевский район

близ с. Дергачи, по бер. р. Алтаты, высохшее дно р. Кушума 16.6.1925, Legit Булычева Н.;

Духовницкий район

оз. Моховое, 8.7.1960, Legit Крашенинникова Л. С., Тарасов А. О.;

Ивантеевский район

с. Чернава, дно водоема, 20.6.1967, Тарасов А. О.;

Краснокутский район

у Красного Кута, 15.6.1934, Legit Кениг, Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пруд Гадацкий, 11.6.2012, Legit Давиденко О. Н., Невский С. А., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пруд N 51°01'29,9" E 047°02'14,6", 15.6.2012, Legit Закурдаева М. В., Бекренева Е. С., Determ Седова О. В., Закурдаева М. В.;

Новобурасский район

Новые Бурасы, пруд, 1980, Legit Синицына Е. М., Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

Новоузенский район

балка с водой у пруда Новиковский, 10.6.2012, Давиденко О. Н., Невский С. А.;

балка за прудом Новиковским, 10.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пруд в п. Ветляный, 10.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пруд Орошаемый в окр. с. Кубанка, 10.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пруд Солянка, 10.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пруд Солянка, 10.6.2012, Legit Давиденко О. Н., Невский С. А., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пруд между сс. Облив и Дмитриевкой, 11.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пруд без названия между сс. Облив и Дмитриевка, 11.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

пруд Солянка между с. Дмитриевка и с. Красный Узень, 11.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пруд без названия в окр. с. Куриловка, 11.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пруд без названия между сс. Куриловка и Таловка, 11.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

Озинский район

пос. Новозаволжский, пруд N 51 24 24,5 E 041 47 59,8, 24.7.2012, Legit Закурдаева М. В., Determ Седова О. В., Закурдаева М. В.;

Питерский район

в мелком водоеме на высохшем дне р. Малый Узень около с. Орловка, 6.1961, Матвеев;

пруд Удельная Солянка, 11.6.2012, Legit Давиденко О. Н., Невский С. А., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пруд в п. Трудовик, 11.6.2012, Legit Давиденко О. Н., Невский С. А., Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пруд в с. Мишакин, 12.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Невский С. А., Давиденко О. Н.;

пруд Выгонный в окр. с. Мироновка, 13.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

Ровенский район

р. Тарлык, в 6,5 км на восток от с. Тарлыковка, 31.5.2012, Legit Архипова Е. А., Волков Ю. В., Данилов В. А., Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

р. Тарлык, в 5 км на восток от с. Тарлыковка, 31.5.2012, Legit Архипова Е. А., Волков Ю. В., Данилов В. А., Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

Саратовский район

пос. Красный Октябрь, пруд, 3.7.2012, Legit Закурдаева М. В., Determ Седова О. В., Закурдаева М. В.;

Советский район

в 1100 м на восток от с. Розовое, в главном русле р. Нахой, 15.06.2011, Е. Архипова, М. Лаврентьев;

Татищевский район

близ ст. Курдюм, в болотце в долине р. Курдюма, конец августа, 8.1918, Legit Попов М. Г., Determ Седова О. В.;

Федоровский район

окр. с. Тамбовка, пруд, 2.6.2012, Legit Невский С. А., Давиденко О. Н., Determ Давиденко О. Н.;

пос. Морцы, пруд N 51 19 43,3 E 047 50 35,2, 2.6.2012, Седова О. В., Бекренева Е. С., Закурдаева М. В.;

пруд за с. Тамбовка, 3.6.2012, Legit Давиденко О. Н., Невский С. А., Determ Архипова Е. А.;

**Астраханская область**

дельта р. Волги, Обжоровский уч. заповедника, 6.8.1937, Legit Гришанин, Басов, Кирсанов, Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;





### Волгоградская область

#### Николаевский район

пос. Рыбный, 1980, Legit Сеницына Е. М.,  
Determ Архипова Е. А., Седова О. В.;

пос. Рыбный, 4.6.1979, Legit Сеницына Е. М.,  
Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

пос. Рыбный, 4 выростной пруд, 4.6.1979,  
Determ Седова О. В., Архипова Е. А.;

#### Светлоярский район

берег пруда Тингута, 5.6.1916, Legit Петруше-  
вская Е. И., Янишевский Д.;

#### Старополтавский район

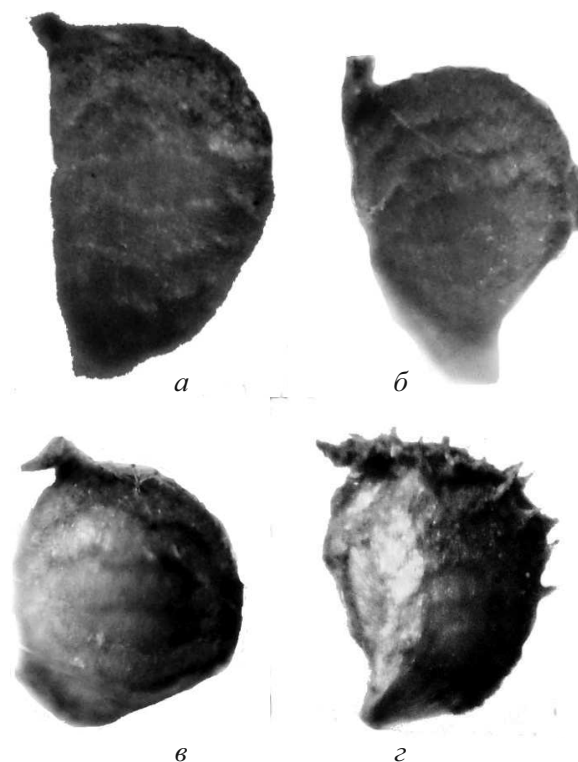
ВОМС, Петровский лиман, 6.1953, Determ  
Седова О. В., Архипова Е. А.;

### Республика Казахстан

\*Уральский округ, Лбищенский район, высо-  
хшее дно р. Кушума, 31.5.1930, Legit Костина А.,  
Determ Седова О. В., Архипова Е. А.

По мнению А. А. Боброва [1], главными при-  
знаками при определении видов рода *Batrachium*  
являются размеры цветков; форма нектарной  
ямки; число плодиков и их размеры; характер,  
форма и степень расчленения листьев; способ-  
ность листьев спадаться вне воды; величина  
их конечных сегментов; наличие черешков, от-  
носительные размеры листьев и междоузлий;  
присутствие волосков на цветоложе, листовых  
влагалищах и других частях растения, а также  
необходимо учитывать особенности их экологии  
и географии. Просмотрев сборы, мы считаем, что  
стоит обратить особое внимание на морфологию  
плодиков (рисунок): форма плодика и наличие  
волосков являются четкими отличительными  
признаками при определении, особенно если все  
остальные признаки либо отсутствуют, либо вы-  
зывают сомнения.

У *B. rioinii* (в) форма плодика почти правиль-  
но шаровидная, у *B. circinatum* (а) – постепенно  
расширяющаяся к середине брюшка, носик косо  
вверх направленный, у *B. kaufmannii* (б) – внезапно  
расширяющаяся к середине брюшка, носик пря-  
мой, волоски отсутствуют. Плодик *B. trichophyl-  
lum* (г) имеет два ряда волосков, расположенных



Фотографии плодиков некоторых видов рода *Batrachium*: а – *B. circinatum*, б – *B. kaufmannii*, в – *B. rioinii*, г – *B. trichophyllum*

от носика до середины брюшка (иногда больше),  
форма плодиков постепенно расширяющаяся к  
середине брюшка (наибольшая ширина выше  
середины плодика).

### Список литературы

1. Бобров А. А. Шелковники (*Batrachium* (DC.) S. F. Grey, Ranunculaceae Adans.) европейской части России и их систематика // Гидробиотаника : методология, методы : материалы Школы по гидробиотанике (п. Борок, 8–12 апреля 2003 г.). Рыбинск : Рыбинский дом печати, 2003. С. 70–81.
2. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.

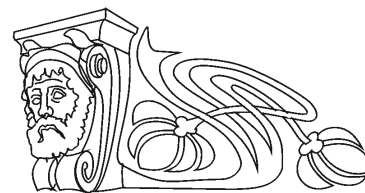


УДК 58.051:631.5:581

## К ВОПРОСУ ПРИГОДНОСТИ ПОЧВ ТЕРРИТОРИИ УНЦ «БОТАНИЧЕСКИЙ САД» СГУ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ГЛАДИОЛУСА ГИБРИДНОГО

Т. Н. Шакина

Саратовский государственный университет  
E-mail: shakinatn@rambler.ru



Среди огромного количества многолетников по красоте и изяществу форм, чистоте окраски, по срокам цветения гладиолус гибридный занимает одно из ведущих мест. При выборе участка для выращивания гладиолусов необходимо учитывать его агрохимические потребности к почвенным условиям. Проведен анализ почв территории УНЦ «Ботанический сад» СГУ, на которых осуществляется посадка клубнелуковиц гладиолуса гибридного. Рассмотрены необходимые агротехнические мероприятия, позволяющие успешно культивировать гладиолусы в ботаническом саду.

**Ключевые слова:** гладиолус гибридный, агротехника, почва.

**To the Question of the Suitability of Soils Territory  
the Educational Centre «Botanical Garden»  
of Saratov State University for Growing Hybrid Gladiolus**

T. N. Shakina

The hybrid gladiolus occupies one of the leading places among the huge number of perennial plants thanks to its decorative qualities and the timing of flowering. In order to select a site for the cultivation of gladiolus it is necessary to consider its requirements for agrochemical soil condition. The analysis was made of the soil territory the Educational Centre «Botanical Garden» of Saratov State University, which is used for the cultivation of corms gladioli. Necessary measure agrochemicals have been considered, in order to successfully cultivate gladioli in a botanical garden.

**Key words:** hybrid gladiolus, agricultural machinery, soil.

Гладиолус гибридный является одной из основных декоративных культур открытого грунта. В культуре он известен с XVI–XVII вв., когда стал возделываться в садах Англии, Франции, Бельгии. Вследствие своей высокой биологической пластичности они выращиваются в самых разнообразных природно-климатических условиях. Благодаря своим декоративным качествам гладиолусы используются при создании цветочных композиций, а также в зеленом строительстве – при оформлении клумб, рабаток, цветников.

Соблюдение агрохимических требований гладиолуса к почвенным условиям среды обеспечивает рациональный уход за ним, получение высокой качественной и количественной продуктивности. На практике часто нарушается

экологическое единство почвы и растения, что влечет за собой деградацию его частей, а нередко и гибель всего растения. Согласно литературным данным [1–6], для культивирования гладиолусов наиболее подходящими почвами считаются черноземы легкосуглинистые и супесчаные с рыхлым сложением. Реакция почвенного раствора для растений должна быть слабнокислой или нейтральной (рН 5,5–7). Тяжелые глинистые, торфяные и чисто песчаные почвы неблагоприятны для гладиолуса гибридного. Также не пригодны для его возделывания и заболоченные, с близким залеганием грунтовых вод, сильнощелочные и известковые почвы.

Успешное выращивание гладиолуса гибридного зависит не только от гранулометрического состава почвы, но и от правильного соотношения питательных веществ в ней, которые необходимы растению в определенные фазы его развития. Оптимальное содержание в почве основных макроэлементов, мг/кг, следующее: азот (N) – 15,0–20,0; фосфор (P) – 20,0–40,0; калий (K) – 35,0–50,0. Баланс этих минеральных элементов (N:P:K) для нормального развития гладиолусов должен быть 1:0,6:1,8. Данное соотношение азота, фосфора и калия относится к суммарному потреблению на протяжении всей вегетации растения [1, 4, 6].

Поскольку в процессе роста растения гладиолуса гибридного выносятся с вегетативной массой питательные вещества в значительном количестве из почвы, то для их восполнения нужно регулярно вносить минеральные и органические удобрения. Агрохимические исследования почвы позволяют использовать подкормки более эффективно, создавая тем самым оптимальные условия пищевого режима для культивирования гладиолусов.

Для того чтобы определить насколько соответствует почва территории УНЦ «Ботанический сад» СГУ требованиям для выращивания гладиолуса гибридного по своим агрохимическим параметрам, было проведено ее исследование.



Ботанический сад находится в городской черте, где почвообразующие породы представлены опоками, песчаниками и рыхлыми отложениями (суглинки, глины, пески), а преобладающими почвами являются черноземы южные глинистые и черноземы обыкновенные глинистые [7].

Гладиолусы включаются в культурооборот, так что местоположение коллекции ежегодно меняется с возвращением на прежнее место не

ранее пяти лет. Площадь, занимаемая каждый год, составляет 10 соток. Почвенные образцы отбирались на ключевых участках, расстояние между которыми составляло 250 м. Был выполнен агрохимический анализ образцов почвы на содержание основных питательных веществ (N:P:K), а также определен анионно-катионный состав водной вытяжки. Результаты исследования почвенных проб приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Агрохимическая характеристика образцов почвы

№ образца	Глубина отбора проб, см	pH водн.	pH сол.	N-NO <sub>3</sub> , мг/кг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	K <sub>2</sub> O, мг/кг
1	0–15	7,43	6,20	0,63	138,0	420,0
	15–30	7,40	6,24	2,58	121,0	389,0
2	0–15	7,95	6,38	1,8	51,0	284,0
	15–30	7,8	6,25	0,5	47,0	73,0
3	0–15	7,9	7,04	53,0	160,2	620,0
	15–30	7,85	7,0	36,0	147,0	520,0
4	0–15	7,67	6,52	5,5	96,4	280,0
	15–30	7,63	6,47	1,58	70,2	210,0
5	0–15	7,8	6,41	8,3	131,0	317,0
	15–30	7,59	6,30	7,80	116,0	276,0

Таблица 2

Анионно-катионный состав водной вытяжки

pH	Сух. ост., %	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Ионы, мг-экв/100 г почвы					
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
7,67	0,06	0,0	0,23	0,18	0,40	0,07	0,23	0,30

Реакция почвенного раствора с ключевых участков на глубине 0–30 см слабощелочная, которая характерна для черноземов южных. Объединенный образец на содержание легкорастворимых солей показал, что почва засолена в пределах нормы. Об этом свидетельствует величина сухого остатка, которая на незасоленных почвах составляет 0,01–0,3% [8]. Количество катионов кальция, магния, натрия, калия, анионов хлора, сульфатов и карбонат-иона не превышает порога предельно допустимых значений.

Данные агрохимического анализа показывают, что содержание нитратного азота на ключевых местах отбора № 1, 2, 4, 5 очень низкое – менее 10 мг/кг, тогда как на ключевом участке № 3 количество данного элемента повышенное. Количество доступного фосфора очень высокое на всех местах отбора, кроме объекта № 2, в нем содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> среднее. Согласно полученным результатам все ключевые участки обладают высокой обеспеченностью калия, содержание которого также выше нормы.

Результаты анализов позволяют утверждать, что почва исследованного объекта обладает высокой обеспеченностью фосфором и калием. И хотя данные элементы играют важную роль в жизнедеятельности гладиолуса, улучшая обмен веществ и отвечая за продуктивность и устойчивость к заболеваниям, их избыток может отрицательно сказываться на росте и развитии растений. Вместе с тем, значение каждого элемента зависит от соотношения его с другими питательными веществами. Как показывают полученные данные, состояние азотного фонда очень низкое, что свидетельствует о плохих условиях для процессов нитратонакопления в почве. Кроме того, вынос большого количества азота с вегетативной массой возделываемых растений гладиолусов также может быть результатом обеднения почвы этим элементом. Наряду с этим его недостаток снижает эффективность действия фосфора или калия. Поскольку гладиолус гибридный является, прежде всего, культурой азотного питания, то для успешного роста и развития недостаточно



того количества минерального азота, которое накапливается в почве в результате мобилизации его природных запасов.

Гладиолусы, как уже говорилось, лучше растут и развиваются при слабокислой или нейтральной реакции почвы. Исследования показали, что значения рН почвенных образцов ботанического сада незначительно отличаются от тех показателей, которые соответствуют потребностям этой культуры. Такие агротехнические средства, как внесение физиологически кислых удобрений, торфа, а также гипсование, помогут оптимизировать почву для их выращивания.

Есть все основания сделать следующие выводы относительно пригодности почв территории УНЦ «Ботанический сад» для выращивания клубнелуковичных культур:

1) лимитирующим фактором, отрицательно сказывающимся на развитии растений гладиолусов, является недостаточное содержание азота;

2) предпочтительно вносить аммонийные формы азотных удобрений, которые можно вносить в почву как весной, так и осенью;

3) необходимо внесение азотных минеральных удобрений с минимальным содержанием фосфора и калия.

#### Список литературы

1. Мантрова Е. З. Удобрение декоративных растений. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1965. 301 с.
2. Тамберг Т. Г., Максимов В. А., Чесноков К. А. Гладиолус. Л. : Колос, 1978. 159 с.
3. Тамберг Т. Г., Васильева М. Ю., Петренко Н. А. Декоративные растения для приусадебного сада. Л. : Лениздат, 1979. 104 с.
4. Громов А. Н. Гладиолусы. М. : Россельхозиздат, 1981. 191 с.
5. Кузичев Б. А., Кузичева О. А., Кузичев О. Б. Гладиолусы. М. : ЗАО «Фитон+», 2002. 144 с.
6. Тамберг Т. Г. Тюльпаны, лилии, нарциссы, гладиолусы. М. : Диамант, 2001. 400 с.
7. Гришин П. Н., Кравченко В. В., Болдырев В. А. Почвы Саратовской области, их происхождение, состав и агрохимические свойства : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2011. 176 с.
8. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.

УДК 595.76

## ВИДОВОЙ СОСТАВ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (INSECTA: COLEOPTERA) ПОГРАНИЧНОЙ ЗОНЫ «ВОДА – СУША» р. МЕДВЕДИЦЫ ЛЫСОГОРСКОГО РАЙОНА (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

А. С. Сажнев

Саратовский государственный университет  
E-mail: sazh@list.ru

В статье приведены результаты исследования прибрежной фауны жесткокрылых реки Медведица Лысогорского района Саратовской области. Дается краткое описание изучаемого биотопа. Представлен фаунистический список из 19 видов жесткокрылых, из них 9 видов и одно семейство указаны как новые для фауны Саратовской области. Представители изученного колеоптеро-комплекса разделены на экологические группы.

**Ключевые слова:** прибрежные жесткокрылые, фауна, Саратовская область, река Медведица, экотоны.

### Species Composition of Beetles (Insecta: Coleoptera) Border Area «Wate – Land» of Medveditsa River Lysogorsky District (Saratov Area)

A. S. Sazhnev

The article contains the results of the coastal beetles research (Medveditsa river Lysogorsky district Saratov region). There is also a brief description of the investigated biotope. List of 19 faunal species of

beetles, that contains 9 species and one family, which are specified as new to the fauna of the Saratov Area, is presented. The representatives of investigated set of beetles are divided into ecological groups.

**Key words:** coastal beetles, fauna, Saratov Area, river Medveditsa, ecotones.

Изучение маргинальных структур биоценозов, таких как экотонные системы «вода – суша», все еще находится на этапе накопления информации, поэтому исследование водно-наземных экотонов является актуальным и целесообразным. Жесткокрылые, как неотъемлемый элемент практически всех биоценозов, играют бесспорную роль в экологических сообществах, служат важным фактором в переносе вещества и энергии. Один из первых этапов изучения краевых структур – выявление биологического





разнообразия этих интерстициальных ассоциаций. Относительно жесткокрылых такие данные для исследуемой территории фрагментарны, они касаются микро- и макрозообентоса, однако, практически не затрагивают колеоптерокомплекс [1, 2]. Имеется несколько работ по пойменным озерам р. Медведица [3, 4, 5].

Основой для настоящей работы послужили экспедиционные сборы жесткокрылых с участка левого берега р. Медведица на территории Лысогорского района Саратовской области юго-восточнее с. Симоновка в летний период 25–28.VI.2012 и 4–8.VII.2012. Выборка материала осуществлялась по общепринятым методикам: ручной сбор, выплескивание, установка почвенных ловушек непосредственно близ воды.

Река Медведица является левым притоком Дона, протекает в зоне степей по территории Саратовской и Волгоградской областей. Общее направление её течения – юго-западное. В летний период Медведица мелет, русло местами разбивается на отдельные перекаты и плёсы, ширина и глубина уменьшаются.

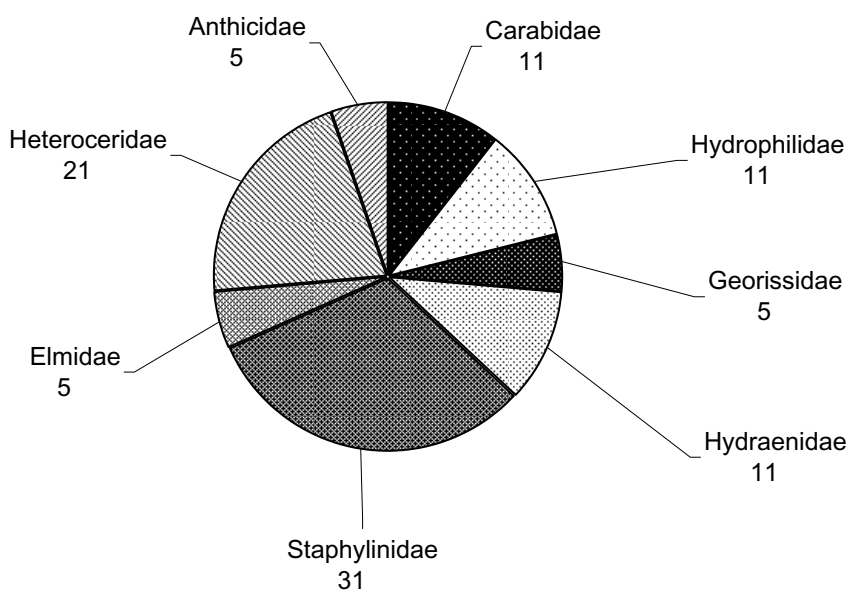
Участок берега, где проводились исследования, имеет следующие особенности. Берег возвышенный, высота около 6 м, местами крутой, песчаный с осыпями, заселен колониями береговой ласточки (*Riparia riparia* Linné, 1758) и шурки золотистой (*Merops apiaster* Linné, 1758). Инсоляция хорошая, затенения древесными растениями не наблюдается. Дно по берегу песчаное, дальше от берега постепенно становится илистым. Течение в месте сбора материала умеренное, ширина реки в среднем 10–15 метров. Водная растительность практически отсутствует. Прибрежная – в

основном представлена несомкнутыми сообществами белокопытника ложного (*Petasites spurius* (Retz.) Rchb.), которые расположены небольшими группами на наносных песках по урезу воды. В целом, исследуемый участок берега слабо заросший, проективное покрытие растений глазмерно не более 10%.

Ниже приводится список обнаруженных видов (семейства выделены полужирным шрифтом, новые для области таксоны обозначены звездочкой «\*»).

