



СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Колсанова Е. В., Орозалиев Э. Э., Шиповская А. Б. Вискозиметрические свойства растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере 5

Желобницкая Е. А., Паращенко И. И., Смирнова Т. Д. Влияние второго лиганда и мицелл ПАВ на эффективность переноса энергии в комплексе тербия (III) с охратоксином А 10

Пожаров М. В., Захарова Т. В. Корреляционный анализ констант диссоциации некоторых гидроксисбензойных кислот 13

Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели и спектроскопическая идентификация флавоноидов 18

Ильин К. К., Чепурина З. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия – вода – пиридин 26

Комов Д. Н., Адиба А. Махмод, Матикенова А. А., Исайчева Л. А.,

Кривенько А. П., Казаринов И. А. Влияние ингибиторов ряда тетразолов на коррозионно-электрохимическое поведение стали в фосфорнокислых растворах 32

Кружалов А. В., Ромаденкина С. Б., Решетов В. А., Щипанова М. В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов 39

Биология

Юдакова О. И., Шляхтин Г. В. Новые экологически ориентированные профили направления подготовки бакалавриата «Биология» 43

Проскуракова М. В., Карпунина Л. В., Сметанина М. Д. Влияние лектина бактерий на естественную микрофлору кишечника крыс при антибиотико-ассоциированном дисбактериозе 47

Сигнаевский В. Д., Степанов С. А., Болдырев В. А. Влияние засухи на продуктивность яровой мягкой пшеницы 50

Евстигнеева С. С., Халэпа Я. В., Сигида Е. Н., Федоненко Ю. П., Коннова С. А., Игнатов В. В. Влияние различных условий выращивания на структуру гликополимеров поверхности бактерий *Azospirillum brasilense* Sp7 55

Архипова Е. А., Болдырев В. А., Степанов М. В. Семейство горчачковые (*Gentianaceae*): материалы к Красной книге Саратовской области (на основании фондов Гербария СГУ (SARAT)) 61

Железкова М. М., Плешакова Е. В., Любунь Е. В. Влияние бактерий *Azospirillum brasilense* на содержание пигментов у пшеницы при кадмиевом стрессе 63

Григоревич М. А., Кудрин Б. И., Евдокимов А. Н., Максимовских С. Ю.,

Плотникова О. М. Влияние фураностаноловых стероидных гликозидов из семян *Capsicum annuum* L. на показатели крови белых лабораторных мышей в хроническом эксперименте 69

Косицына Л. В., Коннова С. А., Галицкая А. А., Федоненко Ю. П., Шувалова Е. П. Влияние липополисахаридов азоспирилл на содержание различных изоформ пероксидазы в корнях проростков пшеницы 73

Волох О. А., Кузнецова Е. М., Щербаков А. А. Оценка возможности использования экспериментальных иммунодиагностических препаратов в лабораторной диагностике чумы и туляремии 78

Шереметова С. А. Географическая структура флоры сосудистых растений бассейна реки Томи 82

Экология

Сажнев А. С., Аникин В. В. Эколого-фаунистическая характеристика прибрежных жесткокрылых (*Insecta: Coleoptera*) некоторых водоемов саратовского Заволжья 89

Давиденко О. Н., Давиденко Т. Н., Невский С. А. Дополнение к растительности малых искусственных водоемов г. Саратова 96

Танайлова Е. А., Грищенко К. Г., Воронин М. Ю. Состояние высшей водной растительности и фотосинтетических пигментов тростника южного (*Phragmites australis*) водоема-охладителя Балаковской АЭС 101

Аникин В. В., Сусарев С. В. Эколого-таксономический анализ микрожесткокрылых (*Microlepidoptera*) Мордовии 106

Сведения об авторах

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

Зарегистрировано в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года

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

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Редактор
Митенёва Елена Анатольевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Издательство Саратовского университета
Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

Подписано в печать 09.06.2014.
Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 13,95 (15,0).
Тираж 500 экз. Заказ 24.

Отпечатано в типографии
Издательства Саратовского университета

© Саратовский государственный университет, 2014



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

Статья должна быть аккуратно оформлена и тщательно отредактирована.

Последовательность предоставления материала:

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

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

Требования к аннотации и библиографическому списку:

– аннотация не должна содержать сложных формул, ссылок на список литературы, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования; оптимальный объем 500–600 знаков;

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

Образцы оформления различных источников приведены вместе со стилевым файлом в правилах для авторов по адресу: <http://www.sgu.ru/journal/izvestiya/chem>.

Датой поступления статьи считается дата поступления ее окончательного варианта. Возвращенная на доработку статья должна быть прислана в редакцию не позднее чем через 3 месяца. Возвращение статьи на доработку не означает, что статья будет опубликована, после переработки она вновь будет рецензироваться. Материалы, отклоненные редколлекцией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редколлекцией серии: ihbe-sgu@yandex.ru; 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология».

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

- Kolsanova E. V., Orozaliev E. E., Shipovskaya A. B.** Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid and Sodium Acetate Buffer 5
- Zhelobitskaya E. A., Parashchenko I. I., Smirnova T. D.** Fluorimetric Determination of Ochratoxin A 10
- Pozharov M. V., Zacharova T. V.** Correlation Analysis of the Dissociation Constants Some Hydroxybenzoate 13
- Elkin M. D., Pankratov A. N., Gaisina A. R.** Structural Dynamic Models and Spectroscopic Identification of Flavonoids 18
- Ilin K. K., Chepurina Z. V., Cherkasov D. G.** Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Ternary System Potassium Iodide – Water – Pyridine 26
- Komov D. N., Adiba A. Mahmmod, Matikenova A. A., Isaicheva L. A., Kriven'ko A. P., Kazarinov I. A.** Effect of Tetrazolic Corrosion Inhibitors on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Steel in Phosphoric Acidic Solutions 32
- Kruzhalov A. V., Romadenkina S. B., Reshetov V. A., Shchipanova M. V.** Ways of Preparation of Water-repellent Sorbents from Natural Materials 39

Biology

- Yudakova O. I., Shlykhtin G. V.** New Ecological Profiles of the Bachelor Degree «Biology» 43
- Proskuryakova M. V., Karpunina L. V., Smetanina M. D.** Effect of Lectin Bacilli on Natural Intestinal Microflora Rats with Antibiotic-associated Dysbacterioses 47
- Signaevski V. D., Stepanov S. A., Boldyrev V. A.** The Impact of the Drought on the Productivity of Spring Wheat 50
- Yevstigneeva S. S., Khalepa Ya. V., Sigida E. N., Fedonenko Yu. P., Konnova S. A., Ignatov V. V.** The Influence of Different Growth Conditions on the Structure of the Bacterial Surface Glycopolymers of *Azospirillum brasilense* Sp7 55
- Arkipova E. A., Boldyrev V. A., Stepanov M. V.** Family Gentianaceae: Materials for Red Book of Saratov Region (Based Funds Herbarium SSU (Sarat) 61
- Zhelezkova M. M., Pleshakova E. V., Lyubun E. V.** Effect of Bacteria *Azospirillum brasilense* on Pigment Content in Wheat under Cadmium Stress 63
- Grigorovich M. A., Kudrin B. I., Evdokimov A. N., Maksimovskikh S. Yu., Plotnikova O. M.** Influence of Furostanolic Steroidal Glycosides from *Capsicum Annuum* L. Seeds on Indicators of White Laboratory Mice in Chronic Experiment 69
- Kositsyna L. V., Konnova S. A., Galitskaya A. A., Fedonenko Yu. P., Shuvalova Ye. P.** Effect of *Azospirillum* Lipopolysaccharides on the Content of Various Peroxidase Isoforms in Wheat Seedling Roots 73
- Voloh O. A., Kuznetsova E. M., Shcherbakov A. A.** Assessment of Possibility of Use of the Experimental Immunodiagnostic Preparations in Laboratory Diagnostics of Plague and Typhremiya 78
- Sheremetova S. A.** Geographical Structure of the Flora of Vascular Plants of River Tom Basin 82

Ecology

- Sazhnev A. S., Anikin V. V.** Ecological-faunistic Characteristics of the Coastal Beetles (Insecta: Coleoptera) of Some Water Bodies of the Saratov Province Transvolga Region 89
- Davidenko O. N., Davidenko T. N., Nevskiy S. A.** The Addition to Small Artificial Reservoirs Vegetation in Saratov 96
- Tanailova E. A., Grishchenko K. G., Voronin M. Yu.** State of Highest Water Vegetation and Photosynthetic Pigments of Common Reed (*Phragmites australis*) of the Balakovo NPS Cooling Reservoir 101
- Anikin V. V., Susarev S. V.** Ecologo-taxonomical Analysis Microlepidoptera of Mordovia 106

Information about the Authors

116



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

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Члены редакционной коллегии:

Бабков Лев Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA SARATOVSKOGO UNIVERSITETA. NEW SERIES»**

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

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

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

Members of the Editorial Board:

Babkov L. M. (Saratov, Russia)

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

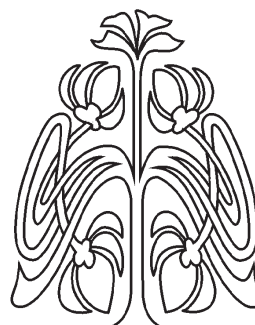
Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

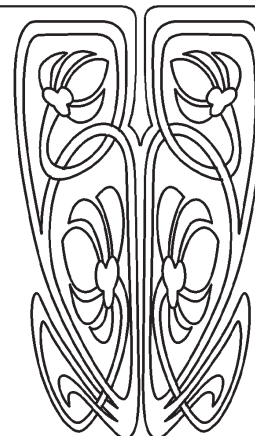
Ustyantsev V. B. (Saratov, Russia)

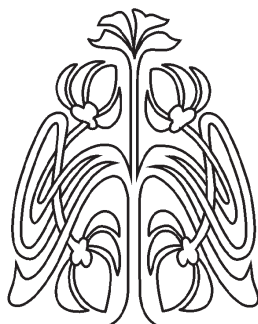
Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

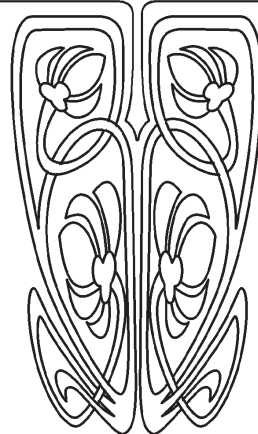


**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**



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

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Члены редакционной коллегии:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Members of the Editorial Board:

Anikin V. V. (Saratov, Russia)

Boldyrev V. A. (Saratov, Russia)

Gribov L. A. (Moscow, Russia)

Kashin A. S. (Saratov, Russia)

Konnova S. A. (Saratov, Russia)

Kuzmina R. I. (Saratov, Russia)

Mushtakova S. P. (Saratov, Russia)

Rozenberg G. S. (Toliatty, Russia)

Chernova R. K. (Saratov, Russia)

Shipovskay A. B. (Saratov, Russia)



ХИМИЯ

УДК 547.458:544

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ И НАТРИЙ-АЦЕТАТНОМ БУФЕРЕ

Е. В. Колсанова¹, Э. Э. Орозалиев², А. Б. Шиповская¹

¹Саратовский государственный университет
E-mail: kozygeva-ev@yandex.ru

²Саратовский государственный технический университет
E-mail: orozaliev.ee@mail.ru

Исследованы вискозиметрические свойства разбавленных растворов хитозана в 2% и 70%-ной уксусной кислоте концентрации и натрий-ацетатном буфере (1.9% CH_3COOH + 1.6% CH_3COONa) в интервале температур 25–70°C. Построены концентрационные зависимости числа вязкости. Определены предельное число вязкости, константа Хаггинса и температурный коэффициент вязкости. Обнаружено, что значения предельного числа вязкости растворов данного аминополисахарида в уксусной кислоте заметно выше, чем в ацетатном буфере. Высказано предположение о компактизации макромолекулярных клубков полимера и об изменении термодинамического качества используемых низкомолекулярных жидкостей как растворителя хитозана с увеличением ионной силы среды. Подтверждена повышенная скелетная жёсткость макромолекул хитозана.

Ключевые слова: растворы хитозана, предельное число вязкости, константа Хаггинса, температурный коэффициент вязкости, конформационные свойства.

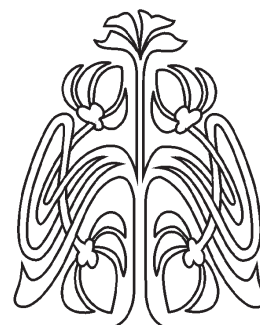
Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid and Sodium Acetate Buffer

E. V. Kolsanova, E. E. Orozaliev, A. B. Shipovskaya

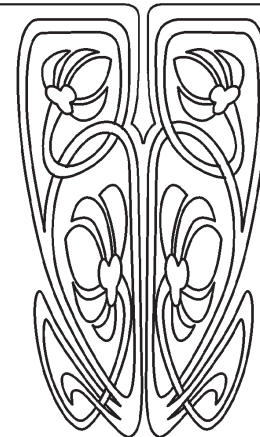
The viscosity properties of diluted chitosan solutions in 2% and 70% acetic acid and sodium acetate buffer (1.9% CH_3COOH + 1.6% CH_3COONa) within 25–70°C were studied. Concentration dependences of the viscosity number were plotted. Intrinsic viscosities, Huggins' constants and the temperature coefficients of viscosity were estimated. The intrinsic viscosity of solutions of this aminopolysaccharide in acetic acid has been found to be significantly higher than that in acetate buffer. Compaction of the macromolecular coils of the polymer and a change in the thermodynamic quality of the low-molecular-weight liquid used as a solvent for chitosan with increasing ionic strength are hypothesized. The increased skeletal rigidity of chitosan macromolecules was confirmed.

Key words: chitosan solutions, intrinsic viscosity, Huggins' constant, temperature coefficient of viscosity, conformational properties.

Одной из важных характеристик растворов высокомолекулярных соединений является вязкость. Известно, что значение вязкости зависит от молекулярной массы полимера, его концентрации в растворе, природы растворителя, температуры и др. Изучение вязкостных свойств разбавленных растворов полимеров позволяет оценить гидродинамические параметры и конформационное поведение макромолекул в присутствии низкомолекулярной жидкости, что чрезвычайно важно для понимания характера взаимодействия поли-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





мера с растворителем, оценки конформационных параметров макромолекул и т.п. [1].

Свойства хитозана (ХТЗ) в растворе определяются, прежде всего, двумя факторами: повышенной жёсткостью цепи, обусловленной β -(1,4)-гликозидными связями, и наличием свободных аминогрупп, способных или протонироваться, или (наряду с гидроксогруппами) образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, приводя к возможной ассоциации макромолекул. Это приводит к тому, что макромолекулы ХТЗ характеризуются весьма сложным поведением в растворах [2–9], связанным в первую очередь с полиэлектролитным набуханием данного полимера. Ситуация осложняется и тем, что в качестве растворителя необходимо использовать водные растворы органических и одноосновных неорганических кислот. Природа выбранной кислоты, добавка в некоторых случаях индифферентного электролита для подавления полиэлектролитного эффекта вносят дополнительный вклад в поведение макромолекул ХТЗ в растворе [2–4, 9]. В этой связи представляет интерес исследование влияния природы растворителя на вискозиметрические свойства растворов ХТЗ.

Для изучения вязкостных характеристик ХТЗ в растворе были выбраны три растворителя с предположительно разным характером взаимодействия с макромолекулами полимера: 2% и 70%-ная уксусная кислота, натрий-ацетатный буфер. Выбор уксусной кислоты данных концентраций ($C_{\text{УК}}$) обусловлен, во-первых, широким применением в научных исследованиях и практических приложениях для приготовления растворов, формирования плёнок ($C_{\text{УК}} = 2\%$) [8, 10], электроформования нановолокна ($C_{\text{УК}} = 70\%$) [11, 12] и т.п.; во-вторых, существенным различием в значениях водородного показателя, ионной силы и других физико-химических характеристик. Для сравнения и с целью анализа влияния ионной силы на вязкостные свойства ХТЗ для приготовления растворов использовали натрий-ацетатный буфер, обычно применяемый в экспериментах по вискозиметрии с целью определения средневязкостной молекулярной массы этого полимера.

Цель работы – исследование вискозиметрических свойств разбавленных растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере в интервале температур $T = 25\text{--}70^\circ\text{C}$.

Материалы и методы

Для исследования выбран образец ХТЗ с молекулярной массой 200 кДа, степенью дезацетилирования 82 моль.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). В качестве рас-

творителей использовали водные растворы уксусной кислоты $C_{\text{УК}} = 2\%$ и 70%, которые готовили с использованием ледяной уксусной кислоты квалификации х.ч. и дистиллированной воды, а также натрий-ацетатный буфер состава 1.9% $\text{CH}_3\text{COOH} + 1.6\% \text{CH}_3\text{COONa}$.

Растворы полимера концентрации $C_{\text{П}} = 0.25$ г/дл готовили растворением навески воздушно-сухого порошка ХТЗ при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 1 сут. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходной системы растворителем в резервуаре вискозиметра.

Водородный показатель определяли на рН-метре «рН-150 МИ» производства НПО «Измерительная техника ИТ» с использованием комбинированного стеклянного электрода ЭКС-10603 в качестве измерительного. Ионную силу рассчитывали по формуле: $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$, где C_i – молярная концентрация отдельных ионов, Z_i – заряды ионов. Физико-химические параметры растворителей (уксусной кислоты, натрий-ацетатного буфера) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические параметры уксусной кислоты и натрий-ацетатного буфера

Концентрация компонентов, %		Водородный показатель рН	Ионная сила I , ммоль/л
CH_3COOH	CH_3COONa		
2	–	3.1	2.4
70	–	1.5	14.7
1.9	1.6	4.4	200

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.56 мм в диапазоне $T = 25\text{--}70^\circ\text{C}$ по общепринятой методике. Перед измерениями каждый раствор и растворитель фильтровали через фильтр Шотте № 160. Экспериментально определяли время истечения раствора (t) и растворителя (t_0), затем рассчитывали отношение вязкостей (η/η_0), удельную вязкость ($\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$) и число вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 C_{\text{П}}$). По рассчитанным значениям строили концентрационную зависимость числа вязкости. Экстраполяцией прямой $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}} = f(C_{\text{П}})$ на ось ординат ($C_{\text{П}} \rightarrow 0$) находили предельное число вязкости ($[\eta]$, дл/г). Значение константы Хаггинса K_X определяли по уравнению Хаггинса $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}} = [\eta] + K_X C_{\text{П}} [\eta]^2$. Температурный коэффициент предельного числа вязкости $\delta_T = d \ln [\eta] / dT$ рассчитывали по зависимости $\ln [\eta] = f(T)$.



Удельный парциальный объём растворенного полимера (\bar{v} , мл/г) определяли пикнометрически и рассчитывали по формуле:

$$\bar{v} = v_0 \left[\frac{1}{m_0} - \frac{m}{C_{\Pi} v_0} \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m} \right) \right],$$

где v_0 – объём пикнометра, мл; m_0 и m – масса растворителя и раствора в пикнометре, г.

Результаты и их обсуждение

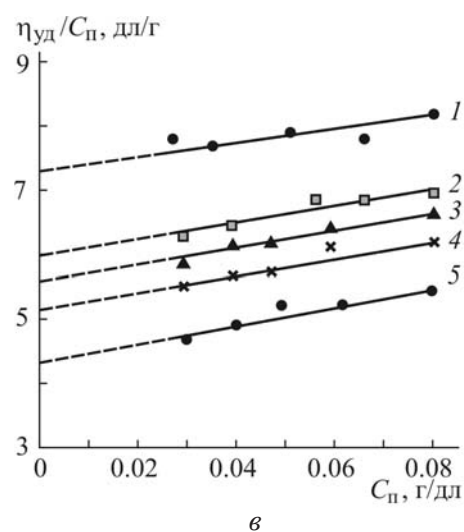
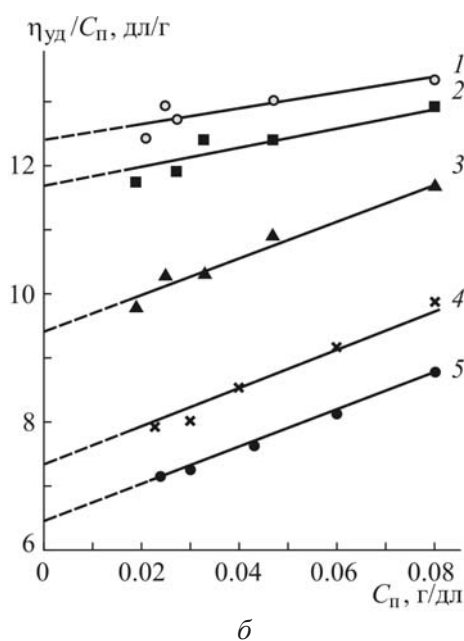
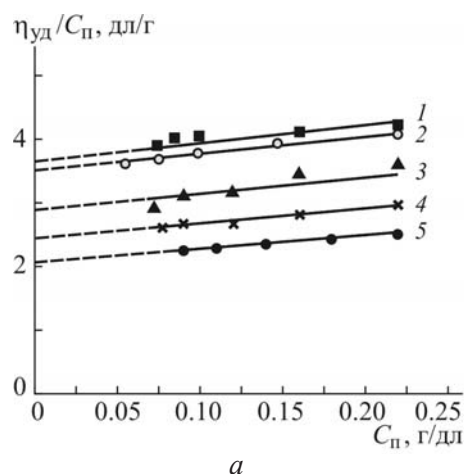
На рисунке приведены концентрационные зависимости числа вязкости для растворов ХТЗ в натрий-ацетатном буфере, 2% и 70%-ной уксусной кислоте при разных температурах. Для всех систем зависимости числа вязкости от концентрации ХТЗ в растворе имеют прямолинейный характер. Следовательно, размеры макромолекул аминокполисахарида не изменяются в процессе разбавления раствора. Величина $[\eta]$ закономерно уменьшается с ростом температуры (табл. 2), что типично для ХТЗ [2–6] и других полужесткоцепных природных полисахаридов и их производных, например, целлюлозы и её эфиров [1, 13, 14]. Величина $[\eta]$ растворов ХТЗ достаточно высока по сравнению, например, с таковой для гибкоцепных полимеров [1, 15], что также может быть обусловлено повышенной жесткостью макроцепей ХТЗ.

Таблица 2

Вязкозиметрические параметры растворов ХТЗ

Растворитель	Параметры	Температура T , °C				
		25	35	45	60	70
Натрий-ацетатный буфер	$[\eta]$, дл/г	3.60	3.50	2.90	2.45	2.05
	K_{χ}	0.20	0.20	0.35	0.40	0.57
	$\delta_T \cdot 10^{-2}$, K ⁻¹	-1.6				
Уксусная кислота, $C_{\text{ук}} = 2\%$	$[\eta]$, дл/г	12.80	11.40	9.30	7.30	6.4
	K_{χ}	0.09	0.18	0.39	0.74	0.74
	$\delta_T \cdot 10^{-2}$, K ⁻¹	-1.6				
Уксусная кислота, $C_{\text{ук}} = 70\%$	$[\eta]$, дл/г	7.70	5.90	5.55	5.20	4.15
	K_{χ}	0.04	0.36	0.42	0.43	1.09
	$\delta_T \cdot 10^{-2}$, K ⁻¹	-1.6				

Значения предельного числа вязкости в уксусной кислоте заметно выше, чем в ацетатном буфере (см. рисунок). Для практически эквивалентных концентрированных растворов ХТЗ в уксусной кислоте без ($C_{\text{ук}} = 2\%$) и с добавлением низкомолекулярной соли ($C_{\text{ук}} = 1.9\%$) значение $[\eta]$ различается в 3.6 раза. В ряду 2% уксусная кислота → 70% уксусная кислота → натрий-ацетатный



Концентрационная зависимость числа вязкости растворов ХТЗ в натрий-ацетатном буфере (а), 2% (б) и 70%-ной уксусной кислоте (в) при $T = 25$ (1), 35 (2), 45 (3), 60 (4) и 70°C (5)



буфер наблюдается уменьшение предельного числа вязкости. Ионная сила растворителей в данном ряду увеличивается: $2.4 \rightarrow 14.7 \rightarrow 200$ ммоль/л (см. табл. 1).

Известно, что величина $[\eta]$ определяется гидродинамическим объемом макромолекулярного клубка и зависит от термодинамического качества растворителя [1, 2, 7]. Наблюдаемое различие в значениях предельного числа вязкости рассматриваемых систем, очевидно, свидетельствует о реализации различной конформации макромолекул ХТЗ в использованных растворителях. В растворах уксусной кислоты без добавления соли реализуются заметно более разбухшие макромолекулярные клубки, что говорит о хорошем термодинамическом качестве данного растворителя для ХТЗ. Это согласуется с отрицательным значением удельного парциального объема ХТЗ, растворенного в уксусной кислоте. Так, для ХТЗ в 2%-ной уксусной кислоте $\bar{v} = -0.38$ мл/г, в 70%-ной $\bar{v} = -1.02$ мл/г, т.е. взаимодействие между растворителем и полимером настолько сильное, что приводит к образованию более плотной упаковки молекул с уменьшением объема. В случае ацетатного буфера наблюдается положительное значение $\bar{v} = 0.97$ мл/г, что несколько отличается от значения ($\bar{v} = 0.687$ см³/г), приведенного в работе [2], но также являющегося положительным. Различие в значении \bar{v} для растворов хитозана в натрий-ацетатном буфере, полученном в настоящей работе и в [2], может быть обусловлено разными физико-химическими характеристиками (молекулярная масса, степень деацетилирования) используемых образцов полимера.

Более высокие значения $[\eta]$ растворов ХТЗ в уксусной кислоте, по сравнению с натрий-ацетатным буфером, вероятно, объясняются существованием специфического гидродинамического взаимодействия макромолекул полимера с растворителем, обусловленного сольватацией их в растворах уксусной кислоты. Очевидно, в результате разрыва внутримолекулярных водородных связей в полимере, имеет место увеличение размеров клубка, при котором иммобилизация ХТЗ уксусной кислотой в виде прочной сольватной оболочки (за счет водородных связей) протекает более предпочтительно, чем в случае кислотно-солевого раствора. Уместно отметить, что аналогичная закономерность $[\eta]$ растворов ХТЗ в дихлоруксусной кислоте (выполняющей роль акцептора водородной связи) и натрий-ацетатном буфере отмечалась и в работе [2].

Известно, что концентрация уксусной кислоты в растворе существенным образом сказывается на степени протонирования аминогрупп ХТЗ и, соответственно, вязкости его растворов [1, 4, 8]. Эквивалентное соотношение аминогруппа–уксусная кислота, что соответствует $C_{\text{УК}} \sim 1-2\%$, обеспечивает достижение величин степени протонирования (ψ), не превышающих 0.5–0.7. Лишь при 7–10-кратном мольном избытке уксусной кислоты, $C_{\text{УК}} \sim 10\%$, $\psi = 1$. Соответственно при повышении концентрации кислоты от 1 до 10% значение $[\eta]$ должно увеличиваться, а при $C_{\text{УК}} > 10\%$ – снижаться. Последнее обусловлено повышением ионной силы растворителя, экранированием аминогрупп полимера (не препятствующим образованию внутримолекулярных водородных связей) и компактизацией его макромолекул. Аналогичное, но значительно более сильное влияние на предельное число вязкости оказывает и добавление в раствор ХТЗ низкомолекулярной соли (CH_3COONa), приводящее к сжатию макромолекулярных клубков. Кроме того, растворы с различным содержанием уксусной кислоты и с добавкой противоионов различаются и своим термодинамическим качеством по отношению к ХТЗ. Из вышесказанного и анализа данных рисунка и табл. 2 можно констатировать, что термодинамическое качество используемых низкомолекулярных жидкостей, как растворителя ХТЗ, ухудшается в ряду 2% уксусная кислота → 70% уксусная кислота → натрий-ацетатный буфер.

Ухудшение термодинамического качества в данном ряду жидкостей подтверждают и заметно меньшие значения константы Хаггинса K_X (см. табл. 2), являющейся мерой взаимодействия полимера с растворителем, для растворов ХТЗ в уксусной кислоте по сравнению с кислотно-солевым раствором, по крайней мере, в диапазоне температур 25–35°C. Так, при $T = 25^\circ\text{C}$ для растворов ХТЗ в уксусной кислоте $K_X = 0.09$, в ацетатном буфере = 0.20; при $T = 35^\circ\text{C}$ – в уксусной кислоте $K_X = 0.18$, в ацетатном буфере = 0.20.

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что с повышением температуры увеличение K_X наблюдается для всех исследуемых систем (см. табл. 2). Такой характер $K_X = f(T)$ может свидетельствовать об ухудшении термодинамического качества всех использованных растворителей ХТЗ с повышением температуры.

Из температурной зависимости $\ln[\eta]$ растворов ХТЗ в натрий-ацетатном буфере, 2% и 70%-ной уксусной кислоте были рассчитаны



температурные коэффициенты предельного числа вязкости $\delta_T = d \ln[\eta] / dT$ (см. табл. 2). Для всех растворов получены отрицательные и большие по модулю величины $\delta_T = -1.6 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, что в целом подтверждает имеющиеся литературные данные [5, 15, 16] и является характерным свойством полимеров с повышенной жёсткостью цепи. Рассчитанные нами значения δ_T по модулю оказались заметно выше литературных: $\delta_T = (-0.53 \pm 0.06) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ [5], $\delta_T = (-0.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ [15, 16]. Однако в цитированных работах использовался другой растворитель – ацетатный буфер состава 1.9% CH_3COOH + 1.7% NaCl , где NaCl – соль нейтрального типа, а используемая в настоящей работе CH_3COONa – соль основного типа.

Согласно имеющимся представлениям, отрицательные величины температурного коэффициента предельного числа вязкости обусловлены уменьшением размеров макромолекулярных клубков при повышении температуры. Таким образом, зависимость $\ln[\eta] = f(T)$ растворов ХТЗ, как и зависимость $K_X = f(T)$, свидетельствует об ухудшении взаимодействия полимер–растворитель с увеличением температуры.

Итак, характер изменения гидродинамических параметров растворов ХТЗ с повышением температуры (см. рисунок, табл. 2) позволяет констатировать, что, независимо от природы растворителя, макромолекулярные размеры полимера в исследуемом диапазоне температур определяются в наибольшей степени скелетной жёсткостью цепи (близкодействие). С другой стороны, сравнение величин $[\eta]$, K_X и δ_T и их температурных зависимостей в разных растворителях свидетельствует о решающей роли объёмных эффектов (дальнодействия) в формировании конформационных свойств макроцепей в ацетатном буфере, 2% и 70%-ной уксусной кислоте.

Таким образом, проведённые эксперименты подтвердили повышенную скелетную жёсткость макромолекул ХТЗ. Существенное значение для гидродинамических свойств разбавленных растворов ХТЗ имеет природа растворителя, в частности ионная сила среды.

Список литературы

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. 380 с.
2. Гамзадае А. И., Шлимак В. М., Скляр А. М. и др. Исследование гидродинамических свойств растворов хитозана // Acta Polymerica. 1985. Т. 36, № 8. С. 420–424.
3. Гамзадае А. И., Скляр А. М., Павлова С. А., Рогожин С. В. О вязкостных свойствах растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23 А, № 3. С. 594–597.
4. Скляр А. М., Гамзадае А. И., Роговина Л. З. и др. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23 А, № 6. С. 1396–1403.
5. Погодина Н. В., Павлов Г. М., Бушин С. В. и др. Конформационные характеристики молекул хитозана по данным диффузионно-седиментационного анализа и вискозиметрии // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28 А, № 2. С. 232–239.
6. Pa J. H., Yu T. L. Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions // Macromolec. Chem. and Phys. 2001. Vol. 202, № 7. P. 985–991.
7. Singh J., Dutta P. K. Preparation, circular dichroism induced helical conformation and optical property of chitosan acid complexes for biomedical applications // Intern. J. Biol. Macromol. 2009. Vol. 45, № 4. P. 384–392.
8. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан–уксусная кислота–вода // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43 Б, № 6. С. 1079–1084.
9. Шиповская А. Б., Фомина В. И., Солонина Н. А. и др. Особенности структурообразования в растворах хитозана // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2001. Вып. VIII, ч. 2. С. 147–151.
10. Бузинова Д. А., Шиповская А. Б. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 42–46.
11. Козырева Е. В., Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Оценка волоконобразующей способности хитозана по физико-химическим параметрам раствора полимера // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 22–25.
12. Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Электроформование нановолокон из растворов хитозана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, № 6. С. 90–93.
13. Бушин С. В., Астапенко Э. П., Беляева Е. В. и др. Гидродинамические и конформационные свойства молекул ацетомиристината целлюлозы // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41 А, № 6. С. 1021–1026.
14. Бушин С. В., Хрипунов А. К., Безрукова М. А., Астапенко Э. П. Гидродинамические и конформационные свойства молекул миристината целлюлозы в растворе // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49 А, № 1. С. 88–95.
15. Паламарчук И. А. Полиэлектrolитные взаимодействия лигносульфонатов с полиаминами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск: Архангельск. гос. техн. ун-т, 2009. 20 с.
16. Бровка О. С., Паламарчук И. А., Макаревич Н. А., Бойцова Т. А. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамина // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 29–36.

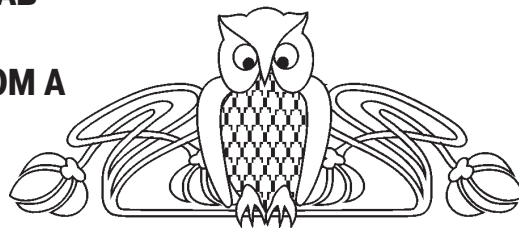


УДК 544.522.121.2:546.661:615.33

ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО ЛИГАНДА И МИЦЕЛЛ ПАВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСЕ ТЕРБИЯ (III) С ОХРАТОКСИНОМ А

Е. А. Желобецкая, И. И. Паращенко, Т. Д. Смирнова

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



Показано, что охратоксин А образует в водных и мицеллярных растворах ПАВ с ионами европия (III) и тербия (III) комплексные соединения с переносом энергии, которые могут быть использованы в качестве аналитической формы для флуориметрического определения микотоксина.

Ключевые слова: охратоксин А, сенсibilизированная флуоресценция, комплексы тербия.

Fluorimetric Determination of Ochratoxin A

Е. А. Zhelobitskaya, I. I. Parashchenko, T. D. Smirnova

It is shown that forms the ochratoxin A in aqueous micellar solutions of surfactants and ions of europium (III) and terbium (III) complex compounds with the energy transfer which may be used as analytical forms for fluorimetric determination of mycotoxins.

Key words: ochratoxin A, fluorimetry, complexes of terbium.

Микотоксины – низкомолекулярные вторичные метаболиты плесневелых грибов, обладающие широким спектром токсического действия. Задача определения микотоксинов является актуальной и привлекает внимание аналитиков во всем мире. Среди микотоксинов приоритетное место занимает охратоксин А (ОТА), который обладает нефротоксическим, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием. ОТА является наиболее распространенным токсикантом пищевых продуктов и в этой связи объектом постоянного мониторинга зерновых продуктов, кофе, специй, сухофруктов, вина и фруктовых соков. Необходимость контроля содержания ОТА вызвана тем, что микотоксины образуются в сельскохозяйственных продуктах до сбора урожая и накапливаются в них при хранении.

Для определения микотоксинов используют различные методы анализа, преимущественно хроматографические, среди которых особое место занимает метод ВЭЖХ с флуоресцентным детектором, что обусловлено значительными флуоресцентными свойствами [1–4]. Известны варианты жидкостной хроматографии [5, 6], капиллярного электрофореза с флуоресцентным детектированием [7], ТСХ [8], иммунохимиче-

ские методы [9]. Однако общим недостатком их является высокая трудоемкость и стоимость определения, необходимость привлечения высококвалифицированного персонала.

Флуоресцентный метод анализа в последние годы занимает особое место из-за его простоты, доступности и высокой чувствительности, возможности скрининга биологически активных веществ. Измерение в качестве аналитического сигнала интенсивности сенсibilизированной флуоресценции позволяет повысить избирательность и понизить предел обнаружения.

Целью настоящей работы явилось применение сенсibilизированной флуоресценции комплексов европия (III) и тербия (III) в водных и мицеллярных растворах ПАВ для определения ОТА.

Экспериментальная часть

Реагенты. Растворы основных и вспомогательных химических реактивов готовили на бидистиллированной воде.

Раствор охратоксина А готовили разбавлением ГСО 50 мкг/см³ (бензол-уксусной кислота 99:1) в дистиллированной воде. Исходные водные растворы теноилтрифторацетона фирмы «Merk», 1,10-фенантролина солянокислого («Chemapol») и триоктилфосфиноксида («Sigma», содержание основного вещества более 99%) имели концентрацию $1 \cdot 10^{-2}$ М. Растворы EuCl_3 и TbCl_3 (х. ч.) стандартизовали комплексонометрически с индикатором ксиленоловым оранжевым. Триоктилфосфиноксид фирмы «Sigma» с содержанием основного вещества до 99%. Исходный раствор с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением точной навески в этиловом спирте.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы готовили из 2 М растворов CH_3COOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Использовали препараты анионного ПАВ – додецилсульфат натрия, «AppliChem», катионного ПАВ – хлорид цетилпиридиния, «Merk», неионных – оксиэтилированный спирт Бридж-35 фирмы «Serva», оксиэтилированный алкифенол



Тритон X-100 фирмы «Merck» ПАВ, которые содержали более 98% основного вещества.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Спектры флуоресценции регистрировали при помощи спектрофлуориметра LS-55 фирмы «Perkin-Elmer» с источником возбуждения – импульсной ксеноновой лампой. Ширина дифракционной щели возбуждения 10 нм, флуоресценции – 5 нм. Скорость регистрации спектров 300 нм/мин. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под углом 90° к возбуждающему свету в режиме времяразрешенной флуоресценции со временем задержки 0,03 мс.

Значение pH контролировали на pH-метре (pH-6,73 M) со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Результаты и их обсуждение

Флуориметрические свойства ОТА и его комплексов с РЗЭ. ОТА обладает собственной флуоресценцией ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 440$ нм) и содержит комплексообразующие группы, по которым возможно взаимодействие с ионами лантанидов. Спектрофотометрическим методом установлено, что в присутствии ионов европия (III) и тербия (III) в растворе ОТА наблюдается смещение полосы поглощения лиганда в коротковолновую область на 5–10 нм. Образующиеся в растворе комплексы характеризуются переносом энергии возбуждения, о чем свидетельствует появление в спектре флуоресценции ОТА в присутствии ионов комплексообразователей новых полос эмиссии, соответствующих сверхчувствительным переходам европия (III) ($\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 396$ нм) и тербия (III) ($\lambda_{\text{фл}} = 545$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм). Дополнительным подтверждением переноса энергии является установленная нами линейная зависимость возрастания интенсивности полос эмиссии ионов лантанидов при увеличении концентрации ионов металлов в растворе. Увеличение интенсивности сенсibilизированной флуоресценции ионов металлов сопровождается уменьшением собственной флуоресценции микотоксина. Известно, что сенсibilизированная флуоресценция является результатом непрямого возбуждения иона металла: поглощения света органическим лигандом и передачи энергии электронного возбуждения с триплетного уровня лиганда на резонансный

уровень лантанида с последующей характерной для него эмиссией (эффект антенны). Использование в анализе комплексов с переносом энергии позволяет повысить чувствительность и точность определения ОТА.

Известно, что интенсивность сенсibilизированной флуоресценции ионов РЗЭ зависит от соотношения и близости энергии триплетного органического лиганда и излучательного уровня иона редкоземельного элемента. Вероятно, в связи с этим интенсивность сенсibilизированной флуоресценции выше в случае комплекса ОТА с тербием (III) (5D_4 20500 см^{-1}) и ниже для комплекса европия (III) (5D_1 19020 см^{-1} , 5D_0 17260 см^{-1}) (рис. 1).

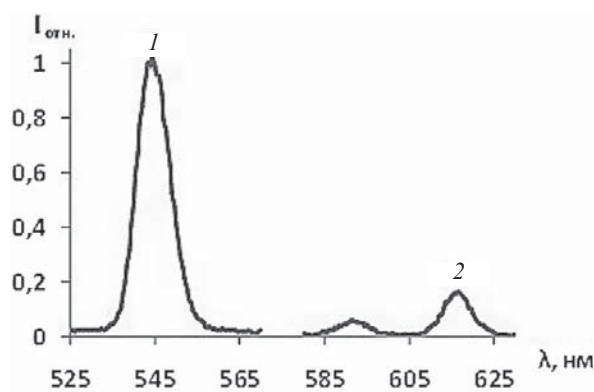


Рис. 1. Спектры флуоресценции растворов комплекса ОТА с: 1 – Tb(III) и 2 – Eu(III), $C_{\text{ОТА}} = 20$ нг/мл, $C_{\text{Ln(III)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 7,0, $\lambda_{\text{возб.}} = 375$ нм и $\lambda_{\text{возб.}} = 396$ нм соответственно

Влияние второго лиганда. Во многих случаях устойчивость бинарного комплекса увеличивается в присутствии второго лиганда, что также сопровождается ростом интенсивности сенсibilизированной флуоресценции лантанида, основанным на замещении остаточных молекул воды из ближайшего окружения иона комплексообразователя и возможной дополнительной сенсibilизации лигандом. В качестве вторых лигандов нами апробированы: полидентатный, не содержащий хромофорные группы ЭДТА, монодентатный триоктилфосфиноксид (ТОФО) и хромофорные бидентатные 1,10-фенантролин (ФЕН) и теноилтрифторацетон (ТТА). Установлено, что в присутствии ЭДТА интенсивность эмиссии бинарного хелата Eu^{3+} с ОТА возрастает незначительно, добавки ФЕН сигнал не изменяют, а при введении ТОФО наблюдается опалесценция растворов.



В присутствии добавок ФЕН интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплекса ОТА-Тб³⁺ увеличилась на 20%, в присутствии добавок ТОФО интенсивность практически не изменилась. Добавки ТТА и ЭДТА тушат флуоресценцию комплекса ОТА-Тб³⁺ (рис. 2).

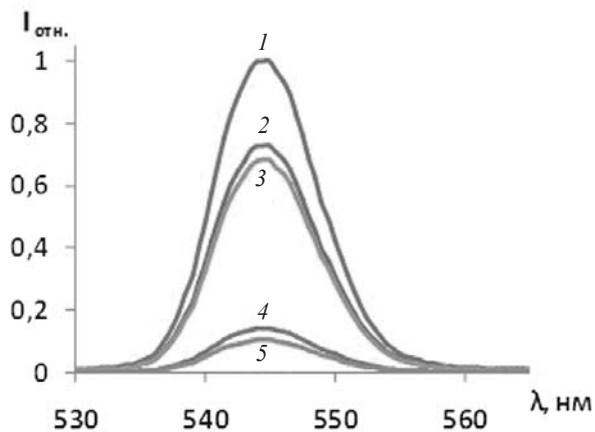


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов комплекса Тб(III) - ОТА - второй лиганд. 1 - ФЕН, 2 - 4-без вт. лиганда, 3 - ТОФО, 4 - ТТА, 5 - ЭДТА. $C_{\text{ОТА}} = 20$ нг/мл, $C_{\text{Тб(III)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{втор. лиг.}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; рН = 7,0, $\lambda_{\text{возб.}} = 375$ нм

Таким образом, разнолигандный комплекс Тб³⁺-ОТА-ФЕН характеризуется максимальной сенсibilизированной флуоресценцией и выбран нами для дальнейшего изучения.

Влияние мицелл ПАВ. Известно, что эффективность переноса энергии, а, следовательно, и интенсивность сенсibilизированной флуоресценции возрастают при переходе от гомогенных растворов к микрогетерогенным организованным средам. Роль ПАВ состоит в концентрировании компонентов реакции, увеличении устойчивости хелата. Более «жесткая» структура компонентов реакции и сближение их в мицелле облегчает перенос энергии возбуждения. Кроме того, мицелла способствует дегидратации комплекса и экранирует флуоресцирующий центр от тушителей. Нами показано, что интенсивность сенсibilизированной флуоресценции зависит от природы мицелл ПАВ. Так, в присутствии мицелл катионных и анионных ПАВ не происходит изменений интенсивности сенсibilизированной флуоресценции бинарных хелатов лантанидов. В присутствии мицелл неионогенных ПАВ наблюдается уменьшение флуоресценции бинарных хелатов, что связано, по-видимому, с частичной солубилизацией ОТА и разрушением комплекса микотоксина с тербием. Увеличение

сигнала эмиссии разнолигандного комплекса Тб(III) - ОТА - ФЕН в среде мицелл Бридж-35 основано на явлении эффективной солубилизации гидрофобного хелата. Установлены оптимальные условия флуоресценции системы Тб³⁺-ОТА-ФЕН-Бридж-35. Максимальная интенсивность эмиссии хелата наблюдается в ацетатно-аммиачном буферном растворе рН 7. Показано, что оптимальная концентрация Тб³⁺ составляет $1 \cdot 10^{-4}$ М, ФЕН - $3 \cdot 10^{-5}$ М, Бридж-35 - $1 \cdot 10^{-2}$ М. Градуировочный график для определения ОТА с помощью системы Тб³⁺-ФЕН-Бридж-35 линеен в диапазоне 5,0 - 100,0 нг/мл, описан уравнением $y = 3.84x + 6.28$, коэффициент корреляции $R^2 = 0.995$, предел обнаружения составляет 2,5 нг/мл.

Авторы выражают благодарность доктору хим. наук, профессору Владимирского государственного университета им. А. Г. и Н. Г. Столетовых В. Г. Амелину за предоставление биологически активных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00450а).

Список литературы

1. Bascaran V., Rojas A. H. de, Choucino P., Delgado T. Analysis of ochratoxin A in milk after direct immunoaffinity column clean-up by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1167, № 1, P. 95-101.
2. Pena A., Cerejo F., Lino C., Silveira I. Determination of ochratoxin A in Portuguese rice samples by high performance liquid chromatography with fluorescence detection // Anal. and Bioanal. Chem. 2005. Vol. 382, № 5. P. 1288-1293.
3. Hernandez M. J., Garcia-Moreno Valme M., Duran E., Gukllen D., Barroso C. G. Validation of two analytical methods for the determination of ochratoxin A by reversed-phased high-performance liquid chromatography coupled to fluorescence detection in musts and sweet wines from Andalusia // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 566, № 1. P. 117-121.
4. Monaci L., Palmisano F., Matrella R., Tantillo G. Determination of ochratoxin A at part-per-trillion level in Italian salami by immunoaffinity clean-up and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1090, № 1. P. 184-187.
5. Gonzalez-Osnaya L., Soriano J. M., Molto J. C., Manes J. Simple liquid chromatography assay for analyzing ochratoxin A in bovine milk // Food Chem. 2008. Vol. 108, № 1. P. 272-276.
6. Gonzalez-Penas E., Leache C., Viscarret M., Obanos A. Perez de, Araguas C., Cerain A. Lopez de. Determination of ochratoxin A in wine using liquid-phase



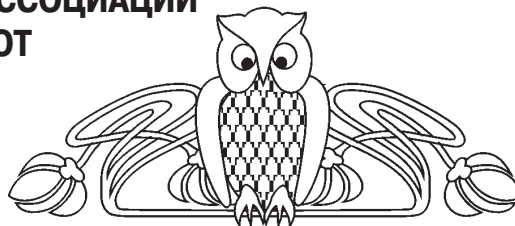
- microextraction combined with liquid chromatography with fluorescence detection // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1025, № 2. P. 163–168.
7. Corneli S., Maragos C. M. Capillary electrophoresis with laser induced fluorescence: method for ochratoxin A // *J. Agr. and Food Chem.* 1998. Vol. 46, № 8. P. 3162–3165.
8. Рикунова Е. Н., Гугучкина Т. И. Определение содержания охратоксина А в виноградных винах // *Изв. вузов. Пищевая технология*. 2005. № 1. С. 107–108
9. Горячева И. Ю., Русанова Т. Ю., Бурмистрова Н. А. Иммунохимические методы определения микотоксинов // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 8. С. 788–806.

УДК 544.169

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова

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



Изучена геометрия и электронное строение молекул гидроксibenзойных, в частности замещенных салициловых кислот, различными квантово-химическими методами. Найдена корреляция между энергией депротонирования и константой диссоциации карбоксильной группы для исследованных соединений. **Ключевые слова:** ab initio расчеты, методы DFT, замещенные салициловые кислоты.

Correlation Analysis of the Dissociation Constants Some Hydroxybenzoate

M. V. Pozharov, T. V. Zacharova

Geometry and electronic structure of several hydroxybenzoic acids including substituted salicylic acids was studied by several quantum chemical algorithms. A correlation between deprotonation energy and carboxylic group dissociation constant was found.

Key words: ab initio calculations, DFT, substituted salicylic acids.

Введение

Гидроксibenзойные кислоты, в частности салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота и ее замещенные, широко используются в науке и технике. Так, салициловая кислота является прекрасной моделью для изучения механизма внутри- и межмолекулярных водородных связей [1–3]. Гидроксibenзойные кислоты, адсорбированные на поверхности наночастиц серебра, могут использоваться для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния [4]. Наиболее широко данные соединения применяются в медицине в качестве антибактериальных и антимикробных агентов [5–8].

Одним из важнейших параметров, определяющих биологическую активность соединений, является pK_a , где K_a – константа равновесия реакции депротонирования [9]. Величина pK_a

играет очень важную роль в определении таких качеств потенциального лекарственного средства, как адсорбция, распределение, метаболизм и выделение. В большинстве лекарственных препаратов содержится, по крайней мере, одна группа, способная обратимо присоединять или отщеплять протон. Согласно уравнению Хендерсона–Хассельбаха, логарифм отношения концентрации непротонированной формы вещества к концентрации протонированной формы равен разности величин pH и pK_a . Соотношение протонированной и депротонированной форм лекарственного средства является ключевым фактором, определяющим его связывающие и транспортные свойства.

pK_a связана с величиной свободной энергии Гиббса (ΔG_{aq}) для реакции протонирования соотношением:

$$pK_a = \Delta G_{aq} / (RT \ln 10) = \Delta G_{aq} / (2.303RT), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

В связи с этим для получения достоверного прогноза величины pK_a необходимо очень точно рассчитать величину ΔG_{aq} , поскольку ошибка в 5,69 кДж/моль при расчете ΔG_{aq} равносильна ошибке на порядок при расчете pK_a при комнатной температуре [9].

Свойства органических кислот в газовой фазе весьма значительно отличаются от их поведения в водном растворе. В результате расчеты, произведенные в газовой фазе, не могут быть использованы для достоверного и точного предсказания констант диссоциации этих кислот в воде. Использование современ-



ных сольватационных моделей, в частности модели COSMO [10], в сочетании с теорией функционала плотности или теории возмущений Мёллера–Плессета позволяет достаточно точно предсказывать константы диссоциации различных соединений, в том числе ароматических кислот [9]. Однако основным недостатком таких расчетов является их ресурсоемкость и большие временные затраты.

В то же время имеются сведения о хорошей корреляции между рассчитанными для газовой фазы теоретическими дескрипторами молекул и экспериментально определенными константами кислотности. В литературе описаны корреляционные зависимости, определенные для уксусной кислоты и ее замещенных [11], алкилзамещенных спиртов [12], *p*-замещенных фенолов [13]. Имеются данные об изучении кислотности гидроксильной группы в цеолитах [14]. Хорошая корреляция между значениями pK_a для большого ряда органических кислот и рассчитанными значениями энергии депротонирования этих кислот позволила оценить кислотность гидрофуллеренов [15]. Достаточно достоверные корреляции между теоретическими дескрипторами и константами кислотно-основного равновесия были получены для таких классов органических соединений, как амины [16, 17], спирты и тиолы [18] и галогенуксусные кислоты [19].

Поскольку для нахождения корреляционной зависимости допустима более высокая погрешность при расчете энергетических характеристик молекулы, то вместо ΔG_r^0 в соотношении (1) можно использовать энтальпию реакции депротонирования (ΔH_r^0), и представить pK_a как линейную функцию от величины ΔH [20,21]:

$$pK_a(f) = a_f \cdot \Delta H_r^0 + b_f, \quad (2),$$

где f обозначает класс ионизируемых соединений, таких как, например, карбоновые кислоты.

Для кислоты НА реакцию депротонирования можно условно записать в виде $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, соответственно ΔH_r^0 для такого процесса находится как разность энергий ($E(A^-) + E(H^+) - E(HA)$), рассчитанных теоретически. Эмпирические параметры a_f и b_f определяются по методу наименьших квадратов для класса соединений f и учитывают систематическую ошибку выбранного метода квантово-химических расчетов (а также сольватационной модели, если таковая используется) и энтропийных эффектов. Нахождение

значений данных параметров позволяет быстро и точно оценить величину pK_a для вещества, относящегося к классу f на основании относительно простых и малозатратных расчетов энергии.

В связи с этим целью данной работы является установление взаимосвязей между полученными экспериментально значениями величин pK_a и рассчитанными значениями энтальпии депротонирования карбоксильной группы в вышеуказанных кислотах.

Экспериментальная часть

Электронная структура и геометрия молекул кислот рассчитаны полуэмпирическими методами AM1 [22] и RM1 [23] и неэмпирическими методами UHF/3-21G(d,p) [24, 25] и 6-31G(d,p) [26–28], в том числе с учетом теории возмущений Мёллера–Плессета 2-го порядка (MP2), и при помощи DFT-потенциалов OLYP [29,30] и V3PW91 [30, 31], с использованием комплекса Firefly v. 8.0 [32], программный код которого частично основан на программном коде Gamess (US) [33]. Графические формулы объектов исследования представлены на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Для оценки точности использованных методов рассчитанные параметры геометрии молекулы салициловой кислоты были сопоставлены с результатами ее кристаллографического исследования [1] (табл. 1).

Как видно из табл. 1, в целом использованные методы достаточно хорошо описывают геометрические характеристики «остова». В то же время существуют некоторые различия между рассчитанными и экспериментальными значениями длин связей (в частности, $C_6 - C_1$ внутримолекулярной водородной связи $O_1 \cdots H_5$), которые варьируются в зависимости от метода.

Рассчитанные значения разницы между энергиями протонированной и депротонированной формы кислот (с учетом эмпирически определенного значения энергии протона в газовой фазе) сопоставлены с экспериментальными данными о константах диссоциации. Результаты сопоставления представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, между значениями энергии депротонирования исследуемых кислот, полученных полуэмпирическими методами (AM1, RM1), и экспериментально определенными значениями pK_a наблюдается слабая

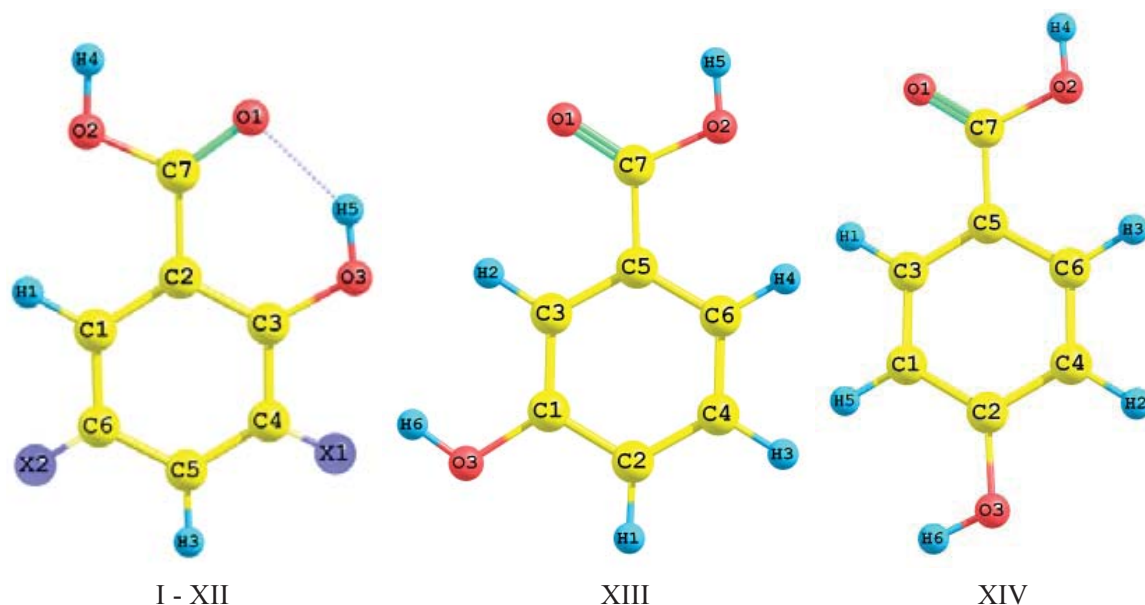


Рис. 1. Строение молекул исследуемых кислот (I-XIII – 2-гидроксибензойная (салициловая) и ее производные (I – $X_1 = -NO_2$, $X_2 = -NO_2$; II – $X_1 = -Cl$, $X_2 = -NO_2$; III – $X_1 = -NO_2$, $X_2 = -H$; IV – $X_1 = -H$, $X_2 = -NO_2$; V – $X_1 = -Cl$, $X_2 = -Cl$; VI – $X_1 = -NH_2$, $X_2 = -SO_3H$; VII – $X_1 = -Cl$, $X_2 = -H$; VIII – $X_1 = -H$, $X_2 = -Cl$; IX – $X_1 = -H$, $X_2 = -SO_3H$; X – $X_1 = -H$, $X_2 = -H$; XI – $X_1 = -H$, $X_2 = -NH_2$; XII – $X_1 = -H$, $X_2 = -CH_3$; XIII – 3-гидроксибензойная; XIV – 4-гидроксибензойная)

Таблица 1

Параметры геометрии молекулы салициловой кислоты, рассчитанные различными методами, и их сравнение с экспериментальными данными (длина связей, Å; углы, °)

Параметр	AM1	RM1	3-21G(d,p)	3-21G(d,p)/OLYP	3-21G(d,p)/B3PW91	3-21G(d,p)/MP2	Эксп., [1]
C – C (кольцо)	1,39 ± 0,02	1,40 ± 0,02	1,40 ± 0,01	1,41 ± 0,01	1,40 ± 0,02	1,41 ± 0,02	1,42 ± 0,02
C ₂ – C ₇	1,46	1,45	1,46	1,46	1,45	1,47	1,47
C ₇ – O ₂	1,36	1,34	1,35	1,38	1,37	1,39	1,31
C ₇ = O ₁	1,24	1,24	1,22	1,26	1,25	1,25	1,24
O ₂ – H ₄	0,94	0,99	0,99	1,00	0,99	0,96	0,99
C ₃ – O ₃	1,36	1,34	1,36	1,38	1,36	1,39	1,37
O ₃ – H ₃	0,95	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96
O ₁ ...H ₅	2,03	1,73	1,83	1,63	1,68	1,82	1,77

Таблица 2

Корреляция между энергиями депротонирования (ΔH_r^0) кислот, рассчитанными различными методами (в кДж/моль), и экспериментально определенными значениями pK_a

Кислота	pK_a (эксп.)	ΔH_r^0 (RM1)	ΔH_r^0 (AM1)	ΔH_r^0 (3-21G(d,p))	ΔH_r^0 (3-21G(d,p)/olyp)	ΔH_r^0 (3-21G(d,p)/mp2)	ΔH_r^0 (3-21G(d,p)/b3pw91)	ΔH_r^0 (6-311G(d,p))
I	0,13 [34]	1033	1082	1311	1294	1349	1288	1019
II	1,33 [34]	1057	1094	1350	1323	1375	1319	1055
III	1,78 [34]	1059	1110	1383	1356	1402	1347	1084
IV	1,98 [34]	1107	1130	1421	1351	1407	1347	1084
V	2,05 [34]	1092	1130	1402	1365	1406	1361	1101
VI	2,14 [35]	1176	1129	1420	1449	1458	1439	1102



Кислота	pKa (эксп.)	ΔH_r^0 (RM1)	ΔH_r^0 (AM1)	ΔH_r^0 (3-21G (d,p))	ΔH_r^0 (3-21G (d,p)/olyp)	ΔH_r^0 (3-21G (d,p)/mp2)	ΔH_r^0 (3-21G (d,p)/b3pw91)	ΔH_r^0 (6-311G (d,p))
VII	2,36 [34]	1114	1156	1430	1390	1432	1386	1125
VIII	2,56 [34]	1117	1156	1436	1395	1439	1391	1131
IX	2,85 [35]	1125	1156	1344	1352	1380	1345	1039
X	2,98 [36]	1185	1180	1473	1422	1473	1419	1163
XI	3,00 [37]	1172	1153	1448	1402	1455	1404	1130
XII	3,23 [34]	1186	1180	1472	1425	1473	1422	1165
XIII	4,08 [36]	1262	1204	1515	1496	1529	1491	1196
XIV	4,57 [36]	1252	1195	1528	1509	1539	1504	1210

корреляция ($R^2 = 0,62-0,64$). Для ряда кислот, содержащих сильные электроакцепторные группы (например, для 3-нитросалициловой и 3-амино-5-сульфосалициловой кислот), наблюдаются существенные расхождения рассчитанных энергий с экспериментальными значениями. Это может быть обусловлено недостаточным учетом влияния таких функциональных групп на распределение электронной плотности в молекуле, что приводит к ухудшению корреляции.

В случае использования неэмпирического базиса 3-21G(d,p) корреляция улучшается ($R^2 = 0,67$), при этом наилучший результат наблю-

дается при использовании DFP-функционалов OLYP ($R^2 = 0,89$) и B3PW91 ($R^2 = 0,88$), что согласуется с литературными данными [9], в то время как учет теории возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка не приводит к столь значительным результатам ($R^2 = 0,79$). При этом увеличение базисного набора снижает показатель корреляции ($R^2 = 0,62$).

Согласно полученным результатам, для кислот, содержащих сульфогруппу, линейная зависимость рН от энергии депротонирования не наблюдается. Если исключить эти кислоты из корреляционной зависимости, показатели корреляции значительно улучшаются (рис. 2).