**Carabidae:** *Omophron* (s. str.) *limbatum* (Fabricius, 1777), *Dyschirius* (s. str.) *thoracicus* (P. Rossi, 1790); **Hydrophilidae:** *Laccobius* (s. str.) *minutus* (Linné, 1758), *L. (Microlaccobius) gracilis* Motschulsky, 1855; **Georissidae:** \**Georissus (Neogeorissus) costatus* Castelnau, 1840; **Hydraenidae:** *Ochthebius (Asiobates) minimus* (Fabricius, 1792), \**O. (Asiobates) remotus* Reitter, 1885; **Staphylinidae:** \**Stenus (Nestus) palposus* Zetterstedt, 1838, \**Bledius (Astycops) tibialis* Heer, 1839, \**B. (Pucerus) verres* Erichson, 1840, \**Anotylus sculpturatus* (Gravenhorst, 1806), \**Philonthus* (s. str.) *rufimanus* Heer, 1839, \**Nehemitropia sordida* (Marsham, 1802); **Elmidae:** \**Macronychus quadrituberculatus* (Müller, 1806); **Heteroceridae:** *Augyles hispidulus* (Kiesenwetter, 1843), *Heterocerus fenestratus* (Thunberg, 1784), *H. fuscus* Kiesenwetter, 1843, *H. marginatus* (Fabricius, 1787); **Anthicidae:** *Hirticollis hispidus* (Rossi, 1792).

Таким образом, нами отмечено 19 видов жесткокрылых из 8 семейств (рисунок), 9 из которых являются новыми для региона. Также обнаружено новое семейство в фауне жесткокрылых Саратовской области – Elmidae.



Распределение обнаруженных видов по семействам, %



Имаго эльмид, или речников, являются водными и околоводными обитателями, предпочитают ручьи и небольшие быстротекущие реки, питаются в основном детритом или перифитоном, плавают плохо, чаще крепятся к погруженному в воду субстрату, камням или деревьям, реже передвигаются по берегу вдоль уреза воды.

Обнаруженные виды можно разделить на следующие экологические группы [6]. Настоящие водные жуки (26,3%) – представлены политопными лимнофилами: *Laccobius minutus*, *L. gracilis*, *Ochthebius minimus*, *O. remotus* и реофильным видом *Macronychus quadrituberculatus*. Остальные могут быть отнесены к полуводным жесткокрылым – факультативные и прибрежные водные жуки (63,2%), среди последних выделяется комплекс псаммофильных видов, это: *Omphron limbatum*, *Stenus palposus*, *Philonthus rufimanus*, *Georissus costatus*, скважники *Dyschirius thoracicus*, *Bledius tibialis*, *B. verres*, *Augyles hispidulus* и *Heterocerus marginatus* (75% от группы полуводных жуков).

Два вида из сборов не имеют прямого отношения к водным объектам (10,5%), это эври-топные виды *Anotylus sculpturatus* и *Nehemitropia sordida*.

Относительно небольшое количество видов можно объяснить отсутствием погруженных макрофитов, а также довольно большими участками берега, лишенными растительности, к тому же песок как субстрат создает весьма специфическую среду для существования жесткокрылых, требующую определенных адаптивных свойств.

## Список литературы

1. Ермохин М. В., Долгина Л. В. Псаммофильный микрозообентос пограничной зоны вода – суша реки Медведица // Проблемы изучения краевых структур биоценозов : тез. докл. Всерос. семинара. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1997. С. 12–13.
2. Ермохин М. В., Павлова Т. В. Псаммофильный макрозообентос пограничной зоны вода – суша реки Медведицы // Вопросы биоценологии. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2000. С. 232–240.
3. Назимова А. А., Сажнев А. С. К фауне насекомых герпетобиянтов прибрежной зоны озера Лебяжье Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2010. Вып. 8. С. 54–56.
4. Назимова А. А., Сажнев А. С. Дополнение к фауне насекомых герпетобиянтов прибрежной зоны озер Лысогорского района Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. Вып. 9. С. 107–108.
5. Назимова А. А., Сажнев А. С. Эколого-фаунистическая характеристика жесткокрылых (Coleoptera) прибрежной зоны пойменных озер долины р. Медведица в Саратовской области // XIV съезд Русского энтомологического общества. СПб., 2012. С. 302.
6. Прокин А. А. Водные жесткокрылые (Coleoptera) малых рек европейской части России : разнообразие, биоценотическая и индикационная роль // Экосистемы малых рек : биоразнообразие, экология, охрана. Ярославль : Ярослав. печат. двор, 2008. С. 38–53.

УДК 581.331

## ДИАГНОСТИКА СПОСОБА СЕМЕННОЙ РЕПРОДУКЦИИ У КАМЧАТСКИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *CALAMAGROSTIS* ADANS.

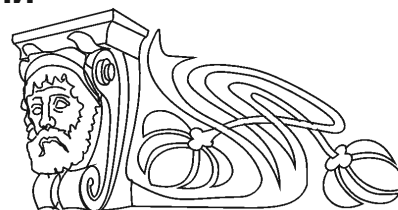
О. И. Юдакова

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

Проведена диагностика способа семенной репродукции четырех видов вейников – представителей флоры Камчатского полуострова (*Calamagrostis langsdorffii* (Link) Trin., *C. lapponica* Wahl., *C. neglecta* (Ehrh.) Gaertn., *C. sesquiflora* Trin.). Растения *C. lapponica* и *C. neglecta* характеризуются высокой степенью дефектности пыльцы (61,2 и 24,8% соответственно) и значительным варьированием ее размеров в пределах пыльника (CV = 17,4 и 18,7%), что присуще апомиктичным формам. В ходе анализа женской генеративной сферы этих видов также были выявлены эмбрио-

логические особенности, характерные для апомиктов (формирование зародышевых мешков с дополнительными полярными ядрами или яйцеклетками, развитие в семязачатках нескольких мегагаметофитов, нетипичное для половых злаков соотношение темпов эмбриогенеза и эндоспермогенеза). У растений *C. langsdorffii* и *C. sesquiflora* эмбриологических признаков апомиксиса не обнаружено.

**Ключевые слова:** апомиксис, зародышевые мешки, пыльца, злаки, *Calamagrostis*.





**Diagnosics of Seed Reproduction Mode in Some Species *Calamagrostis* Adans. from Flora of Peninsula Kamchatska**

**O. I. Yudakova**

The mode of seed reproduction in four species *Calamagrostis* of peninsula Kamchatka (Russia) flora has been examined (*C. langsdorffii* (Link) Trin., *C. lapponica* Wahl., *C. neglecta* (Ehrh.) Gaertn., *C. sesquiflora* Trin.). In *C. lapponica* and *C. neglecta* studied plants are characterized by highly degree of pollen sterility (61,2 and 24,8% respectively) and significant variation of pollen grains size (CV = 17,4 and 18,7%), which is typical for apomictic forms. The embryological particulars specific to apomictic plants were found in the analysis of female generative sphere too. There are the developments of the multiple megagametophytes in some ovules, the formations of embryo sac with additional polar nuclei or eggs, atypical for sexual cereals ratio of embryogenesis and endospermogenesis. The embryological signs of apomixis in *C. langsdorffii* and *C. sesquiflora* are not found.

**Key words:** apomixis, embryo sacs, pollen, cereals, *Calamagrostis*.

Триба *Poaeae* семейства злаков включает много родов, состоящих из политипических видов, характеризующихся внутривидовой гибридизацией и полиплоидией [1]. К их числу относится и род *Calamagrostis* Adans., большинство видов которого высоко полиморфны и отличаются сильным варьированием числа хромосом в популяциях [2–8]. Именно внутри таких родов сосредоточено основное количество апомиктических форм [9, 10]. Среди вейников апомиксис зарегистрирован у 12 видов: *C. canadensis* (Michx.) P. Beauv., *C. chalybaea* (Laest.) Fr., *C. crassiglumis* Thurb., *C. hakonensis* Fr. et Sav., *C. inexpansa* A. Gray, *C. langsdorffii* (Link) Trin., *C. lapponica* Wahl., *C. nutkaensis* (J. Presl) Steudel, *C. purpurascens* R. Br., *C. purpurea* (Trin.) Trin., *C. sticta* (Timm) Koeler, *C. sachalinensis* F. Schmidt [2, 11–15].

У большинства исследованных американских и японских вейников пыльца полностью отсутствует, а у некоторых европейских видов материнские клетки микроспор сливаются, образуя крупный плазмодий, заполняющий гнездо пыльника. Зародышевые мешки, как правило, развиваются из нередуцированных материнских клеток мегаспор (апоспория\*) [16, 17]. У *C. purpurea* в отдельных клонах способ развития зародышевых мешков в семязачатках (от эуспории к апоспории) меняется по годам, а у *C. nutkaensis* тенденция к апомиксису обнаруживается только при неблаго-

приятных условиях [2, 11]. Развитие эндосперма, как и зародыша, у изученных апомиктических форм происходит без оплодотворения.

Целью данной работы явилась диагностика способа семенной репродукции растений четырех видов вейников – представителей флоры Камчатского полуострова.

**Материал и методы**

Материалом исследования послужили растения популяций злаков, произрастающих на территории Камчатского полуострова: *C. langsdorffii* (Link) Trin., *C. lapponica* Wahl., *C. neglecta* (Ehrh.) Gaertn., *C. sesquiflora* Trin. В местах естественного произрастания в период открытого цветения фиксировали 10–15 растений каждого вида. В качестве фиксатора использовали смесь Чемберлена. Из соцветий приготавливали не менее двух глицерин-желатиновых препаратов пыльцы [18] и не менее 20 препаратов просветлённых семязачатков [18, 19]. Анализировали структуру микро- и мегагаметофитов, определяли размер пыльцевых зерен и степень дефектности пыльцы (СДП) растений как отношение количества дефектной пыльцы к общему количеству исследованных пыльцевых зерен, выраженное в процентах [20]. Апомиктический способ репродукции констатировали при наличии у изученных растений эмбриологических признаков апомиксиса, касающихся качества пыльцы, особенностей развития мужского и женского гаметофитов, зародыша и эндосперма [21–23].

**Результаты и их обсуждение**

Зрелые микрогаметофиты исследованных видов вейников имели типичное для злаков строение. Помимо трехклеточной пыльцы с выполненной цитоплазмой встречались пыльцевые зерна с разной степенью плазмоллиза и пустые (рис. 1, а). Их присутствие в пыльниках в разной степени снижало качество пыльцы растений (табл. 1, рис. 2). Как известно, апомиктические формы характеризуются высокой СДП, варьированием размеров микрогаметофитов и асинхронностью их развития в пределах пыльника [21, 23, 24]. В трех из изученных популяций вейников (*C. lapponica*, *C. neglecta* и *C. sesquiflora*) показатели СДП значительно превышали пограничную величину (11,7%), разделяющую по признаку «качество пыльцы» половые и апомиктические виды [20] (см. табл. 1). Однако только у *C. lapponica* и *C. neglecta* наблюдалось существенное варьирование размеров зрелой пыльцы (см. табл. 1, рис. 1, в, г). У этих же видов процессы микрогаметофитогенеза в пыльниках протекали асинхронно, о чем свидетельствует

\* Типы апомиксиса представлены в соответствии с классификацией Н. А. Шишкинской, согласно которой диплоспория – развитие зародышевого мешка из нередуцированной мегаспоры; апоспория – из материнской клетки мегаспор, апоархеспория – из соматической клетки семязачатка [16, 17].

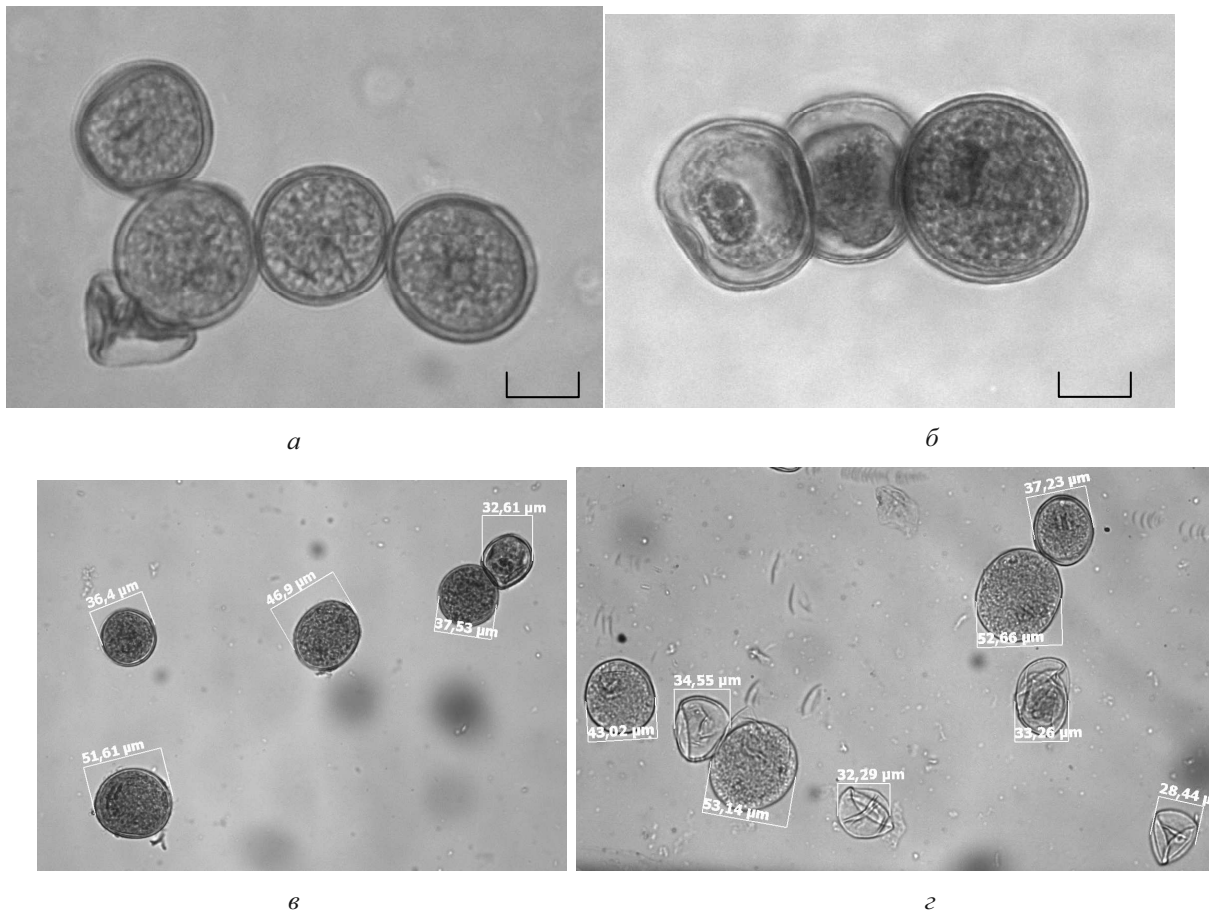


Рис. 1. Пыльцевые зерна растений камчатских популяций вейников: а – выполненные (*вып*) и пустое (*пуст*) пыльцевые зерна (*C. langsdorfii*); б – микрогаметофиты на разных стадиях развития, выделенные из одного пыльника (*C. lapponica*); в, г – варьирование размеров пыльцевых зерен (*C. lapponica*, *C. neglecta*). Масштаб – 0,02 мм

Таблица 1

Качество пыльцы и размеры пыльцевых зерен растений камчатских популяций вейников

Вид	Средняя СДП растений, %	Размер пыльцевых зерен, мкм			Коэффициент вариации размера пыльцевых зерен, %
		средний	минимальный	максимальный	
<i>C. langsdorfii</i>	11,9	21,0±1,8	14,6	26,1	8,5
<i>C. lapponica</i>	61,2	41,4±7,2	19,5	63,8	17,4
<i>C. neglecta</i>	24,8	35,9±6,7	7,4	53,1	18,7
<i>C. sesquiflora</i>	26,6	39,6±3,3	20,8	52,2	8,4

одновременное присутствие в них одноклеточных, двухклеточных и трехклеточных пыльцевых зерен (рис. 1 б).

Зрелые женские гаметофиты исследованных видов содержали трехклеточный яйцевой аппарат, двухъядерную центральную клетку и антиподальный комплекс, состоящий из 3–6 крупных одноядерных и многоядрышковых клеток. У *C. langsdorfii* и *C. sesquiflora* все проанализированные мегагаметофиты имели типичное для злаков строение. Эмбриологических признаков, указывающих на апомиксис, не обнаружено (табл. 2).

В семязачатках растений *C. lapponica* наряду с мегагаметофитами нормального строения встречались зародышевые мешки с двумя яйцеклетками или тремя полярными ядрами (см. табл. 2, рис. 3, а, б). Отличительной особенностью постгамных процессов этого вида явилось нетипичное соотношение темпов эмбриогенеза и эндоспермогенеза в части семязачатков (14,0%). Если обычно у половых злаков зиготе соответствует 8–16-ядерный эндосперм, глобулярному проэмбрио – стадия заложения клеточных перегородок в эндосперме [23, 24], то у *C. lapponica*



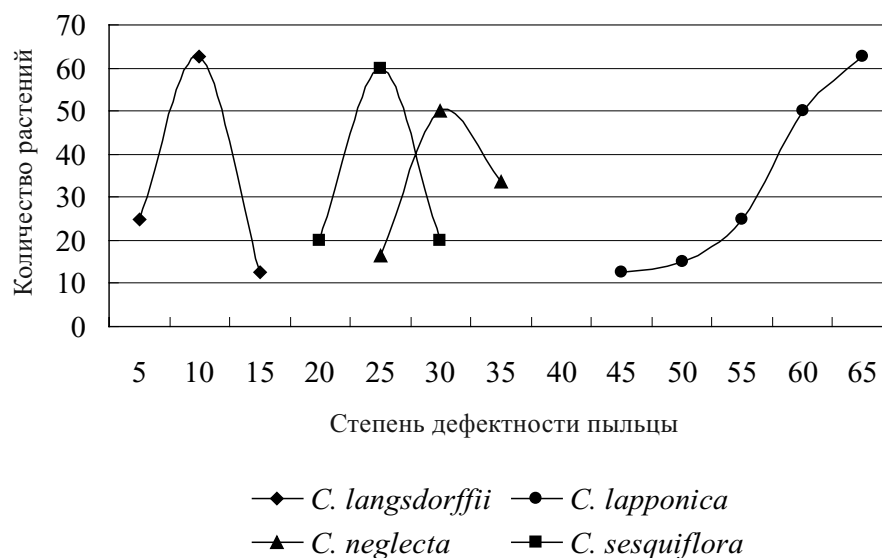


Рис. 2. Варьирование степени дефектности пыльцы растений камчатских популяций вейников, %

Таблица 2

Структура женских гаметофитов растений камчатских популяций вейников

Вид	Количество семязачатков		Количество зародышевых мешков				
	всего	с несколькими ЗМ, %	всего	нормального строения, %	с двумя яйцеклетками, %	с тремя полярными ядрами, %	с нетипичным соотношением темпов эмбрио- и эндоспермогенеза, %
<i>C. langsdorffii</i>	66	0,0	66	100,0	0,0	0,0	0,0
<i>C. lapponica</i>	64	0,0	64	76,7	7,8	1,5	14,0
<i>C. neglecta</i>	63	7,3	68	89,8	7,3	2,9	0,0
<i>C. sesquiflora</i>	65	0,0	65	100,0	0,0	0,0	0,0

встречались зародышевые мешки с зиготой и 36 ядрами эндосперма, а клеточный эндосперм формировался на стадии 5–6-клеточного проэмбрио. Такие соотношения стадий эмбрио- и эндоспермогенеза встречаются у автономных апомиктичных форм, у которых и зародыш, и эндосперм развиваются без оплодотворения [24].

У *C. neglecta*, так же как и у *C. lapponica*, зарегистрированы зародышевые мешки с дополнительными яйцеклетками и полярными ядрами (см. табл. 2), что нетипично для половых злаков. Кроме того, в 7,3% семязачатков формировалось несколько (2–3) мегагаметофитов (см. рис. 3, в, г). Развитие множественных зародышевых мешков в одном семязачатке у злаков является признаком, который косвенно указывает на апоархеспорию – образование нередуцированных женских гаметофитов из соматических клеток нуцеллуса [24].

Низкое качество пыльцы, гаметофитные аномалии (дополнительные полярные ядра, яйце-

клетки и зародышевые мешки), нетипичное для половых злаков соотношение темпов эмбриогенеза и эндоспермогенеза свидетельствуют о возможности апомиктичного способа репродукции у растений двух видов вейников – *C. lapponica* и *C. neglecta*. Следует отметить, что для вида *C. neglecta* эмбриологические признаки апомиксиса отмечены впервые.

Ранее апомиксис был зарегистрирован у высокополиплоидных растений западноевропейских и японских популяций *C. langsdorffii* [11, 13], тогда как тетраплоидные формы *C. neglecta*, напротив, были описаны как амфимиктичные [11]. Полученные нами данные свидетельствуют о наличии противоположных способов семенной репродукции у камчатских популяций этих видов: амфимиксиса у *C. langsdorffii* и апомиксиса у *C. neglecta*. Возможно, это обусловлено иным уровнем ploidy изученных популяций по сравнению с западноевропейскими и японскими.