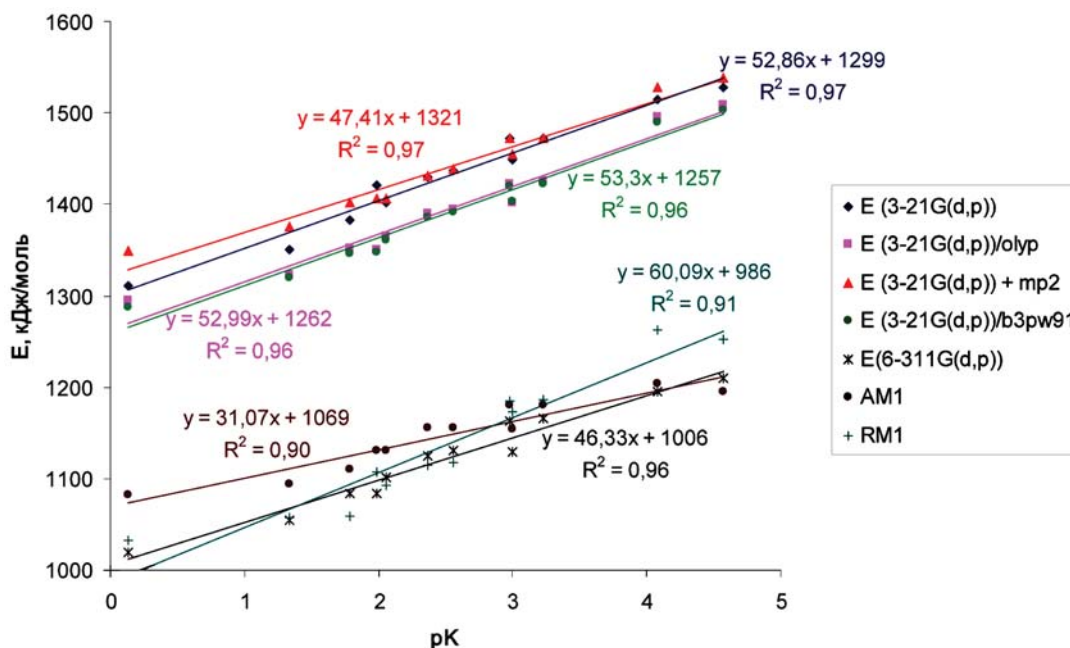


Рис. 2. Корреляция между энергиями депротонирования кислот (за исключением кислот, содержащих сульфогруппу), рассчитанными различными методами в газовой фазе, и экспериментально определенными значениями pK_a



Заключение

Используя полуэмпирические и неэмпирические методы, рассчитаны параметры геометрии и электронной структуры гидроксibenзойных кислот, в частности 2-гидроксibenзойной кислоты и некоторых ее замещенных. Показано, что использование неэмпирического метода 3-21G(d,p) позволяет получить высокую корреляцию ($R^2 = 0,97$) между экспериментальными значениями констант диссоциации исследуемых кислот и рассчитанными значениями энергий их депротонирования при относительно низких временных затратах. Использование сольватационной модели РСМ, применение DFT-методов расчета, учет корреляционно-обменного потенциала (MP2), а также увеличение базисного набора не приводят к существенному увеличению качества корреляционной зависимости. Полученные корреляционные уравнения могут быть использованы для априорной оценки рН различных замещенных гидроксibenзойных кислот.

Авторы статьи выражают благодарность С. П. Муштаковой, Н. А. Бурмистровой, А. В. Маркину за ценные советы и замечания.

Список литературы

1. Kwon Y. Theoretical study on salicylic acid and its analogues: intramolecular hydrogen bonding // J. of Molec. Structure (Theochem). 2000. Vol. 532. P. 227–237.
2. Boczar M., Boda L., Wojcik M. J. Theoretical modeling of infrared spectra of hydrogen-bonded crystals of salicylic acid // Spectrochim. Acta A. 2006. Vol. 64. P. 757–760.
3. Karabacak M., Kose E., Kurt M. FT-Raman, FT-IR spectra and DFT calculations on monomeric and dimeric structures of 5-fluoro- and 5-chloro-salicylic acid // J. Raman Spectrosc. 2010. Vol. 41 P. 1085–1097.
4. Castro J. L., Arenas J. F., López Ramírez M. R., Peláez D., Otero. J. C. Surface-enhanced Raman scattering of hydroxybenzoic acids adsorbed on silver nanoparticles // J. Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 332, iss. 1. P. 130–135.
5. Khan I. M., Ahmad A., Ullah M. F. Synthesis, spectroscopic investigations, antimicrobial and DNA binding studies of a new charge transfer complex of o-phenylenediamine with 3,5-dinitrosalicylic acid // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. Vol. 102. P. 82–87.
6. Kantouch A., El Sayed A. A., Salama M., El Kheir A. A., Mowafi S. Salicylic acid and some of its derivatives as antibacterial agents for viscose fabric // Intern. J. of Biological Macromolecules. 2013. Vol. 62. P. 603–607.
7. Wen P., Chen J., Wan S., Kong W., Zhang P., Wang W., Zhan J., Pan Q., Huang W. Salicylic acid activates phenylalanine ammonia-lyase in grape berry in response to high temperature stress // Plant Growth Regul. 2008. Vol. 55, iss. 1. P. 1–10.
8. Singh Y. P., Das R., Singh R. A. Numerical simulation of the internal vibrations of COOH group in amino-salicylic acids // Afr. J. Biochem. 2007. Vol. 1 (2). P. 19–23.
9. Zhang S., Baker J., Pulay P. A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting pKa Values. 1. Methodology // J. Phys. Chem. A 2010. Vol. 114. P. 425–431.
10. Klamt A., Schüürmann G. COSMO : a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2. 1993. Iss. 5. P. 799–805.
11. De Proft F., Amira S., Choho K., Geerlings P. Quantum-chemical Study of the Acidity of Substituted Acetic Acids with Density Functional Theory based Descriptors // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98 (20). P. 5227–5233.
12. De Proft F., Langenaeker W., Geerlings P. Acidity of Alkyl Substituted Alcohols: Are Alkyl Groups Electron-Donating or Electron-Withdrawing? // Tetrahedron. 1995. Vol. 51. P. 4021–4032.
13. Mendez F., Romero M. L., De Proft F., Geerlings P. p-Phenolic Nucleophiles Basicity and the Elimination-Substitution Ratio in Phenylethylbromide : A HSAB Theoretical Study // J. Org. Chem. 1998. Vol. 63 (17). P. 5774–5778.
14. Tielens F., Langenaeker W., Geerlings P. Ab initio study of the bridging hydroxyl acidity and stability in the 12-membered ring of zeolites // Theochem. 2000. Vol. 496. P. 153–162.
15. Choho K., Van Lier G., Van de Woude G., Geerlings P. Acidity of hydrofullerenes : a quantum chemical study // J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2. 1996. Iss. 8. P. 1723–1732.
16. Yang W., Mortier W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. P. 5708–5711.
17. Contreras R., Fuentealba P., Galvan M., Perez P. A direct evaluation of regional Fukui functions in molecules // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 304. P. 405–413.
18. Perez P., Simon-Manso Y., Aizman A., Fuentealba P., Contreras R. Empirical Energy–Density Relationships for the Analysis of Substituent Effects in Chemical Reactivity // J. Amer. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 4756–4762.
19. Perez P., Toro-Labbe A., Contreras R. Global and Local Analysis of the Gas-Phase Acidity of Haloacetic Acids // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 5882–5887.
20. Klamt A., Eckert F., Diedenhofen M., Beck M. First Principles Calculations of Aqueous pKa Values for Organic and Inorganic Acids Using COSMO-RS Reveal an Inconsistency in the Slope of the pKa Scale // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107. P. 9380–9386.
21. Adam K. R. New Density Functional and Atoms in Molecules Method of Computing Relative pKa Values in Solution // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. P. 11963–11972.
22. Dewar M., Zoebisch E., Healy E., Stewart J. Development and use of quantum mechanical molecular



- models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107(13). P. 3902–3909.
23. Rocha G., Freire R., Simas A., Stewart J. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27, iss. 10. P. 1101–1111.
24. Binkley J., Pople J., Hehre W. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements // J. Amer. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. P. 939–947
25. Gordon M., Binkley J., Pople J., Pietro W., Hehre W. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. P. 2797–2803
26. Ditchfield R., Hehre W., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, iss. 2. P. 724–729.
27. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, iss. 5. P. 2257–2262.
28. Francl M., Pietro W., Hehre W., Binkley J., Gordon M., DeFrees D., Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 3654–3666.
29. Handy N., Cohen A. Left-right correlation energy // J. Mol. Phys. 2001. Vol. 99. P. 403–412.
30. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, iss. 2. P. 785–790.
31. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, iss. 7. P. 5648–5653.
32. Alex A. Granovsky, Firefly version 8.0. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.02.14).
33. Schmidt M., Baldridge K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
34. Mock W., Morsch L. Low barrier hydrogen bonds within salicylate mono-anions // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. P. 2957–2964.
35. Баранова Т. А. Синтез и физико химическое исследование соединений редкоземельных элементов с ароматическими кислотами, содержащими amino и сульфогруппы : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1989.
36. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. (ed.). 88th ed. CRC Press; Taylor and Francis, 2007. 2640 p.
37. Allgayer H., Sonnenbichler J., Kruis W., Paumgartner G. Determination of the pK values of 5-aminosalicylic acid and N-acetylaminosalicylic acid and comparison of the pH dependent lipid-water partition coefficients of sulphasalazine and its metabolites // Arzneimittelforschung. 1985. Vol. 35(9). P. 1457–1459.

УДК 539.193/194:535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ

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

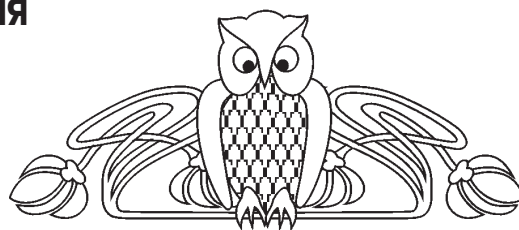
¹Саратовский государственный технический университет,
Энгельсский технологический институт (филиал)
E-mail: elkinmd@mail.ru

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

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

В рамках метода функционала плотности на основании модельных квантовохимических расчетов параметров адиабатического потенциала флавонола, хризина, апигенина и лютеолина предложена интерпретация колебательных спектров возможных конформеров соединений. Выявлены признаки их спектроскопической идентификации.

Ключевые слова: адиабатический потенциал, колебательные спектры, флавоноиды.



Structural Dynamic Models and Spectroscopic Identification of Flavonoids

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

On the base of DFT quantum chemical computations of adiabatic potential parameters for flavonol, chrysin, apigenin, and luteolin, the interpretation of the possible conformers of the above com-



pounds vibrational spectra has been proposed. The indications of the substances' spectroscopic identification have been revealed.

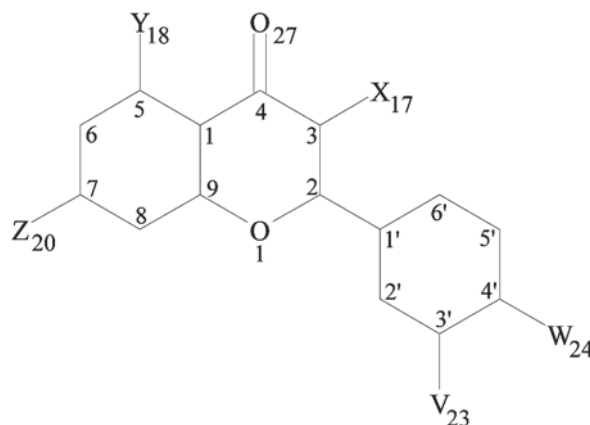
Key words: adiabatic potential, vibrational spectra, flavonoids.

Флавоноиды (гидроксизамещенные флавоны) – известный класс биологически активных соединений [1]. Научный и практический интерес к указанным веществам проявляют специалисты в области биофизики, биохимии, молекулярной биологии, медицины, что связано с обсуждением их влияния на сигнальные и регуляторные системы клетки, рассмотрением механизма их биохимического и биофизического действия.

Задачи подобного типа требуют исследования формы адиабатического потенциала соединений, которая, согласно современным научным воззрениям, определяет основные физико-химические свойства вещества. Возможность оценки параметров адиабатического потенциала предоставляют современные неэмпирические и гибридные методы квантовой химии, программно реализованные в виде сервисных информационных технологий. К их числу принадлежит и известный программный продукт Gaussian [2].

Достоверность полученной теоретической оценки параметров адиабатического потенциала обосновывается, как правило, хорошим совпадением квантовохимических расчетов колебательных спектров исследуемых соединений с имеющимся экспериментом по их ИК и КР спектрам. Для ряда биологически активных соединений с конденсированными ненасыщенными циклами методика использования квантовых расчетов для интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул и выявления признаков их спектроскопической идентификации продемонстрирована, к примеру, в публикациях [3–5].

В настоящей публикации речь идет о построении структурно-динамических моделей моно-, ди-, три- и тетрагидроксизамещенных флавонов (флавонола, хризина, апигенина, лютеолина), выявлении закономерностей в характере поведения параметров адиабатического потенциала бициклического и бензольного фрагментов (рисунок), интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Отметим, что попытка теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний ряда флавоноидов была предпринята, к примеру, в публикациях [6–8], однако полученные результаты следует рассматривать как предварительные.



Нумерация атомов в молекулах флавоноидов:

Соединение	X	Y	Z	V	W
Флаван	H	H	H	H	H
Флавонол	ОН	H	H	H	H
Хризин	H	ОН	ОН	H	H
Апигенин	H	ОН	ОН	H	ОН
Лютеолин	H	ОН	ОН	ОН	ОН

Результаты квантовохимических расчетов и их обсуждение

Оптимизация геометрии флавоноидов осуществлялась в предположении исходной непланарной структуры соединений (группа симметрии C_1). Это позволило воспроизвести низкочастотные крутильные (χ) колебания связей бициклического (с конденсированными кольцами) и бензольного фрагментов, а также оценить влияние их относительного внутреннего вращения. Отметим, что расчеты колебательных спектров флавонола, хризина и апигенина, выполненные в предположении плоской структуры молекул, для ряда конформеров приводят к отрицательным значениям частоты крутильного колебания $\chi_{C_2C_1}$. Однако смещение полос, интерпретированных как колебания циклических фрагментов, не превосходит величины $\sim 20 \text{ см}^{-1}$. При этом качественная оценка интенсивности полос сохраняется. Данный факт дает основание использовать известное в теории молекулярных колебаний приближение свободного внутреннего вращения и предположить, что весь набор колебаний можно условно разделить на колебания бензольного и бициклического фрагментов. В этом случае для достоверности отнесения спектра фундаментальных колебаний флавоноидов можно воспользоваться устоявшейся в расчетной практике интерпретации нормальных колебаний дифенила и нафталина.



Согласно результатам оценок пространственной структуры и спектров ряда флавоноидов [6–8], учет диффузных функций базисного набора обычно принципиального значения не имеет. Расхождениями в значениях соответствующих геометрических параметров можно пренебречь. Смещение полос не превышает величины $\sim 20 \text{ см}^{-1}$. Исключением являются положение полос крутильных колебаний гидроксильной группы ($\chi_{\text{ОН}}$). Их смещение в длинноволновый диапазон может достигать величины $\sim 40 \text{ см}^{-1}$. На решении задачи спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов этот факт не

сказывается, поскольку в диапазоне, где проявляются крутильные колебания ОН-группы (ниже 900 см^{-1}), полосы, отвечающие деформационным колебаниям валентных углов циклических фрагментов (γ) и неплоских колебаний связей С-Н (ρ), имеют интенсивность на порядок меньше.

В настоящей работе квантовохимические расчеты осуществлены на уровне B3LYP/6-311G(d,p) по программам из пакета Gaussian 03W [2].

Результаты анализа нормальных колебаний в сопоставлении с данными экспериментов для флавоноидов и структурно аналогичных соединений [6, 7, 9–14] представлены в табл. 1–4.

Таблица 1

Интерпретация колебательных спектров флавона

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [6]$	$\nu_{\text{экс}} [9]$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [6]$	$\nu_{\text{экс}} [14]$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$Q_{C=O}$	1646	1634	1678	439	211	Q, β	1210	1210	1207	36	86
Q, β	1606	1611	1608	150	1187	β	1181	1158	1180	12	39
Q, γ	1586	1592	1572	46	233	β, Q	1129	1145	1119	40	7
β	1504	1504	1488	17	29	β, Q	1079	1092	1083	10	11
γ, β, Q	1460	1452	1460	108	20	Q, β	1029	1031	1031	30	20
Q, β	1439	–	1443	24	23	Q, γ	993	1003	999	11	109
Q, β	1387	1361	1352	354	122	γ	675	–	672	3	11
Q, β	1331	1326	1325	21	31	$\gamma_{\text{СС}}, \gamma$	577	–	576	1	11
Q, β	1278	1280	1298	54	1	γ	506	–	497	4	15
β, Q	1267	–	1275	5	59	ρ, χ	769	753	765	101	2
$\beta, Q_{\text{СС}}$	1226	1239	1231	22	253	ρ, χ	687	–	691	33	1

Примечание. В табл. 1–4 частоты приведены в см^{-1} . В графах «ИК» и «КР» табл. 1–4 представлены интенсивности полос ИК спектров в км/моль , интенсивности линий спектров КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$ В некоторых графах «ИК» и «КР» табл. 3 и 4 приведены относительные интенсивности (см. последний абзац раздела «Результаты квантовохимических расчетов и их обсуждение»).

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров C_1 и C_s конформеров флавонола (3-гидроксифлавона)

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [7]$	$\nu_{\text{выч}}$	C_1		C_s		Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [7]$	$\nu_{\text{выч}}$	C_1		C_s	
			ИК	КР	ИК	КР				ИК	КР	ИК	КР
$q_{\text{ОН}}$	–	3618	48	102	–	–	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1278	1295	135	235	86	191
$q_{\text{ОН}}$	–	3418	–	–	120	169	β	1218	1224	42	71	18	106
$Q_{C=O}$	1646	1684	364	133	–	–	β	1181	1185	336	33	128	141
$Q_{C=O}$	–	1646	–	–	142	154	β	1156	1157	9	11	2	20
Q, β, γ	1606	1611	111	1191	346	2319	β, Q	1128	1126	26	9	94	21
Q, β, γ	1586	1573	10	287	38	403	γ, β	1101	1105	18	2	12	2
β, Q	1504	1496	16	18	29	59	β	1090	1082	13	1	40	0
β	1460	1470	136	18	136	44	Q, β	1031	1031	11	28	15	23
β	1439	1450	14	30	10	70	$\gamma, \beta_{\text{CO}}$	1004	994	0	61	10	175
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1387	1410	92	41	218	46	$\chi_{\text{ОН}}$	–	641	–	–	52	6
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1331	1337	16	52	377	461	$\chi_{\text{ОН}}$	–	459	97	17	–	–



Таблица 3

Интерпретация колебаний в конформерах хризина (5,7-дигидроксифлавона)

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [10]	$\nu_{\text{эксп}}$ [9]	$\nu_{\text{выч}}$	Максим.		7a;9a		7a;9b		7b;9a		7b;9b	
				ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3690	150	369	0.7	0.5	0.5	0.4	1.0	1.0	0.9	0.8
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3134	409	155	1.0	1.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
$\nu_{\text{C},\gamma,\beta}$	1582	1592	1578	117	428	0.9	1.0	0.8	0.8	0.6	0.5	1.0	0.3
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1502	1504	1493	280	135	1.0	0.9	0.8	1.0	0.1	0.3	0.1	0.4
β	1451	1452	1447	243	80	1.0	1.0	0.8	0.6	1.0	0.5	0.6	0.4
$\beta_{\text{ОН}}$	–	–	1422	138	20	0.2	1.0	1.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
$\nu_{\text{C},\beta}$	1355	1361	1372	172	128	0.7	0.7	0.2	1.0	1.0	0.9	0.4	1.0
$\nu_{\text{C}=\text{O}},\beta$	–	1326	1333	384	100	0.7	1.0	0.8	1.0	0.7	0.6	1.0	0.7
$\nu_{\text{C},\beta}$	–	1280	1294	195	55	0.8	1.0	1.0	1.0	0.5	0.4	1.0	0.6
$\nu_{\text{C},\beta}$	–	1267	1260	91	28	0.6	0.3	0.4	0.3	0.9	1.0	1.0	0.9
$\nu_{\text{C}=\text{C}},\beta$	1247	1239	1236	183	512	0.9	1.0	1.0	0.9	0.2	0.5	0.0	0.4
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1220	1210	1210	153	183	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.6	1.0	1.0
β	–	1158	1176	171	53	0.3	0.9	0.4	1.0	0.1	0.9	1.0	0.9
β	–	1145	1154	250	12	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8	0.3	1.0
$\nu_{\text{C},\gamma_{\text{CC}}}$	–	1092	1087	170	24	0.6	0.8	0.4	0.9	1.0	0.9	0.8	1.0
$\chi_{\text{ОН}}$	–	–	860	104	3	1.0	0.3	1.0	0.3	0.2	0.9	0.2	1.0
ρ,χ	780	753	770	101	2	1.0	0.5	0.9	0.7	0.6	1.0	0.9	0.4
ρ,χ	–	729	747	52	1	0.1	0.3	0.0	0.4	1.0	1.0	0.0	0.5
$\chi_{\text{ОН}}$	–	–	418	111	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.0	1.0
$\chi_{\text{ОН}}$	–	–	398	73	3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0
$\chi_{\text{ОН}}$	–	–	365	104	3	1.0	1.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.8	0.8
$\chi_{\text{ОН}}$	–	–	332	113	3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0

Таблица 4

Интерпретация колебаний в конформерах апигенина (4',5,7-тригидроксифлавона)

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [12]	$\nu_{\text{эксп}}$ [14]	$\nu_{\text{выч}}$	Максим.		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
				ИК	КР	4'a;7b;5a		4'b;7b;5a		4'a;7a;5a		4'b;7a;5a	
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3693	206	469	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3123	432	156	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9
$\nu_{\text{C},\beta,\gamma}$	1581	1592	1578	192	923	1.0	0.9	0.1	0.8	1.0	1.0	0.6	0.9
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1487	1452	1455	171	49	0.7	0.2	0.7	0.2	1.0	1.0	1.0	0.9
$\beta_{\text{ОН}},\nu_{\text{C},\gamma}$	–	–	1428	290	95	0.6	1.0	1.0	0.9	0.2	1.0	0.7	0.9
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1384	1361	1382	118	164	0.4	0.9	0.3	1.0	1.0	0.7	1.0	0.8
β	–	1326	1310	37	28	1.0	0.6	0.6	0.9	0.7	0.7	0.4	1.0
β	–	1280	1283	331	99	1.0	1.0	0.7	0.5	0.7	0.9	0.6	0.4
β	1238	1267	1256	84	32	0.7	0.3	1.0	0.4	0.8	1.0	1.0	0.9
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1166	1145	1145	284	11	0.8	0.3	0.8	0.2	1.0	1.0	1.0	0.9
β	–	–	1112	4	0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0
β	–	1092	1100	137	36	0.6	1.0	0.4	1.0	1.0	0.9	0.7	0.9
$\nu_{\text{C},\gamma_{\text{CC}}}$	1002	–	1089	77	3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0



Окончание табл. 4

Форма колебаний	v _{эксп} [12]	v _{эксп} [14]	v _{выч}	Максим.		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
				ИК	КР	4'a;7b;5a		4'b;7b;5a		4'a;7a;5a		4'b;7a;5a	
γ	–	–	497	34	10	0.8	0.9	1.0	0.9	0.2	1.0	0.3	0.9
γб	–	–	434	25	3	0.0	0.7	0.8	1.0	0.0	0.6	1.0	0.9
χ _{ОН}	–	–	862	102	1	1.0	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
ρ,χ	–	–	829	88	5	1.0	0.8	1.0	1.0	0.6	0.2	0.7	0.6
ρ	745	753	765	67	0	0.7	1.0	0.7	1.0	1.0	0.2	1.0	0.2
χ _{ОН}	–	–	371	117	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	0.8
χ _{ОН}	–	–	363	107	4	0.9	0.7	0.9	0.7	1.0	0.9	1.0	1.0
			v _{выч}	ИК	КР	4'b;7b;5b		4'a;7b;5b		4'a;7a;5b		4'b;7a;5b	
φ _{ОН}	–	–	3690	247	627	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
Q,β	1581	1592	1582	184	483	0.4	0.4	1.0	0.8	0.7	1.0	0.3	0.8
Q,β,β _{ОН}	1500	1504	1500	176	103	0.6	1.0	0.9	0.8	1.0	0.6	0.8	0.8
Q,β,β	1487	1452	1440	300	69	0.7	0.7	0.4	0.8	0.7	1.0	1.0	0.8
β _{ОН} ,β	1384	1361	1346	239	108	0.6	0.8	0.1	0.7	0.4	0.6	1.0	1.0
β	–	1326	1329	452	117	0.7	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	0.4	0.8
φ _{СО} ,β	–	1280	1283	352	92	0.7	0.5	1.0	1.0	0.8	0.8	0.6	0.4
Q,β,β _{ОН}	1238	1267	1251	214	477	1.0	0.7	0.7	0.7	0.6	0.9	1.0	1.0
Q _{СС}	–	1210	1218	172	153	0.0	1.0	0.0	0.8	1.0	0.5	0.8	0.5
β _{ОН} ,β	1166	1158	1178	510	132	1.0	1.0	0.3	0.2	0.0	0.3	0.0	0.3
β	–	1145	1157	629	131	0.4	0.1	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8
χ	745	753	751	52	1	0.6	0.6	0.6	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	411	106	3	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
χ	–	–	400	72	3	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	358	130	4	0.8	0.7	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9
χ _{ОН}	–	–	350	109	4	0.9	1.0	0.7	0.6	1.0	0.9	1.0	0.9

Следует подчеркнуть и тот факт, что оценки ангармонического смещения (ΔE_v) частот в рамках известного соотношения

$$\Delta E_v = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

с использованием выражений для констант ангармоничности χ_{sr} из работы [12], и с помощью процедуры масштабирования частот типа

$$v_{анг} = (0.98 - 4.4 \cdot 10^{-6} v_2) v_2 \quad (2)$$

для всех рассмотренных в настоящей работе флавоноидов хорошо согласуются между собой ($\Delta v \sim 20 \text{ см}^{-1}$). Исключение составляют валентные колебания фрагмента 5a-ОН ($\Delta v \sim 150 \text{ см}^{-1}$) и крутильные колебания гидроксильных фрагментов ($\Delta v \sim 80 \text{ см}^{-1}$). Подобное имеет место в спиназаринах [3–5] и гидроксibenзолах [13, 14]. Экспериментальные данные по фенолу и другим гидроксibenзолам совпадают с результатами расчетов крутильных колебаний гидроксигрупп

при использовании масштабирующего соотношения. Впрочем, на решении задачи спектральной идентификации конформеров флавоноидов имеющееся расхождение в оценке положения полос принципиального значения не имеет.

Применительно к конформерам *a*-типа исходные значения двугранных углов $D(2,3,O17,H)$ (флавонол, хризин, апигенин, лютеолин), $D(10,5,O18,H)$ (хризин, апигенин, лютеолин), $D(2',3',O23,H)$ и $D(3',4,O23,H)$ (лютеолин) для процедуры оптимизации геометрии полагались равными нулю. В случае ротамеров вида *b* значения указанных углов принимались равными 180° . После оптимизации для конформеров типа *a* двугранный угол $D(2,3,O17,H)$ оценивается величинами $\sim 15^\circ$ и $\sim -15^\circ$ (два минимума): оптимизация при условии сохранения планарного строения (C_s) приводит к отрицательному значению частоты крутильного колебания. Пла-



нарное расположение атомов, характеризующееся остальными двугранными углами ротамеров a и b , сохраняется.

Двугранные (торсионные) углы отсчитывались в соответствии с общепринятой системой (как при построении Z -матриц при молекулярном моделировании): двугранный угол, составленный четвёркой последовательно связанных атомов ABCD, то есть угол поворота вокруг связи B-C, считается положительным, если при рассмотрении вдоль оси B-C со стороны атома B связь C-D поворачивается по часовой стрелке.

В выражениях (1) и (2) E_v – величины энергии колебательных состояний; n_s и n_r – квантовые числа состояний; χ_{sr} – константы ангармоничности; ν_e и $\nu_{анг}$ – гармонические и ангармонические значения частот фундаментальных колебаний.

Отметим общие закономерности в поведении геометрических параметров циклических фрагментов молекул всех четырех изученных соединений. Значения длин связей бицикла попадают в интервал 1.36–1.38 Å. Исключения составляют связи $R(3,4)$, $R(4,5)$, $R(5,10)$. Их длина оценивается величинами 1.45, 1.47, 1.42 Å соответственно. Длина связей бензольного цикла попадает в интервал 1.39–1.40 Å, связей $R(1',2)$ – в интервал 1.47–1.48 Å. Отклонение на величину более 2° от значения в 120° имеет место для валентных углов $A(1,2,1')$, $A(3,4,10)$, $A(1,9,8)$. Соответственно это значения 112, 115, 117°. Длина связи C=O располагается в диапазоне 1.22–1.25 Å, связи C-O – в пределах 1.34–1.36 Å, O-H – в интервале 0.96–0.99 Å.

Для флавонола (3-гидроксифлавона) возможны два конформера. Непланарность конформера $3a$ (в двух вариантах, отвечающих двум минимумам) определяется двугранным углом между плоскостями бициклического и бензольного фрагментов $D(1,2,1',6')$ $\sim \pm 40^\circ$. Непланарность фрагмента, отражаемого двугранным углом $D(4,3,O17,H)$, оценивается величинами $\sim \pm 15^\circ$. При этом отклонение от непланарности для связей циклических фрагментов составляет величины $\sim \pm 2^\circ$, что лежит в пределах погрешности квантовохимических расчетов. $3b$ конформер флавонола принадлежит группе симметрии C_s . Длина внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода связи C=O составляет величину 1.98 Å, что сказывается на положении полос валентного (ν_{OH}) и крутильного (χ_{OH}) колебаний гидроксильной группы (см. табл. 2). Полученные результаты хорошо согласуются

с оценкой длины водородной связи (2.05 Å), частот валентного (~ 3460 см⁻¹) и крутильного (~ 610 см⁻¹) колебаний связи O-H в нафтазарине и спиназарине [3–5]. Граничное между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием расстояние H...O равно 2.15 Å [15]. В свете этого уместно отметить достаточно короткий внутримолекулярный контакт (2.15–2.18 Å), соответствующий пограничной по типу межатомного взаимодействия ситуации, с участием атомом кислорода 3-ОН-группы и ближайшего атома водорода бензольного фрагмента.

В случае хризина (5,7-дигидроксифлавона) возможны четыре конформера. Оптимизация их изначально неплоской геометрии приводит к конформациям с точечной группой симметрии C_s . В конформерах $5a;7a$ и $5a;7b$ проявляется более сильная по сравнению с отмеченной выше внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода связи C=O и атомом водорода 5-ОН-группы ($R_{OH} \sim 1.7$ Å). Это подтверждается тем, что расстояния H...O существенно меньше 2.15 Å [15], и, кроме того, имеет место смещение полосы валентного колебания связи O-H в длинноволновый диапазон на величину ~ 600 см⁻¹, а крутильного колебания гидроксильной группы в коротковолновый диапазон на величину ~ 450 см⁻¹ (см. табл. 3). В конформерах $5b;7a$ и $5b;7b$ хризина в низкочастотной области сильный по интенсивности в ИК спектре дублет со щелью ~ 50 см⁻¹ отнесен к крутильным колебаниям гидроксильных групп. Отмечаем хорошее согласие полученных результатов с оценками частот валентного (~ 3640 см⁻¹) и крутильного (~ 330 – 350 см⁻¹) колебаний ОН-группы для резорцина [13, 14].

Для апигенина (4',5,7-тригидроксифлавона) в рамках проведенных нами расчетов реализуются восемь возможных конформеров. В конформерах с $5a$ гидроксигруппой, как и в хризине, имеет место внутримолекулярная водородная связь. В колебательном спектре ее проявление такое же (см. табл. 4), как и в хризине. Длина водородной связи C4=O27...HO17 в молекуле флавонола составляет 1.98 Å. Водородная связь C4=O27...HO18 в случае хризина, апигенина и лютеолина имеет длину 1.69–1.70 Å. Аналогично хризину, изначально неплоская конформация молекулы апигенина после оптимизации сводится к практически планарной структуре с симметрией C_s (отклонения от абсолютных значений двугранных углов, отвечающих плоской молекуле, не превышает $\pm 0.4^\circ$, что лежит в пределах



погрешности квантовохимических расчетов). Положение и интенсивность полос валентного и крутильного колебаний 4'-ОН-группы хорошо согласуются с соответствующими полосами *para*-замещенных фенолов [13, 14]. Валентные колебания гидроксильных фрагментов ($\sim 3610\text{--}3640\text{ см}^{-1}$) интенсивны в спектрах ИК и КР, крутильные колебания ($\sim 340\text{--}420\text{ см}^{-1}$) интенсивны лишь в ИК спектрах.