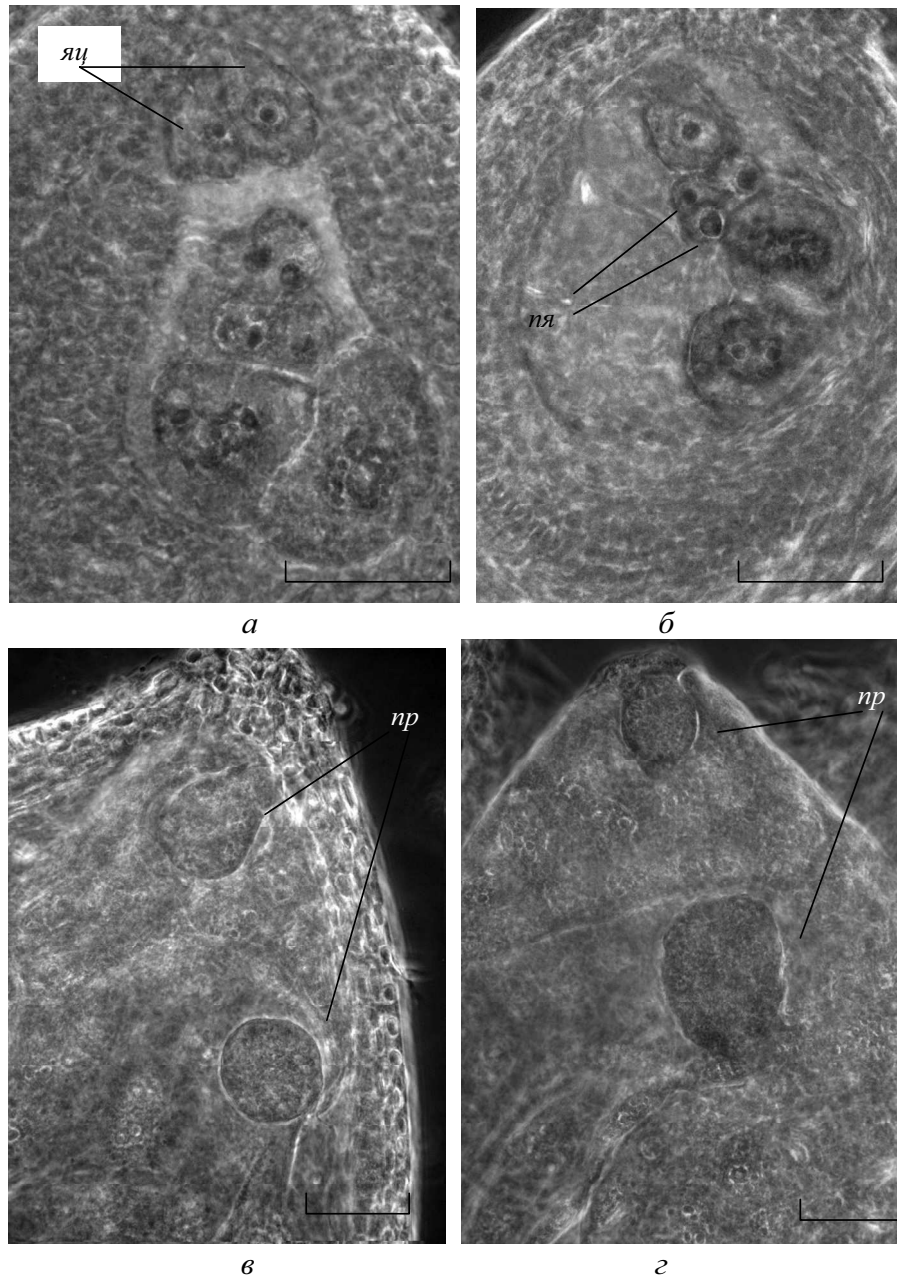


Рис. 3. Просветленные семязачки: а – зародышевый мешок с двумя яйцеклетками (*C. lapponica*); б – зародышевый мешок с тремя полярными ядрами (*C. lapponica*); в, г – семязачаток с двумя зародышевыми мешками, в каждом из которых присутствует проэмбрио (пр) и ядерный эндосперм (*C. neglecta*). Масштаб – 0,05 мм

Как известно [25–29], полиплоидия тесно связана с апомиксисом, и у одного и того же вида нередко растения с низким уровнем пloidности являются половыми, а высокополиплоидные – апомиктичными. В японских популяциях *C. langsdorffii* тетраплоидные растения повсеместно размножались половым путем, тогда как октоплоиды с острова Хоккайдо были половыми, а произрастающие на острове Хонсю могли размножаться апомиктично [13]. В обзорной работе Н. С. Про-

батовой [8], посвященной кариологическому анализу злаков флоры Дальнего Востока, отмечается, что растения камчатских популяций *C. neglecta* имеют высокие числа хромосом ( $2n = 70 - 100$ ), а популяции *C. langsdorffii*, напротив, представлены диплоидными растениями ( $2n = 28$ ), реже тетраплоидными. Косвенным указанием на низкую пloidность изученных нами экземпляров *C. langsdorffii* может служить тот факт, что их пыльцевые зерна характеризо-



вались наименьшим диаметром по сравнению с микрогаметофитами других видов (см. табл. 1), поскольку у вейников размер пыльцы, как правило, коррелирует с пloidностью [3–6]. Наличие у *C. neglecta* и *C. langsdorffii* популяций с альтернативными способами семенной репродукции (апомиктичных и амфимиктичных) позволяет использовать их в качестве модельных объектов для изучения генетической детерминации апомиксиса.

### Список литературы

1. Цвелев Н. Н. Система злаков (Poaceae) и их эволюция // Комаровские чтения. Л. : Наука, 1987. Вып. 37. 75 с.
2. Nygren A. Apomictic and sexual reproduction in *Calamagrostis purpurea* // Hereditas. 1949. Vol. 35. P. 27–32.
3. Tateoka T. A cytotaxonomic study of the *Calamagrostis purpurea-langsdorffii-canadensis* complex in the lowlands of Hokkaido // The botanical magazine – Shokubutsu-gaku-zasshi. 1974. Vol. 87, № 3. P. 237–251.
4. Tateoka T. Chromosome numbers of the genus *Calamagrostis* in Japan // The botanical magazine – Shokubutsu-gaku-zasshi. 1976. Vol. 89, № 2. P. 99–114.
5. Tateoka T. Natural hybridization in Japanese *Calamagrostis* // The botanical magazine – Shokubutsu-gaku-zasshi. 1978. Vol. 91, № 3. P. 141–171.
6. Tateoka T. *Calamagrostis hakonensis* (Poaceae) : Distribution and differentiation of cytotypes // The botanical magazine – Shokubutsu-gaku-zasshi. 1984. Vol. 97, № 2. P. 247–270.
7. Saitou K., Fukuda T., Yokoyama J., Maki M. Morphological and molecular (RAPD) analyses confirm the hybrid origin of the diploid grass *Calamagrostis longiseta* var. *longe-aristata* (Gramineae) // Folia Geobotanica. 2007. Vol. 42, № 1. P. 63–76.
8. Пробатова Н. С. Хромосомные числа в семействе Poaceae и их значение для систематики, филогении и фитогеографии (на примере злаков Дальнего Востока России) // Комаровские чтения. СПб., 2007. Вып. LV. С. 9–103.
9. Хохлов С. С. Апомиксис : классификация и распространение у покрытосеменных растений // Успехи современной генетики. М. : Наука, 1967. С. 43–105.
10. Хохлов С. С., Малышева Н. А. Распространение и формы апомиксиса у злаков // Апомиксис и селекция. М. : Наука, 1970. С. 21–55.
11. Nygren A. Apomixis in Angiosperms // Bot. Rev. 1954. Vol. 20, № 10. P. 557–649.
12. Tateoka T. Notes on *Calamagrostis hakonensis* (Gramineae) // Bull. Nat. Sci. Mus. Tokyo. 1968. Vol. 11, № 3. P. 293–298.
13. Tateoka T., Hiraoka A., Tateoka T. N. Natural hybridization in Japanese *Calamagrostis*. II. *Calamagrostis langsdorffii* X *C. sachalinensis* an example of agamic complex // Bot. Mag. Tokyo. 1977. Vol. 90. P. 193–209.
14. Carman J. G. Gametophytic angiosperm apomicts and the occurrence of polyspory and polyembryony among their relatives // Apomixis Newsletter. 1995. № 8. P. 39–53.
15. Шишкинская Н. А., Юдакова О. И. Репродуктивная эмбриология дикорастущих злаков // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Биол. 2001. Вып. Спец. С. 166–176.
16. Шишкинская Н. А., Юдакова О. И. Классификация апомиксиса // Эмбриология растений : Терминология и концепции : в 3 т. СПб. : Мир и семья, 2000. Т. 3. С. 168–180.
17. Shishkinskaya N. A., Yudakova O. I. Classification of apomixis // Embryology of flowering plant: Terminology and concepts. Reproductive Systems / ed. T. B. Batygina. USA : Science Publishers, 2009. P. 168–180.
18. Юдакова О. И., Гуторова О. В., Беляченко Ю. А. Методы исследования репродуктивных структур и органов растений. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2012. 44 с.
19. Herr Jm. J. M. A new clearing-squash technique for study of ovule, development in angiosperms // Amer. J. Bot. 1971. Vol. 20, № 8. P. 785–790.
20. Куприянов П. Г. Диагностика систем семенного размножения в популяциях цветковых растений. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1989. 160 с.
21. Хохлов С. С., Зайцева М. И., Куприянов П. Г. Выявление апомиктичных форм во флоре цветковых растений СССР. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1978. 224 с.
22. Шишкинская Н. А., Юдакова О. И., Тырнов В. С. Популяционная эмбриология и апомиксис у злаков. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2004. 145 с.
23. Юдакова О. И., Шишкинская Н. А. Особенности эмбриологии апомиктичных злаков. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2008. 105 с.
24. Шишкинская Н. А., Юдакова О. И. Новый подход к использованию антморфологического метода для диагностики апомиксиса у злаков // Бюл. Бот. сада Саратов. ун-та. 2003. Вып. 2. С. 180–187.
25. Stebbins G. Z. Apomixis in the Angiosperms // Bot. Rev. 1941. Vol. 7. P. 507–552.
26. Хохлов С. С. Полиплоидия и апомиксис у покрытосеменных растений // Апомиксис и селекция. М., 1965. С. 62–69.
27. Wet J. M. J. de. Polyploidy and evolution in plants // Taxon. 1971. № 20. P. 29–35.
28. Ноглер Г. А. Гаметофитный апомиксис // Эмбриология растений : использование в генетике, селекции и биотехнологии : в 2 т. М. : Агропромиздат, 1990. Т. 2. С. 39–82.
29. Asker S. E., Jerling L. Apomixis in plants. Boca Raton, USA : CRC Perss, 1992. 298 p.



## ЭКОЛОГИЯ

УДК 574.587 (470.44)

### СООБЩЕСТВА МАКРОЗООБЕНТОСА ПОЙМЕННЫХ ОЗЕР ДОЛИНЫ р. ВОЛГИ (Окр. г. Энгельса)

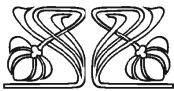
И. В. Демина, М. В. Ермохин, Н. В. Полуконова<sup>1</sup>

Саратовский государственный университет

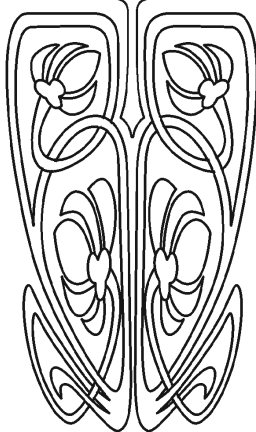
E-mail: marka26@yandex.ru

<sup>1</sup>Саратовский государственный медицинский университет

E-mail: ecoton@rambler.ru



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ



Макрозообентос озер долины реки Волги включает 99 видов гидробионтов (в том числе 80 видов гетеротопных насекомых). Наибольшее количество сообществ выделено в озере Сазанка (весной – 8, летом – 5, осенью – зимой – 9). В течение года преобладают сообщества *Glyptotendipes glaucus*, *Polypedilum nubeculosum* и *Oligochaeta*. Бентос других озер сформирован меньшим количеством сообществ: Холодное – 3; Ленивое – 1; Садок – 1. В малых озерах преобладают сообщества с доминированием *Endochironomus albipennis*, *Chironomus* и *Campptochironomus*. Меньшее разнообразие сообществ этих озер обусловлено относительной монотонностью донных биотопов.

**Ключевые слова:** пойменные озера, макрозообентос, сообщества, гетеротопные насекомые, Chironomidae.

#### Macrozoobenthos Communities from Floodplain Lakes of the Volga River Valley (Saratov Region)

I. V. Demina, M. V. Ermochin, N. V. Polukonova

Macrozoobenthos from lakes of the Volga River valley were consists 99 species of hydrobionts (including 80 species of heterotopic insects). The greatest number of communities were determined in the lake Sazanka (in spring – 8, in summer – 5, in autumn – winter period – 9). Community *Glyptotendipes glaucus*, *Polypedilum nubeculosum* and *Oligochaeta* were prevailed during the year. Benthos other lakes include the least quantity of communities: Holodnoe lake – 3; Leniove lake – 1; Sadok lake – 1. In small lakes were prevailed communities with *Endochironomus albipennis*, *Chironomus* and *Campptochironomus* dominance. The least diversity of communities in these lakes specify by the relative homogeneity of bottom habitats.

**Key words:** floodplain lakes, macrozoobenthos, communities, heterotopic insects, Chironomidae.

Бентосные сообщества – важный компонент водных экосистем. В составе донной фауны ведущее место по численности и биомассе занимают представители гетеротопных насекомых, которые, кроме прочего, служат основным кормовым объектом большинства бентосоядных рыб континентальных водоемов [1–4]. Они участвуют в трансформации вещества и передаче энергии от продуцентов к высшим трофическим уровням [1] и вносят большой вклад в биогенные потоки между экосистемами, которые возникают при их метаморфозе [5].

Пойменные озера – наиболее широко распространенный тип водоемов в долине реки Волги, сохранивший свое значение после формирования системы водохранилищ. Однако структура бентосных сообществ этих водоемов до настоящего времени остается не исследованной. Лишь в начале XX в. был опубликован ряд статей,



посвященных в основном инвентаризации фауны этих водоемов [6, 7].

Цель данной работы – изучить особенности структуры и сезонной динамики сообществ макрозообентоса пойменных озёр долины реки Волги.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) изучить видовой состав макрозообентоса пойменных озёр;

2) выделить бентосные сообщества и определить закономерности их пространственного распределения;

3) изучить сезонную динамику видового состава, численности и биомассы макрозообентоса в озерах.

### Материал и методы

Исследования проводили на пойменных озерах, расположенных в левобережной части долины Волги (окрестности г. Энгельса, Саратовская обл.), разделяющихся по генезису на два типа: 1) протока, отделенная дамбами от основного русла Волги (оз. Сазанка); 2) старицы (озера Холодное, Ленивое и Садок).

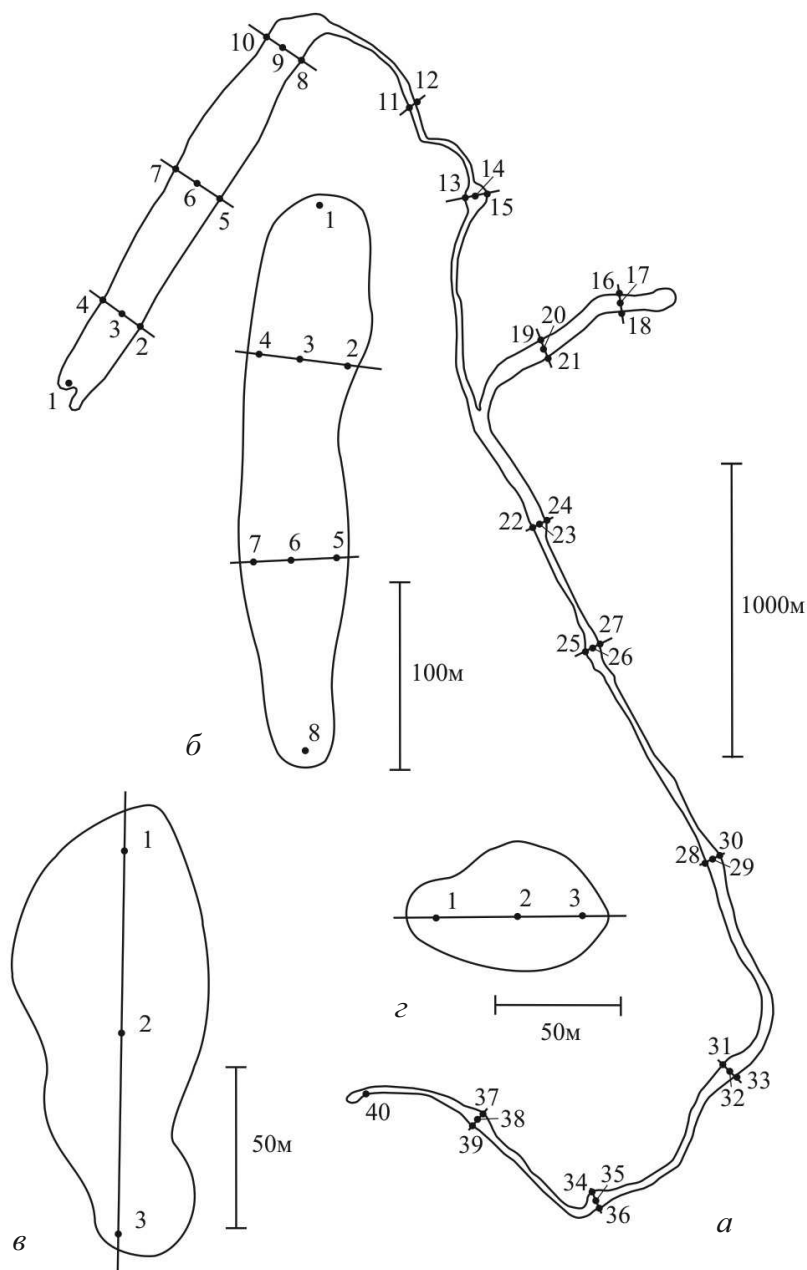


Рис. 1. Карта-схема исследованных озёр с расположением станций отбора проб: а – Сазанка, б – Холодное, в – Ленивое, г – Садок



Озеро Сазанка (51°29'14»с.ш., 46°04'52»в.д.) подковообразной формы (длина – 8 км, площадь – 27 га, глубина в центральной зоне 1.5–8.5 м, в среднем – 4.7 м). По биотопическим характеристикам это озеро подразделяется на пять характерных участков:

1) основная котловина – наиболее широкий участок, используемый как гребной канал (длина участка – 1.6 км, средняя глубина в центральной зоне – 4.5 м, средняя ширина – 170 м). В литоральной зоне преобладают грубодетритные илы и песчаные грунты с разной степенью заиления, как правило, с примесью растительных остатков. В центральной зоне формируются черные илы;

2) узкий, мелководный участок, соединяющий две котловины озера (длина данного участка – 1.61 км, глубина 1.5–2.5 м, средняя ширина – 12 м). Находится в пределах населенного пункта, наиболее подвержен антропогенной трансформации и имеет черты эвтрофирования (грунты – черные илы с растительными остатками; характерна гипоксия; сильное зарастание высшей водной растительностью; летом – обильное «цветение воды»);

3) восточный залив второй котловины озера (длина – 0.78 км, средняя глубина – 4–5 м, средняя ширина – 30 м; грунты на литорали – заиленные пески с примесью растительных остатков, песчаные глины, по линии наибольших глубин – черные и серые песчаные илы);

4) северный участок второй котловины (длина – 3.34 км, глубина – до 8 м, средняя ширина – 35 м; в литоральной зоне преобладают заиленные пески с примесью растительных остатков, представлены также песчаная глина и черные илы с растительными остатками, по линии наибольших глубин преобладают серые песчаные илы);

5) южный узкий мелководный участок второй котловины (длина – 0.96 км, средняя глубина – 2.5 м, средняя ширина – 11 м; грунты – черные илы с растительными остатками).

Озеро Холодное (51°28'42»с.ш., 46°03'54»в.д.) – небольшая старица овальной формы (площадь – 1.6 га; ложе корытообразной формы; средняя глубина 1.2–1.5 м; грунты – черный ил с растительными остатками, в прибрежье с примесью грубого детрита).

Озеро Садок (51°28'33»с.ш., 46°04'11»в.д.) – небольшая старица округлой формы (площадь поверхности – 0.28 га с ложем чашеобразной формы, глубина до 1.0–1.2 м; грунты – черные илы с растительными остатками; характерно сильное зарастание высшей водной растительностью).

Озеро Ленивое (51°28'41»с.ш., 46°04'01»в.д.) – небольшая старица овальной формы (площадь – 1.1 га, глубина – до 1.2 м; грунты – черные илы с растительными остатками и грубодетритные илы).

Изучение бентосных сообществ озера проводили в 2007–2008 гг. На озерах Сазанка и Холодное пробы отбирали трижды в течение года: в апреле (после вскрытия водоемов от льда, для наиболее полного выявления видового состава и количественного развития популяций гетеротопных насекомых), июле и в течение последней декады ноября – первой декады декабря. На озерах Ленивое и Садок проводилась только весенняя бентосъемка.

Пробы отбирали дночерпателем ДАК-250 с площадью захвата 1/40 м<sup>2</sup>. Станции отбора проб включали зоны озер с разными биотопическими характеристиками: в прибрежной зоне (правый и левый берег) и в центральной зоне по линии наибольших глубин. На каждой станции отбирали по 3 пробы. На оз. Сазанка отбор проб производился на 14 трансектах, всего было собрано 360 проб на 40 станциях. На оз. Холодное пробы бентоса были собраны на 5 трансектах, всего 110 проб на 8 станциях. На оз. Ленивое было собрано 20 проб на 3 станциях, на оз. Садок – 18 проб бентоса на 3 станциях. Обработку проб проводили по общепринятым гидробиологическим методикам [8].

Сообщества называли по доминантному принципу. Доминантов выделяли по индексу доминирования [9, 10]; субдоминантов – по кривым ранжирования по индексу доминирования. Сообщества классифицировали методом кластерного анализа (попарное сравнение) на основе расчета количественного индекса Мориситы. Различия сообществ по уровню разнообразия оценивали по индексу Шеннона ( $H_N$ , бит/экз.), значимость различий по этому показателю – по индексу Хатчесона [11]. Статистическая обработка данных выполнена с использованием пакетов программ AtteStat [12], PAST [13].

### Результаты и их обсуждение

В пойменных озерах отмечено 99 видов бентосных организмов, из них 80 видов (81% от общего числа видов) относятся к гетеротопным насекомым (отр. Diptera (53 вида; 54%), Trichoptera (7; 7.1%), Odonata (6; 6.1%), Ephemeroptera (2; 2.1%), Lepidoptera (1; 1.1%), Megaloptera (1; 1.1%)). Большая часть видов отмечена на оз. Сазанка (75; 76%) и оз. Холодное (44; 45%). Значительно меньше видов гетеротопных насекомых отмечено на остальных озёрах: на оз. Ленивое – 17 видов (17.2%), на оз. Садок – 12 (12.2%). Бентос оз. Холодное, напротив, в основном состоит из личинок гетеротопных насекомых (40 видов; 91% от числа видов), а на оз. Садок и Ленивое бентос образован исключительно гетеротопными видами.



Таблица 1

## Видовой состав макрозообентоса пойменных озер долины р. Волги

Вид	Озеро			
	Сазанка	Холодное	Ленивое	Садок
1	2	3	4	5
Класс Nematoda	+	–	–	–
Класс Oligochaeta	+	–	–	–
Класс Hirudinea				
<i>Erpobdella nigricolis</i> (Brandes, 1899)	+	–	–	–
<i>Glossiphonia complanata</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
<i>Glossiphonia heteroclita</i> (Linnaeus, 1761)	+	–	–	–
<i>Haemopsis sanguisuga</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
<i>Helobdella stagnalis</i> (Linnaeus, 1758)	+	+	–	–
<i>Herpobdella octoculata</i> (Linnaeus, 1758)	–	+	–	–
<i>Piscicola geometra</i> (Linnaeus, 1761)	+	–	–	–
Класс Malacostraca				
<i>Asellus aquaticus</i> (Linnaeus, 1758)	+	+	–	–
Класс Insecta				
Отр. Ephemeroptera				
<i>Caenis robusta</i> (Eaton, 1884)	+	+	–	–
<i>Cloeon dipterum</i> (Linnaeus, 1761)	+	–	–	–
Отр. Odonata				
<i>Anax imperator</i> (Leach, 1815)	–	+	–	–
<i>Coenagrion hastulatum</i> (Charpentier, 1825)	+	+	–	–
<i>Enallagma cyathigerum</i> (Charpentier, 1840)	+	–	–	–
<i>Ischnura pumilio</i> (Charpentier, 1825)	+	–	–	–
<i>Orthetrum cancellatum</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
<i>Somatochlora metallica</i> (Van der Linden, 1825)	+	+		
Отр. Megaloptera				
<i>Sialis morio</i> (Klingstedt, 1932)	+	–	–	–
Отр. Heteroptera				
<i>Micronecta</i> sp.	+	–	–	–
<i>Nepa cinerea</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
<i>Plea minutissima</i> (Leach, 1817)	+	+	–	–
<i>Ranatra linearis</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
<i>Sigara falleni</i> (Fieber, 1848)	+	–	–	–
Отр. Lepidoptera				
<i>Parapoynx striatolata</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
Отр. Coleoptera				
<i>Agaus</i> ( <i>Gaurodytes</i> ) sp.	+	–	–	–
<i>Elaphrus</i> sp.	+	–	–	–
<i>Haliphus ruficollis</i> (Deg.)	+	–	–	–
<i>Ilybius</i> sp.	+	–	–	–
Отр. Trichoptera				
<i>Ecnomus tenellus</i> (Rambur, 1842)	+	+	–	–
<i>Leptocerus teneiformis</i> (Curtis, 1834)	+	+	–	+
<i>Limnephilus</i> sp.	+	–	–	–
<i>Phryganea bipunctata</i> (Retzius, 1783)	+	–	–	–
Phryganeidae spp.	+	–	–	+



Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
<i>Semblis phalenoides</i> (Linnaeus, 1758)	+	-	-	-
Trichoptera spp.	+	-	-	-
Отр. Diptera Сем. Tipulidae				
<i>Tipula lateralis</i> (Meigen, 1804)	+	-	-	-
Tipula sp.	+	-	-	-
Сем. Limoniidae				
<i>Symplecta hybrida</i> (Meigen, 1804)	+	-	-	-
Limoniidae sp.	+	-	-	-
Сем. Ceratopogonidae				
<i>Nilobezzia formosa</i> (Loew, 1869)	+	-	+	-
Shaeromiini sp.	+	-	-	-
Ceratopogonidae spp.	+	-	-	-
Сем. Chironomidae II/сем. Chironominae				
<i>Camptochironomus pallidivittatus</i> (Edwards, 1929)	-	+	+	+
<i>Camptochironomus tentans</i> (Fabricius, 1805)	-	+	+	+
<i>Chironomus balatonicus</i> (Dévai, Wülker & Scholl, 1983)	+	-	-	-
<i>Chironomus commutatus</i> (Keyl, 1960)	+	-	-	-
<i>Chironomus curabilis</i> (Beljanina, Sigareva et Loginova, 1990)	-	+	-	-
<i>Chironomus luridus</i> (Strenzke, 1959)	-	+	+	+
<i>Chironomus muratensis</i> (Ryser, Scholl & Wülker, 1983)	+	-	-	-
<i>Chironomus nudiventris</i> (Ryser, Scholl & Wülker, 1983)	+	-	-	-
<i>Chironomus plumosus</i> (Linnaeus, 1758)	+	+	-	-
<i>Chironomus</i> sp.1	-	+	-	-
<i>Chironomus</i> sp.2	-	+	-	-
<i>Chironomus</i> sp.3	-	+	-	-
<i>Chironomus</i> sp.4	-	+	-	-
<i>Constempellina brevicosta</i> (Edwards, 1937)	-	+	-	-
<i>Cryptochironomus obreptans</i> (Walker, 1856)	+	-	-	-
<i>Dicrotendipes pr. lobiger</i> (Kieffer, 1921)	+	+	+	+
<i>Dicrotendipes</i> sp.1	+	+	+	+
<i>Dicrotendipes</i> sp.2	-	+	-	-
<i>Dicrotendipes</i> sp.3	-	+	-	-
<i>Dicrotendipes</i> sp.4	-	+	+	-
<i>Endochironomus albipennis</i> (Meigen, 1830)	+	+	+	+
<i>Endochironomus gr. impar</i> (Walker, 1856)	+	-	-	-
<i>Endochironomus tendens</i> (Fabricius, 1775)	-	+	-	-
<i>Glyptotendipes barbipes</i> (Staeger, 1839)	+	+	-	-
<i>Glyptotendipes glaucus</i> (Meigen, 1818)	+	+	+	+
<i>Glyptotendipes gripekoveni</i> (Kieffer, 1913)	+	+	+	-
<i>Glyptotendipes paripes</i> (Edwards, 1929)	+	-	-	-
<i>Glyptotendipes</i> sp.	-	+	-	-
<i>Microtendipes pedellus</i> (De Geer, 1776)	+	-	-	-
<i>Paratanytarsus confusus</i> (Palmen, 1960)	+	+	-	-
<i>Polypedilum nubeculosum</i> (Meigen, 1804)	+	-	-	-
<i>Polypedilum sordens</i> (Van der Wulp, 1874)	-	+	-	-





Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
<i>Stictochironomus classiforceps</i> (Kieffer, 1922)	+	–	–	–
<i>Tanytarsus pseudolestagei</i> (Shilova, 1976)	+	–	–	–
<i>Tanytarsus excavatus/nemorosus</i> (Edwards, 1929)	+	+	+	–
Tanitarsini spp.	+	–	–	–
П/сем. Tanypodinae				
<i>Ablabesmyia monilis</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
<i>Ablabesmyia phatta</i> (Egger, 1863)	–	+	+	–
<i>Clinotanypus nervosus</i> (Meigen, 1818)	+	–	–	–
<i>Clinotanypus pinguis</i> (Loew, 1861)	+	–	–	–
<i>Clinotanypus</i> sp.	+	–	–	–
<i>Holotanypus (Procladius)</i> sp.	+	+	+	–
<i>Macropelopia nebulosa</i> (Meigen, 1804)	–	+	–	–
<i>Procladius choreus</i> (Meigen, 1804)	+	+	–	–
П/сем. Orthoclaadiinae				
<i>Cricotopus (Isocladus) sylvestris</i> (F., 1794)	+	+	+	–
<i>Heterotrissocladus subpilosus</i> (Kieffer, 1911)	–	+	–	+
<i>Hydrobaenus gr. pilipes</i>	–	+	+	+
<i>Paratrichocladus</i> sp.	+	–	–	–
<i>Psectrocladius barbimanus</i> (Edwards, 1929)	–	–	+	–
<i>Psectrocladius sordidellus</i> (Zetterstedt, 1838)	–	+	+	+
<i>Stilocladus clinopecten</i> (Saether, 1982)	+	–	–	–
<i>Zavreliella marmorata</i> (Van der Wulp, 1859)	–	+	–	–
Orthoclaadiinae spp.	+	–	–	–
Сем. Stratiomyidae				
<i>Beris</i> sp.	+	–	–	–
<i>Odontomyia ornata</i> (Meigen, 1822)	+	+	–	–
Сем. Syrphidae				
Syrphidae spp.	+	–	–	–

Сообщества бентоса оз. Сазанка. В весенний период на акватории данного водоема выделено 8 бентосных сообществ: *Asellus aquaticus*, *Glyptotendipes glaucus*, *Endochironomus albipennis* – *Nilobezzia formosa*, *Chironomus commutatus*, *Polypedilum nubeculosum*, *Oligochaeta*, *Clinotanypus* sp. – *Oligochaeta* и *Chironomus plumosus* (рис. 2, а).

Сообщества *A. aquaticus*, *G. glaucus* и *E. albipennis* – *N. formosa* пространственно приурочены к литорали, развиваются на грубодетритных илах с растительными остатками. Сообщество *A. aquaticus* монодоминантно. Хириноиды в нем отсутствуют или представлены в небольшом количестве (*G. glaucus*, *E. albipennis*, *Clinotanypus* sp.), редки личинки стрекоз (*Ischnura pumilio* Charpentier, 1825) и поденок (*Caenis robusta* Eaton, 1884). В сообществе *G. glaucus* присутствуют 1–2 субдоминанта. Сообщество *E. albipennis* – *N. formosa* формируется на за-

иленных грунтах. Сообщество *Ch. commutatus* представлено на литорали в южной мелководной части озера на заиленном песке с растительными остатками. Сообщество *P. nubeculosum* распространено в литоральной зоне на заиленных песках с растительными остатками и песчанистых глинах.

Сообщество с доминированием *Oligochaeta* формируется как в центральной зоне основной котловины озера с черными илами, так и на прибрежных станциях с высокой степенью заиления (грубодетритные илы, песчанистые глины), в том числе в наиболее антропогенно трансформированной части водоема – на участке, соединяющем котловины озера. Наряду с участками дна, где бентос представлен почти исключительно олигохетами, присутствует также сообщество *Oligochaeta* с субдоминантами (в центральной зоне водоема субдоминант – *Ch. plumosus*, в литоральной зоне – *A. aquaticus* и *N. formosa*).

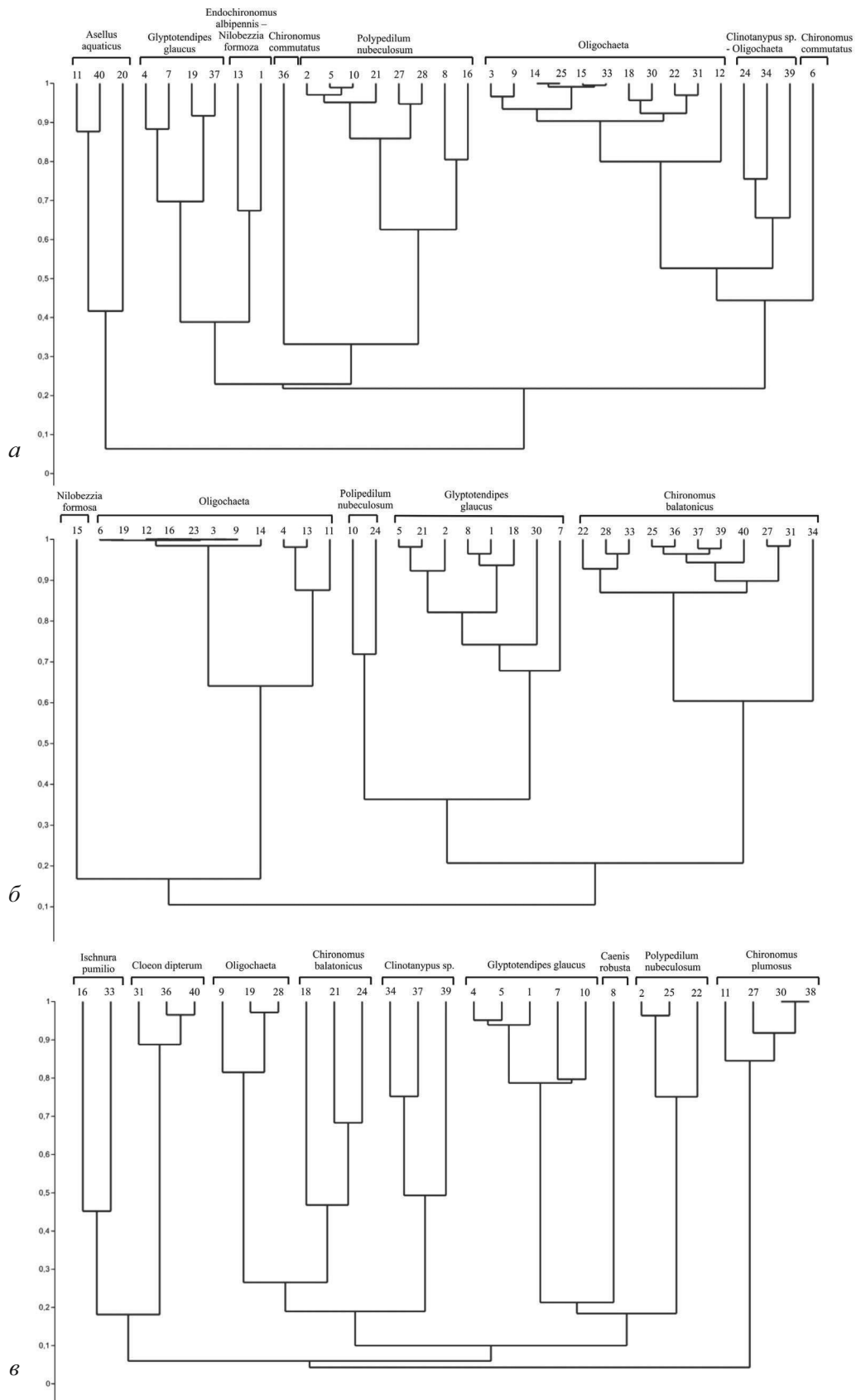


Рис. 2. Сообщества марзоообентоса оз. Сазанка: а – весенний период; б – летний период; в – осенне-зимний период



Сообщество *Clinotanypus* sp. – Oligochaeta развивается на черных илах с растительными остатками, преимущественно в мелководной части водоема. Оно характеризуется широким спектром субдоминирующих видов, включающим в себя преимущественно хирономид (*Ch. plumosus*, *P. nubeculosum*, *G. glaucus* и др.).

Сообщество *Ch. plumosus* в пространственном отношении приурочено к центральной части основной котловины водоема и формируется на черных илах. На серых илах в центральной зоне второй котловины озера бентосные сообщества не формируются.

Наиболее широко в весенний период на оз. Сазанка представлены сообщества с доминированием *P. nubeculosum* и Oligochaeta, они включают в себя более 50% заселенных станций. Очень мало распространены сообщества с доминированием видов рода *Chironomus* (*Ch. plumosus*, *Ch. commutatus*), к ним относится по 1 станции.

В среднем на каждой станции обитают 7–8 видов (от 3 до 20) (табл. 2). Наибольшее количество видов отмечено в сообществах *P. nubeculosum* и *Cl. sp.* – Oligochaeta (в среднем, соответственно 13 и 12.3 видов). Данные сообщества развиваются на песчанистых грунтах и черных илах, богатых растительными остатками. В связи с этим в таких сообществах представлены разнообразные фитофильные и хищные виды хирономид, а также олигохеты. Наименьшее количество видов отмечено в сообществе *Ch. plumosus*, т. к. оно формируется в условиях большой глубины, на черных илах, остальной бентос в этом сообществе представлен олигохетами. Все выделенные нами сообщества различаются между собой по уровню видового разнообразия (индекс Хатчесона,  $P < 0.001$ ). Наименьшее видовое разнообразие наблюдается в сообществе *Ch. plumosus* ( $H_N = 1.50$  бит/экз.), наибольшее – в сообществе с доминированием *Clinotanypus* sp. – Oligochaeta ( $H_N = 2.91$  бит/экз.).

В количественном отношении наиболее развито сообщество *P. nubeculosum*, в котором не только доминант достигает высокой численности, но и большинство других видов. В этом сообществе отмечается и высокий показатель средней биомассы. Также большая биомасса отмечена для сообщества *Ch. plumosus*, что связано с крупными размерами доминирующего вида. Наименьшая численность наблюдается в сообществе *A. aquaticus*, что связано с невысоким числом хирономид, составляющих основу бентоса на большинстве других станций в весенний период. Сообщество *Ch. commutatus* также включает в себя небольшое количество бентосных видов с небольшой биомассой.

В летний период на оз. Сазанка выделено 5 бентосных сообществ: *Gl. glaucus*, *N. formosa*, *Ch. balatonicus*, *P. nubeculosum* и Oligochaeta (см. рис. 2, б). На большинстве участков озера формируются сообщества *Ch. balatonicus* и Oligochaeta (соответственно 33.3 и 36.4% от общего числа заселенных станций), редки сообщества *N. formosa* и *P. nubeculosum*. На станциях с наибольшей глубиной на серых илах бентосные сообщества в летний период не формируются.

В летний период среднее число видов снижается по сравнению с весной (см. табл. 2), что может быть связано с обеднением большинства бентосных сообществ после массового весеннего вылета многих видов гетеротопных насекомых. Все выделенные нами сообщества различаются между собой по уровню видового разнообразия (индекс Хатчесона,  $P < 0.001$ ). Наибольшее количество видов (до 8) обнаружено в сообществе *P. nubeculosum* на песчанистых грунтах с зарослями роголистника и разной степенью заиления. В этом сообществе разнообразие наибольшее ( $H_N = 2.25$  бит/экз.).

*P. nubeculosum* и Oligochaeta выступают в качестве субдоминантов в сообществах *G. glaucus*, на участках дна, где весной они были доминантами. Это объясняется заилением грунтов в летний период, а также сильным зарастанием литорали. В центральной зоне наиболее антропогенно измененной части озера в летний период формируется моновидовое сообщество *N. formosa*. В центральной зоне основной котловины и на участке озера, находящемся в жилом секторе, наиболее характерно сообщество с доминированием Oligochaeta (субдоминант на этих станциях – *N. formosa*, а на черных илах это сообщество монодоминантно). В таком сообществе очень низкий уровень разнообразия ( $H_N = 0.69 \pm 0.93$  бит/экз.). Сообщество *Ch. balatonicus* развивается в литоральной зоне на грубодетритных и черных илах, богатых растительными остатками. Видовое разнообразие в таких сообществах сравнительно велико ( $H_N = 2.22 \pm 0.56$  бит/экз.).

В количественном отношении наиболее развиты сообщества *G. glaucus*, *Ch. balatonicus* и *P. nubeculosum*, так как они формируются в литоральной зоне с развитой водной растительностью. Наибольшая биомасса отмечена в сообществе *Ch. balatonicus*, что связано с крупными размерами особой доминирующего вида. В сообществах *N. formosa* и Oligochaeta численность гидробионтов мала, характерна монодоминантность, что, возможно, связано с сильной антропогенной трансформацией этой части водоема и гипоксией в летний период. Биомасса в данных сообществах также невелика.



Таблица 2

**Численность, биомасса и видовое разнообразие в бентосных сообществах оз. Сазанка (окр. г. Энгельса)  
в разные сезоны года**

Название сообщества (доминанты)	Субдоминанты	Показатель*			
		S, число видов	N, экз./м <sup>2</sup>	B, г/м <sup>2</sup>	H <sub>N</sub> , бит/экз.
Весна					
Asellus aquaticus	–	<u>6.3</u> 3–11	<u>141</u> 60–220	<u>2.34</u> 1.61–3.61	<u>2.22</u> 1.23–3.11
Glyptotendipes glaucus	<i>N. formosa</i> <i>Ch. plumosus</i> <i>Holotanypus</i> ( <i>Procladius</i> ) sp.	<u>8.5</u> 6–20	<u>576</u> 384–10140	<u>3.43</u> 0.86–117.38	<u>2.51</u> 2.22–2.99
Endochironomus albipennis – Nilobezzia formosa	<i>G. glaucus</i> Oligochaeta	<u>6.5</u> 4–9	<u>934</u> 620–1248	<u>3.98</u> 2.40–5.56	<u>2.12</u> 1.49–2.74
Chironomus commutatus	<i>P. nubeculosum</i> Oligochaeta	7	428	1.85	2.59
Polypedilum nubeculosum	<i>G. glaucus</i> <i>E. albipennis</i> Oligochaeta	<u>13</u> 6–19	<u>3466</u> 772–9288	<u>12.08</u> 2.99–39.84	<u>2.28</u> 1.66–3.11
Oligochaeta	<i>Ch. plumosus</i> <i>A. aquaticus</i> <i>N. formosa</i>	<u>8</u> 4–11	<u>848</u> 304–2344	<u>3.09</u> 1.05–6.80	<u>1.78</u> 0.69–2.69
Clinotanypus sp. – Oligochaeta	<i>Ch. plumosus</i> <i>P. nubeculosum</i> <i>G. glaucus</i>	<u>12.5</u> 9–15	<u>689</u> 340–948	<u>5.21</u> 2.82–8.00	<u>2.91</u> 2.62–3.10
Chironomus plumosus	Oligochaeta	4	1068	13.03	1.50
Лето					
Glyptotendipes glaucus	<i>P. nubeculosum</i> Oligochaeta	<u>5.5</u> 1–9	<u>5313</u> 120–14760	<u>1.15</u> 0.27–8.32	<u>1.75</u> 0–2.27
Oligochaeta	<i>N. formosa</i>	<u>5</u> 1–10	<u>3853</u> 240–19560	<u>0.68</u> 0.08–3.85	<u>0.69</u> 0–2.35
Nilobezzia formosa	–	1	120	0.37	0
Polypedilum nubeculosum	<i>Ch. balatonicus</i> <i>G. glaucus</i>	8	<u>8393</u> 6267–10520	<u>1977</u> 733–5040	<u>2.25</u> 2.19–2.30
Chironomus balatonicus	<i>Ch. commutatus</i> <i>Ch. plumosus</i> <i>G. glaucus</i>	<u>7</u> 4–14	<u>14947</u> 2133–34427	<u>1.87</u> 0.43–6.19	<u>2.22</u> 0.87–3.04
Осень – зима					
Glyptotendipes glaucus	<i>P. nubeculosum</i> <i>E. albipennis</i>	<u>10</u> 6–14	<u>1147</u> 173–5587	<u>6.13</u> 1.08–24.17	<u>2.22</u> 1.53–2.41
Chironomus balatonicus	<i>E. albipennis</i> Oligochaeta	<u>7</u> 6–9	<u>350</u> 253–853	<u>6.16</u> 1.68–13.80	<u>2.40</u> 1.83–3.05
Chironomus plumosus	–	<u>5</u> 1–6	<u>133</u> 13–1120	<u>3.240</u> 0.09–27.88	<u>0.65</u> 0–2.22
Polypedilum nubeculosum	<i>G. glaucus</i> <i>E. albipennis</i>	<u>9</u> 8–10	<u>1569</u> 547–2387	<u>4.08</u> 3.72–4.55	<u>2.25</u> 2.09–2.46
Ischnura pumilio	<i>E. albipennis</i> <i>Cl. sp.</i> <i>E. tenellus</i>	<u>9</u> 4–13	<u>400</u> 107–693	<u>2.89</u> 0.75–5.04	<u>2.31</u> 1.75–2.86
Cloeon dipterum	–	<u>7</u> 6–9	<u>609</u> 387–867	<u>4.30</u> 3.35–5.28	<u>1.81</u> 1.31–2.44
Caenis robusta	–	13	4627	14.96	1.89
Clinotanypus sp.	<i>A. aquaticus</i> <i>Cloeon sp.</i> <i>C. robusta</i>	<u>9</u> 8–12	<u>573</u> 240–1093	<u>4.54</u> 1.68–7.05	<u>2.72</u> 2.33–3.09
Oligochaeta	<i>N. formosa</i>	<u>7</u> 6–9	<u>462</u> 347–520	<u>6.53</u> 1.92–12.26	<u>1.89</u> 1.42–2.18

Примечание. \* В числителе – значение медианы, в знаменателе – минимум и максимум.