Как следует из табл. 2–4, спектроскопические характеристики полос, отнесенных к валентным (ν_{OH}) и крутильным (χ_{OH}) колебаниям связей О-Н гидроксильной группы, можно использовать в качестве надежных признаков спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов. При наличии внутримолекулярного взаимодействия (водородной связи) полоса валентного колебания связи О-Н смещается на величину $\sim 500\text{ см}^{-1}$ в длинноволновый диапазон. Это позволяет сразу идентифицировать 5*a* конформеры. Для конформеров 3*a* и 3*b* в табл. 2 смещение составляет $\sim 200\text{ см}^{-1}$ (слабая водородная связь между атомами О17 и Н26 при С6'). Дополнительными признаками могут являться относительные интенсивности полос деформационных колебаний гидроксигрупп (β_{OH}). Полосы располагаются в диапазоне $1550\text{--}1150\text{ см}^{-1}$. Интенсивности полос в ИК и КР спектров для конформеров конкретного флавоноида могут различаться порядком величины (см. табл. 3–4). Отметим, что в указанных таблицах колебания, отделенные щелью менее 20 см^{-1} , представлены одной усредненной полосой с суммарной интенсивностью. Такой подход диктуется тем, что имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам флавоноидов носят избирательный характер и касаются отдельных спектральных диапазонов [10, 11]. Для остальных диапазонов предложенное отнесение носит предсказательный характер, для достоверности которого следует учесть влияние базиса на смещение полос ($\Delta\nu \sim 20\text{ см}^{-1}$). Об этом говорилось выше.

Отметим также, что для диапазона $1550\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ деформационные колебания с участием связей О-Н и С-Н (β) для большинства полос локализованы по форме колебаний. Это касается колебаний как бициклов, так и бензольного фрагмента.

Из представленных таблиц исключены полосы низкой интенсивности, а также полосы, характеристические по частоте и интенсивности, как не представляющие интерес для

задачи спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов.

Рамки одной публикации не позволяют представить результаты построения структурно-динамических моделей тетрагидроксифлавонов (к примеру, лютеолина) в формате табл. 1–4. Укажем на закономерности в колебательных спектрах лютеолина. Многие из этих тенденций справедливы для других тетрагидроксифлавонов, анализ колебательных спектров которых является предметом отдельной статьи.

Для лютеолина (3',4',5,7-тетрагидроксифлавона), согласно квантовым расчетам, возможно наличие 12 конформеров. Их можно разбить на две группы, явным признаком спектроскопической идентификации которых является положение полос валентного и крутильного колебаний связи О-Н в положении 5 бициклической системы.

В шести 5*a*-ОН конформерах проявление внутримолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах аналогично таковому в хризине и апигенине (валентное колебание связи О-Н проявляется в диапазоне $3150\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, крутильное – $870\text{--}860\text{ см}^{-1}$). Сильное по интенсивности в ИК спектре крутильное колебание 7-ОН-группы проявляется в интервале $\sim 380\text{--}360\text{ см}^{-1}$. Значения частот крутильных колебаний гидроксигрупп бензольного фрагмента определяются их относительным взаимным расположением. Диапазоны их проявления $410\text{--}330\text{ см}^{-1}$ и $240\text{--}210\text{ см}^{-1}$. Полосы интенсивны в ИК спектрах. Их следует считать надежными признаками спектроскопической идентификации конформеров. Валентные колебания 3'-, 4'- и 7-гидроксигрупп попадают в интервал $3710\text{--}3650\text{ см}^{-1}$. Их интенсивности в ИК и КР спектрах практически одного порядка (имеет место характеристичность по всем спектроскопическим параметрам).

Для шести конформеров с 5*b*-ОН-группой все четыре валентных колебания связей ОН проявляются в диапазоне $3710\text{--}3650\text{ см}^{-1}$. Их также трудно идентифицировать по интенсивности полос. Крутильные колебания этой группы ротамеров проявляются в диапазонах $450\text{--}420\text{ см}^{-1}$, $360\text{--}320\text{ см}^{-1}$, $230\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Колебания очень интенсивны в ИК спектрах, что можно использовать соответствующие им полосы в качестве признаков спектроскопической идентификации конформеров, учитывая указанный разброс частот по диапазонам ($\Delta\nu \sim 100\text{ см}^{-1}$). Для сравнения отметим результаты расчетов



крутильных колебаний в пирокатехине (1,2-дигидроксибензоле). Для конформера симметрии C_{2v} эти колебания попадают в интервал 350–330 см^{-1} , для ротамеров симметрии C_s они оцениваются величинами ~ 420 и $\sim 210 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связей ОН располагаются в диапазоне 3580–3530 см^{-1} .

В качестве дополнительных признаков спектроскопической идентификации конформеров лютеолина можно использовать полосы деформационных колебаний валентных углов гидроксильной группы ($\beta_{\text{ОН}}$). В область названных колебаний попадают и деформационные колебания связей С-Н (β). Данный факт имеет место также для хризина и апигенина.

Для лютеолина прослеживаются и другие общие закономерности в поведении спектральных параметров полос в колебательных спектрах конформеров гидроксизамещенных флавонов. Это характеричность по частоте, форме и интенсивности полос, отнесенных к валентным и деформационным колебаниям группы С=О, валентным и крутильным колебаниям связей циклических фрагментов, неплоским колебаниям связей С-Н. Очевидно, что полосы, отнесенные к указанным колебаниям, не представляют интереса для задачи спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов.

В табл. 3 и 4 применительно к конформерам даны относительные значения интенсивностей полос по отношению к максимальным величинам для конкретного колебания. Такое представление позволяет выявить: 1) возможность использования полосы в качестве признака спектроскопической идентификации веществ (как правило, это сильные по интенсивности полосы); 2) ротамеры с наибольшей по величине относительной интенсивностью (доминирующие по выявленному признаку); 3) влияние внутримолекулярного вращения на основные спектроскопические характеристики полос соединений.

Заключение

Расчитаны колебательные состояния молекул флавонола, хризина, апигенина и лютеолина, Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися экспериментальными спектрами ИК и КР. Метод теории функционала плотности DFT в варианте B3LYP позволил оценить параметры адиабатического потенциала соединений, выполнить теоретическую интерпретацию их колебательных спектров, выявить признаки спектроскопической идентификации

возможных конформеров. Показано, что влияние гидроксигрупп на пространственную структуру бициклической системы носит локальный характер. Надежными признаками спектроскопической идентификации конформеров являются полосы, интерпретированные как валентные и крутильные колебания ОН-групп. Приемлемыми оказались модель свободного внутреннего вращения и приближение суперпозиции колебаний бициклического и бензольного фрагментов.

Список литературы

1. Таракховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдрашилов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды : биохимия, биофизика, медицина / отв. ред. Е. И. Маевский. Пущино : Synchronbook, 2013. 310 с.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P.M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
3. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман Е. А. Компьютерное моделирование динамики и структуры спиназарина // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2010. № 3 (46). С. 98–105.
4. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Шальнова Т. А. Моделирование внутримолекулярного взаимодействия в спинохромах // Естественные науки. 2011. № 1(34). С. 199–206.
5. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Колебательные спектры и структура спинохромов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2012. Т.12, вып. 2. С. 21–26.
6. Элькин М. Д., Шагаутдинова И. Т., Нуралиева Д. М. Структурно-динамические модели флавоноидов. 1. Флавоны // Естественные науки. 2012. № 3(40). С. 240–244.
7. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Структурно-динамические модели флавоноидов. Моногидроксифлавоны // Естественные науки. 2012. № 4 (41). С. 133–140.
8. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Лихтер А. М., Смирнов В. В. Моделирование структуры и спектров конформеров 3',4' дигидроксифлавонов // Естественные науки. 2013. № 1(42). С. 111–118.
9. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.



10. Sundaraganesun N., Mariappan G., Monoharun S. Molecular structure and vibrational spectroscopic studies of chrysin using HF and density functional theory // Spectrochim. Acta. 2012. Vol. 72A, № 2. P. 67–76.
11. Corredor C., Teslova T., Cañamares M.V., Chen Zh., Zhang J., Lombardi J. R., Leona M. Raman and surface-enhanced Raman spectra of chrysin, apigenin and luteolin // Vibrational Spectroscopy. 2009. Vol. 49, № 2. P. 190–195.
12. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
13. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман Е. А. Моделирование адиабатических потенциалов гидроксизамещенных бензола // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2011. № 3 (57), вып. 1. С. 91–98.
14. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
15. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–16–14+544.344.3]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – ПИРИДИН

К. К. Ильин, З. В. Чепурина, Д. Г. Черкасов

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



Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия–вода–пиридин в интервале 60–145°C. Определены температура образования критической ноды монотектического состояния (132.8°C) и составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы системы и рассчитаны коэффициенты распределения пиридина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Показано, что эффект высаливания пиридина иодидом калия из водных растворов небольшой и незначительно увеличивается с повышением температуры. Анализ построенных изотерм фазовых состояний системы подтвердил фрагмент варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием*.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, пиридин, иодид калия, высаливание, критическая нода монотектического состояния, монотектика, визуально-политермический метод.

Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Ternary System Potassium Iodide – Water – Pyridine

К. К. Ilin, Z. V. Chepurina, D. G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in the potassium iodide – water – pyridine ternary system were studied by the visual polythermal method over a temperature range 60–145°C. The formation temperature of critical node of monotectic state (132.8°C) and the solution compositions corresponding to the critical points of solubility at several temperatures were determined. Isothermal phase diagrams of the system were plotted and the distribution coefficients of pyridine between the aqueous and organic phases of the monotectic state

were calculated at various temperatures. It is shown that the effect of pyridine salting-out with potassium iodide from aqueous solutions is small and slightly grows as temperature increases. Analysis of the plotted isotherms of the phase states of the system has confirmed the corresponding fragment of the scheme of a topological transformation variant of the phase diagrams of ternary systems salt – binary solvent with salting-in – salting-out effects.

Key words: phase diagram, potassium iodide, pyridine, salting-out, critical monotectic state node, monotectic, visual polythermal method.

Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах *соль – бинарный растворитель* имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации [1–3]. Такие исследования позволяют выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы системы, установить температуру образования двухжидкофазного состояния и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры [4].

Влияние галогенидов калия (хлорида, бромида, иодида) на растворимость компонентов двойной гомогенной системы *вода – пиридин* изучено в работах [5–7]. Данные о растворимости фторида калия в водно-пиридиновых растворах в литературе отсутствуют. Тиммерманс [5] изучил растворимость большого количества солей, в том числе KCl, KBr и KI, в водном



растворе, содержащем 29.3 мас.% пиридина. Хлорид и бромид калия были отнесены им к группе солей, которые в зависимости от их концентрации и температуры способны расслаивать смеси воды и пиридина. Иодид калия был включен в группу солей, не вызывающих расслаивания. Подробное исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе *хлорид калия–вода–пиридин* в интервале 0–160°C проведено в [6]. Авторы определили температуру образования критической ноды монотектического состояния (температуру начала расслаивания) в этой системе (18.4°C) и составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Изотермические фазовые диаграммы системы построены ими при нескольких температурах. Установлено, что эффект высаливания пиридина из водных растворов хлоридом калия увеличивается с повышением температуры и достигает наибольшего значения при 160°C [6]. Растворимость иодида калия в интервале 5–60°C в водно-пиридиновых растворах, содержащих 14, 27, 40, 55, 70 и 85 мас.% пиридина, ранее изучена соавторами данной статьи [7]. Обнаружено, что растворимость соли монотонно уменьшается при увеличении содержания пиридина в бинарном растворителе и расслаивание в тройной системе *иодид калия – вода – пиридин* в указанном температурном интервале не наблюдается.

Известно, что иодид-анион и катион калия характеризуются отрицательной гидратацией [8] при относительно невысоких температурах. Поэтому иодиды щелочных металлов в небольших концентрациях оказывают всаливающее действие на гетерогенные водно-органические смеси [9, 10]. С повышением температуры, как показано в [4], происходит потеря всаливающих свойств солей и нарастание высаливающих. Можно предположить, что с повышением температуры иодид калия будет оказывать высаливающее действие на водно-пиридиновые растворы, что приведет к их расслаиванию.

Настоящая работа посвящена продолжению исследования фазового поведения тройной системы *иодид калия – вода – пиридин* в интервале 60–145°C. Целью работы было выявить влияние соли на смеси двойной гомогенной системы *вода – пиридин* при высоких температурах и подтвердить разработанную нами схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием* при изменении температуры [11].

Экспериментальная часть

Использованные в работе растворители подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат пиридина квалификации «ч.д.а.» (содержание основного вещества более 99%) сушили и перегоняли по методике [12]. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности; их физические константы хорошо согласуются со справочными данными [13].

Иодид калия квалификации «ч.д.а.» (содержание основного вещества 99.8 мас.%) тщательно растирали до мелкодисперсного состояния, сушили на воздухе при 150°C и досушивали в вакууме над оксидом фосфора (V) до постоянной массы при 100°C. Отсутствие влаги контролировали термогравиметрическим анализом. Подготовленные к работе препараты пиридина и соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы *иодид калия – вода – пиридин* изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров по методике [14]. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [15]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами. Признаком установления равновесия в гетерогенных смесях была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе как со стороны более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу иодиду калия. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [14]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ± 0.5 –1.0%.

Результаты и их обсуждение

В состав изучаемой тройной системы *иодид калия – вода – пиридин* входят три двойные системы.



Двойная система *вода – пиридин* является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния [13]. Диаграмма плавкости этой системы показывает, что она относится к системам эвтектического типа [16]. Кривая кристаллизации воды очень пологая, с почти горизонтальным участком, что характерно для систем, находящихся в скрытнорасплавляющемся состоянии [16]. Имеются данные о том, что система *вода – пиридин* имеет НКТР выше 150°C [17]. Водные растворы пиридина исследовали по целому ряду свойств: электропроводности, плотности, вязкости, поверхностному натяжению, показателю преломления света. Большинство исследователей сделали вывод о том, что в системе *вода – пиридин* осуществляется взаимодействие компонентов, приводящее к образованию за счет водородных связей гидратов пиридина различного состава (моно-, ди- и тригидрат). В [18] на основании вида изотерм вязкости и ее температурного коэффициента предположили, что наиболее вероятно существование ди- или тригидрата. Несомненно, что гидрат или гидраты обладают невысокой устойчивостью, о чем свидетельствует низкое значение константы диссоциации пиридина.

Диаграмма растворимости двойной системы *иодид калия – вода* характеризуется эвтектическим равновесием при -23.1°C (52.2 мас.% соли), твердыми фазами которого являются лед и индивидуальной иодид калия [19]. Иодид калия очень хорошо растворим в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Значения растворимости этой соли в воде в широком интервале температур приведены в справочнике [20].

По литературным данным, иодид калия очень мало растворим в пиридине (0.26 мас.% при 10°C и 0.11 мас.% при 114°C) [20].

В тройной системе *иодид калия – вода – пиридин* политемически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по семи сечениям концентрационного треугольника, в интервале температур $60\text{--}145^{\circ}\text{C}$. Смеси компонентов сечений I–VI характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 14:86(I), 27:73(II), 40:60(III), 55:45(IV), 70:30(V), 85:15(VI). Смеси компонентов по сечению VII характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс иодида калия и воды: 70:30. Для всех сечений построены политемры фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Изучение смесей компонентов по сечению VII показало, что при 132.8°C в системе осуществляется трехфазное неинвариантное равновесие двух идентичных жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли. На диаграмме растворимости тройной системы этому неинвариантному равновесию отвечает нода, получившая название критической ноды монотектического состояния [21].

Для выяснения зависимости критической температуры растворения для равновесия жидкость–жидкость от состава раствора были исследованы смеси компонентов по двум дополнительным сечениям, которые характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 47.81:52.19, 50.00:50.00. Зависимости критической температуры растворения от содержания иодида калия и пиридина в растворах представлены на рис. 1. Критические кривые начинаются при 144.5°C и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (132.8°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS. С возрастанием содержания соли в растворе критическая температура растворения понижается, а увеличение содержания пиридина приводит к ее повышению.

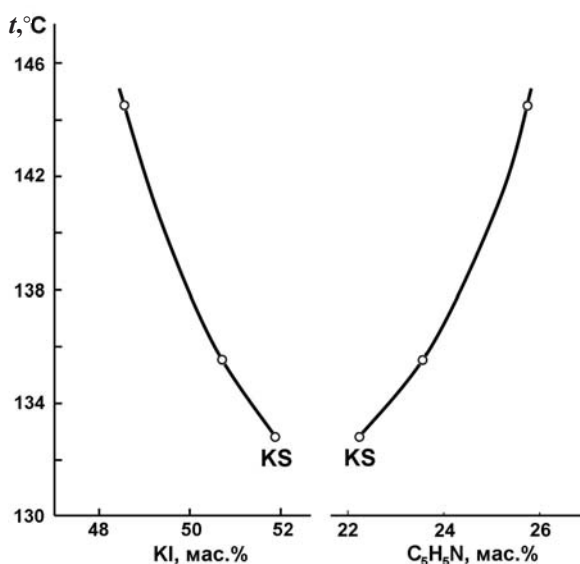


Рис. 1. Зависимости критической температуры растворения жидкость – жидкость от содержания иодида калия и пиридина в смесях компонентов системы *иодид калия – вода – пиридин*

Известно, что галогениды щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и



анион соли преимущественно гидратируются [22]. Такие соли повышают ВКТР или понижают НКТР двойных систем [14, 23]. На основании полученных нами результатов можно заключить, что система вода – пиридин ведет себя как система с высоко расположенной НКТР, что подтверждает данные, приведенные в работе [17]. Введение иодида калия в водно-пиридиновые растворы приводит к понижению критической температуры растворения до 132.8°C.

Политермы фазовых состояний и критические кривые (см. рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, со-

ответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 изображены изотермы фазовых состояний при 90.0, 132.8, 135.0 и 145.0°C, позволившие выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов при 60.0, 90.0, 110.0, 132.8, 135.0 и 145.0°C приведены в табл. 1. Значения растворимости иодида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным [20].

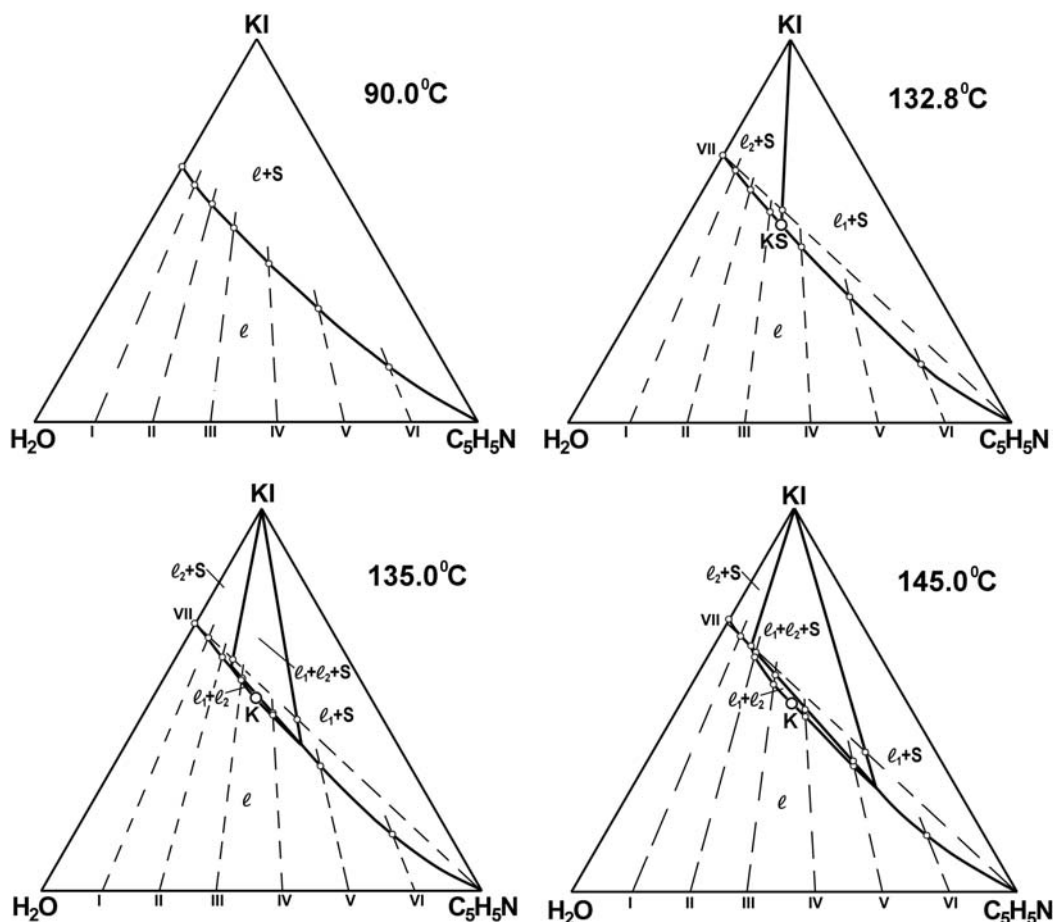


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы иодид калия – вода – пиридин при 90.0, 132.8, 135.0 и 145.0°C

В интервале 60.0–132.8°C фазовая диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости (например, на изотерме при 90.0°C), разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния l и кристаллизации соли $l+S$ (см. рис. 2). При 132.8°C на линии растворимости появляется критическая точка К, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы (органи-

ческая l_1 и водная l_2) идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (KI), возникает критическая нода KS монотектического состояния. Состав критической жидкой фазы К определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 132.8°C.



Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин

T, °C	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N
60.0	63.8	36.2	0.0	38.5	27.7	33.8
	58.8	35.4	5.8	27.8	21.7	50.5
	53.6	33.9	12.5	14.7	12.8	72.5
	47.3	31.6	21.1			
90.0	66.5	33.5	0.0	41.5	26.3	32.2
	61.8	32.9	5.3	29.9	21.0	49.1
	56.9	31.5	11.6	14.9	12.8	72.3
	50.8	29.5	19.7			
110.0	68.2	31.8	0.0	43.6	25.4	31.0
	63.8	31.1	5.1	31.3	20.6	48.1
	58.7	30.1	11.2	15.0	12.7	72.3
	52.9	28.3	18.8			
132.8	69.9	30.1	0.0	51.9*	25.9*	22.2*
	65.8	29.4	4.8	45.9	24.3	29.8
	60.8	28.6	10.6	32.9	20.1	47.0
	55.1	26.9	18.0	15.1	12.7	72.2
135.0	70.1	29.9	0.0	50.9**	25.8**	23.3**
	66.0	29.2	4.8	45.9	24.3	29.8
	61.0	28.5	10.5	33.0	20.1	46.9
	55.1	26.9	18.0	15.1	12.7	72.2
145.0	70.8	29.2	0.0	48.4**	25.8**	25.8**
	66.5	28.8	4.7	44.8	24.8	30.4
	61.2	28.3	10.5	33.0	20.1	46.9
	53.9	27.7	18.4	15.2	12.7	72.1

Примечание. * Критическая конечная точка критической ноды монотектического состояния. ** Критическая точка равновесия жидкость – жидкость.

С повышением температуры, как видно из изотермы при 135.0°C (см. рис. 2), критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями кристаллизации соли $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и очень небольшим полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотерма при 145.0°C), но размеры полей расслоения и монотектики увеличиваются, а полей кристаллизации соли уменьшаются.

Составы жидких фаз монотектического состояния (табл. 2) находили графически на

изотермических фазовых диаграммах системы (см. рис. 2). Коэффициенты распределения K_p пиридина между органической и водной фазами монотектического состояния при трех температурах приведены в табл. 2. При каждой температуре K_p имеет небольшое значение, что свидетельствует о слабом высаливающем действии этой соли. Незначительное возрастание K_p с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания пиридина из водных растворов иодидом калия, что, очевидно, связано с разрушением гидратов пиридина [18] и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния (см. табл. 2).



Таблица 2

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения K_p пиридина в тройной системе иодид калия – вода – пиридин

$T, ^\circ\text{C}$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KI, мас.%						Коэффициент распределения, K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	
132.8	52.0	25.8	22.2	52.0	25.8	22.2	1.0
135.0	58.2	27.9	13.9	38.2	21.8	40.0	2.9
145.0	63.7	28.2	8.1	27.7	17.9	54.4	6.7

Таким образом, анализ изотерм фазовых состояний системы *иодид калия – вода – пиридин* подтвердил фрагмент варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с всаливанием–высаливанием [11]. С повышением температуры и увеличением концентрации иодид калия оказывает высаливающее действие на водно-пиридиновые растворы и, начиная с 132.8°C, в тройной системе наблюдается расслаивание, что подтверждает ранее сделанное предположение. Поэтому топологическая трансформация фазовой диаграммы системы *иодид калия – вода – пиридин* описывается той же самой последовательностью изотерм, что и для исследованных нами ранее тройных систем с солями-высаливателями [4, 21, 23].

Список литературы

- Сергеева В. Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Усп. химии. 1965. Т. 34, № 4. С. 717–733.
- Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М. : Атомиздат, 1969. 124 с.
- Цитарис И. Н., Добросердов Л. Л., Коган В. Б. Солевая ректификация / под ред. В. Б. Когана. Л. : Химия, 1969. 164 с.
- Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием-высаливанием : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2013. 48 с.
- Timmermans J. Die kritische Loesungstemperatur von ternaeren Gemengen // Z. Phys. Chem. 1907. В. 58. S. 129–213.
- Ильин К. К., Никурашина Н. И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода – пиридин – хлорид калия в интервале температур 0–160° // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 10. С. 2211–2215.
- Чепурина З. В., Черкасов Д. Г. Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. VIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Изд-во «КУБиК», 2011. С. 451–453.
- Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1984. 272 с.
- Thangavel S., Moollel M. J. Studies in triethylamine–water. III. Effect of potassium iodide on phase separation of triethylamine–water mixtures // Z. Phys. Chem. (BRD). 1984. В. 139. S. 217–224.
- Масхулия В. П., Крупаткин И. П. Исследование высаливания – всаливания растворов фурфурола иодидами и бромидами // Фазовые равновесия : сб. ст. Калинин : Изд-во Калинин. ун-та, 1975. Вып. 2. С. 35–40.
- Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : сб. тр. : в 2 т. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. Т. 1. С. 57–61.
- Лабораторная техника органической химии / пер. с чеш. ; под ред. Б. Кейла. М. : Мир, 1966. 751 с.
- Химическая энциклопедия / ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1988–1998. Т. 1–5.
- Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152.
- Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ.; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
- Крупаткин И. Л., Роженцова П. О. Поведение двойных скрытнорасслаивающихся систем в тройных системах // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 4. С. 1036–1039.
- Сергеева В. Ф., Матюшинская Л. Б. Равновесие жидкость – жидкость в системах вода – изомаляная кислота – пиридин – (2-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин) // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47, № 6. С. 1215–1218.
- Трифонов Н. А., Усть-Качкинцев В. Ф. Электропроводность системы пиридин – вода // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22, № 6. С. 747–752.
- Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1972. 248 с.
- Справочник по растворимости. Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1963. Т. I, кн. 1, 2. 1960 с.
- Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями



конденсированных фаз : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2000. 48 с.

22. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / пер. с англ.; под ред. И. П. Белецкой. М. : Мир, 1979. 712 с.

23. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 421–425.

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ РЯДА ТЕТРАЗОЛОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Д. Н. Комов, Адиба А. Махмод¹, А. А. Матикенова, Л. А. Исайчева, А. П. Кривенько, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет

¹Университет Дияла, Ирак

E-mail: kazarinovia@mail.ru

Изучено влияние на процесс анодного растворения стали марки Ст3 в фосфорнокислых растворах следующих ингибиторов: ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[5,1-*b*]хиноазолина, ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло[5,1-*b*]циклопента[*d*]пиримидина, ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-*b*]циклопента[*d*]-4,10-дигидропиримидина. Показано, что данные ингибиторы относятся к ингибиторам анодного типа (тормозят процесс анодного растворения металла и не оказывают влияния на катодный процесс выделения водорода). Установлено, что торможение процесса растворения стали при введении ингибитора происходит без изменения механизма реакции, а ингибирующий эффект связан с экранирующим эффектом и повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения $E_{кор}$ в положительную область. На основе импедансных измерений показано, что с увеличением времени экспозиции ингибитора увеличивается сопротивление переноса заряда (R_2) и уменьшается ёмкость двойного слоя (C_{dl}). На основе данных о C_{dl} и R_2 оценены защитный эффект (Z) и степень заполнения поверхности электрода ингибитором (θ), которые сильно зависят от времени экспозиции. Ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6, исходя из полученных значений Z , можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом.

Ключевые слова: коррозия стали, ингибиторы коррозии, фосфорнокислые растворы, импедансные измерения, тетразолы.

Effect of Tetrazolic Corrosion Inhibitors on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Steel in Phosphoric Acidic Solutions

D. N. Komov, Adiba A. Mahmmod, A. A. Matikenova, L. A. Isaicheva, A. P. Kriven'ko, I. A. Kazarinov

The influence of the following inhibitors on the process of anodic dissolution of St3 steel in phosphoric acidic solutions was studied: 9-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrotetrazolo[5,1-*b*]quinazolin (PTQ1), 10-phenyltetrazolo[5,1-*b*]cyclohepta[*d*]pyrimidine (PCP3), and 10-phenyltetrazolo[5,1-*b*]cyclohepta[*d*]-4,10-dihydropyrimidine (PCD6). These inhibitors have been shown to be of anodic type (they inhibit anodic metal dissolution and do not affect the process

of cathodic hydrogen evolution). The steel dissolution inhibition by introducing the inhibitor has been found to proceed with the reaction mechanism unchanged, and the inhibitory effect is due to a shielding effect and an increase in the overvoltage of the electrode reactions due to a shift of E_{cor} towards positive values.

On the basis of our impedance measurements, it is shown that the charge transfer resistance (R_2) increases and the double layer capacity (C_{dl}) reduces when the inhibitor exposure time grows. The protective effect (Z) and the filling degree of the electrode surface with inhibitor (θ), which are strongly dependent on exposure time, were estimated from our data on C_{dl} and R_2 . The PCP3 and PCD6 inhibitors, on the basis of the Z values obtained, can be classified as inhibitors with moderate protective effect.

Key words: steel corrosion, corrosion inhibitor, phosphate solutions, impedance measurements, tetrazols.

Введение

Нефтегазодобывающая промышленность является одним из наиболее крупных потребителей ингибиторов коррозии. Это связано с чрезвычайно большими объемами добываемой продукции и соответственно с большими объемами агрессивных сред, подлежащих ингибированию. Ингибиторы кислотной коррозии в нефтяной промышленности применяются для снижения скорости коррозионных процессов при добыче, хранении и транспортировке обводненной нефти, при кислотной обработке скважин для увеличения их продуктивности и др. [1]. Применение ингибиторов позволяет существенно повысить надежность и долговечность оборудования, не изменяя технологии процесса.

Применение растворов фосфорной кислоты при кислотной обработке нагнетательных скважин и нефтепромыслового оборудования имеет определенные преимущества, поскольку в этом





случае в широкой области рН возможна пассивация железа труднорастворимыми фосфатами [2, 3]. Однако эффективная защита металлов и сплавов в растворах фосфорной кислоты может быть достигнута только при дополнительном введении в рабочие растворы соответствующих ингибиторов.