В осенне-зимний период разнообразие группировок бентоса на оз. Сазанка увеличивается, выделено 9 сообществ: *G. glaucus*, *Ch. balatonicus*, *Ch. plumosus*, *P. nubeculosum*, *I. pumilio*, *Cloeon dipterum*, *C. robusta*; *Cl. sp.* и *Oligochaeta* (см. рис. 2, в). Все обнаруженные сообщества в этот сезон представлены в равной степени.

Среднее число видов в сообществе в осенне-зимний период возрастает по сравнению с летом (см. табл. 2). Наибольшее количество видов отмечено в сообществах *C. robusta* и *G. glaucus* на песчаных грунтах с растительными остатками и грубодетритных илах. В сходных условиях развивается сообщество *P. nubeculosum*. В этих сообществах заметное место занимают поденки *C. robusta*, тогда как их численность и биомасса в другие сезоны года невелики.

По сравнению с весенним и летним периодами сократилась доля участков с доминированием олигохет. В осенне-зимний период они преобладают на центральной зоне гребного канала и антропогенно трансформированного участка озера, соединяющего две котловины.

Два сообщества с доминированием видов рода *Chironomus* (*Ch. balatonicus*; *Ch. plumosus*) занимают в этот сезон года литоральную зону и центральные участки в южной мелководной части озера. Можно отметить отсутствие *Ch. plumosus* на станциях с доминированием *Ch. balatonicus* и наоборот. Для сообщества *Ch. plumosus* характерно самое низкое видовое разнообразие ( $H_N = 0.65 \pm 1.76$  бит/экз.) (см. табл. 2), поскольку это, как правило, моновидовые сообщества. Все

выделенные нами сообщества различаются между собой по уровню видового разнообразия (индекс Хатчесона,  $P < 0.001$ ).

В сообществе *Cloeon* sp. численность других видов невысока, хирономиды практически отсутствуют, а видовое разнообразие невелико ( $H_N = 1.81$  бит/экз. см. табл. 2). Также невелика численность хирономид в сообществе *Clinotanypus* sp. Большое разнообразие субдоминантов и других видов с примерно равной численностью определяет максимальное видовое разнообразие для данного сообщества ( $H_N = 2.72$  бит/экз.) (см. табл. 2).

По численности видов в осенне-зимний период выделяется сообщество *C. robusta*, а также сообщества *G. glaucus* и *P. nubeculosum*. На участках, относящихся к этим сообществам, численность бентосных организмов наиболее велика. Остальные сообщества менее развиты в количественном отношении. По биомассе выделяется сообщество *C. robusta*, в котором она наиболее велика из-за высокой численности доминирующих поденок.

**Бентосные сообщества оз. Холодного.** В весенний период в оз. Холодное представлены три сообщества: *C. tentans* – *E. albipennis*, *Ch. luridus* – *G. glaucus*, *N. formoza* (рис. 3, а). Преобладает сообщество *C. tentans* – *E. albipennis*. Сообщество *N. formoza* формировалось на прибрежных станциях на грубодетритных илах, сообщество *Ch. luridus* – *G. glaucus* – на центральных участках водоема с черными илами, богатыми растительными остатками. Среднее число видов в сообществе – 11.5, видовое богатство на всех станциях примерно одинаково (табл. 3).

Таблица 3

**Численность, биомасса и видовое разнообразие бентосных сообществ оз. Холодное, Ленивое и Садок (окр. г. Энгельса) в разные сезоны года**

Название сообщества (доминанты)	Субдоминанты	Показатель*			
		S, число видов	N, экз./м <sup>2</sup>	B, г/м <sup>2</sup>	H <sub>N</sub> , бит/экз.
Оз. Холодное					
Весна					
<i>Camptochironomus tentans</i> – <i>Endochironomus albipennis</i>	–	$\frac{11.5}{6-13}$	$\frac{784}{327-1180}$	$\frac{2.87}{0.94-5.35}$	$\frac{1.93}{1.50-2.14}$
<i>Chironomus luridus</i> – <i>Glyptotendipes glaucus</i>	–	$\frac{11}{9-13}$	$\frac{807}{293-1320}$	$\frac{2.34}{0.98-3.69}$	$\frac{2.01}{1.71-2.30}$
<i>Nilobezzia formoza</i>	<i>E. tenellus</i> <i>G. glaucus</i>	$\frac{10}{7-13}$	$\frac{1240}{1140-1340}$	$\frac{5.61}{3.93-7.28}$	$\frac{2.09}{1.95-2.22}$
Лето					
<i>Camptochironomus tentans</i> – <i>Endochironomus albipennis</i>	–	$\frac{5}{4-6}$	$\frac{217}{93-419}$	$\frac{3.63}{3.08-4.18}$	$\frac{1.93}{1.26-2.43}$
<i>Chironomus luridus</i> – <i>Endochironomus albipennis</i> – <i>Camptochironomus tentans</i>	–	12	1840	5.60	1.70
<i>Nilobezzia formoza</i> – <i>Camptochironomus tentans</i>	–	$\frac{14}{10-17}$	$\frac{767}{613-920}$	$\frac{0.79}{0.37-1.42}$	$\frac{2.39}{1.27-3.51}$
Осень – зима					
<i>Chironomus luridus</i>	–	22	5920	21.50	1.80



Окончание табл. 3

Название сообщества (доминанты)	Субдоминанты	Показатель*			
		S, число видов	N, экз./м <sup>2</sup>	B, г/м <sup>2</sup>	H <sub>N</sub> , бит/экз.
Asellus aquaticus	<i>E. albipennis</i> <i>C. tentans</i>	<u>16</u> 14–17	<u>667</u> 640–693	<u>7.11</u> 6.92–7.31	<u>2.47</u> 2.32–2.61
Endochironomus albipennis – Chironomus tentans	–	<u>7</u> 6–15	<u>740</u> 147–2040	<u>3.18</u> 0.66–7.53	<u>1.87</u> 1.37–2.16
Оз. Ленивое					
Endochironomus albipennis	<i>Ch. luridus</i> <i>C. tentans</i>	<u>11</u> 5–14	<u>1453</u> 600–1960	<u>4.18</u> 1.62–6.45	<u>2.90</u> 2.15–3.30
Оз. Садок					
Chironomus luridus – Endochironomus albipennis	<i>C. tentans</i> <i>D. pr. lobiger</i>	<u>14</u> 13–15	<u>3760</u> 2050–5554	<u>10.45</u> 5.13–13.89	<u>3.07</u> 2.88–3.30

\* Примечания см. в табл. 1.

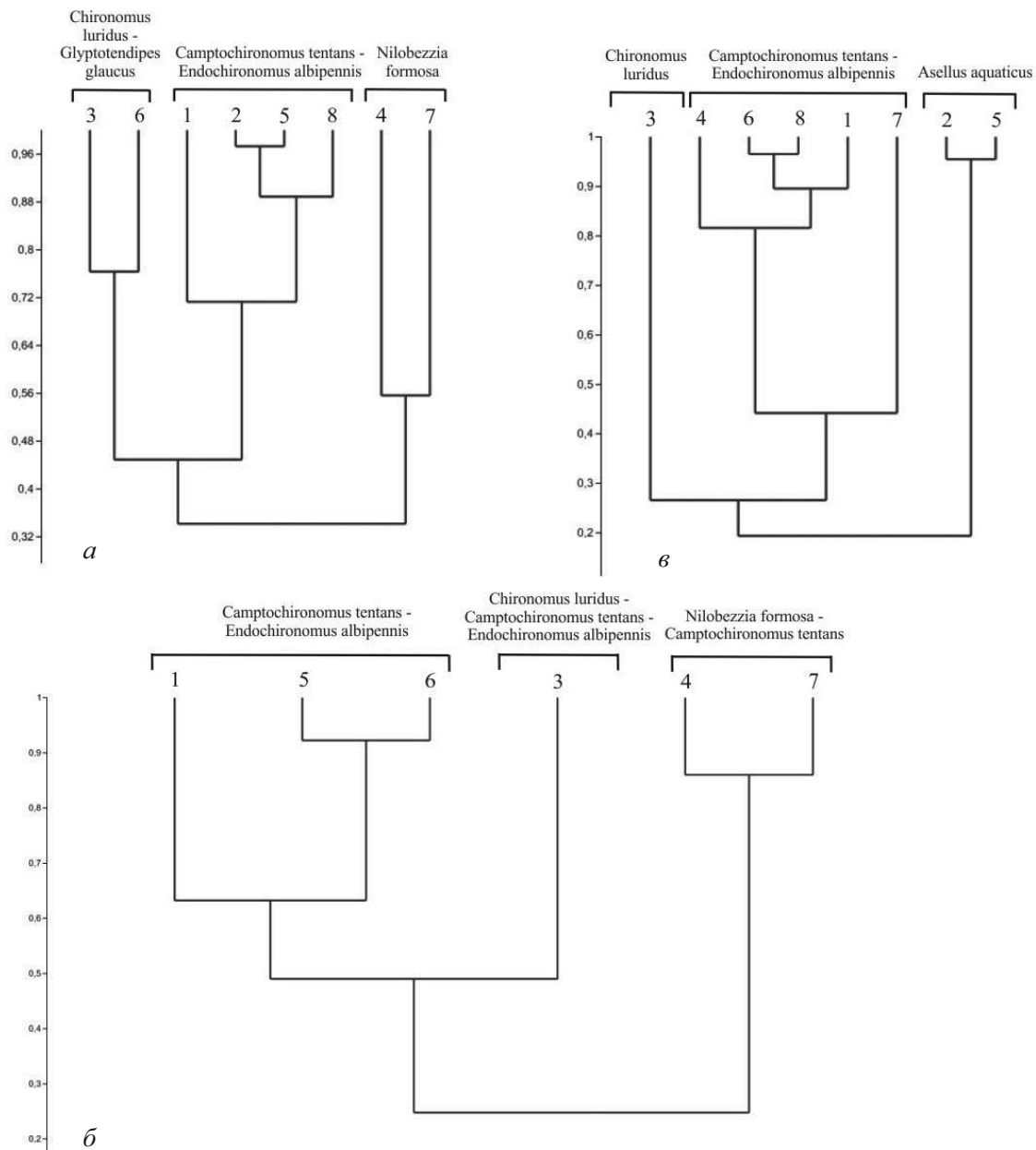


Рис. 3. Сообщества макрозообентоса оз. Холодное: а – весенний период; б – летний период; в – осенне-зимний период



По средней численности организмов (1110 экз./м<sup>2</sup>) и видовому разнообразию ( $H_N = 2.00$  бит/экз.) все сообщества отличаются незначительно. Исключение составляет сообщество *C. tentans* – *E. albipennis* в прибрежной зоне, которая характеризуется обедненным видовым составом (только 6 видов), наименьшей численностью организмов (528 экз./м<sup>2</sup>) и низким видовым разнообразием (1.5 бит/экз.). Эта станция находится на участке озера, который в летнее время покрывается плотным слоем ряски, что препятствует вылету и откладке яиц гетеротопными насекомыми.

В конце лета в озере обнаружено три сообщества: *C. tentans* – *E. albipennis*, *Ch. luridus* – *E. albipennis* – *C. tentans*, *N. formosa* – *C. tentans* (рис. 3, б). По сравнению с весенним периодом летом видовой состав бентосных сообществ обеднен: среднее число видов 5.5. Сообщества менее развиты в количественном отношении, средняя численность организмов снижается до 279.3 экз./м<sup>2</sup> (см. табл. 3). Наибольшее количество видов, а также самая высокая средняя численность организмов и высокое разнообразие отмечаются на центральной станции с полидоминантным сообществом *Ch. luridus* – *E. albipennis* – *C. tentans*, а также в сообществе *N. formosa* – *C. tentans*, развивающемся на грубодетритных илах. На прибрежных станциях, которые летом зарастают роголистником, отмечается сообщество *C. tentans* – *E. albipennis*, в котором число видов минимально (4–5). На прибрежных участках северной и южной частей озера в летний период бентосные сообщества не формируются, поскольку в этой части поверхность озера постоянно покрыта плотным слоем ряски и многокоренника.

Зимой в данном водоеме также развиты три сообщества бентоса: на центральной станции – монодоминантное сообщество *Ch. luridus*, на прибрежных станциях с черными илами и растительными остатками – сообщество *A. aquaticus*, на остальных станциях – *E. albipennis* – *C. tentans* (см. рис. 2, в). Среднее число видов на станции в этот период максимально – 14.5, при этом средняя численность не достигает высоких значений (в среднем 717 экз./м<sup>2</sup>) (см. табл. 3). Наибольшая численность и биомасса, а также видовое богатство отмечаются в сообществе *Ch. luridus*. На грубодетритных илах сообщества характеризуются обедненным видовым составом (6–8 видов), а также низкой численностью, биомассой и наименьшим видовым разнообразием.

**Бентосные сообщества оз. Ленивое.** Весной на акватории данного озера представлено только одно сообщество *E. albipennis* (см. табл. 3), образованное личинками хирономид, а также

единичными *Ceratopogonidae* (*N. formosa*). Среднее число видов на станцию – 11, средняя численность организмов относительно высока (1453 экз./м<sup>2</sup>).

**Бентосные сообщества оз. Садок.** Весной бентос этого водоема представлен единственным сообществом *Ch. luridus* – *E. albipennis* (см. табл. 3). Сообщества озера отличаются высоким видовым богатством (в среднем 13 видов) и наибольшими средней численностью (3760 экз./м<sup>2</sup>) и биомассой (>10 г/м<sup>2</sup>).

### Заключение

Таким образом, состав бентосных сообществ пойменных озер очень разнообразен. Наиболее велико количество сообществ в оз. Сазанка, что отражает разнообразие донных биотопов (типы грунтов, глубины, степень эвтрофикации, развития растительности, температурный режим). Как и в большинстве континентальных водоемов [2, 14, 15, 16], наибольшее значение в макрозообентосе исследованных озер имеют гетеротопные насекомые, в частности хирономиды. Эта группа представлена большим количеством видов, которые доминируют на большинстве участков водоемов во все сезоны и определяют облик бентосного сообщества.

Среди сообществ с доминированием хирономид во все сезоны в оз. Сазанка чаще всего встречаются сообщества *G. glaucus*, который относится к эврибионтным видам [17, 18], а также сообщество *P. nubeculosum* – одним из наиболее многочисленных видов в водоемах бассейна р. Волги [19]. Летом на прибрежных участках с заиленными грунтами широко распространено сообщество *Ch. balatonicus*.

На втором месте по распространенности в оз. Сазанка находятся сообщества с доминированием олигохет. Эти типичные детритофаги [20], в большом количестве встречаются на прибрежных и центральных станциях с сильно заиленными субстратами. В зимний период они доминируют только в центральной зоне северной котловины озера и на участке с наибольшей антропогенной трансформацией. В некоторых ранее исследованных водоемах установлено увеличение доли олигохет в бентосе в осенне-зимний период [20, 21], однако в оз. Сазанка данная тенденция нами не подтверждается.

Состав сообществ небольших озер Холодное, Ленивое и Садок менее разнообразен, поскольку грунты и глубины, а также характер зарастания в летний сезон относительно монотонны на всей площади водоемов. В этих озерах бентосные организмы представлены представителями



сем. Chironomidae и Ceratopogonidae, а остальные группы бентоса практически отсутствуют. Поскольку мелководные озера сильно заилены и в весенне-летний период зарастают высшей водной растительностью, в качестве доминантов отмечаются *E. albipennis*, типичный для заиленных субстратов с растительными остатками [18], а также виды р. Chironomus и Camptochironomus.

#### Список литературы

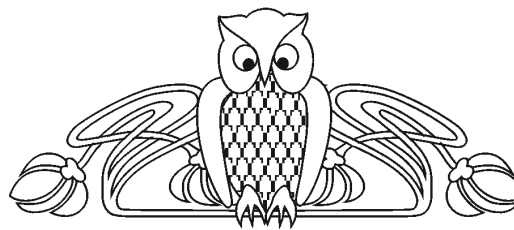
1. Голубков С. М. Функциональная экология личинок амфибиотических насекомых // Тр. Зоол. ин-та РАН. 2000. Т. 284. 295 с.
2. Тодераш И. К. Функциональное значение хирономид в экосистеме водоемов Молдавии. Кишинев : Штииница, 1984. 172 с.
3. Hanson M. A., Riggs M. R. Potential effects of fish predation on wetland invertebrates : a comparison of wetlands with and without fathead minnow // Wetlands. 1995. Vol. 15. P. 167–175.
4. Illies J. A. Okosystemforschung an einem Mittelgebirgsbach (Emergenzanalyse) // Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie. 1983. Vol. 10. P. 247–253.
5. Beletsky L. D., Orians G. H. Red-Winged Blackbirds : decision-making and reproductive success. Chicago : The University of Chicago Press, 1996. P. 1–60.
6. Мейснер В. И. Гидробиологические очерки некоторых пойменных озер долины реки Волги у Саратова // Тр. Волжской биол. станции. 1909. Т. IV, вып. 5. С. 1–3.
7. Бенинг А. Л. К изучению придонной жизни реки Волги / Волж. биол. станция Саратов о-ва естествоиспытателей. Саратов, 1924. 398 с.
8. Жадин В. И. Методы гидробиологического исследования. М. : Высш. шк., 1960. 190 с.
9. Мордухай-Болтовской Ф. Д. Состав и распределение донной фауны в водоемах дельты Дона // Тр. АзЧерНИРО. 1940. Вып. 12, ч. 2. С. 3–96.
10. Мордухай-Болтовской Ф. Д. Материалы по гидробиологии Миусского лимана // Учен. зап. Ростов-на-Дону ГУ. 1948. Т. 12, вып. 1. С. 101–120.
11. Hatcheson K. A test for comparing diversities based on the Shannon formula // J. Theor. Biol. 1970. Vol. 29, № 1. P. 151–154.
12. Гайдышев И. П. Исследование стохастических и детерминированных систем : руководство пользователя программного обеспечения анализа данных AtteStat. Курган, 2012. 504 с.
13. Hammer O., Harper D.A.T. Paleontological data analysis. Oxford : Blackwell Publishing, 2006. 368 p.
14. Балушкина Е. В. Функциональное значение личинок хирономид в континентальных водоемах. Л. : Наука, 1987. 179 с.
15. Batzer D. P., Wissinger S. A. Ecology of insect communities in non-tidal wetlands // Annu. Rev. Entomol. 1996. Vol. 41. P. 75–100.
16. Wissinger S. A. Ecology of wetland invertebrates : synthesis and applications from conservation and management // Invertebrates in freshwater wetlands of North America / eds. D. P. Batzer, R. B. Rader, S. A. Wissinger. N.Y. : John Wiley and Sons, 1999. P. 1043–1086.
17. Дурнова Н. А. Эколого-морфологические особенности личинок Glyptotendipes Kieffer, 1913 (Diptera, Chironomidae) // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2001. Вып. 1. С. 52–58.
18. Калугина Н. С. Места обитания личинок и смена поколений у семи видов Glyptotendipes Kieff. и Endochironomus Kieff. (Diptera, Chironomidae) из Учинского водохранилища // Учинское и Можайское водохранилища. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1963. С. 173–212.
19. Зинченко Т. В. Хирономиды поверхностных вод бассейна Средней и Нижней Волги (Самарская область). Эколого-фаунистический обзор. Тольятти : ИЭВБ РАН, 2002. 174 с.
20. Бентос Учинского водохранилища. М. : Наука, 1980. 252 с.
21. Губанова Л. В. Использование олигохетных индексов для оценки качества воды реки Ишим в южной части Тюменской области // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 2. С. 1–6.





УДК 595.76

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (INSECTA: COLEOPTERA) ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ ПОЙМЕННЫХ ОЗЕР р. МЕДВЕДИЦЫ (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)



В. В. Аникин, А. А. Назимова, А. С. Сажнев

Саратовский государственный университет  
E-mail: sazh@list.ru

В статье приведены результаты исследования прибрежной фауны жесткокрылых пойменных озер реки Медведицы Лысогорского района Саратовской области. Дается краткое описание изучаемого биотопа. Представлен фаунистический список из 68 видов жесткокрылых из 18 семейств. Представители изученных колеоптерокомплексов разделены на экологические группы по гумидному градиенту и трофическим связям.

**Ключевые слова:** прибрежные жесткокрылые, фауна, Саратовская область, река Медведица, озера.

### Ecological Complexes of Beetles (Insecta: Coleoptera) Coastal Area of Floodplain Lakes of Medveditsa River (Saratov Area)

V. V. Anikin, A. A. Nazimova, A. S. Sazhnev

The article contains the results of the coastal beetles research (floodplain lakes of Medveditsa river Lysogorsky district Saratov region). There is also a brief description of the investigated biotope. List of 68 species of beetles is presented. The representatives of investigated set of beetles are divided into ecological groups, humid gradient and food chains.

**Key words:** coastal beetles, fauna, Saratov Area, river Medveditsa, lakes.

Основой для настоящей статьи послужили экспедиционные сборы жесткокрылых прибрежной зоны трех озер левого берега р. Медведицы. Исследуемый район расположен в степной зоне в западной части Приволжской возвышенности в бассейне р. Медведицы на территории Лысогорского района Саратовской области юго-восточнее с. Симоновка, между населенными пунктами Атаевка и Чадаевка. Работа обобщает и дополняет полученные ранее результаты [1–4].

Прибрежная территория оз. Лебяжье представлена на большей части фитоценозом с доминированием клубнекамышья (*Bolboschoenus* spp.), а также отдельными участками тростникового фитоценоза. Прибрежная территория оз. Садок представляет собой единый осоковый фитоценоз. Прибрежная территория оз. Каблово представлена лесными сообществами с доминированием дубравы и кленовника.

Материал собирался в весенне-летний период 28.IV–19.VIII.2009 (оз. Лебяжье), 5.V–15.VII.2010 (оз. Садок и оз. Каблово) и 25–28.VI.2012, 4–8.VII.2012 (оз. Садок). Для сбора жесткокрылых по периметру озер были установлены ловушки с заборчиками – по 10 локалитетов-ловушек. Длина заборчика составляла 10 м, расстояние между соседними ловушками – до 200 м. Также выборка материала осуществлялась по общепринятым методикам: ручной сбор, выплескивание, установка почвенных ловушек непосредственно близ воды и сбор при помощи эксгаустера.

Целью нашего исследования являлось установление структуры экологических комплексов жесткокрылых прибрежной территории 3 пойменных озер р. Медведицы. Для достижения поставленной цели нами решались следующие задачи: 1) установить видовой состав наземных жесткокрылых на исследуемой территории; 2) выявить экологические группы жесткокрылых по гумидному градиенту; 3) провести анализ трофических групп жесткокрылых.

В ходе проведенного исследования было обнаружено 68 видов жесткокрылых, относящихся к 18 семействам (таблица). Был проведен анализ экологических групп по гумидному градиенту. На основании полученных данных была построена диаграмма (рис. 1).

Количество гидробионтов (*Acilius canaliculatus* (Nicolai, 1822), *A. sulcatus* (Linné, 1758) и *Dytiscus circumflexus* Fabricius, 1801) на озерах Лебяжье и Садок составляет 8%. На оз. Каблово гидробионтов обнаружено не было. Вероятно, это связано с тем, что ловушки там были установлены на большем расстоянии от воды, чем на Садке и оз. Лебяжье. К тому же водные жуки попадают в почвенные ловушки в основном после выхода из куколки или во время миграции, когда имаго добираются до воды.

Для озера Садок характерно наличие в сборах большого количества гигрофильных видов



## Список видов исследованной территории

№	Название вида	Встречаемость на озере			Экологическая группа	
		Лебяжье	Садок	Каблово	трофическая	по гумидному градиенту
Семейство Anthicidae						
1	<i>Hirticollis hispidus</i> (Rossi, 1792)	–	+	–	Д	Гиг
Семейство Carabidae						
2	<i>Agonum sexpunctatum</i> Linné, 1758	+	–	–	З	М
3	<i>Amara communis</i> Panzer, 1797	+	–	–	МФ	М
4	<i>Bembidion tenellum</i> (Erichson, 1837)	–	+	–	З	Гиг
5	<i>B. varium</i> (Olivier, 1795)	–	+	–	З	Гиг
6	<i>B. articulatum</i> (Panzer, 1796)	–	+	–	З	Гиг
7	<i>B. octomaculatum</i> (Göze, 1777)	–	+	–	З	Гиг
8	<i>Calosoma inquisitor</i> (Linné, 1758)	+	–	–	З	М
9	<i>C. sycophanta</i> (Linné, 1758)	–	–	+	З	М
10	<i>Carabus estreicheri</i> Fischer–Waldheim, 1822	+	+	–	З	МК
11	<i>C. glabratus</i> Paykull, 1790	+	+	+	З	М
12	<i>C. granulatus</i> Linné, 1758	+	+	+	З	Гиг
13	<i>C. marginalis</i> Fabricius, 1794	+	–	+	З	М
14	<i>C. stscheglowi</i> Mannerheim, 1827	–	–	+	З	М
15	<i>Chlaenius nigricornis</i> (Fabricius, 1787)	–	+	–	З	Гиг
16	<i>Ch. tristis</i> (Schaller, 1783)	–	+	–	З	Гиг
17	<i>Ch. spoliatus</i> (Rossi, 1792)	–	+	+	З	Гиг
18	<i>Dolichus halensis</i> Schaller, 1783	+	–	–	З	М
19	<i>Harpalus rufipes</i> DeGeer, 1774	+	+	+	МФ	МК
20	<i>Oodes helopioides</i> Fabricius, 1792	+	–	+	З	М
21	<i>Panagaeus cruxmajor</i> Linné, 1758	+	+	–	З	Гиг
22	<i>Poecilus cupreus</i> Linné, 1758	+	+	+	З	М
23	<i>P. nitens</i> Chaudoir, 1850	–	+	–	З	М
24	<i>Pterostichus melanarius</i> Illiger, 1798	+	+	+	З	М
25	<i>P. niger</i> Schaller, 1783	+	+	–	З	М
26	<i>Stenolophus mixtus</i> (Herbst, 1784)	–	+	–	МФ	Гиг
Семейство Cerambycidae						
27	<i>Dorcadion holosericeum</i> Krynicky, 1832	+	+	–	Ф	МК
28	<i>Lamia textor</i> (Linné, 1758)	+	+	–	Ф	М
Семейство Chrysomelidae						
29	<i>Chrysolina polita</i> (Linnaeus, 1758)	+	+	–	Ф	М
30	<i>Chrysolina sturmi</i> (Westhoff, 1882)	+	+	+	Ф	М
31	<i>Galeruca tanaceti</i> Linné, 1758	–	–	+	Ф	М
32	<i>Galerucella calvariensis</i> (Linné, 1767)	–	+	–	Ф	Гиг



Продолжение таблицы

№	Название вида	Встречаемость на озере			Экологическая группа	
		Лебяжье	Садок	Каблово	трофическая	по гумидному градиенту
Семейство Coccinellidae						
33	<i>Coccidula rufa</i> (Herbst, 1783)	–	+	–	З	Гиг
Семейство Curculionidae						
34	<i>Liparus coronatus</i> (Goeze, 1777)	–	+	+	Ф	М
35	<i>Lixus iridis</i> Olivier, 1807	+	+	–	Ф	М
36	<i>Lixus paraplectus</i> (Linné, 1758)	+	+	–	Ф	М
37	<i>Otiorhynchus tristis</i> (Scopoli, 1763)	+	–	–	Ф	М
Семейство Dytiscidae						
38	<i>Acilius canaliculatus</i> (Nicolai, 1822)	+	+	–	З	Гид
39	<i>A. sulcatus</i> (Linné, 1758)	–	+	–	З	Гид
40	<i>Dytiscus circumflexus</i> Fabricius, 1801	+	+	–	З	Гид
Семейство Elateridae						
41	<i>Aeolosomus rossii</i> (Germar, 1844)	–	+	–	С	Гиг
42	<i>Agrypnus murinus</i> (Linné, 1758)	+	–	–	С	М
43	<i>Ampedus sanguinolentus</i> Schrank, 1776	–	–	+	С	М
44	<i>Selatosomus cruciatus</i> (Linné, 1758)	–	+	–	С	М
Семейство Heteroceridae						
45	<i>Heterocerus fenestratus</i> (Thunberg, 1784)	–	+	–	Д	Гиг
Семейство Histeridae						
46	<i>Hister unicolor</i> (Linné, 1758)	+	–	–	З	М
Семейство Hydrophilidae						
47	<i>Hydrochara flavipes</i> (Steven, 1808)	+	–	–	С	Гид
48	<i>Hydrorus aterrimus</i> (Eschscholtz, 1822)	–	+	–	С	Гид
Семейство Lucanidae						
49	<i>Dorcus parallelipedus</i> (Linné, 1758)	+	–	–	Ф	М
50	<i>Lucanus cervus</i> (Linné, 1758)	–	–	+	Ф	М
Семейство Meloidae						
51	<i>Meloe proscarabaeus</i> Linné, 1758	+	+	–	Ф	МК
Семейство Nanophyidae						
52	<i>Dieckmanniellus nitidulus</i> (Gyllenhal, 1838)	–	+	–	Ф	Гиг
Семейство Scarabaeidae						
53	<i>Cetonia aurata</i> (Linné, 1758)	+	+	–	Ф	МК
54	<i>Copris lunaris</i> (Linné, 1758)	+	+	–	К	МК
55	<i>Geotrupes stercorosus</i> (Scriba, 1791)	+	+	+	С	МК
56	<i>Oryctes nasicornis</i> Linné, 1758	+	–	–	С	МК



Окончание таблицы

№	Название вида	Встречаемость на озере			Экологическая группа	
		Лебяжье	Садок	Каблово	трофическая	по гумидному градиенту
Семейство Silphidae						
57	<i>Nicrophorus germanicus</i> (Linné, 1758)	–	–	+	Н	М
58	<i>N. vespillo</i> (Linné, 1758)	+	+	+	Н	М
59	<i>Oiceoptoma thoracica</i> Linné, 1758	+	+	+	Н	М
60	<i>Silpha carinata</i> Herbs, 1783	+	+	+	Н	М
61	<i>S. obscura</i> Linné, 1758	+	–	–	Н	М
62	<i>Xylodrepa quadripunctata</i> (Linné, 1761)	–	–	+	З	М
Семейство Staphylinidae						
63	<i>Carpelimus obesus</i> (Kiesenwetter, 1844)	–	+	–	Д	Гиг
64	<i>Paederus fuscipes</i> Curtis, 1826	–	+	–	З	Гиг
65	<i>Philonthus quisquiliarius</i> (Gyllenhal, 1810)	–	+	–	З	Гиг
66	<i>Scopaeus laevigatus</i> (Gyllenhal, 1827)	–	+	–	З	Гиг
67	<i>Staphylinus dimidiaticornis</i> Gemminger, 1851	+	–	–	З	М
Семейство Tenebrionidae						
68	<i>Blaps halophila</i> Fischer–Waldheim, 1832	+	+	+	МФ	МК

Условные обозначения трофических экологических групп: З – зоофаги; МФ – миксофитофаги; Ф – фитофаги; С – сапрофитофаги; Н – некрофаги; К – копрофаги; Д – детритофаги. Условные обозначения экологических групп по гумидному градиенту: Гид – гидробионты; Гиг – гигрофилы; М – мезофилы; МК – мезоксерофилы.

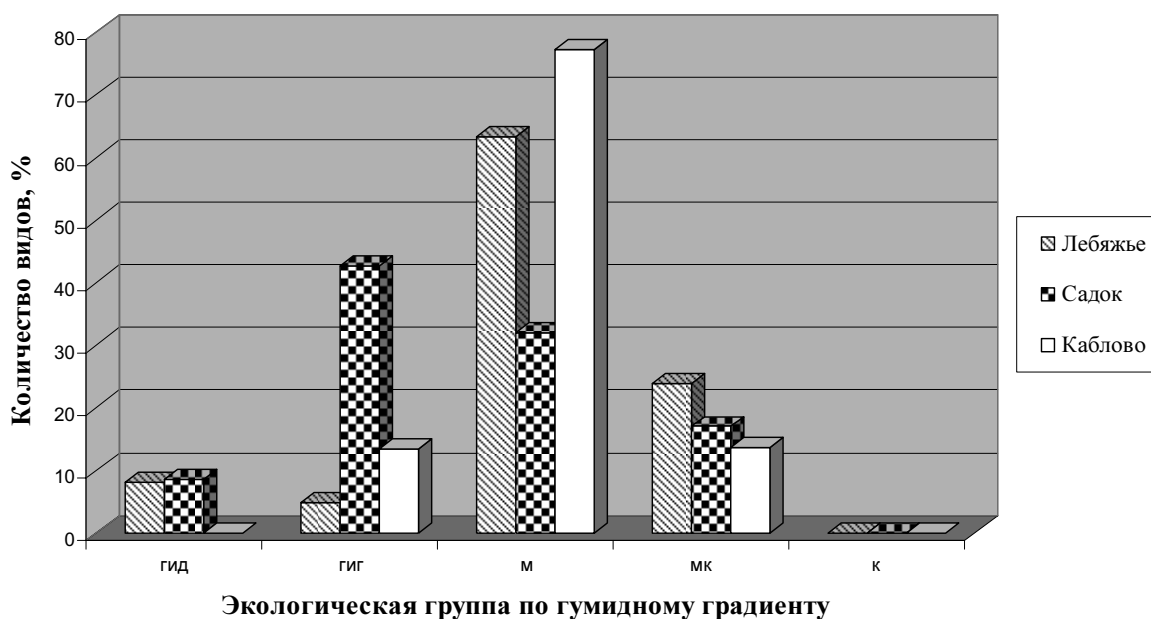


Рис. 1. Соотношение экологических групп жесткокрылых по гумидному градиенту для прибрежной территории озера: гид – гидробионты; гиг – гигрофилы; м – мезофилы; МК – мезоксерофилы; к – ксерофилы



(42,5%) по сравнению со сборами с других озер (Лебяжье – 5%, Каблово – 13,5%). Большая часть этих видов была коллектирована путем ручного сбора и при помощи эксгаустера с почвы и наносов, а также методом выплескивания и вытаптывания, которые не применялись на других озерах, где сбор материала велся исключительно при помощи ловушек. Такой метод позволяет учитывать и собирать мелкие виды, такие как *Bembidion* spp., *Stenus* spp., Heteroceridae и другие.

Высокий процент мезофильных видов в энтомофауне оз. Лебяжье (63%) и Садок (32%) можно объяснить изменением степени увлажненности околководной территории в течение полевого сезона. Постепенное пересыхания водоемов приводило к уменьшению увлажненности территории, на которой были установлены ловушки, и, как следствие, к перемещению на нее эвритопных мезофильных видов, предпочитающих более засушливые местообитания. На Лебяжьем процесс пересыхания был более выраженным, поэтому в сборах присутствует значительное количество мезоксерофильных луговых видов, не имеющих прямого отношения к прибрежной зоне.

Для прибрежной зоны оз. Каблово характерно абсолютное преобладание мезофильных видов, как эвритопных, так и лесных (около 80%). Подобное доминирование может быть объяснено тем, что околководная территория озера представлена лесными сообществами с доминированием дубравы и кленовника, в которых в течение всего полевого сезона сохра-

няется относительно стабильный (по сравнению с травянистыми фитоценозами на оз. Лебяжье и Садок) уровень влажности. Это подтверждает и тот факт, что некоторые мезофилы являются выраженными лесными видами (*Calosoma sycophanta* (Linné, 1758), *Carabus marginalis* Fabricius, 1794, *C. stscheglowi* Mannerheim, 1827, *Lucanus cervus* (Linné, 1758)) и были обнаружены исключительно на оз. Каблово. Процесс пересыхания озера выражен слабо (чему также способствует лесная растительность), поэтому доля мезоксерофилов в сборах самая низкая по сравнению с другими исследованными озерами – около 14%.

Распределение видов по трофическим экологическим группам представлено на диаграмме рис. 2. Как видно, для всех озер характерно доминирование зоофагов, которые составляют 40–45% от общего сбора. Доля фитофагов также велика на всех исследованных территориях и составляет 26% для оз. Лебяжье и Садок, 18% – для оз. Каблово. Количество некрофагов на озере Каблово такое же, как и фитофагов (18%), тогда как для двух других озер их доля значительно меньше (Лебяжье – 10, Садок – 6%). Миксофитофаги и сапрофитофаги в сборах со всех прибрежных территорий составляют от 6 до 10% и представлены, в частности, видами-доминантами исследуемой территории – *Harpalus rufipes* De-Geer, 1774 и *Geotrupes stercorosus* (Scriba, 1791). Копрофаги были зафиксированы только на оз. Лебяжье (3%) и Садок (2%). В сборах с оз. Садок присутствуют детритофаги (6%).

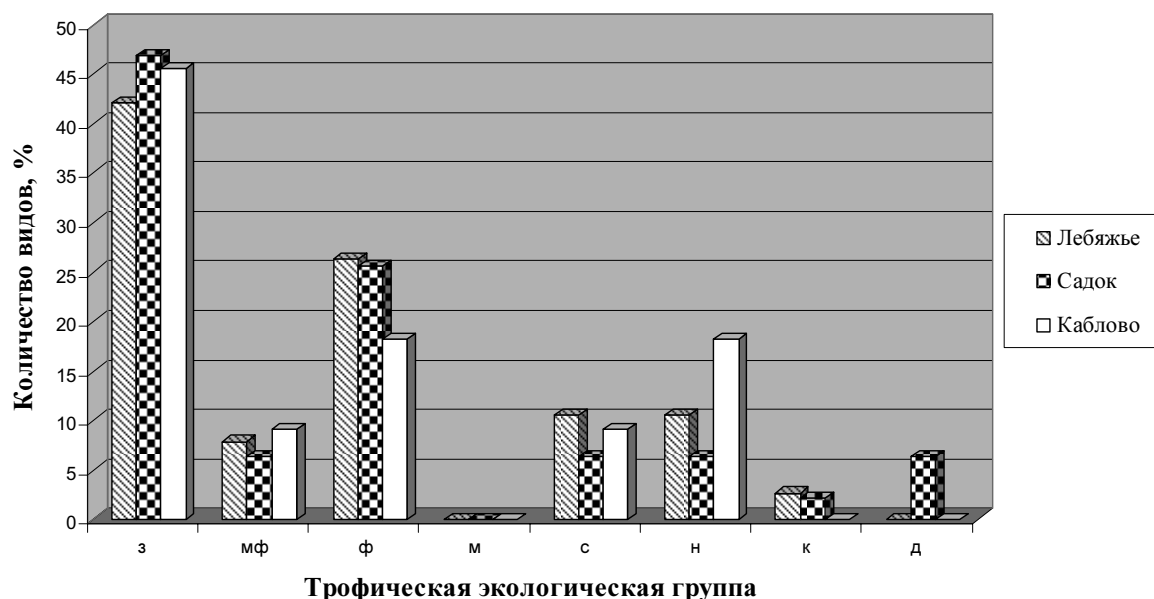


Рис. 2. Соотношение трофических экологических групп жесткокрылых прибрежной территории озер: з – зоофаги; мф – миксофитофаги; ф – фитофаги; м – микрофаги; с – сапрофаги; н – некрофаги; к – копрофаги; д – детритофаги



## Список литературы

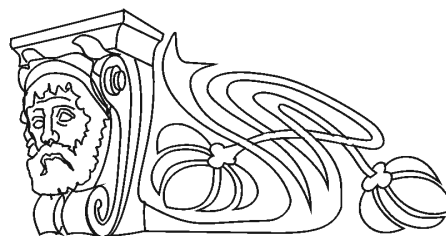
1. Назимова А. А. Структура герпетобионтных групп насекомых экотонных участков оз. Лебяжье в долине р. Медведица Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2010. Вып. 8. С. 69–75.
2. Назимова А. А., Сажнев А. С. К фауне насекомых герпетобионтов прибрежной зоны озера Лебяжье Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2010. Вып. 8. С. 54–56.
3. Назимова А. А., Сажнев А. С. Дополнение к фауне насекомых герпетобионтов прибрежной зоны озер Лысогорского района Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2011. Вып. 9. С. 107–108.
4. Назимова А. А., Сажнев А. С. Эколого-фаунистическая характеристика жесткокрылых (Coleoptera) прибрежной зоны пойменных озер долины р. Медведица в Саратовской области // XIV съезд Рус. энтомол. о-ва. Санкт-Петербург, 27 авг. – 1 сент. 2012 г. СПб., 2012. С. 302.

УДК 504.054: 622.276

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕТЛО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВ КАЛМЫКИИ ПРИ НЕФТЯНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

А. А. Булуктаев<sup>1</sup>, Л. Х. Сангаджиева, Ц. Д. Даваева

Калмыцкий государственный университет  
<sup>1</sup>ФГБУ ГПБЗ «Черные земли»  
E-mail: buluktaev89@mail.ru



Исследовано изменение эколого-биологических свойств светло-каштановых почв Калмыкии при нефтяном загрязнении. Изучено негативное влияние нефтяного загрязнения на биологические свойства светло-каштановых почв. Изучено влияние нефтяного загрязнения на рост и развитие растений. Нефть негативно влияет на показатели продуктивности растений. Так, уменьшается длина корня, длина стебля, количество проросших растений. Доказано что нефтяное загрязнение светло-каштановой почвы приводит к изменению физико-химических свойств почв.

**Ключевые слова:** Калмыкия, ферментативная активность, каталаза, дегидрогеназа, нефтяное загрязнение, светло-каштановая почва, фитотоксичность.

### Change of Ecological and Biological Properties of Light Brown Soils of Kalmykia at Oil Pollution

A. A. Buluktaev, L. Ch. Sangadzhiyeva, Ts. D. Davayeva

Change of ecological and biological properties of light brown soils of Kalmykia at oil pollution is investigated. Negative influence of oil pollution on biological properties of light brown soils is studied. Influence of oil pollution on body height and development of plants is studied. Oil negatively influences such indicators of plants as the root length, the stalk length, the quantity of the sprouted plants, they decrease. It is proved that oil pollution of the light brown soil leads to change of physical and chemical properties of soils.

**Key words:** Kalmykia, enzymatic activity, catalase, dehydrogenase, oil pollution, light brown soil, phytotoxicity.

### Введение

В мире ежегодно добывается более 4,0 млрд т сырой нефти, при добыче, транспортировке и переработке которой теряется около 50 млн т нефти и нефтепродуктов.

На территории Республики Калмыкия числится 40 месторождений нефти и газа, в том числе 19 нефтяных, 10 газовых, 6 нефтегазовых и 5 нефтегазоконденсатных. Начальные суммарные ресурсы (НСР) углеводородов Калмыкии оцениваются в 7405 млн т условного топлива (УТ), в том числе: жидких (нефть, конденсат) – 3627 млн т из которых разведано – 84, 7 млн т (2,3%); по газу 3778 млрд м<sup>3</sup>, из которых разведано – 21, 3 млрд м<sup>3</sup> (0,5%). В целом степень разведанности НСР составляют 0,1%.

Экологическая ситуация, сложившаяся в настоящее время в Российской Федерации, показывает, что реализующаяся на базе существующей концепции охраны окружающей среды политика обеспечения экологической безопасности в полной мере не решает двух основных задач: не предотвращает загрязнение экологических систем и не избавляет от угрозы деградации и истощения природных ресурсов. В последние годы, в связи со спадом производства, повыше-



нием степени очистки выбросов и сбросов, имеет место некоторое снижение вредного воздействия на окружающую среду, однако в целом кардинального улучшения экологической ситуации не происходит.

Загрязнение природной среды нефтью вызывает резкие ответные реакции во всех компонентах экосистем, в том числе и в почве. При попадании нефти и ее спутников в почву происходят глубокие и зачастую необратимые изменения морфологических, физических, физико-химических, микробиологических свойств, а иногда и существенная перестройка всего почвенного профиля, что приводит к потере загрязненными почвами плодородия и отторжению огромных территорий из сельскохозяйственного землепользования, происходит подщелачивание почвенных растворов, рН водной суспензии в верхних горизонтах различных типов почв поднимается на 1–2 единицы. Увеличивается количество углеводов, что ведет к возрастанию запасов углерода во всех генетических горизонтах; наличие нефти и ее продуктов в почве способствует подавлению реакций аммонификации, нитрификации, то есть снижает самоочищающую способность в районах, где почва значительно загрязнена нефтью. В нефтезагрязненных почвах наблюдается образование двухвалентного железа, увеличивается содержание одно- и двухвалентных катионов в почвенном растворе, куда они поступают из нефтяной эмульсии, возрастает количество органических и минеральных коллоидов, связанных с поступлением загрязняющего вещества в почву. Это вызывает перестройку почвенно-поглощающего комплекса. Наиболее ярким показателем перестройки почвенно-геохимических процессов под влиянием нефти и ее продуктов является внедрение иона натрия (Na). Содержание обменного натрия может достигнуть 25–35% суммы поглощенных катионов [1, 2]. При этом меняется содержание ионов, определяющих кислотные свойства почв ( $H^+$  и  $Al^{+3}$ ), происходит их активное вытеснение уже на первых этапах загрязнения. Повышение содержания обменного натрия в загрязненных почвах нефтедобывающих районов служит пусковым механизмом развития химического солонцового процесса.