Использование ингибиторов коррозии – химических соединений или их смесей, добавление которых в систему замедляет и даже подавляет коррозию металлов без существенного изменения содержания в ней коррозионных компонентов, является одним из эффективнейших химических способов борьбы с коррозией. Среди ингибиторов важное место занимают органические гетероциклические соединения класса азолов [4]. Они, как ингибиторы коррозии черных и цветных металлов, способны обеспечить их эффективную защиту в различных агрессивных средах. Относительно мало исследованы в качестве ингибиторов коррозии тетразолы; высокая реакционная способность и неплохая термостабильность позволяют надеяться на успехи в дальнейшем поиске среди них соединений, способных к противокоррозионной защите стали в растворах фосфорной кислоты.

Целью данной работы явилось изучение коррозионно-электрохимического поведения стали марки Ст3 в фосфорнокислых растворах и оценка влияния ингибирующих свойств замещенных тетразолов на этот процесс.

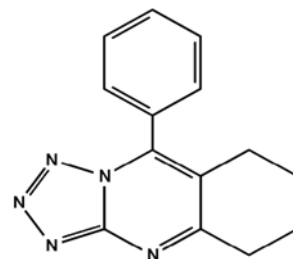
Экспериментальная часть

Для электрохимических и импедансных измерений использовалась стеклянная трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего электрода использовался образец стали марки Ст3 с рабочей поверхностью 2 см². Зачистка поверхности электрода осуществлялась наждачной бумагой р300. После зачистки и обезжиривания поверхности этиловым спиртом электрод промывали бидистиллированной водой.

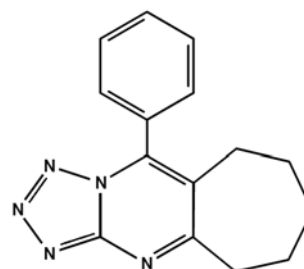
Вспомогательный электрод был выполнен из платиновой проволоки, скрученной в спираль. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), имеющий потенциал +0.201 В (н.в.э.), который соединялся с рабочим отсеком ячейки с помощью агар-агарового мостика.

Рабочим электролитом служил 0.5 М раствор фосфорной кислоты, приготовленный разбавлением 15.1 М фосфорной кислоты (х.ч.) на бидистиллированной воде (рН 1.97). Далее рН раствора доводили до нужного значения добавлением в электролит кристаллического КОН.

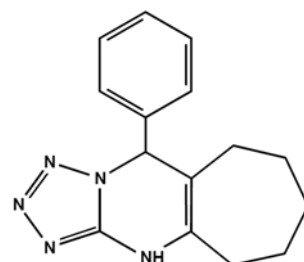
В качестве ингибиторов коррозии исследованы конденсированные гетероциклические соединения, фрагментарно включающие тетразольный цикл [5]:



– ингибитор ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло [5,1-б] хиनाзолина;



– ингибитор ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло [5,1-б] циклогепта[d] пиримидина;



– ингибитор ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-б] циклогепта[d]-4,10-дигидропиримидина.

При проведении экспериментов использовали различные концентрации ингибиторов, которые готовили растворением навесок этих веществ в ацетоне. Концентрация ингибиторов варьировалась в пределах 0.01–0.1 моль на литр раствора.

Поляризационные кривые снимались с помощью потенциостата ИРС-Pro, совмещённого с ПК специальным программным обеспечением, в потенциодинамическом режиме со скоростью наложения потенциала 3мВ/с. Диапазон потенциала изменялся от -1,6 до 2,1 В. Обработка результатов измерений проводилась с помощью программы Microsoft Excel.

Спектры импеданса снимались в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 10кГц – 0,01 Гц с помощью электрохимического измерительного комплекса «Auto-



lab». Для обработки результатов применялась программа ZView.

Степень заполнения поверхности стали ингибитором (Θ) рассчитывалась по формуле [6–8]:

$$\Theta = (C_0 - C) / C_0 - C_1, \quad (1)$$

где C_0 , C , C_1 – емкости двойного слоя в растворе фона, т.е. в электролите без добавок ингибитора, в растворе с добавкой ингибитора и при максимальном заполнении электрода молекулами ингибитора.

Защитный эффект ингибиторов определялся на основе импедансных измерений по формуле [7, 8]:

$$Z, \% = 100[(R_{1, \text{инг}} - R_{1, \text{фон}}) / R_{1, \text{инг}}], \quad (2)$$

где $R_{1, \text{фон}}$ и $R_{1, \text{инг}}$ – сопротивление переноса заряда в анодной реакции в фоновом растворе и растворе, содержащем ингибитор.

Результаты и их обсуждение

Электрохимическое поведение стали в растворах фосфорной кислоты. При исследовании электрохимического поведения стали марки Ст3 в 0.5 М растворе фосфорной кислоты было установлено, что потенциодинамическая поляризационная кривая имеет один ярко выраженный пик, отвечающий максимальной скорости анодного растворения металла в области потенциалов 0.35–0.4 В (рис. 1). За пиком следует резкое падение скорости анодного процесса, связанное с полной пассивацией электрода, вследствие образования на поверхности металла нерастворимой фосфатной плёнки. При потенциале 1.7 В начинается рост тока, что связано с разрядом воды, то есть с выделением кислорода на поверхности рабочего электрода. Потенциалу, равному -0.58 В, соответствует потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$. В области потенциалов от -0.58 до -1.60 В происходит катодное выделение водорода на рабочем электроде.

Поскольку скорость коррозии стали зависит от pH раствора, на рис. 2 приведены анодные поляризационные кривые процесса окисления стального электрода в растворе фосфорной кислоты с различным значением pH. Как видно из рис. 2, с увеличением pH скорость растворения стали уменьшается, а потенциал, отвечающий полной пассивации электрода, сдвигается в отрицательную область. Также следует отметить, что наклон кривой, отвечающий активному растворению металла, практически не меняется

с ростом pH от 2 до 5. Это свидетельствует об одном и том же механизме начальной стадии растворения стального электрода в растворах фосфорной кислоты.

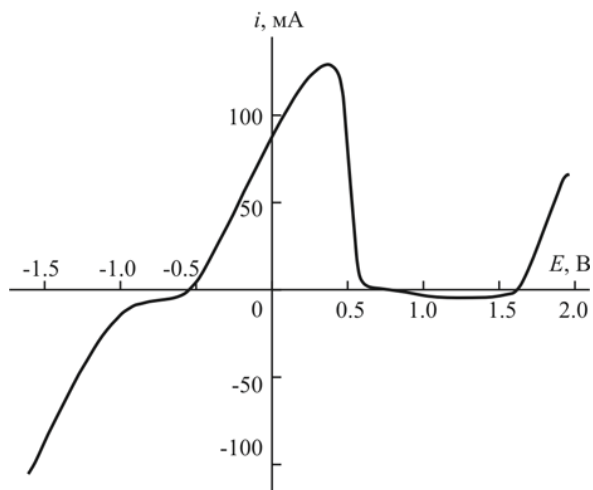


Рис. 1. Потенциодинамическая поляризационная кривая стального электрода (Ст3) в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (pH 2.0, скорость развертки потенциала 3 мВ/с)

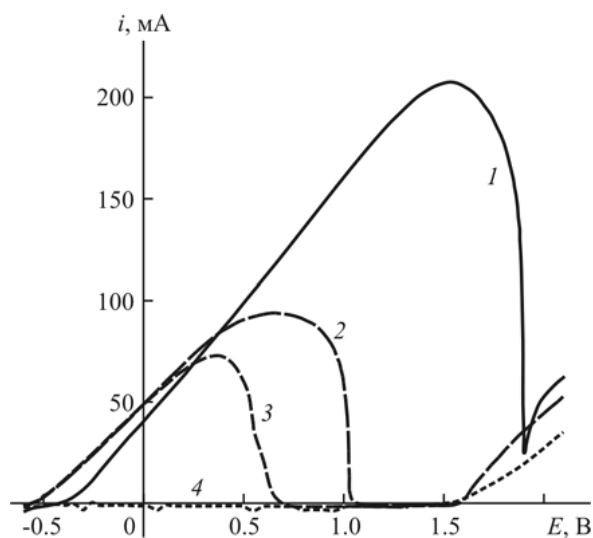


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые стального электрода (Ст3) в 0.5 М растворе фосфорной кислоты при различных значениях pH: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 5; 4 – 6 (скорость развертки потенциала 3 мВ/с)

Для установления механизма анодного растворения стали в растворах фосфорной кислоты полученные зависимости были обработаны в тафелевских координатах для начальной анодной области потенциалов, в которой на поверхности электрода еще не образовались фазовые продукты (рис. 3).

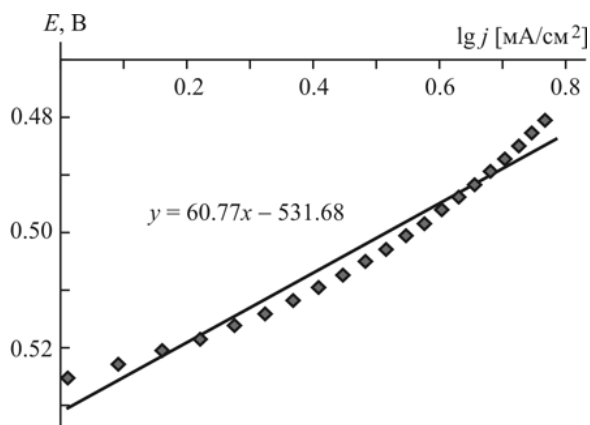
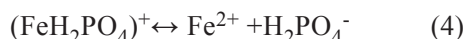


Рис. 3. Зависимость плотности тока начальной стадии анодного растворения стального электрода (Ст3) от потенциала в тафелевских координатах в 0.5 М растворе фосфорной кислоты

Рассчитанная величина наклона поляризационной кривой ($dE/dlgj$) в этом случае приблизительно составила 0,060 В на порядок тока. Исходя из полученных данных механизм анодного растворения стали в растворах фосфорной кислоты может быть представлен следующей схемой [9]:



Скорость анодной реакции при таком механизме будет описываться уравнением:

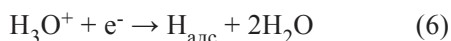
$$j = KC \exp(2\beta\phi F/RT), \quad (5)$$

из которого следует, что $dE/dlgj = 0.059$ мВ на порядок тока, а это значение очень близко к экспериментально определенной величине. Также следует отметить, что при изменении pH раствора не было установлено изменение $E_{кор}$.

Кинетика катодного выделения водорода.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые катодного выделения водорода на стальном электроде в растворе фосфорной кислоты. Из полученных данных следует, что pH раствора не влияет на этот процесс, а следовательно, и на механизм реакции.

Обработка полученных результатов в тафелевских координатах (рис. 5) показывает, что величина наклона поляризационной кривой ($dE/dlgj$) для данного процесса равна 0,126 В на порядок тока, что соответствует механизму, при котором лимитирующей является стадия разряда ионов гидроксония [10]:



с последующей быстрой стадией рекомбинации:

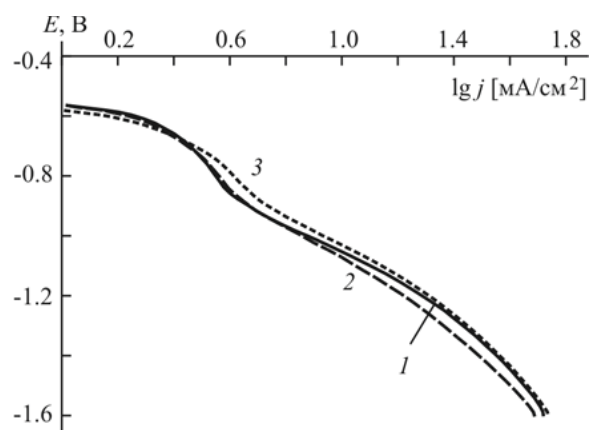
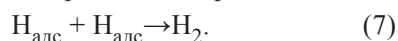


Рис. 4. Поляризационные кривые катодного выделения водорода на стальном электроде (Ст3) в 0.5 М растворе фосфорной кислоты при различных значениях pH: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 5

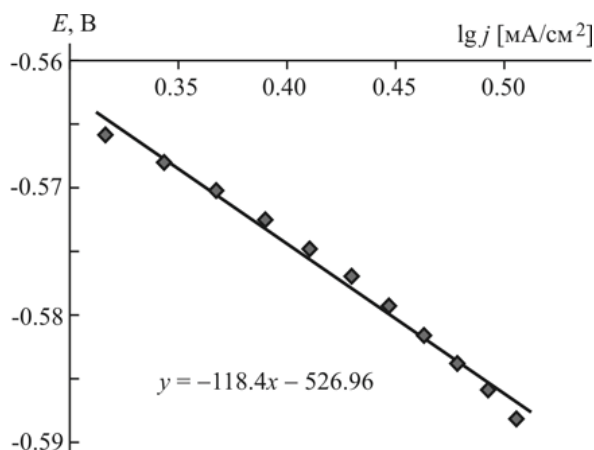


Рис. 5. Зависимость плотности тока процесса выделения водорода на стальном электроде (Ст3) от потенциала в тафелевских координатах в 0.5 М растворе фосфорной кислоты

На рис. 6 представлены анодные поляризационные кривые стального электрода (Ст3) в 0.5 М фосфорной кислоте (pH 4) в присутствии исследуемых ингибиторов (ФТХ1, ФЦПЗ, ФЦД6; концентрация ингибиторов 0.01 моль на литр раствора), перестроенные в тафелевских координатах. Во всех трёх случаях введение в электролит ингибитора приводит к снижению скорости анодного растворения стального электрода.

С увеличением концентрации ингибиторов наклон анодной поляризационной кривой ($dE/dlgj$) не меняется (рис. 7), что свидетельствует о неизменном механизме анодного растворения стали. В то же время из полученных данных видно, что с увеличением концентрации ингибиторов потенциал коррозии ($E_{кор}$) смещается в область

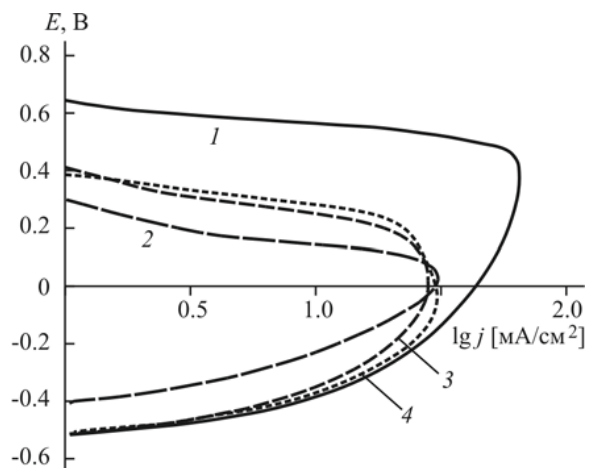


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые стального электрода в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) с добавкой ингибиторов в тафелевских координатах (концентрация ингибиторов 0.1 моль/л): 1 – без ингибитора; 2 – ФТХ1; 3 – ФЦПЗ; 4 – ФЦД6.

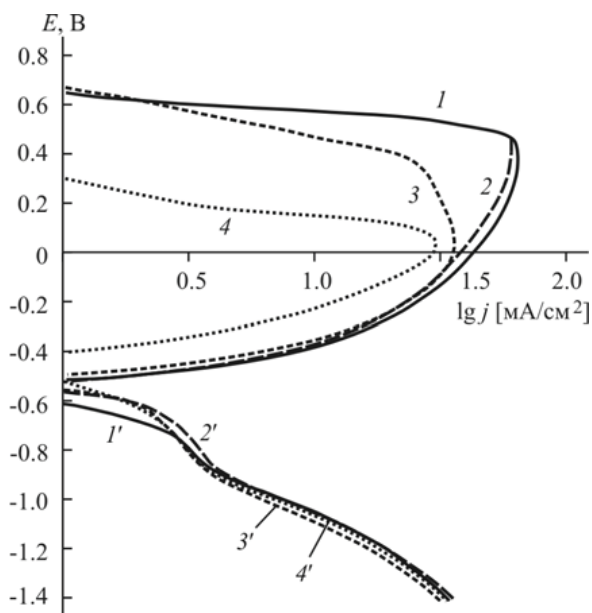


Рис. 7. Зависимость плотности тока анодного (1, 2, 3, 4) и катодного (1', 2', 3', 4') процессов на стальном электроде в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) от потенциала в присутствии ингибитора ФТХ1 с различной его концентрацией (моль/л): 1, 1' – без ингибитора; 2, 2' – 0.01; 3, 3' – 0.04; 4, 4' – 0.1

положительных потенциалов (табл. 1). Следует особо отметить, что ингибиторы не оказывают влияния на скорость катодного процесса. Это позволяет их отнести к ингибиторам анодного типа.

Смещение потенциала коррозии в положительную область свидетельствует о том, что на поверхности электрода адсорбируются положительно заряженные молекулы ингибитора.

Таблица 1

Значение потенциала коррозии ($E_{кор}$) стального электрода в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) при различной концентрации исследуемых ингибиторов

Ингибитор	$C_{инг}$, моль/л	$E_{кор}$, В
ФТХ1	–	–0.580
	0.01	–0.553
	0.1	–0.480
ФЦПЗ	–	–0.580
	0.01	–0.561
	0.1	–0.512
ФЦД6	–	–0.580
	0.01	–
	0.1	–0.514

Следовательно, ингибиторы ФТХ1, ФЦПЗ и ФЦД6 способны протонироваться в растворе фосфорной кислоты. Из сказанного выше следует, что ингибирующее действие данных веществ связано с повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения $E_{кор}$ в положительную область, а также с экранирующим эффектом.

Изучение влияния ингибиторов коррозии стали методом импедансной спектроскопии. Для изучения природы ингибирующего эффекта при анодном растворении и коррозионном разрушении металлов эффективным методом является метод импедансной спектроскопии [7, 8]. На рис. 8 приведены годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) в отсутствие ингибиторов и с добавкой ингибиторов ФЦПЗ и ФЦД6 при стационарном потенциале. Из рис. 8 видно, что на годографах импеданса корродирующей стали в присутствии и отсутствии ингибиторов имеются небольшие индуктивные дуги в области инфранизких частот переменного тока (см. рис. 8).

Поскольку индуктивный импеданс при потенциале коррозии наблюдается и в отсутствие ингибиторов, то причиной его появления является только изменение параметров анодной парциальной реакции при определенном соотношении переменного напряжения и парциальных откликов отдельных стадий многостадийного процесса [11].

На рис. 9 приведены годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) с добавкой ингибитора ФЦД6 ($c=0.1$ моль/л) при различных временах выдержки электрода в электролите при стационарном потенциале. Из рис. 9 видно, что с увеличением времени экспозиции

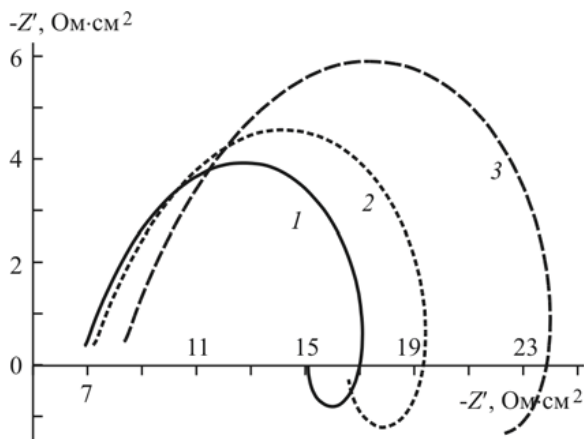


Рис. 8. Годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) при стационарном потенциале в отсутствие ингибиторов (1) и с добавкой ингибиторов (с=0.1 моль/л): 2 – ФЦПЗ; 3 – ФЦД6 (время выдержки 20 мин)

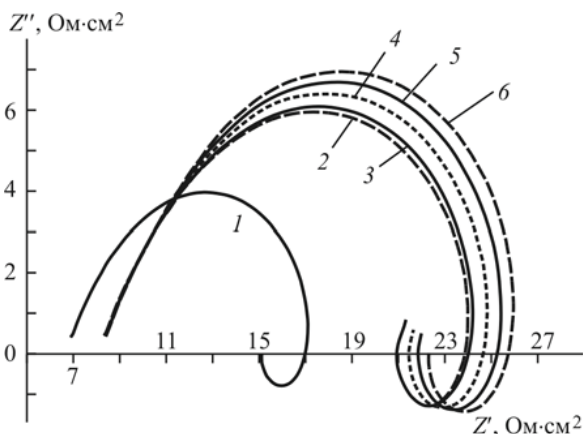


Рис. 9. Годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) при стационарном потенциале без ингибитора (1) и в присутствии ингибитора ФЦД6 (с=0.1 моль/л) при различных временах выдержки электрода в электролите (мин): 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60

стального электрода в электролите, содержащем исследуемый ингибитор, возрастает импеданс электрохимического процесса.

Для интерпретации полученных импедансных спектров предложена следующая эквивалентная схема процесса коррозии стального электрода в растворе фосфорной кислоты в присутствии исследуемых ингибиторов (рис. 10).

В табл. 2 приведены рассчитанные значения элементов представленной эквивалентной схемы для корродирующих стальных электродов в 0.5 М растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибиторов ФЦД6 и ФЦПЗ (с=0.01 моль/л) в зависимости от времени экспозиции электродов в электролите.

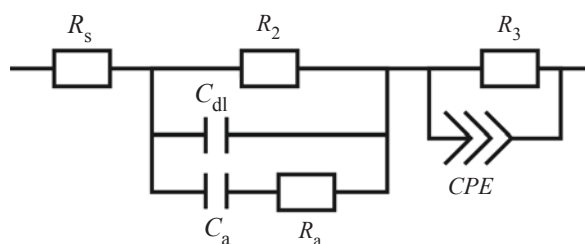


Рис. 10. Эквивалентная электрическая схема процесса коррозии стального электрода в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) в присутствии исследуемых ингибиторов: R_s – сопротивление электролита; R_2 – сопротивление переноса заряда; C_{dl} – ёмкость двойного электрического слоя; C_a и R_a – ёмкость и сопротивление, описывающие вклад адсорбированного ингибитора; элементы R_3 и CPE отвечают за индуктивный импеданс

Таблица 2

Рассчитанные значения элементов эквивалентной схемы для процесса коррозии стали в 0.5 М растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибиторов ФЦД6 и ФЦПЗ (с=0.01 моль/л)

Элементы эквивалентной схемы	Фон	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
	ФЦД6					
R_s , Ом·см ²	14.1	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
R_2 , Ом·см ²	19.9	30.6	33.0	35.7	38.6	42.1
R_a , Ом·см ²	–	18.0	18.4	18.8	19.3	19.9
C_a , мкФ/см ²	–	66.0	65.1	64.2	62.1	60.0
C_{dl} , мкФ/см ²	74.4	62.2	60.1	58.7	57.7	56.3
Элементы эквивалентной схемы	Фон	20 мин	70 мин	120 мин	240 мин	24 часа
	ФЦПЗ					
R_s , Ом·см ²	14.1	15.8	17.1	17.9	18.1	19.0
R_2 , Ом·см ²	19.9	23.5	32.9	35.4	40.7	69.9
R_a , Ом·см ²	–	14.5	16.8	17.7	17.9	24.0
C_a , мкФ/см ²	–	83.3	77.2	76.9	76.0	49.0
C_{dl} , мкФ/см ²	74.4	62.1	51.9	50.0	48.9	47.5

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением времени экспозиции стального электрода в растворе фосфорной кислоты с добавками исследуемых ингибиторов происходит увеличение сопротивления переноса заряда (R_2), а также уменьшение ёмкости двойного слоя (C_{dl}), что связано с увеличением адсорбции ингибиторов на поверхности электрода.

Из полученных значений R_2 и C_{dl} по формулам (1) и (2) были рассчитаны степень заполнения поверхности ингибитором (Θ) и защитный эффект (Z) (табл. 3).



Таблица 3

Зависимость степени заполнения поверхности ингибиторами ФЦПЗ и ФЦД6 (Θ) и защитного эффекта (Z) от времени экспозиции стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибиторов (с = 0.01 моль/л)

Время экспозиции, мин	ФЦПЗ		ФЦД6	
	Θ	Z, %	Θ	Z, %
20	0.34	15.3	0.46	35.0
30	–	–	0.54	39.9
40	–	–	0.59	44.3
50	–	–	0.62	48.5
60	–	–	0.68	52.8
70	0.85	39.6	–	–
120	0.91	43.9	–	–
240	0.96	51.1	–	–
24 часа	≈1.0	71.6	–	–

Как видно из данных табл. 3, степень заполнения и защитный эффект ингибиторов очень сильно зависят от времени экспозиции. Исследуемые ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6, исходя из полученных значений Z, можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом. Однако поиск более эффективных ингибиторов в ряду соединений указанного типа является перспективным.

Выводы

1. Изучено электрохимическое поведение стали марки Ст3 в 0.5 М растворе фосфорной кислоты при различных значениях pH. Показано, что скорость анодного растворения стали уменьшается с увеличением значения pH. Однако величина наклона поляризационной кривой $dE/dlgi$ не зависит от pH и составляет на начальной стадии процесса окисления электрода 0.060 В на порядок тока. Это указывает на то, что механизм анодного растворения стали не меняется с увеличением pH раствора и растворение стали происходит с участием дигидрофосфатных ионов с замедленной стадией отдачи двух электронов.

2. Изучено влияние ингибиторов: ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[5,1-b]хиназолина, ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло[5,1-b]циклогепта[d]пиримидина, ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-b]циклогепта[d]-4,10-дигидропиримидина на процесс анодного растворения и коррозии стали марки Ст3 в растворе фосфорной кислоты. Показано, что данные ингибиторы относятся к ингибиторам анодного типа (тормозят

процесс анодного растворения металла и не оказывают влияния на катодный процесс выделения водорода). Установлено, что торможение процесса растворения стали при введении ингибитора происходит без изменения механизма реакции, а ингибирующий эффект связан с экранирующим эффектом и повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения $E_{кор}$ в положительную область.

3. На основе импедансных измерений предложена эквивалентная электрическая схема процесса коррозии стали марки Ст3 в растворе фосфорной кислоты в присутствии исследуемых ингибиторов, позволившая рассчитать некоторые параметры процесса коррозии. Показано, что с увеличением времени экспозиции электрода в растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибитора увеличивается сопротивление переноса заряда (R_2) и уменьшается ёмкость двойного слоя (C_{dl}). На основе данных о C_{dl} и R_2 оценены защитный эффект (Z) и степень заполнения поверхности электрода ингибитором (Θ). Полученные значения Z указывают на то, что ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6 можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом.

Список литературы

1. Гутман Э. М., Низамов К. Р., Гетманский М. Д., Низамов Э. А. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. М. : Недра, 1983. 152 с.
2. Катревич А. Н., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. Роль реакции образования солевого осадка в процессе активного растворения железа в растворах фосфатов // Защита металлов. 1974. Т. 10, № 3. С. 23–244.
3. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. К вопросу о механизме пассивирования железного электрода в растворе фосфатов. I // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 12. С. 1725–1730.
4. Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 227–240.
5. Матикенова А. А. Синтез 9-фенилтетразолохинозапинов различной степени насыщенности // Ломоносов-2013 : материалы Междунар. молодежного форума. М. : МАКС Пресс, 2013.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М. : Наука, 1968. 333 с.
7. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Кузнецов В. В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты. Чистые растворы H₂SO₄ // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 2. С. 249–255.



8. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Кузнецов В. В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 5. С. 828–831.
9. Флорианович Г. М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М. : ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136–176.
10. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1986. 144 с.
11. Кичигин В. И., Кучукбаев Х. Г., Певнева А. В., Мельникова Е. И. Изучение действия ингибиторов кислотной коррозии методом измерения импеданса // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии : тез. докл. Первой Всесоюз. школы-семинара. 1–6 июня 1990 г. Ижевск, 1990. С. 38–47.

УДК 547.3

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Кружалов, С. Б. Ромаденкина, В. А. Решетов, М. В. Щипанова

Саратовский государственный университет
E-mail: alexkruj@list.ru



Натуральный горючий сланец был подвергнут термической обработке для получения газообразного углеводородного продукта. Разработаны два способа гидрофобизации за счет обогащения углеводородной фракции горючего сланца Коцебинского месторождения природных сорбентов (бентонита, глауконита и др.). После обработки материалы проверялись на гидрофобность.

Ключевые слова: физическая химия, горючий сланец, синтетические и природные сорбенты.

Ways of Preparation of Water-repellent Sorbents from Natural Materials

A. V. Kruzhlov, S. B. Romadenkina,
V. A. Reshetov, M. V. Shchipanova

Natural slate was subjected to heat treatment for obtaining of gaseous hydrocarbon product. There are two ways to hydrophobization, due to the enrichment of the hydrocarbon fractions of oil shale Kotsebinskiy deposits of natural sorbents (bentonite, glauconite and others). After processing the materials were tested on hydrophobicity.

Key words: physical chemistry, shale oil, synthetic and natural sorbents.

В настоящее время известен целый ряд сорбентов – поглотителей растворенных нефтепродуктов. Как известно, физико-химические характеристики водных и неводных систем и климатические условия мира весьма разнообразны и соответственно требуют дифференцированного подхода к выбору оптимальных вариантов.

Получение новых типов сорбентов должно быть направлено на улучшение структурно-сорбционных и прочностных характеристик, на повышение избирательности к тем или иным веществам, на расширение ассортимента и упрощение технологии изготовления и удешевления производства промышленных адсорбентов, на

улучшение их эксплуатационных и потребительских свойств, на возможность регенерации сорбентов.

В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опоки, опилки и др.). Минеральные сорбенты – глины, силикагели, горючий сланец (НГС), алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции различных веществ из сточных вод используют сравнительно редко, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и иногда превышает энергию адсорбции [1].

Сравнительная характеристика наиболее известных сорбентов представлена в табл. 1.

Основными физико-химическими характеристиками сорбентов являются: плотность, удельная поверхность, адсорбционная емкость.

Из табл. 1 видно, что по этим параметрам природные сорбенты не уступают синтетическим, что показывает возможность применения природных в качестве адсорбентов.

Горючий сланец отличается от остальных сорбентов наличием в составе органической части, которая представлена керогеном в количестве до 35%. Но по остальным своим характеристикам не уступает ранее известным и применяемым сорбентам. Из этого следует, что данный вид сорбента, а именно натуральный горючий сланец Коцебинского месторождения, может быть использован в качестве сорбента для очистки водных и неводных сред на уровне с мировыми аналогами, а также может использоваться в качестве обогатителя ранее известных сорбентов.



Таблица 1

Сравнительная характеристика искусственно гидрофобизированного сорбента с мировыми аналогами

Характеристика сорбента	Синтетические сорбенты			Природные сорбенты		
	Гидрофобизированные	Полимерные	Алюмосиликатные	Бентонит	НГС	Зола НГС
Основа сорбента	Алюмосиликат	Полимерные гранулы	Слоистый алюмосиликат	Монтмориллонит	Минеральная и органическая часть	Оксиды металлов
Внешний вид	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Крошка
Плотность, г/см ³	0,07–0,75	0,05 – 0,65	0,08 – 0,12	1,40	1,60–2,10	1,30
Адсорбционная емкость, г/см ³	До 70 % от веса материала	60–80 %	0,345–0,590	0,100–0,150	0,300–0,400	0,200–0,300
S _{уд.} , м ² /г	–	–	90	50	32	24
Дисперсность (размер частиц), мм	2–35	3–10	8,0–0,35	0,5–2	0,5–5	0,5–5
Токсичность	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден
Рабочий диапазон, рН	5,5–8,0	6–7,5	–	5–7	6–7	6–7
Способ утилизации	Регенерация	Регенерация	Захоронение, сжигание	Захоронение, регенерация	Дальнейшее использование	Дальнейшее использование

При этом утилизация сланца не является целесообразной, так как имеет место быть дальнейшее применение его в качестве катализатора, а также в топливном направлении.