#### Объекты и методы исследования

Функциональные свойства почвы, загрязненной нефтью, имеют разную чувствительность к неблагоприятным факторам среды. Полевые опыты проводились на территории учебно-опытного поля Калмыцкого государственного университета методом микроделенок на светло-

каштановой средnezасоленной, среднесуглинистой почве, загрязненной товарной нефтью Восточно-Камышинского месторождения, в результате разлива на территорию 500 мл нефти на  $1\text{ м}^2$  методом бороздок. Содержание нефти в почве составило 2,5; 5; 10% от массы почвы. Контролем служили образцы почв с незагрязненных участков. На нефтезагрязненном участке были заложены опытные деланки площадью  $15\text{ м}^2$ . Деланки подвергнуты рекультивации с внесением органоминеральных удобрений в количестве N30P60K30 (мочевины 60 г, суперфосфата 113 г, сульфата калия 67 г на  $1\text{ м}^2$ ) для ускорения разложения нефти в почве. В своих исследованиях по подбору культур мы исходили из реальных почвенно-климатических условий региона и выбрали кострец безостый (*Bromopsis inermis* Leys.) [3]. Семена костреца были посажены в апреле 2012 г., продолжительность опыта 9 недель.

О ферментативной активности судили по активности ферментов класса оксидоредуктаз (каталаза, дегидрогеназа), гидролаз (фосфатаза) [4].

Лабораторно-аналитические исследования образцов почвы выполнены с использованием общепринятых в экологии, биологии и почвоведении методов [5]. Для общей характеристики почв проводился анализ водной вытяжки в соотношении почва:вода – 1:5. Определена величина сухого остатка – общая сумма водорастворимых веществ, дающая косвенное представление о концентрации почвенного раствора; катионы – Ca, Mg, K, Na и анионы – Cl,  $SO_4$ ,  $HCO_3$ .

Активность каталазы измеряли по методике Галстяна, дегидрогеназы – по методике Галстяна в модификации Хазиева. О фитотоксичности почв судили по изменению показателей прорастания семян костреца (всхожесть, энергия прорастания, дружность прорастания, скорость прорастания) и интенсивности начального роста проростков (длина корней, длина зеленых проростков).

#### Результаты исследования и их обсуждение

*Влияние нефтяного загрязнения на фитотоксичность и биологические свойства почвы*

Для костреца было проведено наблюдение динамики роста в течение вегетационного периода. Всходы появились дружно в контроле и в нефтезагрязненной почве 2,5 и 5% к концу второй недели. Причем на контроле проросло значительно больше растений, чем на загрязненных участках. Максимальный рост костреца наблюдался на 8–9-й неделе.

Одним из факторов, который обычно учитывается при решении вопроса о фитомелиорации и



сельскохозяйственного использования загрязненных нефтепродуктами земель, является негативное влияние почвы на рост и развитие растений. В

концентрациях 10% нефть обладала токсическим действием на семена растений. Растения, посаженные на этом участке, не проросли (табл. 1).

Таблица 1

**Изменение эколого-биологических свойств светло-каштановых почв при нефтяном загрязнении**

Почва, доза нефти	Содержание $C_{орг}$ , %	pH	Активность каталазы, мл $O_2$ /г	Активность дегидрогеназы, мг ТТХ/10г	Активность фосфатазы, мг $P_2O_5$ /г/ч	Всхожесть, %	Высота растения, см	Длина корня, см
Контроль	0,64	7,87	7,6	12,5	0,54	100	48,2±2,1	11,0±1,7
Нефть, %	2,5	0,80	5,2	11,8	0,43	67	37,5±1,6	9,4±1,2
	5	0,87	8,26	4,1	10,4	31	33,0±1,4	8,1±0,9
	10	1,05	8,42	2,3	8,3	Нет	Нет	Нет

Исходя из полученных данных, следует отметить, что нефтяное загрязнение негативно повлияло на морфометрические показатели растений – уменьшилась длина стебля и корня, а также отрицательное действие выявлено и на компонентах структуры урожая: уменьшилось число проросших растений и общая биомасса растений.

Загрязнение почвы нефтью приводит к ухудшению ее состояния. Увеличивается значение pH, что свидетельствует о защелачивание почвы. В модельных образцах содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) по сравнению с контролем резко возросло. Среди свойств почвы, влияющих на фильтрацию нефти, важна ее влажность, поскольку при увлажнении почв происходило увеличение

содержания  $C_{орг}$ .  $C_{орг}$  накапливался в почвах в результате деструкции нефти.

Каталазная и дегидрогеназная активность отражает интенсивность различных биологических процессов в почве. При этом активность ферментов служит показателем потенциальной биологической активности почвы. Каталаза и дегидрогеназа принадлежат к окислительно-восстановительным ферментам – наиболее чувствительным к химическому загрязнению, что дает информативную картину протекающих в почве биологических процессов и ее экологического состояния [6]. Результаты влияния нефтяного загрязнения на ферментативную активность светло-каштановой почвы представлены на рис. 1.

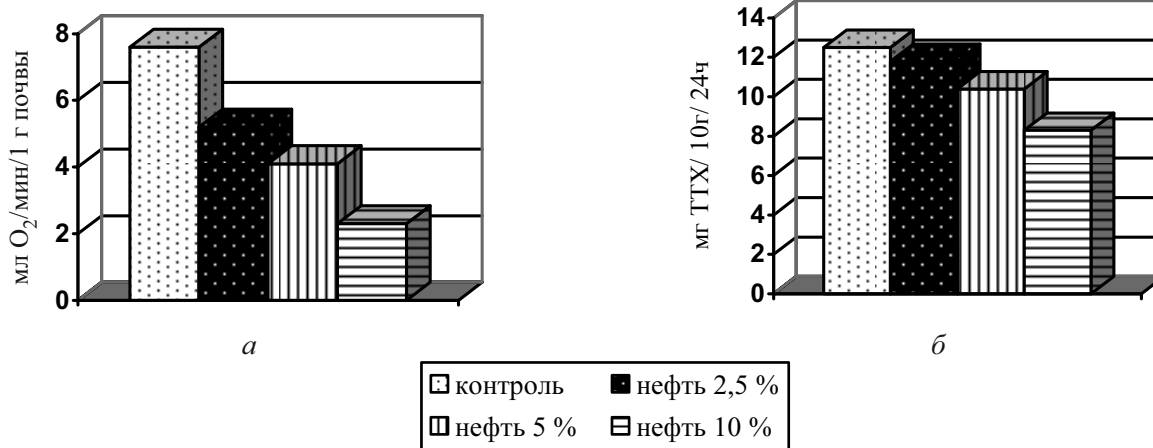


Рис. 1. Изменение ферментативной активности нефтезагрязненных почв: а – каталаза; б – дегидрогеназа

Значения активности каталазы и дегидрогеназы снижаются, и это снижение находится в прямой зависимости от дозы внесенной концентрации нефти. Негативное действие нефти на биологические процессы в почве объясняют обволакиванием нефтяными углеводородами почвенных частиц, содержанием в нефти тяже-

лых металлов, ароматических углеводородов, в частности фенолов, накоплением в почве продуктов окисления углеводородов, таких как гексадециловый спирт, пальмитиновая, бензойная, салициловая кислоты и др., значительным увеличением соотношения C : N и др. [7].





**Изменение физико-химических свойств светло-каштановых почв при нефтяном загрязнении**

Изучение свойств почвы при различных условиях загрязнения нефтью показало, что произошли существенные изменения характера агрегированности нефтезагрязненных почв. В почвах повысилась гидрофобность, ухудшилась смачиваемость, увеличилась вязкость, изменился цвет почвы от смолисто-черного в верхней части колонки до темно-коричневого в нижней. Негативное воздействие нефтедобычи и использование нефтепродуктов выражается как непосредственной деградацией почвенного покрова на участках

разлива нефти и нефтепродуктов, так и воздействием ее компонентов на сопредельные среды, вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы [8]. Нами было изучено изменение свойств светло-каштановой почвы в модельном эксперименте после нефтяного загрязнения.

Результаты изучения водной вытяжки из почв после внесения нефти показали, что изменились тип и степень засоления. Степень засоления увеличилась от слабозасоленных до сильнозасоленных. Тип засоления изменился с сульфатно-хлоридно-натриевого на хлоридно-сульфатно-натриевый (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа водной вытяжки из почв полевого опыта

№ пробы	Вариант опыта		Сухой остаток, %	В числителе – мэкв/100 г почвы, в знаменателе – %					
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	Контроль		0,357	<u>0,428</u> 0,009	<u>0,500</u> 0,006	<u>4,900</u> 0,113	<u>0,614</u> 0,037	<u>3,498</u> 0,124	<u>5,438</u> 0,021
2	Нефть, %	2,5	0,419	<u>0,286</u> 0,006	<u>0,286</u> 0,003	<u>5,806</u> 0,133	<u>0,805</u> 0,049	<u>4,664</u> 0,166	<u>4,750</u> 0,036
3		5	0,512	<u>0,214</u> 0,004	<u>0,214</u> 0,003	<u>5,827</u> 0,134	<u>1,224</u> 0,075	<u>5,830</u> 0,207	<u>3,125</u> 0,054
4		10	0,632	<u>0,214</u> 0,004	<u>0,214</u> 0,003	<u>7,200</u> 0,166	<u>1,632</u> 0,100	<u>6,996</u> 0,248	<u>2,106</u> 0,140

Также при нефтяном загрязнении увеличилась роль гидрокарбонатов, его содержание увеличилось. Катионные изменения идут в сторону увеличения концентрации Na и уменьшения концентраций Ca и Mg.

Нефтяное загрязнение способствовало уменьшению содержания сульфат-ионов и увеличению хлорид-ионов в загрязненных почвах (рис. 2).

Результаты изучения водной вытяжки из почв после внесения нефти показали, что изменились тип и степень засоления. Степень засоления увеличилась от слабозасоленных до сильнозасоленных. Тип засоления изменился с сульфатно-хлоридно-натриевого на хлоридно-сульфатно-натриевый.

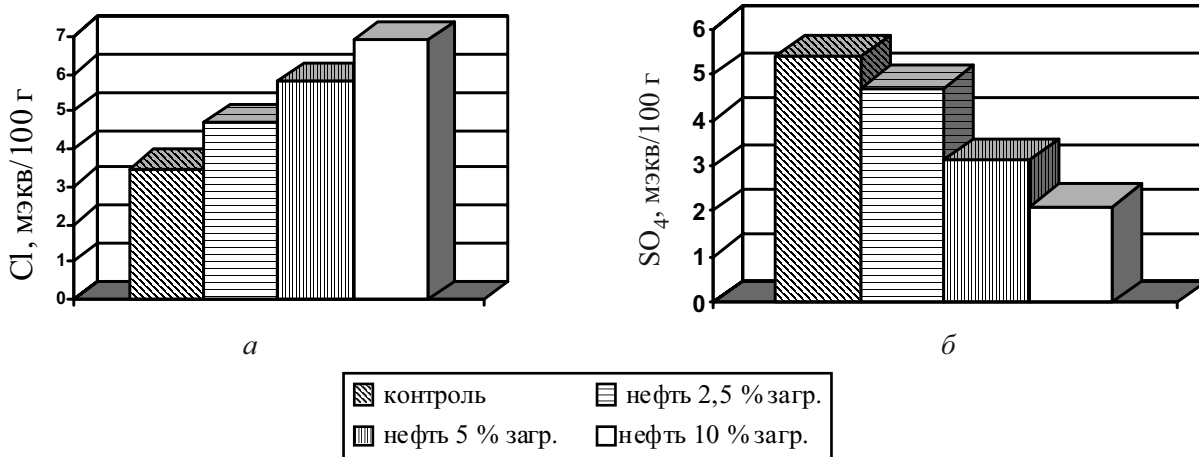


Рис. 2. Динамика содержания хлоридов и сульфатов при загрязнении почв нефтепродуктами: а – хлориды; б – сульфаты



### Изменение режима питания нефтезагрязненных почв

С целью рекультивации нефтезагрязненных участков были внесены органоминеральные удобрения в количестве N30P60K30, что привело к увеличению содержания этих элементов по сравнению с фоном. Общее содержание азота варьировало в пределах 1620–2440 мг/кг почвы, содержание фосфора 42,4–109,4 мг/кг

почвы, содержание калия 510–960 мг/кг почвы.

Агрохимический анализ растений показал следующее. Под всеми культурами наблюдалось увеличение концентрации азота, фосфора и калия при внесении удобрений и уменьшение его вследствие нефтяного загрязнения. Внесение удобрений увеличивает зольность почв, а внесение нефти способствует уменьшению ее зольности за счет органического вещества (табл. 3).

Таблица 3

Изменение режима питания на загрязненных почвах полевого опыта

№	Место взятия пробы	Общий N, мг/кг	N-NO <sub>3</sub> , мг/кг	N-NH <sub>4</sub> , мг/кг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	K <sub>2</sub> O, мг/кг	Зола, %	
1	Контроль	2440	123,2	44,2	109,4	960,0	92,60	
2	Нефть, %	2,5	2200	113,3	66,4	84,0	720,0	92,35
3		5	1910	88,4	84,5	64,8	610,0	91,85
4		10	1620	78,2	91,3	42,4	510,0	90,64

Установлено что нефтяное загрязнение способствует изменению соотношения азота нитратов к азоту аммония. Так, с увеличением концентрации нефти увеличивается содержание азота аммония и уменьшается содержание азота нитратов (рис. 3).

Нефтяное загрязнение светло-каштановой почвы приводит к изменению режима питания: уменьшаются концентрации главных компонентов питания растений, увеличивается отношение органического углерода к общему азоту и соотношение аммонийного азота к нитратному азоту.

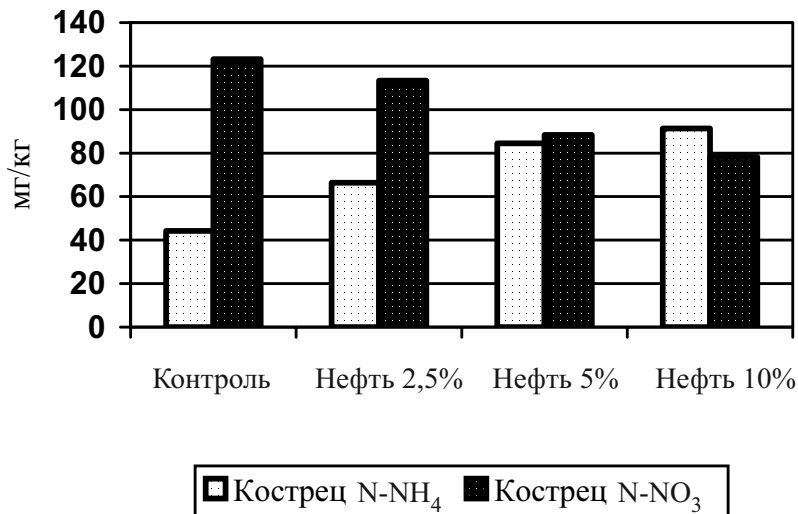


Рис. 3. Изменение содержания форм азота в нефтезагрязненных почвах

### Выводы

1. Светло-каштановые почвы неустойчивы к загрязнению нефтью и нефтепродуктами, что ведет к изменению эколого-биологических свойств почв.

2. Установлено что загрязнение светло-каштановой почвы нефтью и нефтепродуктами приводит к снижению показателей прорастания семян

и интенсивности начального роста растений костреца беззостого. Всхожесть, энергия, дружность и скорость прорастания, длина корней и побегов растений этого вида снизились во всех вариантах эксперимента.

3. Выявлено, что загрязнение нефтью и нефтепродуктами ведет к изменению фермента-



тивной активности почв. Между содержанием в почве загрязняющего вещества и биологической активностью почвы наблюдается отрицательная корреляционная связь.

4. Доказано, что нефтяное загрязнение светло-каштановой почвы приводит к изменению физико-химических свойств почв. Увеличивается засоление, уменьшаются концентрации главных компонентов питания растений, увеличивается отношение органического углерода к общему азоту и соотношение аммонийного азота к нитратному азоту.

#### Список литературы

1. Булатов А. И., Макаренко П. П., Шеметов В. Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. М. : Недра, 1997. 483 с.
2. Панов Н. П. Коллоидно-химическая сущность солонцообразования // Успехи почвоведения. М. : Наука, 1986. С. 217–222.
3. Бананова В. А. Геоботаническая характеристика растительности степной зоны // Экология растений полупустынной и степной зоны : сб. науч. тр. КГУ. Элиста : Изд-во КГУ, 1994. С. 7–29.
4. Боровикова Л. Г., Казеев К. Ш. Устойчивость биологических свойств чернозема обыкновенного юга России к загрязнению современными пестицидами золон и пума+ // Биологическая диагностика экологического состояния почв юга России / отв. ред. К. Ш. Казеев. Ростов н/Д : Изд-во Эверест, 2010. С. 9–17.
5. Методы почвенной микробиологии и биохимии / под ред. Д. Г. Звягинцева. М. : Изд-во МГУ, 1991. 304 с.
6. Стивакова Н. А., Колесников С. И. Устойчивость почв сухих степей и полупустынь юга России к химическому загрязнению // Биологическая диагностика экологического состояния почв юга России. Ростов н/Д : Изд-во Эверест, 2010. С. 213–231.
7. Киреева Н. А., Новоселова Е. И., Хазиев Ф. Х. Активность карбогидраз в нефтезагрязненных почвах // Почвоведение. 1998. № 12. С. 1444–1448.
8. Солнцева Н. П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. 376 с.

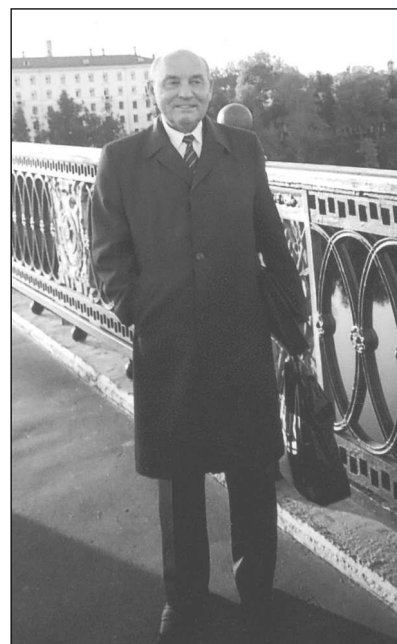
## PERSONALIA

### К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПАВЛА АБРАМОВИЧА ЧИРОВА

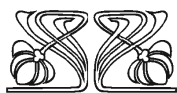
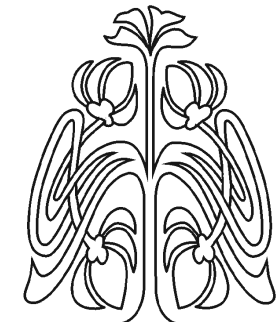
Павел Абрамович Чиров родился 4 марта 1938 г. в г. Казалинске (Казахстан) в семье служащего. Отец – Абрам Сидорович Чиров, участник Великой Отечественной войны, участвовал в боях под Сталинградом, дважды ранен, награжден медалями и орденом Боевого Красного Знамени. Демобилизован по инвалидности в 1944 г. Работал директором, а потом сотрудником Казалинского рыбзавода. Мать – Федосия Никоновна Чирова, домохозяйка. В семье было 7 детей.

В 1959 г. Павел Абрамович поступил в Киргизский сельхозинститут имени К. И. Скрябина на заочное отделение по специальности «Зоотехния» и в 1965 г. успешно его окончил. За этот период обучения вместе с другими сотрудниками лаборатории был исполнителем научной темы, выезжал в экспедиции во все районы республики, проводил сборы паразитических членистоногих, млекопитающих и птиц, овладевал методами паразитологических исследований. Стал опытным охотником.

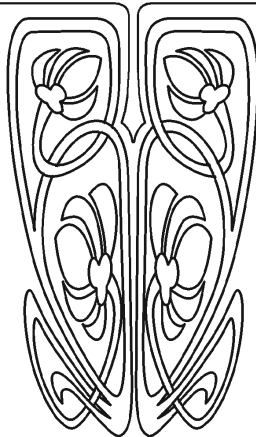
В 1952 г. П. А. Чиров поступил в Казалинский зооветтехникум и в 1956 г., после окончания обучения, получив квалификацию ветеринарного техника, уехал по направлению на работу в Уш-Тобинскую МТС Талды-Курганской области. За полтора года работы в должности веттехника Абаевского ветучастка им был проведен большой объем мероприятий по оздоровлению поголовья скота на подведомственной территории, что позволило добиться успехов в снижении заболеваемости овец, сохранении молодняка при окоте. Однако ему очень хотелось продолжить образование, поэтому в мае 1958 г. Павел Абрамович переехал в г. Фрунзе, где жила его старшая сестра. Вначале он устроился веттехником в учебно-опытное хозяйство «Конезавод № 80» Киргизского сельскохозяйственного института, где проработал с мая по октябрь 1958 г. Но учхоз находился далеко от города, и для осуществления своей мечты П. А. Чиров переезжает во Фрунзе, устраивается на должность старшего лаборанта лаборатории арахнологии Института зоологии и паразитологии АН Киргизской ССР (с 1964 г. Институт биологии).



П. А. Чиров в Витебске.  
Осень 2006 г.



ПРИЛОЖЕНИЯ





Каждый специалист лаборатории проводил исследования по определенной группе членистоногих. Определился с направлением собственных научных исследований и Павел Абрамович, выбрав малоизученное семейство слепней. К концу обучения в институте П. А. Чиров уже овладел методами исследований слепней, собрал большую коллекцию насекомых, опубликовал три научные работы (1962, 1963, 1965 гг.). Поэтому в 1965 г. сразу после получения диплома о высшем образовании он поступает в очную аспирантуру по специальности «Паразитология». За полгода до ее окончания готовая диссертация лежала на столе у научного руководителя – д-ра биол. наук Раисы Васильевны Гребенюк. Защита диссертации «Слепни (Diptera, Tabanidae) Киргизии» прошла 10 декабря 1968 г. на Ученом совете по биологическим наукам АН Киргизской ССР.

После окончания обучения в аспирантуре П. А. Чирова зачислили на должность младшего научного сотрудника лаборатории. Исследовательские работы продолжались, теперь интересы П. А. Чирова в большей степени касались эпизоотологического значения паразитических членистоногих. В экспериментальных условиях проводились исследования по взаимоотношениям возбудителей лептоспироза, листериоза, сальмонеллеза с кровососущими беспозвоночными – слепнями, блохами, иксодовыми клещами. Начало этих исследований относится к 1967 г., когда работа проводилась под руководством и при участии Андрея Николаевича Алексева, ведущего научного сотрудника Центрального научно-исследовательского дезинфекционного института Минздрава СССР (Москва). Всего ими в соавторстве и при участии других сотрудников института биологии за период с 1968 по 1972 г. опубликовано 6 научных статей. В дальнейшем П. А. Чиров продолжил эту работу самостоятельно.

Активная научно-исследовательская работа П. А. Чирова не осталась незамеченной, в 1971 г. он прошел по конкурсу на должность старшего научного сотрудника и в 1973 г. был утвержден в ученом звании старшего научного сотрудника, была утверждена тема докторской диссертации, продолжались научные эксперименты

Большое влияние на формирование научных интересов, глубину знаний П. А. Чирова оказали научные контакты с ведущими учеными в области паразитологии, энтомологии, зоологии, систематики, микробиологии, эпидемиологии, эпизоотологии и других наук. Вот лишь некоторые из них: Н. Г. Олсуфьев, А. А. Волкова, Н. И. Захарьев, М. Н. Лушихин, Ф. А. Турдаков,

М. М. Токобаев, А. И. Янушевич, М. А. Дубинина, С. Ю. Балашов, Н. А. Филиппова, А. Б. Дайтер, А. Н. Алексеев, Э. Н. Коренберг, Л. Н. Тарасевич, Г. А. Валькюнас. Расширению научных связей способствовало активное участие П. А. Чирова в различных международных, всесоюзных, региональных конференциях, съездах, совещаниях, регулярные научные командировки в ЗИН АН СССР (Ленинград), публикации статей в ведущих научных журналах, членство во Всесоюзных научных общества – географическом, энтомологическом, микробиологическом. Хорошие организаторские способности были продемонстрированы им при проведении на базе АН Киргизской ССР VII Всесоюзного географического съезда (1980), V Всесоюзного акарологического совещания (1985), Пленума Научного совета АН СССР (1985), за что он был удостоен Почетной грамоты Географического общества. За многолетний плодотворный труд в 1984 г. он был награжден медалью «Ветеран труда».

В 1988 г. П. А. Чиров был утвержден в должности заведующего лаборатории паразитологии, а с 1989 г. он дополнительно исполняет обязанности заместителя директора института по научной работе. Чиров проводил большую научно-общественную работу, будучи ученым секретарем Проблемного совета по экологической паразитологии и природной очаговости болезней, членом секции акарологии Всесоюзного энтомологического общества, членом правления Киргизского отделения ВСЭ и членом редколлегии сборника «Энтомологические исследования в Киргизии». Осуществлял руководство научной работы двух соискателей и одного аспиранта. В 2002 г. в г. Алма-Ата (Казахстан) прошла успешная защита выполненных под его руководством кандидатских диссертаций А. В. Харадова «Клещи краснотелки (Acariformes, Trombiculidae) наземных позвоночных Кыргызстана» и Р. А. Озеровой «Вши (Anoplura) млекопитающих Кыргызстана».

В 1991 г. П. А. Чиров был приглашен в Саратовский зооветинститут (СЗВИ) для участия в спецсовете по защите докторской диссертации. После защиты ему предложили занять вакантное место профессора кафедры микробиологии СЗВИ. В мае 1992 г., пройдя по конкурсу, он был принят на кафедру, а в октябре того же года на него возложили обязанности проректора по научной работе. Он активно включился в работу кафедры, читал лекции по микробиологии, вирусологии, проводил лабораторные занятия. Имея богатый опыт практической работы и глубокие знания в области ветеринарии, зоотехнии,



П. А. Чиров

паразитологии, гельминтологии, эпизоотологии, он читал прекрасные лекции студентам ветеринарного факультета. В 1993 г. ему присвоено звание профессора по кафедре микробиологии, вирусологии и иммунологии. В 1994 г. П. А. Чиров был избран действительным членом (академиком) Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ), членом-корреспондентом Саратовского регионального отделения Российской экологической академии. При его активном участии в 1993 и 1994 гг. в Саратовской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии

(бывший СВИ) проведено две научно-практических конференции профессорско-преподавательского состава, изданы труды конференции. Павел Абрамович был членом диссертационных советов: при СГАВМиБ и РосНИПЧИ «Микроб». Осуществлял руководство аспиранткой О. М. Поповой. При его участии успешно прошла аттестация вуза. За период с 1992 по 1995 г. им было опубликовано 12 научных работ.

В 1986 г. П. А. Чиров был назначен исполняющим обязанности заведующего лабораторией паразитологии, которая пополнилась молодыми кадрами. Оживилась научная работа



П. А. Чиров и А. М. Петерсон



лаборатории, экспедиционными выездами охвачены были все районы республики, проводились мониторинговые исследования на стационарах. Под его руководством велись исследования по изучению роли рептилий, птиц и млекопитающих в качестве хозяев комплекса паразитических членистоногих. Сформировался коллектив научных сотрудников, специализирующихся по различным группам паразитических членистоногих: С. Ж. Федорова (гистологические исследования членистоногих), Э. А. Бардзимашвили (иксодовые клещи), В. А. Харатов (краснотелковые клещи), Ж. М. Транбаев (гамазовые клещи), Р. А. Озерова (вши), Р. Адиева (паразитиформные клещи). В апреле 1987 г. в Зоологическом институте АН СССР (Ленинград) П. А. Чировым успешно защищена докторская диссертация «Паразитические членистоногие и позвоночные животные как возможные хозяева сальмонелл и листерий». За период с 1969 по 1986 г. им опубликована 61 научная работа, в том числе две монографии и одна методическая рекомендация.

В декабре 1995 г. П. А. Чиров прошел по конкурсу на должность заведующего кафедрой физиологии растений и микробиологии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского и возглавлял кафедру в течение 10 лет до февраля 2006 г. После этого он продолжил работу на кафедре в должности профессора. П. А. Чиров разработал курсы лекций по микробиологии, вирусологии, паразитологии, по специальным дисциплинам – экологии и систематике бактерий, основам паразитизма. Основное внимание Павел Абрамович уделял подготовке молодых кадров. Ежегодно под его руководством выполнялось 5–7 дипломных работ самых разных направлений (микробиология, микология, паразитология, эпидемиология, систематика, энтомология и др.). Возглавил выполнение госбюджетных тем, грантов, привлекая к научным исследованиям студентов, сотрудников, аспирантов. В этот период под его руководством защищено 6 кандидатских диссертаций: О. М. Поповой «Особенности загрязнения молока ассоциацией аэробных микроорганизмов и выявление их в Саратовской области» (1997), А. М. Петерсон «Слепни (Diptera, Tabanidae) Нижнего Поволжья» (2001), А. С. Ергалиева «Особенности паратуберкулеза овец в условиях Западно-Казахстанской области» (2003), О. Ю. Ксенофонтовой «Взаимодействие пестици-

дов и микроорганизмов почвы» (2004), М. С. Турцевой «Спонтанные микробоценозы некоторых видов иксодовых клещей (Ixodidae) и слепней (Tabanidae)» (2005), Е. В. Глинской «Микробная обсемененность колбасных изделий, производимых некоторыми предприятиями России» (2006), представлена к защите докторская диссертация А. В. Харатова (Бишкек).

П. А. Чиров возглавлял Саратовские отделения Всероссийского энтомологического общества и Всероссийского паразитологического общества, организовал выпуск сборника научных работ «Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье». Под общей редакцией П. А. Чирова вышли четыре выпуска сборника (2001, 2003, 2004, 2005 гг.).

Всего П. А. Чировым опубликовано 220 работ, в том числе 7 монографий, 10 учебно-методических работ, получен 1 патент на изобретение. Им открыто и описано 30 новых для науки таксонов насекомых и клещей, установлено более 100 таксонов паразитических членистоногих, новых для фауны СНГ. Круг его научных интересов был очень широк: микробиология, вирусология, паразитология, эпидемиология, эпизоотология, зоология, орнитология, систематика и экология животных, микология, экология и др. В его личной библиотеке содержалось более тысячи научных изданий и он всегда охотно делился ими со студентами, аспирантами, сотрудниками.

В круг жизненных интересов П. А. Чирова также входили классическая музыка, живопись, художественная литература. Он любил русские романсы, оперу, многих исполнителей узнавал с первого звука. Приезжая в новый город в командировку, он непременно выбирал время для посещения музеев, старался просмотреть оперные постановки, послушать филармонические концерты. Очень любил Санкт-Петербург, часто приезжал в этот город в научные командировки в ЗИН РАН. Увлекался работой на дачном участке, домашним виноделием. Он очень любил жизнь и строил планы на перспективу.

Павел Абрамович Чиров ушел из жизни в 2006 году. Светлая память о нем навсегда останется в сердцах его друзей, коллег и учеников.

*Сотрудники кафедры  
микробиологии  
и физиологии растений  
биофака СГУ*



## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Агишев Ринат Гаясевич** – студент биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: rtb-55@mail.ru

**Алтухов Алексей Викторович** – младший научный сотрудник лаборатории экологии высших позвоночных животных Камчатского филиала Тихоокеанского института географии ДВО РАН, канд. биол. наук. E-mail: yugodyashcheva@yandex.ru

**Алтухов Сергей Павлович** – старший научный сотрудник Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации (г. Вольск-18), канд. хим. наук. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Амелин Василий Григорьевич** – профессор кафедры химии Владимирского государственного университета, д-р хим. наук. E-mail: amelinvg@mail.ru

**Аникин Василий Викторович** – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

**Апаркин Алексей Михайлович** – старший научный сотрудник Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации (г. Вольск-18), канд. физ.-мат. наук. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Архипова Екатерина Александровна** – ведущий инженер кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: sedova\_ov@mail.ru

**Белоусов Евгений Борисович** – старший научный сотрудник Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации (г. Вольск-18). E-mail: asp356@hotmail.ru

**Беляева Екатерина Сергеевна** – студент биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: katerina9102@mail.ru

**Беляченко Александр Владимирович** – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: badger13@yandex.ru

**Березуцкий Михаил Александрович** – профессор кафедры методики преподавания биологии и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: berezutsky61@mail.ru

**Болдырев Владимир Александрович** – заведующий кафедрой ботаники и экологии биологического факультета Саратов-

ского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

**Большаков Дмитрий Сергеевич** – аспирант Владимирского государственного университета. E-mail: amelinvg@mail.ru

**Булуктаев Алексей Александрович** – магистр биологии Калмыцкого государственного университета (г. Элиста). E-mail: buluktaev89@mail.ru

**Бурканов Владимир Николаевич** – старший научный сотрудник лаборатории экологии высших позвоночных животных Камчатского филиала Тихоокеанского института географии ДВО РАН, канд. биол. наук. E-mail: yugodyashcheva@yandex.ru

**Варыгина Ольга Владимировна** – младший научный сотрудник Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

**Волкова Елена Владимировна** – магистр Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

**Гаркушин Иван Кириллович** – заведующий кафедрой общей и неорганической химии химико-технологического факультета Самарского государственного технического университета, профессор, д-р хим. наук. E-mail: baschem@samgtu.ru

**Глинская Елена Владимировна** – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: elenavg-2007@yandex.ru

**Годящева Юлия Сергеевна** – студент биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: yugodyashcheva@yandex.ru

**Губанова Татьяна Валерьевна** – доцент кафедры общей и неорганической химии химико-технологического факультета Самарского государственного технического университета, канд. хим. наук. E-mail: ek\_zolotuhina@mail.ru

**Губина Тамара Ивановна** – профессор кафедры экологии Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., д-р хим. наук. E-mail: smro13@land.ru

**Даваева Цаган Дорджиевна** – старший преподаватель Калмыцкого государственного университета (г. Элиста), канд. биол. наук. E-mail: shagan\_d@mail.ru

**Данилушкина Елена Григорьевна** – доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета, канд. хим. наук. E-mail: radzihovskaya@mail.ru

**Демина Ирина Владимировна** – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: marka26@yandex.ru





**Ермохин Михаил Валентинович** – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: ecoton@rambler.ru

**Ивлева Марина Владимировна** – инженер кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Касаткин Михаил Юрьевич** – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Кашин Александр Степанович** – профессор кафедры методики преподавания биологии и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: kashinas2@yandex.ru

**Комиссаренко Сергей Анатольевич** – заместитель начальника отдела Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации (г. Вольск-18). E-mail: asp356@hotmail.ru

**Кузина Елена Федоровна** – студентка Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

**Кузьмина Раиса Ивановна** – заведующая кафедрой химической технологии нефти и газа Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р хим. наук. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

**Лаврухин Дмитрий Константинович** – аспирант Владимирского государственного университета. E-mail: amelinvg@mail.ru

**Ларионов Кирилл Олегович** – младший научный сотрудник лаборатории микроэволюции млекопитающих Института проблем экологии и эволюции им. Н. А. Северцова РАН (г. Москва), канд. биол. наук. E-mail: katerina9102@mail.ru

**Мальцева Александра Валериевна** – аспирант Самарского государственного технического университета. E-mail: samara200687@mail.ru

**Малышина Марина Сергеевна** – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: formicarum@mail.ru

**Медвецкий Игорь Викторович** – начальник отдела Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации (г. Вольск-18), канд. хим. наук. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Мельников Геннадий Васильевич** – профессор кафедры прикладной физики Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., д-р хим. наук. E-mail: anyuta-1286@mail.ru

**Назимова Анастасия Александровна** – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: sazh@list.ru

**Нельга Игорь Аликович** – ведущий научный сотрудник управления Федерального государственного казенного учреждения «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации (г. Вольск-18), канд. хим. наук. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Петерсон Александра Михайловна** – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

**Полуконова Наталья Владимировна** – профессор кафедры общей биологии, фармакогнозии и ботаники Саратовского государственного медицинского университета им. В. И. Разумовского, д-р биол. наук. E-mail: polukonovanv@yandex.ru

**Радзиховская Мария Александровна** – аспирант Самарского государственного технического университета. E-mail: radzihovskaya@mail.ru

**Решетникова Татьяна Борисовна** – заведующий кафедрой методики преподавания биологии и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: rtb-55@mail.ru

**Решетова Анна Сергеевна** – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas2@yandex.ru

**Сангаджиева Людмила Халгаевна** – профессор кафедры химии факультета педагогического образования и биологии Калмыцкого государственного университета (г. Элиста), д-р биол. наук. E-mail: buluktaev89@mail.ru

**Сажнев Алексей Сергеевич** – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: sazh@list.ru

**Седова Оксана Владимировна** – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: sedova\_ov@mail.ru

**Сигнаевский Владимир Дмитриевич** – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Степанов Сергей Александрович** – заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Страшко Анна Владимировна** – аспирант Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. E-mail: anyuta-1286@mail.ru

**Третьяков Алексей Викторович** – заведующий лабораторией контроля микроорганизмов, химических веществ, ГМО и ра-



дионуклидов в продукции Федерального центра охраны здоровья животных (ФГБУ «ВНИИЗЖ», г. Владимир), канд. хим. наук. E-mail: abramenkova@arriah.ru

**Чернова Римма Кузьминична** – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

**Шакина Татьяна Николаевна** – ведущий биолог Учебно-научного центра «Ботанический сад» Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: shakinatn@rambler.ru

**Шестопалова Наталия Борисовна** – младший научный сотрудник кафедры аналитической химии и химической экологии

Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

**Шиповская Анна Борисовна** – заведующая кафедрой полимеров Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

**Широков Илья Петрович** – аспирант Института химии Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. E-mail: shirokov\_ip@mail.ru

**Юдакова Ольга Ивановна** – профессор кафедры генетики биологического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: yudakovaoi@info.sgu.ru



## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Agishev Rinat Gayasevich** – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: rtb-55@mail.ru

**Altuchov Alexey Victorovich** – Junior Researcher, Laboratory of Vertebrate Ecology, Kamchatka Branch of Pacific Institute of Geography, PhD. E-mail: yugodyashcheva@yandex.ru

**Altuchov Sergey Pavlovich** – Senior Research Assistant, Federal State Government Institutions «Central Research and Testing Institute» (Volsk-18), PhD. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Amelin Vasily Grigorievich** – Professor, Chair of Chemistry, Vladimir State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: amelinvg@mail.ru

**Anikin Vasilii Victorovich** – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

**Aparkin Alexey Michailovich** – Senior Research Assistant, Federal State Government Institutions «Central Research and Testing Institute» (Volsk-18), PhD. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Arkipova Ekaterina Aleksandrovna** – Chief Engineer, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: sedova\_ov@mail.ru

**Belousov Evgeniy Borisovich** – Senior Research Assistant, Federal State Government Institutions «Central Research and Testing Institute» (Volsk-18), PhD. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Belyachenko Alexandr Vladimirovich** – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: badger13@yandex.ru

**Belyaeva Ekaterina Sergeevna** – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: katerina9102@mail.ru

**Berezutsky Michail Aleksandrovich** – Professor, Chair of Methods of Teaching of Biology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: berezutsky61@mail.ru

**Boldyrev Vladimir Alexandrovich** – Professor, Head of Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

**Bolshakov Dmitry Sergeevich** – Graduate Student, Vladimir State University. E-mail: amelinvg@mail.ru

**Buluktaev Alexey Alexandrovich** – Magister, Kalmyk State University (Elista). E-mail: buluktaev89@mail.ru

**Burkanov Vladimir Nikolavich** – Senior Research Assistant, Laboratory of Vertebrate Ecology, Kamchatka Branch of Pacific Institute of Geography, PhD. E-mail: yugodyashcheva@yandex.ru

**Chernova Rimma Kuzminichna** – Professor, Head of Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemis-

try, Saratov State University, Doctor of Chemistry Science. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

**Cusina Elena Fedorovna** – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: varigini@mail.ru

**Garkushin Ivan Kirillovich** – Professor, Head of Chair General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: baschem@samgtu.ru

**Glinskay Elena Vladimirovna** – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, PhD. E-mail: elenavg-2007@yandex.ru

**Godyashcheva Yulia Sergeevna** – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: yugodyashcheva@yandex.ru

**Gubanova Tatyana Valeryevna** – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Chemical-Technological Department, Samara State Technical University, Ph. D. E-mail: ek\_zolotuhina@mail.ru

**Gubina Tamara Ivanovna** – Professor, Chair of Ecology, Saratov State Technical University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: smro13@land.ru

**Danilushkina Elena Grigorievna** – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University. Ph. D. E-mail: radzihovskaya@mail.ru

**Davaeva Tsagan Dorzhievna** – Senior Lecturer, Kalmyk State University (Elista), Ph. D. E-mail: shagan\_d@mail.ru

**Demina Irina Vladimirovna** – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: marka26@yandex.ru

**Ermochin Michail Valentinovich** – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: ecoton@rambler.ru

**Ivleva Marina Vladimirovna** – Engineer, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Kasatkin Michail Yurievich** – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, PhD. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Kashin Alexandr Stepanovich** – Professor, Chair of Methods of Teaching of Biology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: kashinas2@yandex.ru

**Komissarenko Sergey Anatolievich** – Deputy Head of Department, Federal State Government Institutions «Central Research and Testing Institute» (Volsk-18). E-mail: asp356@hotmail.ru

**Kuz'mina Raisa Ivanovna** – Professor, Head of Chair of Chemical Engineering of Oil and Gas, Institute of Chemistry, Saratov



State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

**Larionov Kirill Olegovich** – Junior Researcher, Laboratory of Microevolution and Domestication of mammalian, Institute of Ecology and Evolution Problems named after A. N. Severtsov (Moscow), PhD. E-mail: katerina9102@mail.ru

**Lavrukhin Dmitry Konstantinovich** – Graduate Student, Vladimir State University. E-mail: amelinvg@mail.ru

**Maltseva Alexandra Valerievna** – Graduate Student, Samara State Technical University. E-mail: samara200687@mail.ru

**Malyshina Marina Sergeevna** – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: formicarum@mail.ru

**Medvetsky Igor Victorovich** – Head of Department, Federal State Government Institutions «Central Research and Testing Institute» (Volsk-18), PhD. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Melnikov Gennady Vasilevich** – Professor, Chair of Applied Physics, Saratov State Technical University, Doctor of Chemical Science. E-mail: anyuta-1286@mail.ru

**Nazimova Anastasia Alexandrovna** – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: sazh@list.ru

**Nelga Igor Alikovich** – Leading Researcher, Federal State Government Institutions «Central Research and Testing Institute» (Volsk-18), PhD. E-mail: asp356@hotmail.ru

**Peterson Alexandra Michailovna** – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, PhD. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

**Polukonova Natalya Vladimirovna** – Professor, Chair of General Biology, Botany and Pharmacognosy, Saratov State Medical University. E-mail: polukonovanv@yandex.ru

**Radzihovskaia Maria Aleksandrovna** – Graduate Student, Samara State Technical University. E-mail: radzihovskaya@mail.ru

**Reshetnikova Tatiana Borisovna** – Head of the Chair of the Methods of Teaching Biology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, PhD. E-mail: rtb-55@mail.ru

**Reshetova Anna Sergeevna** – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: kashinas2@yandex.ru

**Sangadjieva Ludmila Halgaevna** – Professor, Chair of Chemistry, Department of Teacher Education and Biology, Kalmyk State Uni-

versity (Elista), Doctor of Biological Science. E-mail: buluktaev89@mail.ru

**Sazhnev Alexey Sergeevich** – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: sazh@list.ru

**Sedova Oksana Vladimirovna** – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: sedova\_ov@mail.ru

**Signaevski Voladimir Dmitrievich** – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Stepanov Sergey Alexandrovich** – Professor, Head of the Chair of the Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

**Strashko Anna Vladimirovna** – Graduate Student, Saratov State Technical University. E-mail: anyuta-1286@mail.ru

**Tretyakov Alexey Viktorovich** – Head of the Laboratory for Control Microorganisms, Chemicals, GMOs and Radionuclides in the Products of the Federal Centre for Animal Health (FGBI «ARRIAH»). Ph.D. E-mail: abramenkova@arriah.ru

**Shakina Tatiana Nikolaevna** – Leading Biologist, Botanical Garden, Saratov State University, PhD. E-mail: shakinatn@rambler.ru

**Shestopalova Natalia Borisovna** – Junior Researcher, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

**Shipovskaya Anna Borisovna** – Professor, Head of Chair of polymer, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemistry Science. E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

**Shirokov Ilya Petrovych** – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: shirokov\_ip@mail.ru

**Varygina Olga Vladimirovna** – Junior Researcher, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: varigini@mail.ru

**Volkova Elena Vladimirovna** – Magister, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

**Yudakova Olga Ivanovna** – Professor, Chair of Genetics, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: yudakovaioi@info.sgu.ru



**Подписка на II полугодие 2013 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:

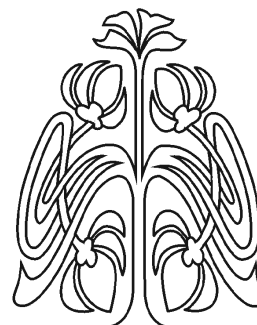
410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

Тел. (845-2) 52-26-85, 52-50-04; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: ElenaVG-2007@yandex.ru

Каталожная цена одного выпуска 350 руб.



**ПРИЛОЖЕНИЯ**