Способы получения гидрофобных сорбентов

Эффективные адсорбенты органических соединений следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами. Поскольку энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы, дисперсионное взаимодействие органических молекул с углеродными структурами поверхности гидрофобных адсорбентов гораздо сильнее, чем взаимодействие углеродных сорбентов с молекулами воды. Следовательно, на границе раздела адсорбент – водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы, являющиеся гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды.

Так как явление гидрофобности, то есть несмачиваемости водой, в естественных условиях встречается сравнительно редко, поэтому искусственное создание водоотталкивающих свойств, состоящее в создании на поверхности минералов тонких слоев гидрофобизаторов либо органической, либо кремний-органической природы является весьма перспективным. Сам гидрофобизатор при этом должен обладать хорошей адгезией к материалу, равномерно распределяться

и полностью покрывать его, не вымываться при эксплуатации и не растворяться в нефтепродукте. Максимальный эффект достигается в результате подбора такого гидрофобизатора, применение которого позволяет исключить дополнительное введение в сорбент еще и активного вещества, обеспечивающего увеличение нефтеемкости полученного материала.

В качестве сырья для гидрофобизации могут использоваться как техногенные, так и природные глинистые материалы (керамзитовый гравий, вспученный перлит, вермикулит, кирпичная крошка, минеральная вата, шлаки, пемза и др.), обладающие довольно высокими адсорбционными, каталитическими и ионообменными свойствами. Материалы должны иметь достаточно высокую пористость, обладать механической прочностью, достаточной для многократных пересыпаний, иметь крупность, обеспечивающую проток воды через слой материала в фильтрах и, что особенно важно в условиях рыночной экономики, быть доступными и дешевыми в регионе производства и потребления сорбента.

В качестве сорбента применяется бентонит, имеющий гидрофильные свойства. Чтобы повысить адсорбционную способность бентонита нужно изменить гидрофильные на гидрофобные свойства. В литературе [2] известно несколько способов гидрофобизации объектов. Одним из таких свойств является внедрение горючего сланца в структуру бентонита в соотношении 10:1 соответственно. Данная масса разбавляется



водой, смешанной с глицерином в соотношении 5:1. Полученная смесь оставляется на сутки на вызревание, пропускается через фильеру, для получения гранулированного адсорбента, загружается в печь на два часа при температуре $t = 540^\circ\text{C}$. Полученный материал охлаждается до температуры окружающей среды. Состав и структура полученных образцов доказываются на основании термогравиметрического и рентгенофазового анализов.

Были разработаны два новых способа гидрофобизации.

Первый способ заключается в следующем: пиролиз бентонита со сланцем Коцебинского месторождения (параллельная загрузка).

Технологическая схема получения гидрофобных сорбентов включает три последовательных операции:

– предварительная сушка и вакуумная обработка материала, в результате которой происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц обрабатываемого материала;

– непосредственно сама гидрофобизация – нанесение и закрепление на поверхности материала покрытия из углеводородных соединений в процессе пиролиза;

– охлаждение обработанного материала до температуры окружающей среды.

Гидрофобизация проводится в газовой фазе гидрофобизатора. Им служат продукты и отходы переработки горючих сланцев. Гидрофобизация осуществляется за счет адсорбционных процессов, требующих минимального расхода гидрофобизатора (не выше 0,1% по массе сырья). Характер адсорбции двоякий – при температурах 450–600°C она проходит с образованием на поверхности раздела (минеральной подложки и гидрофобизатора) хемосорбционных соединений и при остывании до температуры конденсации гидрофобизатора (в общем случае до 150°C) образовавшаяся пленка дотраивается за счет процессов физической адсорбции (конденсации). В первом случае образуется устойчивая пленка со слабыми гидрофобными свойствами. Физическая конденсация дотраивает пленку и придает ей полную гидрофобность. Таким образом, процесс гидрофобизации проводится при начальной температуре сырья 450–600°C и далее при остывании до 150°C. Процесс гидрофобизации минеральной поверхности, по сути дела, состоит в замене водной пленки на водоотталкивающую, поэтому без максимального удаления воды просто невозможен. Именно в этом кроется причина неосуществимости каче-

ственной низкотемпературной обработки даже при форсированных режимах механического перемешивания и высокой степени диспергирования гидрофобизатора.

Термическая обработка проводится следующим образом: в реактор параллельно загружаются горючий сланец Коцебинского месторождения (под решетку) и гранулированный бентонит после вакуумной обработки (на решетку реактора) в соотношении 4:1 соответственно. Нагревание в герметичном реакторе ведется до температуры $t = 600^\circ\text{C}$. Обогащение бентонита происходит в процессе пиролиза: газы, получаемые в процессе пиролиза, выделяющиеся из горючего сланца, поднимаются вверх в реакторе.

Газовый продукт пиролиза направляется в водяной холодильник, где охлаждается до 50°C. После охлаждения продукт попадает в сепаратор 1, где разделяется на газовый и жидкий продукт. Жидкий продукт поступает на сепаратор 2, где смесь разделяется на смолистую воду и смолу. Смола скапливается в емкости. Газовый продукт попадает и собирается в газометре для дальнейшего анализа и применения.

В газовой фазе присутствуют органические вещества: метан – 13,45%, $i\text{-C}_4$ – 0,29%, $n\text{-C}_4$ – 1,16%, этан – 6,76%, этилен – 2,00%, пропан – 4,41%, $\text{C}_{4\text{-сн-1}}$ – 1,08% и кислые газы.

Второй способ состоит в обработке поверхности бентонита газовой смесью, полученной при термической обработке сланца.

Технологическая схема данного типа обогащения бентонита включает в себя несколько стадий.

Изначально осуществляется предварительная сушка и вакуумная обработка материала, в результате которой происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц обрабатываемого материала, проводится при температуре $t = 140^\circ\text{C}$, в течение 2 ч.

Предварительно проведен пиролиз НГС, в ходе которого были получены газы, которые собирались в газометре. Получаем газовую фазу гидрофобизатора.

Далее проводится гидрофобизация бентонита после вакуумной обработки. Обогащение ведется в газовой среде гидрофобизатора, который получен в результате пиролиза горючего сланца. Процесс ведется при 450–600°C, при постепенном пропускании газов через обработанный материал. Затем система остывает. Процесс замены минеральной пленки на водоотталкивающую у материала аналогичен предыдущему типу обогащения (параллельная загрузка горючего сланца и бентонита).



Полученные материалы хранились в закрытых тиглях, помещенных в эксикатор.

Проверка полученного сорбента на гидрофобность

Таким образом, при помощи нефтяного горючего сланца Коцебинского месторождения можно изменить изначальные гидрофильные свойства, в данном случае бентонита, на гидрофобные, что необходимо для адсорбции органических молекул.

В лабораторных условиях проводились эксперименты на обнаружение гидрофобных свойств у исследуемых материалов.

Эксперименты велись в емкости с водой. стакан, объемом $V=50$ мл, заполнялся проточной водой, затем в данный объем аккуратно погружались гранулы исследуемых материалов. Данные вещества проявляли различный характер по отношению к молекулам воды: тонули или оставались плавать на поверхности. Так, бентонит до модификаций показывал гидрофильные свойства – тонул в воде, с выделением большого количества пузырьков воздуха. Молекулы воды контактировали с гранулами бентонита. Но после обработки данному адсорбенту присваивались новые, противоположные свойства – гранулы на этот раз задерживались на поверхности воды и оставались плавать. В свою очередь, натуральный горючий сланец дает такой же результат – обладает плавучестью. Но и после термической обработки сланец проявляет гидрофобный характер. Данные по эксперименту сведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства исходных и модифицированных адсорбентов

Адсорбент	Гидрофобность
НГС	+
Зола НГС	+
Бентонит	-
Модифицированный бентонит	+

Примечание. «+» – гидрофобность, «-» – гидрофильность.

Итак, показано, что при помощи натурального горючего сланца можно обогащать свойства ранее известных материалов и использовать его в качестве гидрофобизатора, что необходимо при сорбционных обработках нефтепродуктов.

Установлено, что сланец, насыщенный нефтепродуктом после процесса адсорбции, не требует утилизации, так как его целесообразнее применять в качестве топлива, поскольку он обладает более высокой теплотворной способностью по сравнению с натуральным.

Список литературы

1. Чистяков А. Н., Розенталь Д. А., Русьянова Н. Д. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых. СПб. : Компания «Синтез», 1996. 363 с.
2. Юдаков А. А., Ксеник Т. В. Новые недорогие эффективные гидрофобные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений // Водочистка. 2010. № 7. С. 36–40.



БИОЛОГИЯ

УДК 378.1; 504; 574

НОВЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПРОФИЛИ НАПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ БАКАЛАВРИАТА «БИОЛОГИЯ»

О. И. Юдакова, Г. В. Шляхтин

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

В статье представлен опыт разработки и реализации в Саратовском государственном национальном исследовательском университете имени Н. Г. Чернышевского основных образовательных программ «Устойчивое развитие экосистем» и «Прикладная и медицинская экология» по направлению подготовки бакалавриата «020400 Биология». Дается их краткая характеристика, приводятся аннотации специальных курсов и курсов по выбору профессионального цикла учебных планов. Практическая реализация данных профилей будет способствовать устойчивому развитию страны, росту ее экономического потенциала, улучшению здоровья населения, сохранению биоразнообразия природных экосистем на федеральном и региональном уровнях.

Ключевые слова: биологическое образование, экологическое образование, бакалавриат, основная образовательная программа, прикладная экология, медицинская экология, устойчивое развитие.

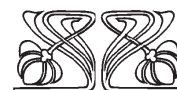
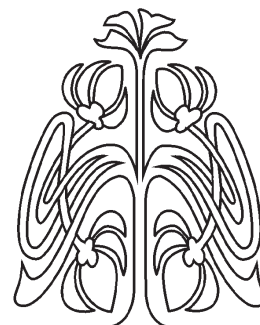
New Ecological Profiles of the Bachelor Degree «Biology»

O. I. Yudakova, G. V. Shlykhtin

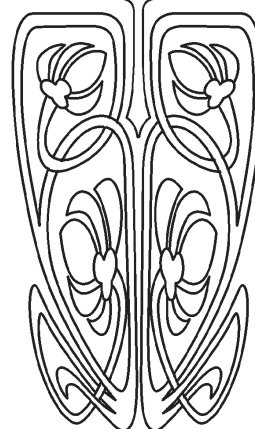
The article presents the experience of a design and implementation of basic educational programs «Sustainable development of ecosystems» and «Applied and medical ecology» in the Saratov State University by N. G. Chernyshevsky. Their brief characteristic is given. The summaries of special and elective courses included in the professional cycle of the curriculum are provided. Practical realization of these profiles will contribute to sustainable development of the country, increasing its economic potential, improving population health, biodiversity conservation of natural ecosystems on federal and regional levels.

Key words: biological education, ecological education, bachelor degree, basic educational program, applied ecology, medical ecology, sustainable development.

Обострение экологических проблем на рубеже XX и XXI вв. стимулировало ученых и политиков к поиску и разработке новых подходов и программ, направленных на сохранение биоразнообразия и обеспечение безопасного будущего человечества. В 2012 г. в России были приняты «Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года» [1]. В них декларируется не только необходимость формирования у населения экологически ответственного мировоззрения и экологической культуры, но и необходимость подготовки высококвалифицированных специалистов для решения экологических проблем.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Прерогативой подготовки экологов являются вузы и факультеты, реализующие направление бакалавриата и магистратуры «Экология и природопользование». Федеральные государственные стандарты этого направления предусматривают обучение студентов большому кругу естественно-научных дисциплин: экологии, биологии, географии, геологии, химии и др. Насыщенность образовательной программы различными предметами разработчики стандартов объясняют тем, что они пытались учесть существенные различия специфики профессиональной деятельности эколога в различных отраслях производства и экономики [2]. Однако в некоторых случаях, например при работе в санитарно-эпидемиологических, медицинских и природоохранных учреждениях, экологу требуется более глубокая подготовка в области биологических наук, которую можно получить только при обучении по соответствующему направлению. С другой стороны, нередко надлежащее выполнение биологом своих должностных обязанностей невозможно без углубленного изучения экологических дисциплин. Все это обуславливает целесообразность открытия экологически ориентированных профилей в рамках направления подготовки «Биология». Исходя из потребности рынка труда в специалистах-биологах, обладающих глубокими знаниями экологических закономерностей, на биологическом факультете Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского были разработаны и реализуются два экологических профиля направления подготовки бакалавриата «020400 Биология»: «Устойчивое развитие экосистем» и «Прикладная и медицинская экология».

До настоящего времени в системе высшего образования нашей страны и за рубежом специализированной подготовки профессиональных кадров в области устойчивого развития не осуществлялось. Между тем о ее необходимости говорится более двух десятков лет, начиная с 1992 г., когда на конференции ООН по окружающей среде и развитию в Рио-де-Жанейро (Бразилия) [3, 4] впервые была принята программа перехода человечества к устойчивому развитию. Позднее в 2012 г. на самом представительном форуме мирового сообщества – Конференции ООН «Рио+20» в декларации «Будущее, которого мы хотим» [5] была озвучена необходимость формулирования новых целей развития и усиления координации активности мирового сообщества по устойчивому развитию. В России концепция перехода к устойчивому развитию утверждена Указом Президента РФ в 1996 г. [6]. Сохранение биоразнообразия рассматривается в ней в качестве

одного из важнейших направлений развития нашей страны. В связи с этим в том же году был принят Проект Глобального экологического фонда (ГЭФ) по сохранению биоразнообразия России, а в 2001 г. – Национальная стратегия сохранения биоразнообразия России [7]. Во всех этих документах важная роль в реализации декларируемых программ отводилась экологическому образованию всех слоев населения, и в первую очередь подготовке специалистов в области устойчивого экологического развития.

Основным принципом устойчивого развития большинством ученых и политиков постулируется принцип «гармонизации взаимоотношений человека и биосферы» [8–13]. С экологической точки зрения устойчивое развитие должно обеспечивать целостность биологических и физических природных экосистем, от которых зависит глобальная устойчивость функционирования всей биосферы и ее отдельных блоков (территориальных экологических систем). Экологически устойчивое развитие важно для оценки последствий воздействия природных и антропогенных факторов на здоровье человека, демографию, природные сообщества и сельское хозяйство.

Основная образовательная программа профиля «Устойчивое развитие экосистем» строилась нами с учетом вышеперечисленных представлений и принципов. Целью программы является формирование у обучающихся мировоззренческих представлений и системного подхода к изучению стабильности развития экосистем, базовых понятий и принципов сохранения экосистем и генофонда планеты, умения планировать мероприятия по сохранению биоразнообразия, рациональному использованию и восстановлению биоресурсов. В ходе освоения основной образовательной программы студенты должны овладеть методами анализа и оценки состояния экосистем, экологического мониторинга, принципами управления природными и искусственными популяциями, сохранения биологического разнообразия, обеспечения безопасности и устойчивого взаимодействия человека с природной средой и обществом, а также практическими навыками оценки современного состояния природных сообществ в целом и на локальных территориях, составления прогнозов их трансформации в связи с разными системами природопользования.

Для достижения поставленных целей в профессиональный цикл учебного плана профиля включены специальные курсы «Стратегия и тактика устойчивого развития экосистем», «Основы изучения и сохранения биологического разнообразия», а также курсы по выбору



«Индикация устойчивости развития экосистем», «Современные проблемы фитоценологии», «Адаптогенез трансформированных природных экосистем», «Структура и динамика природных комплексов регионов».

Специальный курс «Стратегия и тактика устойчивого развития экосистем» представляет собой теоретический фундамент современных знаний в области охраны природы, природопользования, устойчивого развития экономики крупных регионов России, экологии городской среды и агроэкосистем, здоровья народонаселения. Знания в области базовых понятий, принципов изучения и сохранения биоразнообразия, а также умение оценивать его состояние и динамику, прогнозировать изменение биоразнообразия под воздействием природных и антропогенных факторов дает студенту второй специальный курс – «Основы изучения и сохранения биологического разнообразия». Вопросы влияния глобальных и локальных источников загрязнения на устойчивость экосистем, индикации устойчивости развития водных и наземных экосистем при воздействии различных антропогенных факторов в трансформированных ландшафтах рассматриваются в курсе по выбору «Индикация устойчивости развития экосистем». В ходе освоения дисциплины «Современные проблемы фитоценологии» у студента формируются представления об особенностях флористического, экобиоморфного и ценопопуляционного состава фитоценозов, о взаимоотношении между растениями, структуре, экологии, динамике, распространении, классификации фитоценозов, методах их изучения и способах охраны растительных ресурсов. В курсе по выбору «Адаптогенез трансформированных природных экосистем» рассматриваются особенности развития и адаптации экосистем, закономерности формирования и функционирования трансформированных экосистем в антропогенных ландшафтах, последствия загрязнения и экологическая реабилитация основных антропогенно-трансформированных сред и возможные принципы их управления. Дисциплина «Структура и динамика природных комплексов регионов» знакомит обучающихся с основными группами зональных природных комплексов, особенностями их строения и функционирования в связи со спецификой условий среды, формирует представления о механизмах образования и функционирования природных комплексов на примере Саратовской области.

Отличительной особенностью профиля «Устойчивое развитие экосистем» является его синергетический подход: выпускник будет вла-

деть знаниями не только биологии и экологии отдельных видов, их роли в популяционных процессах экосистем, но и основных закономерностей динамического гомеостаза сообществ, который в конечном итоге определяет устойчивое развитие экологических систем разного иерархического уровня.

Открытие второго профиля экологической направленности «Медицинская и прикладная экология» обусловлено, прежде всего, интенсивным развитием в последние годы нового медицинского направления в экологии и необходимостью подготовки специалистов для данной профессиональной сферы. Медицинская экология – комплексная научная дисциплина, которая начала формироваться в середине 70-х гг. XX в. Она рассматривает все аспекты воздействия окружающей среды на здоровье человека и тесно связана с экологией города, промышленной и социальной экологией, медицинской географией, гигиеной, экотоксикологией и рядом прикладных направлений экологии [14–16].

Целью основной образовательной программы бакалавриата этого профиля является формирование у обучающихся представлений о механизмах влияния природных и антропогенных факторов среды на живые организмы, умения прогнозировать возможные последствия такого влияния, планировать и осуществлять мероприятия по охране здоровья человека, рациональному использованию и восстановлению биоресурсов в соответствии с особенностями и потребностями региона. В результате освоения программы будущие специалисты овладеют методами прикладной и медицинской экологии, научатся применять их в клинической практике и исследованиях по оценке состояния окружающей среды, а также в решении проблем физиологии труда. Для формирования профильных компетенций в профессиональный цикл учебного плана включены специальные курсы «Медицинская экология», «Прикладная экология» и курсы по выбору «Общая и медицинская биохимия», «Молекулярно-генетические механизмы адаптации организмов к экологическим стрессам», «Медицинская генетика» и «Экологическая генетика».

Спецкурс «Медицинская экология» позволяет студентам приобрести системные знания о связях организма человека со средой обитания, факторах, способствующих развитию заболеваний и патологических процессов, экологических особенностях возбудителей инфекционных и инвазионных заболеваний. Дисциплина «Прикладная экология» призвана сформировать у будущих специалистов представления о про-



блемах воздействия человека на окружающую среду, современном состоянии биосферы и возможных способах снижения на неё антропогенного воздействия, экологическом нормировании, концепции и структуре системы экологического мониторинга. Курс по выбору «Общая и медицинская биохимия» знакомит обучающихся с особенностями взаимодействия между клетками и окружающей средой, химическими нарушениями в метаболических процессах и их патологическими последствиями. Дисциплина «Молекулярно-генетические механизмы адаптации организмов к экологическим стрессам» формирует у студентов представления о патогенетических механизмах действия физических, химических и биологических факторов на живые организмы, об адаптационных возможностях человека по отношению к агрессивным экологическим факторам, способах оценки риска и методах управления патологическим процессом интоксикации, разработке профилактических мероприятий. Ознакомление студентов с механизмами мутационного процесса у человека, генными и хромосомными болезнями, принципами лечения и профилактики наследственной патологии осуществляется в ходе освоения студентами курса по выбору «Медицинская генетика». Дисциплина «Экологическая генетика» направлена на формирование у будущих специалистов современных представлений о действии эндо- и экзогенных факторов на генетический аппарат живых организмов, источниках генотоксичных факторов в окружающей среде и принципах разработки мероприятий, направленных на сохранение генофонда популяций человека.

Большое внимание в образовательных программах обоих профилей уделено овладению обучающимися экспериментальными методами исследования. Для этого в профессиональный цикл учебных планов включена дисциплина «Большой практикум» (612 часов), а также специальная (6-й семестр, 4 недели), производственная (7-й семестр, 6 недель) и преддипломная (8-й семестр, 2 недели) практики. Во время практик студенты самостоятельно проводят научные исследования по индивидуально разрабатываемым программам для каждого из них.

Практическая реализация подготовки специалистов по данным профилям будет способствовать устойчивому развитию страны, росту ее экономического потенциала, улучшению здоровья населения и сохранению биоразнообразия природных экосистем на федеральном и региональном уровнях.

Список литературы

1. Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года. URL: <http://www.mnr.gov.ru/news/detail.php?ID=128646&print=Y> (дата обращения: 20.03.2014).
2. Инновационные подходы к проектированию основных образовательных программ по направлению высшего профессионального образования «Экология и природопользование» / под ред. проф. Э. П. Романовой. М. : Изд-во Моск. ун-та, 2007. 136 с.
3. Программа действий. Повестка дня на 21 век и другие документы конференции в Рио-де-Жанейро в популярном изложении. Женева : Центр «За наше будущее», 1993. 70 с.
4. Report of the United Nations Conference on Environment and Development, Rio de Janeiro, 3–14 June 1992. N.Y. : UN, 1992. 14 Aug. 118 p. URL: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/agenda21.shtml (дата обращения: 20.03.2014).
5. Будущее, которого мы хотим. Резолюция, принятая Генеральной Ассамблеей 27 июля 2012 года // A/RES/66/288. Distr.: General. 11 September 2012. 67 с. URL: <http://daccess-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N11/476/12/PDF> (дата обращения: 20.03.2014).
6. Указ Президента РФ от 1 апреля 1996 г. № 440 «О Концепции перехода Российской Федерации к устойчивому развитию». URL: <http://docs.cntd.ru/document/9017665> (дата обращения: 20.03.2014).
7. Национальная стратегия сохранения биоразнообразия России. М.: Мин-во природных ресурсов РФ, 2002. 129 с. URL: <http://www.caresd.net/img/docs/530.pdf> (дата обращения: 20.03.2014).
8. Данилов-Данильян В. И., Лосев К. С. Экологический взрыв и устойчивое развитие. М. : Прогресс-традиция, 2000. 416 с.
9. Лосев К. С. Экологические проблемы и перспективы устойчивого развития России в XXI веке. М. : Космосинформ, 2001. 400 с.
10. Розенберг Г. С., Гелашивили Д. Б., Краснощеков Г. П. Крутые ступени перехода к устойчивому развитию // Вест. РАН. 1996. Т. 66, № 5. С. 436–441.
11. Розенберг Г. С., Краснощеков Г. П., Крылов Ю. М. Устойчивое развитие : мифы и реальность. Тольятти : ИЭВБ РАН, 1998. 191 с.
12. Розенберг Г. С. Экология в картинках : учеб. пособие. Тольятти : ИЭИБ РАН, 2007. 218 с.
13. Урсул А. Д. Социально-экологические аспекты устойчивого развития цивилизации в России // Проблема устойчивого развития России в свете научного наследия В. И. Вернадского. М. : Фонд им. В. И. Вернадского, 1997. С. 6–104.
14. Вронский В. А. Прикладная экология. Ростов н/Д : Феникс, 1996. 512 с.
15. Келлер А. А., Кувакин В. И. Медицинская экология. СПб. : Петроградский и Ко, 1999. 256 с.
16. Стожаров А. Н. Медицинская экология : учеб. пособие. Минск : Выш. шк., 2007. 368 с.



УДК 579:576.851.5.612.33:616.34:569.238

ВЛИЯНИЕ ЛЕКТИНА БАЦИЛЛ НА ЕСТЕСТВЕННУЮ МИКРОФЛОРУ КИШЕЧНИКА КРЫС ПРИ АНТИБИОТИКО-АССОЦИИРОВАННОМ ДИСБАКТЕРИОЗЕ



М. В. Проскурякова, Л. В. Карпунина, М. Д. Сметанина¹

Саратовский государственный аграрный университет

¹Саратовский государственный университет

E-mail: proma89@mail.ru

Показано, что лектин *Paenibacillus polymyxa* 1460 (ЛП) способен нормализовать микрофлору толстого кишечника в условиях дисбактериоза в организме животных, выполняя роль пребиотика.

Ключевые слова: бактериальные лектины, антибиотики, дисбактериоз, кишечная микрофлора, крысы.

Effect of Lectin Bacilli on Natural Intestinal Microflora Rats with Antibiotic-associated Dysbacterioses

M. V. Proskuryakova, L. V. Karpunina, M. D. Smetanina

It is shown that the lectin *Paenibacillus polymyxa* 1460 (LII) capable of normalizing the microflora in the large intestine dysbacteriosis conditions in animals, acting as a prebiotic.

Key words: bacterial lectins, antibiotics, dysbacteriosis, intestinal microflora, rats.

Лектины, являясь биологически активными веществами, давно привлекают внимание исследователей. Роль бактериальных лектинов в организме животных не является к настоящему времени хорошо изученной. Для возможного практического применения их в качестве диагностических или лечебных препаратов в медико-биологических исследованиях, ветеринарии необходимо изучать их влияние на живой организм.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния лектина *Paenibacillus polymyxa* 1460 (ЛП) на естественную микрофлору кишечника крыс при антибиотико-ассоциированном дисбактериозе.

Объект и методы

В работе использовали лектин ЛП, выделенный с поверхности почвенных азотфиксирующих бактерий *Paenibacillus polymyxa* 1460 [1]. Исследования выполняли на здоровых самцах белых беспородных крыс со средней массой тела 210 г. Животных содержали в стандартных условиях вивария: 12-часовой период освещения, температура 20°C, корм и вода *ad libitum*. Препарат лектина вводили крысам интраперитонеально в дозе 2 мкг на животное в физиологическом растворе в объеме 0,2 мл в течение трех суток ежедневно.

При моделировании антибиотико-ассоциированного дисбактериоза использовали антибиотик линкомицин, так как из литературных данных известно о его способности угнетать рост не только многих патогенных, но и индигенных пробиотических бактерий (бифидобактерии и лактобациллы), способствуя развитию дисбактериоза [2]. Линкомицин фирмы «Мосагроген» Россия в дозе 20 мкг/кг в объеме 0,2 мл вводили крысам внутримышечно 2 раза в день в течение 2 недель.

По характеру воздействия экспериментальные животные были разделены 4 группы: 1-я группа – контрольные животные; 2-я группа – животные, которые получали инъекцию раствора лектина ЛП; 3-я группа – животные, которые получали линкомицин 2 недели; 4-я группа – животные, которым предварительно вводили раствор линкомицина интраперитонеально в течение 2 недель ежедневно, а затем – инъекцию раствора лектина ЛП в течение трех суток.

Определение микрофлоры у животных осуществляли путем посева на чашки Петри содержимого их толстого отдела кишечника на селективные среды для молочнокислых бактерий, кишечной палочки, стафилококков методом последовательных серийных разведений [3].

Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием *t* – критерия Стьюдента [4].

Результаты и их обсуждение

По современным представлениям нормальная микрофлора кишечника является важным звеном в системе защиты организма и сохранения его внутренней среды [5]. В норме все представители микрофлоры образуют биоценоз, в котором каждый из них оказывает положительное влияние на других, обеспечивая рост микроорганизмов, их обмен веществ и устойчивость к повреждающим факторам. Нарушения соотношения между этими биотическими компонентами в кишечнике, обозначаемые термином «дисбактериоз», отра-



жают микрoэкологические изменения, которые, в свою очередь, способствуют развитию метаболических, регуляторных, обменных и иммунологических расстройств в организме. Количественные и качественные изменения нормальной микрофлоры относят к дисбактериозам [6], при которых происходит снижение не только общего числа кишечной микрофлоры, но и отдельных ее представителей [7].

Для коррекции и восстановления численности и качественного состава кишечной микрофлоры применяют пробиотики и пребиотики, оказывающие при естественном способе введения благоприятные эффекты на физиологические функции, биохимические и поведенческие реакции организма через оптимизацию его микрoэкологического статуса [8, 9]. В отношении лектинов такие данные в литературе немногочисленны [10, 11].

В ходе проведенных исследований было установлено, что после двухнедельного введения крысам линкомицина происходило уменьшение количества молочнокислых бактерий в толстом кишечнике крыс: бифидобактерий на 98% и лактобактерий на 92%, относительно значений у контрольной группы (табл. 1). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым антибиотикотерапия и многие стрессовые факторы приводят к уменьшению количества молочнокислой микрофлоры в кишечнике животных [10, 12]. Наряду с изменением молочнокислой микрофлоры в процессе исследований было обнаружено, что линкомицин способствует увеличению количества кишечной палочки в 2,7 раза и стафилококков – в 2,3 раза относительно количества данных микроорганизмов у контрольной группы (см. табл. 1). Из литературных данных также известно, что при подавлении роста облигатной микрофлоры толстого кишечника происходит усиление роста факультативной микрофлоры [10, 13, 14].

Таблица 1

Влияние линкомицина на естественную микрофлору в толстом кишечнике крыс

Микроорганизмы	Количество КОЕ × 10 ⁶ /г	
	Контроль	Линкомицин
Бифидобактерии	3,80±0,20	0,05±0,14*
Лактобактерии	3,25±0,22	0,25±0,20*
Кишечная палочка	1,20±0,20	3,10±0,10*
Стафилококк	1,35±0,16	2,95±0,16*

Примечание. * – $p < 0,05$ относительно контрольной группы.

Введение крысам бактериального лектина ЛП приводит, как видно из табл. 2, к увеличению количества молочнокислых бактерий в толстом кишечнике (бифидобактерий на 46% и лактобактерий на 57%) и уменьшению количества кишечной палочки на 75% и стафилококков – на 85% относительно значений контрольной группы. Аналогичные результаты были получены ранее [10], в которых было показано, что предварительное введение лектина ЛП в организм крыс перед стрессированием также приводило к увеличению молочнокислых бактерий и снижению количества кишечной палочки и стафилококка.

Таблица 2

Влияние лектина ЛП *Paenibacillus polymyxa*1460 на естественную микрофлору в толстом кишечнике крыс

Микроорганизмы	Количество КОЕ × 10 ⁶ /г	
	Контроль	ЛП
Бифидобактерии	3,80±0,20	5,55±0,16*
Лактобактерии	3,25±0,22	5,10±0,14*
Кишечная палочка	1,20±0,20	0,30±0,15*
Стафилококк	1,35±0,16	0,20±0,14*

Примечание. * – $p < 0,05$ относительно контрольной группы.

Данных о механизме действия бактериальных лектинов на микрофлору организма животных к настоящему времени не имеется. Возможно, лектин ЛП обладает не только бактерицидными свойствами в отношении некоторых бактерий [15, 16], но и проявляет тканепротекторные свойства, стимулируя пролиферацию клеток слизистой кишечника и контролируя природу и плотность выделяемых поверхностных гликоконъюгатов, которые являются субстратом для молочнокислых бактерий.

У животных, которым после двухнедельного приема линкомицина вводили лектин ЛП, происходила нормализация микрофлоры толстого кишечника. Как видно из табл. 3, количество лактобактерий, кишечной палочки и стафилококков соответствовало контрольным значениям. Количество бифидобактерий приближалось к контрольным значениям, но не соответствовало норме, однако значительно повышалось относительно животных с антибиотико-ассоциированным дисбактериозом.



Таблица 3

Влияние лектина ЛП *Raenibacillus polymyxa* 1460 на естественную микрофлору в толстом кишечнике крыс, предварительно получавших линкомицин

Микроорганизмы	Количество КОЕ × 10 ⁶ /г	
	Контроль	Линкомицин + ЛП
Бифидобактерии	3,80±0,20	3,15±0,10*
Лактобактерии	3,25±0,22	3,00±0,10
Кишечная палочка	1,20±0,20	1,50±0,12
Стафилококк	1,35±0,16	1,75±0,16

Примечание. * – $p < 0,05$ относительно контрольной группы.

Таким образом, как свидетельствуют проведенные исследования, лектин бацилл *Raenibacillus polymyxa* 1460 (ЛП) способен нормализовать микрофлору толстого кишечника в условиях дисбактериоза в организме животных, выполняя роль пребиотика.

Список литературы

- Карпунина Л. В., Вишневецкая О. А., Никитина В. Е., Мельникова У. Ю. Лектины *Vacillus polymyxa* : локализация, участие во взаимодействии с корнями пшеницы // Микробиология. 1993. Т. 62, № 2. С. 307–313.
- Новик Г. И., Астапович Н. И., Рябая Н. Е. Продукция гидролаз и антибиотикорезистентность молочнокислых и бифидобактерий // Прикладная биохимия и микробиология. 2007. Т. 43, № 2. С. 184–192.
- Костенко Т. С., Радионова В. Б., Скородумов Д. И. Практикум по ветеринарной микробиологии и иммунологии. М., 2001. 344 с.
- Зайцев Г. Н. Методика биометрических расчетов. М., 1973. 256 с.
- Шендеров Б. А. Нормальная микрофлора и некоторые вопросы микроэкологической токсикологии // Антибиот. и мед. биотехнол. 1987. Т. 32, № 2. С. 18–24.
- Воробьев А. А., Абрамов Н. А., Бондаренко В. М., Шендеров Б. А. Дисбактериозы – актуальная проблема медицины // Вестн. РАМН. 1997. № 3. С. 4–7.
- Грачева Н. М., Ардатская М. Д., Аваков А. А., Соловьева А. И. Сравнительная оценка клинико-лабораторной эффективности современных про- и пребиотических препаратов в коррекции дисбиотических нарушений желудочно-кишечного тракта : отчет о клинико-лабораторном исследовании. М., 2010. 23 с.
- Ардатская М. Д. Клиническое значение короткоцепочечных жирных кислот при патологии желудочно-кишечного тракта : дис. ... д-ра мед. наук. М., 2003. 299 с.
- Ардатская М. Д., Минушкин О. Н. Дисбактериоз кишечника : эволюция взглядов. Современные принципы диагностики и фармакологической коррекции // Consiliummedicum. Гастроэнтерология. 2006. № 2. С. 4–18.
- Кикалова Т. П., Сметанина М. Д. Влияние лектина бацилл на рост микрофлоры толстого кишечника крыс // Успехи современного естествознания. 2009. № 8. С. 99.
- Неверова Н. Н. и др. Изменение молочнокислой микрофлоры кишечника животных под действием лектина бацилл в условиях стресса // Вестн. Саратов. госагроун-та им. Н. И. Вавилова. 2007. № 5. С. 20–22.
- Шендеров Б. А. Антимикробные препараты и нормальная микрофлора. Проблемы и возможные пути их решения // Антибиотики и химиотерапия. 1988. Т. 33, № 12. С. 921–926.
- Нормальная микрофлоры кишечника. Диагностика, профилактика и лечение дисбактериозов кишечника : пособие для врачей и студентов / Мин-во здравоохранения РФ; Рос. мед. ун-т; Моск. ин-т мед.-соц. реабилитации ; сост. В. М. Коршунов. М., 1997. 40 с.
- Лизько Н. Н. Новые экспериментальные модели в микроэкологии // Антибиотики и химиотерапия. 1989. Т. 34, № 6. С. 443–447.
- Кикалова Т. П. Биологическая активность лектина *Raenibacillus polymyxa in vitro* и в организме животных : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2009. 22 с.
- Карпунина Л. В., Пономарёва Е. Г., Соболева Е. Ф., Никитина В. Е. Изучение бактерицидных и фунгицидных свойств белков-агглютининов (лектинов) почвенных азотофиксирующих бактерий // Биотехнология. 1997. № 3. С. 10–13.

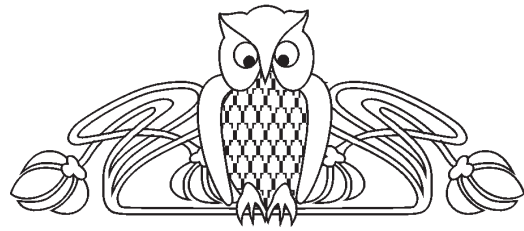


УДК 633.11: 581.4

ВЛИЯНИЕ ЗАСУХИ НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ЯРОВОЙ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ

В. Д. Сигнаевский, С. А. Степанов, В. А. Болдырев

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



Исследовано влияние погодных условий на развитие семян мягкой яровой пшеницы, морфогенез и продуктивность побега. Засухоустойчивым сортам пшеницы свойственен более развитый конус нарастания побега зародыша зерновки. С момента прорастания семян наблюдается различие сортов по состоянию конуса нарастания и листьев. Высокая температура и недостаток влаги в период вегетации растений уменьшает площадь листовой поверхности, что зависит также от числа листьев и их метамерной принадлежности. Сортные особенности морфогенеза растений отражаются в развитии элементов продуктивности – числа колосков (9,87–18,83 шт.) и зерновок в колосе (15,3–38,8 шт.), массы семян (21,1–38,8 мг). В условиях засухи в агропопуляции сортов увеличивается доля растений, имеющих менее развитые элементы продуктивности. Выделены сорта, отличающиеся большей устойчивостью к засухе в период формирования отдельных элементов продуктивности.

Ключевые слова: пшеница, зерновка, морфогенез, продуктивность.

The Impact of the Drought on the Productivity of Spring Wheat

V. D. Signaevski, S. A. Stepanov, V. A. Boldyrev

The influence of weather conditions on the development of seeds soft spring wheat, morphogenesis and productivity shoots of plants. Drought-resistant varieties of wheat typical for more developed apex shoots plants germinated seed. After the germination of seeds there is a difference varieties on the status of apex escape plants and leaves. High temperatures and lack of water during the growing season of plants reduces the area of leaf surface that also depends on the number of leaves, and their one metamer facilities. Varietal characteristics of morphogenesis of plants are reflected in the development of productivity elements – the number of spikes (9,87–18, 83 pieces) and grains per ear (15,3–38.8 pieces), the weight (21,1–38,8 mg). In drought conditions in agropopulations varieties increasing proportion of plants with less advanced elements of productivity. Selected varieties with greater tolerance to drought during the formation of separate elements of productivity.

Key words: wheat, grain, morphogenesis, productivity.

Устойчивость яровой мягкой пшеницы к засушливым условиям её выращивания в зоне Юго-Востока европейской части России являлась актуальной проблемой для селекционеров и физиологов растений с момента возникновения её сортового разнообразия. Существенные колебания погодных условий Нижнего Поволжья не позволяют, по мнению Н. С. Васильчука (2001),

стабильно получать высокий урожай, но благоприятствуют созданию сортов, отличающихся уникально высокой засухоустойчивостью и способностью формировать зерно высокого качества [1]. Засуха оказывает многостороннее влияние на онтогенез растений, ограничивая развитие вегетативных и генеративных органов с начала их роста; наиболее критическим является период от выхода в трубку до колошения – цветения [2]. Генотипическая разнокачественность зерновок, полевые микроусловия проявляются в различии растений по темпам и объёмам морфогенеза, вариативности их структуры по завершении вегетации [3].

Сорта пшеницы, как и любой другой культуры, в производстве существуют только в своих полевых популяциях, представленных растениями разных биотипов (Иогансон, 1909), иногда аналогичных чистым линиям [4]. На целесообразность изучения биологии растений в разрезе популяции для выяснения картины генезиса их различных форм или морфогенетических систем [3] ранее неоднократно указывала Е. Н. Синская [5]. Важными аргументами обоснования подобного мнения являются последние открытия молекулярной биологии, свидетельствующие о том, что реализация генетической информации зависит не только от конкретных генов, но также и от внешних условий, на фоне которых своеобразными переключателями программ развития разных клеток служат малые РНК [6, 7].

Материал и методы исследования

Исследования проводились в полевых условиях селекционного севооборота НИИСХ Юго-Востока на делянках 3–5 м² в 3 повторностях. Для определения динамики роста конуса нарастания в период образования им метамеров вегетативной зоны побега и зачаточного колоса, фенологического состояния проростка брали сорта, отличающиеся по степени засухоустойчивости, оцениваемой в баллах: Саратовская 36 – 5, Саратовская 52 – 4, Уорлд Сидз 1616 – 3. В течение вегетации периодически определяли площадь листьев (по завершении их роста) на фитопланиметре ААМ-7 ($n = 20$ в каждой из 3 повторностей).



Структурный анализ растений по завершении вегетации проводили по методике З. А. Морозовой [8] на группе из 33 сортов селекции НИИСХ Юго-Востока, Краснокутской и Ершовской опытных станций. Статистическую обработку результатов исследований проводили по Б. А. Доспехову [9] с использованием пакета прикладных программ Microsoft Office Excel 2007.

Результаты и их обсуждение

Формирование конусом нарастания метамеров побега с момента прорастания зерновки коррелирует с фенофазным состоянием проростка и, как отмечено ранее [10], существенно зависит от внешних факторов. В течение нескольких дней с момента посева, что соответствует фенофазе прорастания, на фоне процессов набухания семени и далее роста зародышевых корней и листьев, конусом нарастания побега завершается начавшийся ещё в эмбриогенезе пластохронный цикл и может наблюдаться инициация очередного метамера. Каким по счёту будет этот вегетативный метамер, зависит от особенностей онтогенеза сорта, в частности эмбриогенеза и налива зерновки, в предшествующий год. По многолетним наблюдениям, у засухоустойчивого сорта Саратовская 36 в зародыше зерновки конус нарастания

всегда завершает своё развитие в ранней фазе 4-го пластохрона. У менее засухоустойчивого сорта, Саратовская 52, как правило, у части семян (от 10 до 40%) конус нарастания побега зародыша наблюдается в поздней фазе 3-го пластохрона. Иные качества семян отмечены для Уорлд Сидз 1616, отличающегося низкой засухоустойчивостью. В отдельные годы у всех зерновок конус нарастания побега находится в поздней фазе 3-го пластохрона, в другие, как правило, более благоприятные по температурному режиму и влагообеспеченности – в период цветения и налива, у 50% семян конус нарастания отмечается в ранней фазе 4-го пластохрона.

В фенофазе первого листа, наблюдаемой, как правило, на 10-й день с момента посева, конус нарастания формирует 5-й или 6-й метамер (табл. 1, 2). В дальнейшем дифференциация сортов по состоянию проростка и конуса нарастания побега может проявиться ещё более, что зависит, прежде всего, от температурного режима в этот период вегетации растений. В условиях резкого возрастания температуры отмечается увеличение скорости роста листьев на фоне ускорения роста конуса нарастания, инициации метамеров зачаточного колоса, что совпадает обычно с фенофазой кущения (см. табл. 2).

Таблица 1

Состояния проростка и конуса нарастания побега (пластохрон, фаза периода развития) яровой пшеницы в условиях, близких к среднеголетним

Вегетация с момента посева, дней	Фенофаза проростка	Сорт		
		Саратовская 36	Саратовская 52	Уорлд Сидз 1616
		Пластохрон конуса нарастания, вегетативная фаза		
3	Прорастание	4	3–4	3
7	Всходы	4	4	4
10	1-й лист	5	5	5
14	1 шильце 2-го листа	6–7	5–6	5
16	2-й лист	7–8	6	6
18	2 лист	7–8	6–7	6–7
20	2-й лист	8	7–8	7–8
22	3-й лист	8–9	8–9	Переходная фаза Конуса нарастания
24	3-й лист	Переходная фаза конуса нарастания		
28	Кущение	Префлоральная фаза конуса нарастания		

В условиях более низких положительных температур с момента посева длительность отдельных фенофаз проростков значительно возрастает, в то время как конус нарастания побега может продолжать закладывать новые метамеры. В итоге, спустя 10–13 дней с момента

посева, на фоне истощения запасов эндосперма может наблюдаться значительное варьирование сортов яровой пшеницы в разные годы по сопряженности фотосинтеза развернувшихся листьев и функциональной активности конуса нарастания побега. В случае ускоренного роста



и развития зародышевых листьев и перехода проростка на автотрофный тип питания конуса нарастания, получая достаточное количество

метаболических, быстро завершает формирование вегетативных, а затем генеративных метамеров побега.

Таблица 2

Состояния проростка и конуса нарастания побега (пластохрон, фаза периода развития) яровой пшеницы в условиях засушливого года

Вегетация с момента посева (дней)	Фенофаза проростка	С о р т		
		Саратовская 36	Саратовская 52	Уорлд Сидз 1616
		Пластохрон конуса нарастания, вегетативная фаза		
5	Прорастание	4–5	4	4
7	Всходы	5	5	5
10	1-й лист	5–6	5–6	5
13	2-й лист	6	6	6
16	3-й лист	7–8	7–9	7–8
19	3–4-й лист	8–9	Переходная фаза конуса нарастания	
22	Кущение	Префлоральная фаза конуса нарастания		

Особенности морфогенеза растений в период формирования метамеров вегетативной и генеративной зоны побега влияют на число листьев и колосков колоса в агропопуляции конкретного сорта. Как показали наши исследования, минимальное число листьев главного побега у яровой пшеницы в условиях Юго-Востока – 6, максимальное – 9. В условиях засухи, как правило, у всех сортов доля растений с меньшим числом листьев значительно возрастает, что ограничивает фотосинтетический потенциал растений и, следовательно, величину урожая.

Среднее число колосков, как показали исследования группы сортов саратовской селекции, варьирует от 9,87 (Саратовская 56) до 18,83 шт. (Альбидум 32). В случае распределения растений по завершении вегетации на 6 классов, согласно предложенной ранее методике [8],

отмечено, что в метеорологических условиях, близких к среднегодовым, большая часть сортов по числу колосков относится к 3-му и 4-му классам, меньшая часть – к 4-му и 5-му (Саратовская 60, Саратовская 68, Альбидум 28, Альбидум 32, Фаворит и ЮВ-4) или к 5-му и 6-му (Прохоровка) классам (табл. 3). В засушливых условиях наблюдается увеличение доли растений в агропопуляциях изучаемых сортов с числом колосков 2-го и 3-го классов, однако и в этом случае часть сортов характеризуется значительной долей растений с числом колосков больших классов. В частности, данное качество было свойственно следующим сортам: Полтавка, Эритроспермум 82/02, Эритроспермум 841, Саратовская 68, Саратовская 71, Саратовская 73, Саратовская 74, Альбидум 32, Фаворит, ЮВ-4, Эршовская 32 и Прохоровка.

Таблица 3

Число растений в агропопуляциях сортов пшеницы по классам вариации числа колосков в условиях, близких к среднегодовым, %

Сорт	Класс вариации					
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
Полтавка	13	13	33	27	3	10
Лютесценс 62	0	17	40	30	13	0
Саррубра	10	20	27	40	0	3
Эритроспермум 82/02	3	10	27	40	10	10
Эритроспермум 841	0	20	53	27	0	0
Альбидум 43	0	20	47	23	10	0
Саратовская 29	0	7	40	53	0	0
Саратовская 36	3	7	40	43	7	0



Окончание табл. 3

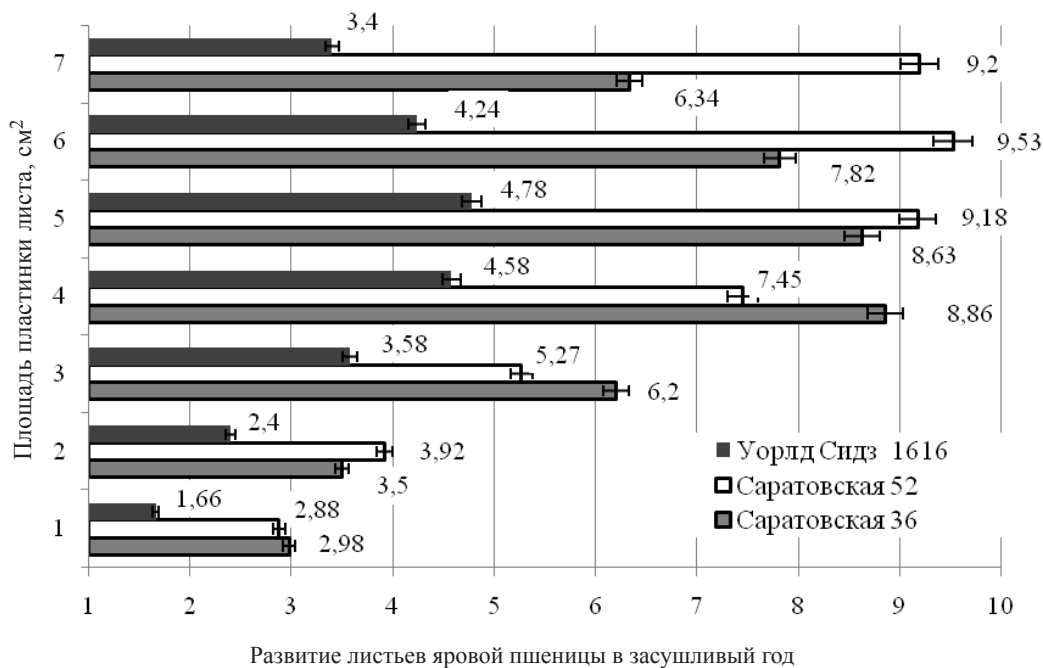
Сорт	Класс вариации					
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
Саратовская 42	0	7	43	47	3	0
Саратовская 52	0	0	27	63	10	0
Саратовская 55	0	20	40	30	10	0
Саратовская 56	7	20	43	23	7	0
Саратовская 58	3	10	50	23	10	3
Саратовская 60	0	3	16	47	34	0
Саратовская 62	0	3	57	33	7	0
Саратовская 64	0	3	40	57	0	0
Саратовская 66	0	17	47	20	17	0
Саратовская 68	0	13	17	47	20	3
Саратовская 70	3	10	53	30	3	0
Саратовская 71	0	10	33	50	7	0
Саратовская 72	3	13	40	40	3	0
Саратовская 73	0	7	37	37	20	0
Саратовская 74	10	3	20	47	17	3
Альбидум 28	0	3	13	43	40	0
Альбидум 29	3	0	33	50	13	0
Альбидум 31	7	17	57	20	0	0
Альбидум 32	0	0	23	50	27	0
Добрыня	0	10	53	20	13	3
Фаворит	0	0	13	63	23	0
ЮВ-2	0	3	33	47	17	0
Ю-В 4	0	3	0	33	47	17
Прохоровка	0	0	7	13	40	40
Ершовская 32	0	3	33	47	17	0

Наряду с числом колосков другими элементами продуктивности пшеницы являются число зерновок колоса и их масса. Определяющее влияние на их развитие оказывает площадь листьев, преимущественно среднего и верхнего ярусов [2]. В условиях засухи площадь листовой поверхности, как и поверхности стебля, значительно уменьшается, при этом наблюдается выраженная сортоспецифичность (рисунок).

У менее устойчивых к засухе сортов сокращение площади листьев более существенно по сравнению с сортами, отличающимися большей устойчивостью. Характерно, что изменение площади листовой поверхности связано с особенностями развития побега растений, в частности, метамерной принадлежности листа. У некоторых сортов она уменьшается начиная с 5-го или 6-го листа, у других – более верхних листьев (см. рисунок). Именно это свойство сортов, очевидно, позволило сформулировать ранее представление

о решающем влиянии верхнего, флагового листа на величину урожая [2].

Как показали наши исследования, среди сортов саратовской селекции среднее число зерновок варьирует от 15,3 (Саратовская 56) до 38,8 шт. (Прохоровка). Высокая температура и недостаток влаги в период цветения и эмбриогенеза зерновки приводили к тому, что практически у всех сортов, за исключением Эритроспермум 82/02 и Прохоровки, большая часть растений в агропопуляциях находилась во 2-м и 3-м классах. Масса зерновки среди исследуемых сортов составляла от 21,1 (Ершовская 32) до 38,8 мг (Саратовская 73). В случае недостаточной влагообеспеченности в период налива зерновки большая часть сортов в агропопуляциях также была представлена во 2-м и 3-м классах по массе зерновки. Однако отдельные сорта отличались большей устойчивостью к недостатку воды, что повышало число растений, относимых к



3-му и 4-му классам: Эритроспермум 82/02, Альбидум 43, Саратовская 29, Саратовская 36, Саратовская 58, Саратовская 62, Саратовская 64, Саратовская 70, Саратовская 71, Саратовская 73, Альбидум 29, Альбидум 31, Альбидум 32. Возможно, что некоторая роль в отмеченной устойчивости данных сортов принадлежит депонирующей функции стебля.

Таким образом, по результатам исследования можно отметить, что условия вегетации растений существенно отражаются на развитии семян, морфогенезе побега с момента их прорастания, сказываясь в итоге на распределении растений в агропопуляциях сортов по классам вариации количества колосков, числа и массы зерновок в колосе главного побега. В благоприятных условиях вегетации доля растений более высокого класса вариации каждого из элементов продуктивности увеличивается. Некоторые сорта саратовской селекции существенно отличаются по устойчивости к засухе, что позволяет использовать их в дальнейшем для скрещивания и отбора ещё более приспособленных к высоким температурам и недостатку влаги линий пшеницы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (по заданию № 2014/203, код проекта: 128).

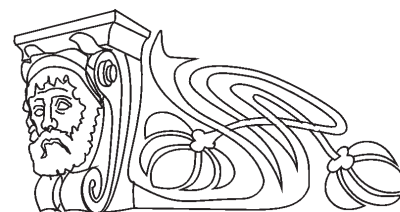
Список литературы

1. Васильчук Н. С. Селекция яровой твердой пшеницы. Саратов : НИИСХ Юго-Востока, 2001. 119 с.
2. Кумаков В. А. Физиология яровой пшеницы. М. : Колос, 1980. 207 с.
3. Морозова З. А. Методология использования закономерностей морфогенеза колосовых злаков в селекции. М. : Макс Пресс, 2013. 366 с.
4. Синская Е. Н. Динамика вида. М. ; Л. : Огиз Сельхозгиз, 1948. 526 с.
5. Синская Е. Н. Проблема популяций у высших растений // Успехи современной биологии. 1939. Т. X, вып. 3. С. 446–470.
6. Thomashow M. F. Plant cold acclimation: freezing tolerance genes and regulatory mechanisms // Ann. Rev. of Plant Physiology and Plant Molecular Biology. 1999. Vol. 50. P. 571–599.
7. Медведев С. С., Шарова Е. И. Генетическая и эпигенетическая регуляция развития растительных организмов // J. of Sib. Federal Univ. Biology. 2010. Vol. 3. P. 109–129.
8. Морозова З. А. Морфогенетический анализ в селекции пшеницы. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1983. 77 с.
9. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. М. : Агропромиздат, 1985. 352 с.
10. Степанов С. А., Кумаков В. А. Влияние температуры на функциональную активность конуса нарастания побега яровой пшеницы // Вопр. ботаники Н. Поволжья. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1991. С. 93–102.



УДК 579.233/234+577.114

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ГЛИКОПОЛИМЕРОВ ПОВЕРХНОСТИ БАКТЕРИЙ *AZOSPIRILLUM BRASILENSE* Sp7



С. С. Евстигнеева¹, Я. В. Халэпа², Е. Н. Сигида¹,
Ю. П. Федоненко¹, С. А. Коннова^{1,2}, В. В. Игнатов¹

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

²Саратовский государственный университет

E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Проведено исследование влияния различных условий выращивания на структуру гликополимеров поверхности бактерий *Azospirillum brasilense* Sp7 – липополисахаридов внешних мембран и капсульных полисахаридов. Показано, что увеличение продолжительности культивирования (до 120 ч), природа источника углерода, соотношение углерода к азоту (C/N) в жидкой среде, а также культивирование на агаризованной питательной среде вызывают изменения биополимерного состава, перераспределение соотношения жирных кислот в липидах А и моносахаридных остатков в исследуемых биогликанах. Отмечены значительные модификации в структуре капсульного полисахарида исследуемого штамма при культивировании на плотной малатно-солевой среде, проявляющиеся в трёхкратном увеличении содержания галактозы и наличии ундекановой жирной кислоты.

Ключевые слова: *Azospirillum*, липополисахарид, капсульный полисахарид, условия культивирования.

The Influence of Different Growth Conditions on the Structure of the Bacterial Surface Glycopolymers of *Azospirillum brasilense* Sp7

S. S. Yevstigneeva, Ya. V. Khalepa, E. N. Sigida,
Yu. P. Fedonenko, S. A. Konnova, V. V. Ignatov

The effect of different growth conditions on the structure of the bacterial surface glycopolymers of *Azospirillum brasilense* Sp7 (lipopolysaccharides from outer membranes and capsular polysaccharides) was investigated. Changes in the biopolymer composition, ratio of fatty acids of the lipid A and monosaccharide composition of the O-polysaccharide were detected when bacteria were cultivated in the agaric nutrient medium as well as in liquid media depend on the time of bacteria cultivation (120 h), the carbon source and carbon/nitrogen (C/N) content. The cultivation of the bacteria in a solid malate-salt medium resulted in essential modifications in the structure of the capsular polysaccharide, namely threefold increase of the content of galactose and the presence of undecanoic acid.

Key words: *Azospirillum*, lipopolysaccharide, capsular polysaccharide, growth conditions.

Ризосфера представляет собой один из крупнейших резервуаров микроорганизмов в природе, которые подвержены влиянию постоянно меняющихся абиотических и биотических факторов среды, что определяет их высокий

адаптационный потенциал. Первым рубежом защитной системы бактерий является поверхность клетки, непосредственно контактирующая с окружающей средой. У грамотрицательных бактерий преобладающими компонентами поверхности являются липополисахариды (ЛПС), которые занимают до 75% поверхности внешней мембраны [1, 2]. Они представляют собой макромолекулы, состоящие из трех различных по строению и функциям частей: липида А, корового олигосахарида и О-специфических полисахаридных цепей (ОПС). Также значительный вклад во взаимодействие с объектами окружающей среды вносит капсула – органоид бактериальной клетки, в состав которого входят белки и капсульный полисахарид (КПС) [3]. Эти важнейшие гликополимеры поверхности играют ключевую роль в установлении ассоциативных отношений с растениями [4].

Одним из интенсивно исследуемых объектов почвенной микрофлоры являются diaзотрофные грамотрицательные бактерии рода *Azospirillum*, принадлежащие к α -субклассу протеобактерий. Азоспириллы широко распространены в почвах различных климатических зон, образуют растительно-микробные ассоциации с ценными зерновыми культурами, такими как пшеница, просо, сорго, рис, кукуруза, овёс и т.п. [5, 6], что позволяет использовать их в качестве компонента многих микробных удобрений [7]. Для повышения эффективности их применения необходимо выявить закономерности изменения состава и структуры гликополимеров поверхности бактерий рода *Azospirillum* под влиянием различных факторов среды.

Ранее для бактерий р. *Azospirillum* установлены изменения состава и свойств экстракционных полисахаридов при варьировании в питательной среде значений рН, отношения углерод/азот (C/N), характера источников углерода и азота, концентрации солей и продолжительности



выращивания [8–12]. Применительно к ЛПС и КПС подобные исследования носят фрагментарный характер.

Цель настоящего исследования – выявление влияния на состав ЛПС и КПС культуры *A. brasilense* Sp7 продолжительности роста бактерий, использования различных источников углерода и соотношения C/N в питательной среде, а также культивирования на поверхности агаризованной среды.

Материалы и методы

Бактерии *A. brasilense* Sp7 культивировали в синтетической жидкой питательной среде (планктонная культура) [13] при 30°C в течение 24 и 120 ч, то есть до окончания экспоненциальной и стационарной фаз роста, соответственно, либо на поверхности той же среды с добавлением 2 %-го агара – синтетическая твёрдая среда в течение 72 ч. В качестве источников углерода использовали натриевую соль яблочной кислоты или фруктозу при стандартном (3 : 1) и увеличенных (10 : 1 и 40 : 1) значениях C/N.

С поверхности бактериальных клеток капсульный материал удаляли отмытием при механическом перемешивании 0.15 М NaCl с добавлением 0.02%-го NaN_3 в течение шести суток с ежедневной заменой отмывающего раствора [14].

Из внешней мембраны высушенных ацетоном бескапсульных клеток ЛПС выделяли 45%-ным горячим водным фенолом по методу Вестфала [15]. Экстракты диализовали, концентрировали, освобождали от белковых примесей 40%-ной ТХУ (до pH 2.7), вновь диализовали и лиофилизировали. Капсульный материал, собранный в течение первых двух дней отмывания клеток, концентрировали, диализовали против дистиллированной воды, центрифугировали при 13000×g и лиофилизировали. КПС подвергали хроматографическому разделению на колонке с Sepharose CL-4B (45 × 1.8 см, $V_0=35$ мл), используя для элюции 0.025 М бикарбонатаммонийный буфер (pH 8.3).

Мягкий кислотный гидролиз ЛПС и КПС выполняли 2%-ной уксусной кислотой при 100°C в течение 4–5 ч. Гидролизаты центрифугировали при 13000×g для отделения нерастворимых в воде липидов А. Углеводсодержащие супернатанты разделяли гель-проникающей хроматографией на колонках с носителем Sephadex G-50 (46×1.6 см, $V_0=35$ мл) с 0.025 М пиридин-ацетатным буфером (pH 4.5) в качестве элюента. Профили элюции строили, определяя спектрофотометрически поглощение продуктов реакции элюата с фенолом

и серной кислотой при $\lambda = 490$ нм на приборе Specord 40 (Analytik Jena AG, Германия).

Биополимерный состав гликополимеров поверхности устанавливали с использованием общепринятых колориметрических методов, описанных ранее [13]. Измерения оптической плотности продуктов реакций проводили на спектрофотометре Specord 40.

Электрофорез препаратов ЛПС и КПС осуществляли в 15%-ном Ds-Na-ПААГ [16]. Визуализацию образцов выполняли окрашиванием гелей красителем на основе азотнокислого серебра, как описано в работе [17].

Двойную радиальную иммунодиффузию образцов ЛПС в 1%-ном агарозном геле выполняли в соответствии со стандартной методикой [18].

Анализ моносахаридного состава проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) ацетатов полиолов [19] на хроматографе GC-2010 (Shimadzu, Япония), снабжённым капиллярной колонкой DB-5 (Hewlett-Packard, США), в градиенте температур от 160°C (1 мин) до 290°C со скоростью нагрева 7°C/мин.

Анализ состава и соотношения жирных кислот липидов А в виде их метиловых эфиров (МЭЖК) выполняли ГЖХ с использованием хроматографа GC-2010 (Shimadzu, Япония), снабжённого капиллярной колонкой EQUITY-1 в градиенте температур от 130 до 250°C со скоростью нагрева 4°C/мин. Метилирование жирных кислот осуществляли согласно [20].

Результаты и их обсуждение

Для реализации цели исследования получены разные варианты культуры бактерий *A. brasilense* Sp7 в результате выращивания в течение 120 ч в синтетических жидких средах с малатом натрия либо фруктозой при варьировании C/N. Скрининг антигенных свойств ЛПС полученных вариантов культур проводили методом встречной радиальной иммунодиффузии с использованием полученных нами ранее анти-ЛПС антител (гомологичных) *A. brasilense* Sp7. Изменение антигенных свойств и как следствие отсутствие взаимодействия с гомологичными антителами, было отмечено только для ЛПС, экстрагированного из бактерий, рост которых осуществлялся в синтетической жидкой среде с фруктозой (5 суток) и C/N = 40 : 1.

Для детального анализа возникших изменений в составе поверхностных гликополимеров *A. brasilense* Sp7 были проведены сравнительные исследования ЛПС и КПС названных выше вариантов культуры. Выходы ЛПС составили от 3.4 до 10.3% от массы сухих клеток, а высоко-



молекулярных фракций КПС, полученных при гель-хроматографии, достигали в среднем 5% от веса бактериальных клеток.

Выделенные гликополимеры поверхности бактерий *A. brasilense* Sp7 подвергали электрофоретическому разделению. Все препараты ЛПС показали сходный характер миграции макромолекул в ПААГ (рис. 1, а). При очевидном преобладании высокомолекулярных фракций S-форм (молекулы ЛПС, в которых представлены все три компонента: липид А, кор и ОПС), во всех образцах ЛПС присутствовали также и R-формы молекул (ЛПС, в которых нет О-полисахарида). Известно, что высокомолекулярная фракция КПС азоспирилл представлена липополисахарид-белковым комплексом (ЛПБК) [4]. Ранее

для бактерий *A. brasilense* Sp7 была показана антигенная идентичность О- и К-антигенов [21], что позволяет предположить схожесть структурной организации как самих полимеров, так и их полисахаридных компонентов. Однако наличие белковой составляющей в КПС, очевидно, существенно отразилось на их электрофоретических профилях (см. рис. 1, б). Исследуемые КПС характеризовались большей микрогетерогенностью, и между препаратами видны различия по количеству молекул, по длине полисахаридной цепи, а также по количеству и интенсивности отдельных фракций. Депротеинизированные КПС имели сходные электрофоретические профили с таковыми ЛПС, но при явном преобладании высокомолекулярных фракций (см. рис. 1, в).

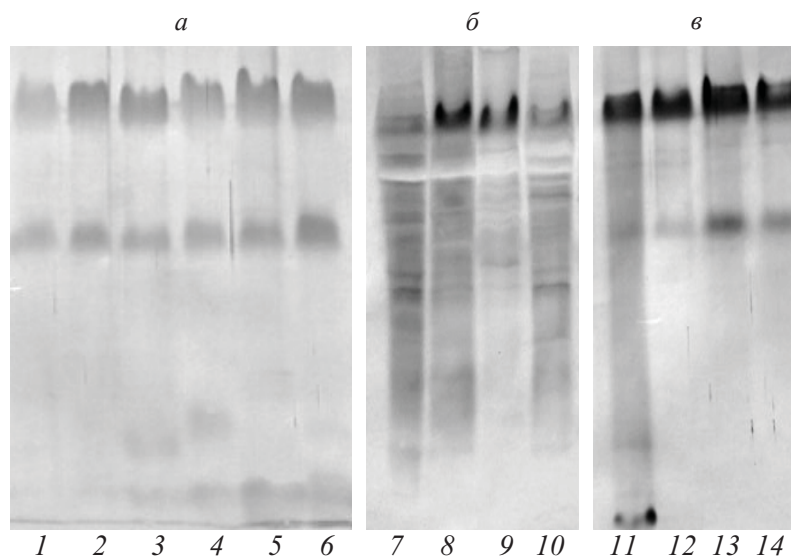


Рис. 1. ПААГ-электрофорез препаратов ЛПС (а), интактных и депротеинизированных КПС (б, в) бактерий *A. brasilense* Sp7, рост которых осуществлялся на среде с малатом натрия 24 ч (1) и 120 ч (2, 7, 11); – на среде с фруктозой 24 ч (3, 8, 12) и 120 ч (4); – на среде с фруктозой при С/Н = 40 : 1 120 ч (5, 9, 13); – на агаризованной среде с маламом натрия 72 ч (6, 10, 14). Окраска азотнокислым серебром после периодатного окисления

В составе всех выделенных лиофилизированных препаратов гликополимеров было выявлено присутствие характерных для них компонентов: углеводов, КДО, фосфора и белков (табл. 1). Анализ результатов табл. 1 показал, что накоплению углеводов в составе ЛПС, а по сути удлинению цепи О-специфических полисахаридов, способствуют увеличение продолжительности выращивания в жидкой маламной среде, либо добавление фруктозы в среду вместо малама, либо увеличение значения С/Н. В большинстве исследуемых препаратов количество белков и фосфора не претерпевало

существенных изменений. Исключение составили образцы ЛПС (как, впрочем, и КПС) пятисуточных бактерий, выращенных в среде с фруктозой с соотношениями С/Н 3 : 1 и 40 : 1, в их составе содержание фосфора увеличилось примерно в три раза. Возможно, увеличение количества фосфора в составе препарата повлияло на физико-химические свойства молекул, что и привело к изменению их антигенных свойств и как следствие отсутствию взаимодействия с гомологичными антителами.

Содержание углеводов в КПС бактерий планктонных культур было ниже по сравнению



Таблица 1

Химический состав образцов ЛПС и КПС бактерий *A. brasilense* Sp7, выращенных при различных условиях

Компонент	Вариант	Жидкая среда с малатом натрия				Жидкая среда с фруктозой					Твёрдая среда с малатом натрия	
		1 сут		5 сут		1 сут		5 сут				
		ЛПС ¹	КПС ²	ЛПС	КПС	ЛПС	КПС	ЛПС	ЛПС	КПС	3 : 1*	40 : 1
Выход, % от массы сухих клеток		5.7	н.о.	6.7	4.2	3.4	5.4	3.6	4.1	5.0	10.3	5.4
Содержание, весовые % %, от МЭЖК	Углеводы	21.9±0.3	27.0	81.6±8.6	18.5±1.1	76.5±9.0	49.2±1.3	39.7±2.7	60.7±2.9	50.7±2.4	28.1±1.5	57.6±4.1
	Белок	0.6±0.1	19.3	1.1±0.03	3.1±0.2	сл.	2.2±0.3	1.8±0.2	сл.	1.4±0.1	2.0±0.1	2.3±0.3
	КДО	0.6±0.1	3.0	2.6±0.1	1.0±0.02	2.1±0.1	1.4±0.1	1.9±0.1	1.7±0.1	1.2±0.1	2.8±0.2	0.9±0.1
	Фосфор	2.5±0.2	0.5	0.9±0.3	1.2±0.2	0.4±0.2	1.6±0.2	4.6±0.3	5.0±0.8	3.6±0.9	0.6±0.1	0.6±0.2
	C _{11:0}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8
	3-ОН-C _{14:0}	40.9	24.7	28	16	37	16	22	35	42	46	13
	C _{16:1}	–	11.0	3	5	3	7	6	4	–	–	7
	C _{16:0}	4.9	12.6	3	–	5	8	7	4	–	4	6
3-ОН-C _{16:0}	30.3	20.5	17	13	20	13	19	18	30	21	10	
C _{18:1}	8.7	24.1	46	49	31	50	41	35	8	24	50	
C _{19:0}	–	7.1	3	17	4	6	5	4	20	5	6	

Примечание. «¹», «²» – данные из работ [22] и [13]; «*» – анализ КПС не осуществляли; «н.о.» – не определяли; «–» – ЖК отсутствовала; «сл.» – содержание компонента менее 0.1%.

с ЛПС при всех условиях, за исключением суточных культур, выращенных в жидкой малатной среде. Культивирование азоспирилл на агаризованной среде также способствовало накоплению углеводов в КПС.

Методом ГЖХ в составе липидов А, как ЛПС, так и КПС, планктонных культур *A. brasilense* Sp7 были идентифицированы насыщенные, ненасыщенные, а также 3-гидроксилированные жирные кислоты, имеющие длину углеродной цепи от C₁₄ до C₁₉ (см. табл. 1). В ЛПС и КПС всех вариантов изучаемого штамма преобладали 3-гидрокситетрадекановая (3-ОН-C_{14:0}), 3-гидрогексадекановая (3-ОН-C_{16:0}) и октадеценная (C_{18:1}) жирные кислоты, на долю которых приходилось 69–92% от суммы площадей всех пиков. Полученные сведения согласуются с данными по составу жирных кислот ЛПС представителей бактерий рода *Azospirillum*, освещенными в работе [23]. В то же время в препаратах КПС бактерий, рост которых осуществлялся на агаризованной питательной среде, была идентифицирована ундекановая жирная кислота (8%), появление которой коррелировало с уменьшением

доли гидроксикислот. Отмечена вариабельность в зависимости от условий культивирования соотношения маркерных жирных кислот 3-ОН-C_{14:0} и 3-ОН-C_{16:0} к C_{18:1} в составе липидов А ЛПС исследуемых бактерий. Так, в ЛПС азоспирилл, рост которых осуществлялся в течение 5 суток в средах с фруктозой и малатом натрия при стандартном C/N, данное соотношение составляло ~1 : 1. Однако доля гидроксикислот возрастала до ~2 : 1 в составе липидов А ЛПС при выращивании бактерий до окончания экспоненциальной фазы роста в среде с фруктозой при C/N=3 и до ~3 : 1 на агаризованной малатной среде; а также до ~1.5 : 1 при культивировании на среде с фруктозой (5 суток) при C/N=40.

В составе гидрофобной части КПС соотношение маркерных гидроксикислот к непредельной жирной кислоте в большинстве вариантов составляло ~1 : 2, однако у препарата КПС бактерий, выращенных в среде с фруктозой при 40 : 1, достигало ~9 : 1 за счёт снижения содержания C_{18:1}. Также следует отметить, что количество предельной жирной кислоты C_{19:0} в составе гидрофобной части КПС возрастало с



увеличением продолжительности культивирования бактерий, независимо от источника углерода и соотношения С/Н.

Анализ моносахаридного состава исследуемых гликополимеров позволил обнаружить нейтральные моносахариды Rha, Fuc, Gal примерно в равных процентных долях, в то время как содержание GlcN было приблизительно в два раза ниже (табл. 2). Это объясняется пониженной чувствительностью детектора ГЖХ к

аминосахарам, что определяет необходимость введения поправочного коэффициента. С учетом полученных данных было определено соотношение моносахаридов в исследуемых биогликанах ~1 : 1 : 1 : 1, которое согласуется с полученными ранее сведениями о структуре ОПС *A. brasilense* Sp7 [24]. Для КПС бактерий, выращенных на агаризованной питательной среде с маламом натрия, было показано возрастание содержания Gal примерно в три раза.

Таблица 2

Моносахаридный состав гликополимеров поверхности бактерий *A. brasilense* Sp7, культивируемых при различных условиях, % от суммы площадей всех пиков

Моносахарид	Жидкая среда с маламом натрия				Жидкая среда с фруктозой					Твёрдая среда с маламом натрия	
	1 сут		5 сут		1 сут		5 сут				
	ЛПС ¹	КПС ²	ЛПС	КПС	ЛПС	КПС	3 : 1*	ЛПС	ЛПС	КПС	
Rha	27	47	25	32	23	30	37	27	38	26	14
Fuc	25	15	31	27	33	25	26	30	26	26	13
Gal	22	21	21	23	22	24	16	19	22	24	60
GlcN	16	1	12	9	10	7	10	1	4	10	3

Примечание. «¹», «²» – данные из работ [24] и [13]; «*» – анализ КПС не осуществляли.

Увеличение содержания Gal в моносахаридном составе могло быть обусловлено синтезом нового полисахарида в составе КПС либо наличием в образце примесей. Хроматографическое разделение КПС бактерий *A. brasilense* Sp7, выращенных на агаризованной среде, на колонке с носителем Sepharose CL-4В продемонстрировало наличие двух пиков, соответствующих ЛПБК и полисахарид-липидному комплексу (ПСЛК) (рис. 2, а, фракции 1 и 2). Состав ЛПБК по соотношению отдельных моносахаридов совпадал с

проанализированным ранее суммарным препаратом КПС. Углеводную часть ЛПБК, полученную мягким кислотным гидролизом, фракционировали гель-фильтрацией на колонке с носителем Sephadex G-50 (см. рис. 2, б). Повышенное содержание Gal было выявлено только в составе фракции 1, соответствующей О-полисахариду (см. рис. 2, б), что подтвердило наше предположение об индукции синтеза нового полисахарида в составе КПС *A. brasilense* Sp7 при культивировании бактерий на плотной среде.

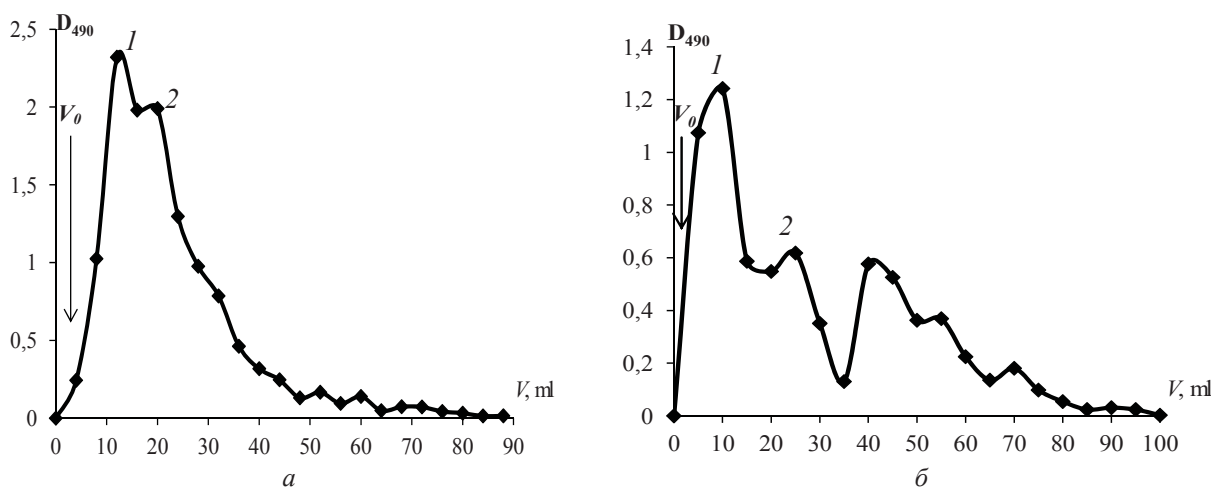


Рис. 2. Гель-хроматография КПС *A. brasilense* Sp7 на колонке с Sepharose CL-4В (а) и водорастворимой части гидролизата КПС на колонке с Sephadex G-50 (б) (пояснения в тексте)



Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что возраст культуры, природа источника углерода и соотношение С/Н в среде культивирования бактерий способны вызывать изменения в биополимерном составе как ЛПС, так и КПС бактерий *A. brasilense* Sp7, в том числе выражающиеся в изменении соотношения 3-гидроксилированных и непредельных жирных кислот липидных компонентов исследуемых гликополимеров. Наибольшие изменения были отмечены в составе КПС при культивировании бактерий на агаризованной малатно-солевой среде в течение 72 ч. Очевидно, подобные модификации связаны с тем, что капсула бактериальной клетки, выполняя защитную функцию, в первую очередь реагирует на резкую смену условий существования. Полученные в ходе проведенных исследований представления о закономерностях модификации гликополимеров азоспирилл позволяют прогнозировать и индуцировать изменения поверхности бактерий, способствующие их адаптации и повышающие конкурентоспособность при формировании ассоциации с растениями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-04-01658).

Список литературы

1. Silipo A., De Castro C., Lanzetta R., Parrilli M., Molinaro A. Lipopolysaccharides // Prokaryotic cell wall compounds – structure and biochemistry / eds. H. König, H. Claus, A. Varma. Springer, Heidelberg, 2010. P. 133–154.
2. Raetz C. R., Whitfield C. Lipopolysaccharide endotoxins // Ann. Rev. Biochem. 2002. Vol. 71. P. 635–700.
3. Оводов Ю. С. К-антигены бактерий. Строение К-антигенов бактерий (обзор) // Биохимия. 2006. Т. 71, № 9. С. 1155–1174.
4. Коннова С. А., Федоненко Ю. П., Игнатов В. В. Структура и функции гликополимеров поверхности азоспирилл // Молекулярные основы взаимоотношений ассоциативных микроорганизмов с растениями / под ред. В. В. Игнатова. М. : Наука, 2005. С. 46–69.
5. Bashan Y., Holguin G., de-Bashan L. E. *Azospirillum*-plant relationships : physiological, molecular, agricultural, and environmental advances (1997–2003) // Can. J. Microbiol. 2004. Vol. 50. P. 521–577.
6. Steenhoudt O., Vanderleyden J. *Azospirillum*, a free-living nitrogen-fixing bacterium closely associated with grasses: genetic, biochemical and ecological aspects // FEMS Microbiol. Rev. 2000. Vol. 24. P. 487–506.
7. Завалин А. А. Биопрепараты, удобрения и урожай. М. : Изд-во ВНИИА, 2005. 302 с.
8. Коннова С. А., Федоненко Ю. П., Макаров О. Е., Игнатов В. В. Исследование влияния условий выращивания бактерий *Azospirillum brasilense* на состав их внеклеточных полисахаридосодержащих материалов // Изв. РАН. Сер. Биол. 2003. Вып. 4. С. 430–437.
9. Bahat-Samet E., Castro-Sowinski S., Okon Y. Arabinose content of extracellular polysaccharide plays a role in cell aggregation of *Azospirillum brasilense* // FEMS Microbiol. Lett. 2004. Vol. 237. P. 195–203.
10. Burdman S., Jurkevitch E., Schwartsburd B., Hampel M., Okon Y. Aggregation in *Azospirillum brasilense* : effects of chemical and physical factors and involvement of extracellular components // Microbiology. 1998. Vol. 144. P. 1989–1999.
11. Del Gallo M., Haegi A. Characterization and quantification of exocellular polysaccharides in *Azospirillum brasilense* and *Azospirillum lipoferum* // Symbiosis. 1990. Vol. 9. P. 155–161.
12. Fischer S. E., Miguel M. J., Mori G. B. Effect of root exudates on the exopolysaccharide composition and the lipopolysaccharide profile of *Azospirillum brasilense* Cd under saline stress // FEMS Microbiol. Lett. 2003. Vol. 219. P. 53–62.
13. Konnova S. A., Makarov O. E., Skvortsov I. M., Ignatov V. V. Isolation, fractionation and some properties of polysaccharides produced in a bound form by *Azospirillum brasilense* and their possible involvement in *Azospirillum*-wheat root interactions // FEMS Microbiol. Lett. 1994. Vol. 118. P. 93–100.
14. Егоренкова И. В., Коннова С. А., Федоненко Ю. П., Дыкман Л. А., Игнатов В. В. Роль полисахаридосодержащих компонентов капсулы *Azospirillum brasilense* в адсорбции бактерий на корнях проростков пшеницы // Микробиология. 2001. Т. 70, №1. С. 45–50.
15. Вестфаль О., Янн К. Бактериальные липополисахариды // Методы химии углеводов / под ред. Н. К. Кочеткова. М. : Мир, 1967. С. 325–332.
16. Hitchcock P. J., Brown T. M. Morphological heterogeneity among *Salmonella* lipopolysaccharide chemotypes in silver-stained polyacrylamide gels // J. Bacteriol. 1983. Vol. 154. P. 269–277.
17. Tsai C. M., Frasch C. E. A sensitive silver stain for detecting lipopolysaccharides in polyacrylamide gels // Anal. Biochem. 1982. Vol. 119. P. 115–119.
18. Uchterlony O., Nilsson L.-A. Immunodiffusion and immunoelectrophoresis // Handbook of Experimental Immunology / ed. D. M. Weir. Oxford : Blackwell Scientific Publication, 1978. P. 19.16–19.23.
19. Sawardeker J. S., Sloneker J. H., Jeanes A. Quantitative determination of monosaccharides as their alditol acetates by gas liquid chromatography // Anal. Chem. 1965. Vol. 37. P. 1602–1604.
20. Mayer H., Tharanathan R. N., Weckesser J. Analysis of lipopolysaccharides of Gram-negative bacteria // Methods Microbiol. 1985. Vol. 18. P. 157–207.
21. Матора Л. Ю., Щеголев С. Ю. Антигенная идентичность капсульных полисахаридов, экзополисахаридов и О-специфических полисахаридов в *Azospirillum brasilense* // Микробиология. 2002. Т. 71, № 2. С. 211–214.



22. Сигида Е. Н., Федоненко Ю. П., Смолькина О. Н., Коннова С. А., Игнатов В. В. Сравнительная характеристика липополисахаридов бактерий штамма *Azospirillum brasilense* Sp7 и его спонтанного мутанта Sp7.K2 // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 61–65.
23. Игнатов В. В., Коннова О. Н., Бойко А. С., Фомина А. А., Федоненко Ю. П., Коннова С. А. Характеристика состава жирных кислот липидов А липополи-

сахаридов бактерий рода *Azospirillum* // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 36–41.

24. Sigida E. N., Fedonenko Y. P., Shashkov A. S., Zdorovenko E. L., Konnova S. A., Ignatov V. V., Knirel Y. A. Structural studies of the O-specific polysaccharide(s) from the lipopolysaccharide of *Azospirillum brasilense* type strain Sp7 // Carbohydr. Res. 2013. Vol. 380. P. 76–80.

УДК 581.9 (470.44)

СЕМЕЙСТВО ГОРЕЧАВКОВЫЕ (GENTIANACEAE): МАТЕРИАЛЫ К КРАСНОЙ КНИГЕ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ (на основании фондов гербария СГУ (SARAT))



Е. А. Архипова, В. А. Болдырев, М. В. Степанов

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

В работе приводятся результаты обработки гербарных образцов видов семейства Gentianaceae, занесенных в Красную книгу Саратовской области (2006) и хранящихся в Гербарии СГУ (SARAT).
Ключевые слова: Красная книга, Саратовская область, Gentianaceae, Гербарий СГУ (SARAT).

**Family Gentianaceae: Materials for Red Book
of Saratov Region (Based Funds Herbarium SSU (SARAT))**

Е. А. Arkhipova, V. A. Boldyrev, M. V. Stepanov

The article presents the results of the inventory of herbarium collections of species of Gentianaceae, listed in the Red Book of the Saratov region (2006) and stored in the Herbarium of SSU (SARAT).

Key words: Red Book, Saratov Region, Gentianaceae, Herbarium of Saratov State University (SARAT).

Одним из важных моментов при решении вопроса о внесении вида в список охраняемых растений на территории области является анализ гербарных коллекций. По сведениям гербарных этикеток представляется возможным точно определить место нахождения и время сбора вида.

Были детально изучены сборы видов семейства Gentianaceae, занесенных в Красную книгу Саратовской области [1]. Каждый лист был проверен на правильность определения; эти данные занесены в электронную базу Гербария СГУ. Со временем произошли изменения границ административных районов Саратовской области, в связи с этим авторами выяснено современное положение точек сборов. В случаях, если этого сделать не удалось, авторы цитируют этикетку, она обозначена звездочкой и вынесена в конец списка.

Gentiana cruciata L.

Базарно-Карабулакский район

с. Ивановка, гора Шихан, опушка леса, 23.6.1967;

Вольский район

окр. с. Ю. Маза, около леса, дно оврага, среди (слово написано неразборчиво), 7.1984, Legit Марус;

сосновый бор бл. с. Н. Чернавки, 20.7.1950, Хвалина Н. Я.;

Татищевский район

с. Ягодная Поляна, 12.8.1948;

Турковский район

урочище Синие кусты, бывшее с. Майка, 5.7.1987;

Хвалынский район

Варваринский заказник, опушка леса, лугово-черноземные карбонатные почвы, 13.7.1978, В. Колеснев;

Варваринский заказник, опушка леса, лугово-черноземные карбонатные почвы, 13.7.1978, Legit Латухина Е., Determ Колеснева Е.;

Хвалынский район, урочище Таши, 11.7.1982;

урочище Таши, 16.7.1982, Борисовская;

окр. г. Хвалынска, Ташевские горы, Три шишки, вершина склона, 31.5.1990, Купатадзе Г. А.;

окр. г. Хвалынска, окр. лагеря “Лесная поляна”, 13.7.2008, Архипова Е. А., Серова Л. А.;

Gentiana pneumonanthe L.

Саратов и его окрестности

Разбойщина, 29.7.1913;

Зеленый остров, 14.8.1929, Determ Хвалина Н.;



Зеленый остров, в лесу около Бритв. озера, 16.8.1935, Determ Чувев;

Зеленый остров, на бугр. плато между оз. Бритвенного и Песчаного, на глин. песч. почве, в асс. *Populus alba* + *Quercus pedunculata* - *Viburnum opulus*, *Bromus inermis tipica* - *Carex supina*, 16.8.1935, Князевская;

Алгайский район

лиман у хутора Канавка, 26.7.1947, Иванова Р.;

совхоз №53, лиман Кольчаковатый, 28.7.1947, Иванова Р.;

совхоз №53, 28.7.1947, Иванова Р.;

Аткарский район

окр. с. Лисичкино, 1920;

Базарно-Карабулакский район

Базарный Карабулак, 12 кв., 1950, Legit Миловидова И. Б., Determ Архипова Е. А.;

Базарный Карабулак, солнечная поляна на дне оврага, 12.8.1950, Legit Ланина, Миловидова И. Б., Determ Архипова Е. А.;

Вольский район

Первомайское лесничество, лощина в дубняке, 28.7.1950, Хвалина Н. Я.;

Балаковский район

близ с. Маянга, пойма р. Иргиза, 10.7.1927, Смоленская;

с. Николевка, осиновые колки, 9.8.1970;

Калининский район

с. Казачка, в лесу, 6.8.1945, Legit Булыкина З., Determ Архипова Е. А.;

Краснокутский район

с. Шиллинг, левый берег Волги, озеро, 18.7.1938, Legit Феофанова;

Лысогорский район

Б. Дмитровка, на опушке леса, 13.6.1938, Кениг Г.;

Марксовский район

г. Маркштадт, на лугах, в кустарнике, очень часто, 5.8.1936, Кениг Г.;

г. Маркс, д/о «Чайка», лесная опушка, 30.7.1976, Важдаева;

окр. г. Маркс, лес в пойме р. Волги, 26.7.1982, Соколова;

с. Ястребовка, лесопосадки, заливной луг, обильно, 9.9.2001, Legit Родионова Ю. В., Determ Буланый Ю. И.;

Новобурасский район

Радищево, поляна смешанного леса, 18.8.1927, Determ Архипова Е. А.;

Моховое болото у пос. Ивановский Н-Бурасского лесхоза, 25.7.1966, Legit Маевский, Чернавина;

«Моховое» болото, край, 25.7.1967;

Энгельский район

пойма Волги у Покровска, 12.8.1929, Determ Хвалина Н.;

Красный Яр, центр. пойма Волги, большое ровное пространство, 23.7.1939, Legit Федорова Л.;

луг в окр. с. Анисовка, 11.8.1945, Legit (фамилия написана неразборчиво), Determ Архипова Е. А.;

о. Шумейка, 25.7.1967, Legit Худякова Л., Determ Тарасов А. О.;

Усть-Караман, 10.7.1977, Legit Чигуряева А. А., Determ Архипова Е. А.;

Волгоградское водохранилище, о. Шумейка, разнотравье, заливные луга, 10.7.1983, Legit Гаранины;

Шумейские острова, степной участок у водоема, 24.7.1986;

Шумейские острова, степной участок у водоема, 25.7.1986;

*Саратовская область, Базарно-Карабулакский район, с. Ивановка, «Моховое» болото, 25.7.1966, Determ Архипова Е. А.;

*Саратовская область, Базарно-Карабулакский район, с. Ивановка, «Моховое» болото, с-в. часть, 25.7.1966, Determ Архипова Е. А.;

***Centaureum pulchellum* (Sw.) Druce**

Алгайский район

окр. с. Варфоломеевки, лиман, 7.7.1977, Legit Тарасова Н., Determ Крюкова О.;

Аткарский район

с. Рычи, Куткин овраг, 13.7.1974;

Балашовский район

Свиноуха (Лесное), урочище Липница, дно балки, 22.7.1989, Еленевский А. Г., Купатадзе Г. А.;

Дергачевский район

1,5 км к югу от с. Головинщино, поляна, в полынково-острецовой ассоциации, 18.7.1962, Legit Гаврилина Н. А., Determ Князевская В. А.;

Красноармейский район

по поляне в окр. с. Садовое, 3.7.1959, Legit Сецинская Г., Determ Архипова Е. А.;

с. Каменка, засоленный участок в степи между посевами, 28.6.1991, Legit Решетникова Т. Б., Determ Еленевский А. Г.;

Краснокутский район

с. Дьяковка, 10.7.1935, Determ Худяков И. И.;

Лысогорский район

окр. ст. Бахметьевка, «Лебяжье озеро», луг, 4.8.1984, Березуцкий М.;

Татищевский район

ст. Курдюм, 22.6.1975;



Энгельсский район

окр. г. Энгельс, сухой луг в пойме р. Волги, 7.7.1993, Legit Жидяева М. В., Determ Еленевский А. Г.

В Гербарии СГУ имеются сборы (54 листа) всех трех видов семейства *Gentianaceae*, занесенных в Красную книгу Саратовской области. Все виды подтверждены сборами последних 50 лет. Правомерность включения видов в новое

издание Красной книги Саратовской области требует подтверждения результатами экспедиционных исследований.

Список литературы

1. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные / Комитет охраны окружающей среды и природопользования Саратов. обл. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.

УДК 504.05:579.262:58.07

ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИЙ *AZOSPIRILLUM BRASILENSE* НА СОДЕРЖАНИЕ ПИГМЕНТОВ У ПШЕНИЦЫ ПРИ КАДМИЕВОМ СТРЕССЕ

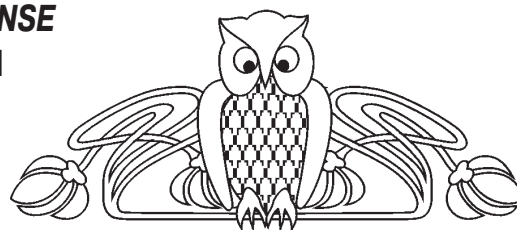
М. М. Железкова¹, Е. В. Плешакова¹, Е. В. Любунь²

¹Саратовский государственный университет

²Институт биохимии и физиологии растений

и микроорганизмов РАН, Саратов

E-mail: plekat@yandex.ru



Важную роль при устранении токсического действия тяжелых металлов на растения играют почвенные микроорганизмы. Известно, что ризосферные ассоциативные микроорганизмы рода *Azospirillum* активно взаимодействуют с растениями и могут оказывать различные воздействия на их морфологические и биохимические параметры. Проведенными исследованиями установлено, что инокуляция растений пшеницы (*Triticum aestivum* L.) ассоциативными бактериями *Azospirillum brasilense* (штаммы Sp7, SpCd, Sp245, Sp245.5) нивелирует токсичное действие хлорида кадмия на морфогенез растений и приводит к увеличению корневой и надземной биомассы растений. Общее содержание основных фотосинтетических пигментов растения зависит от используемого штамма и может служить косвенным показателем уровня фитостресса, только в сравнении с контролем.

Ключевые слова: ростостимулирующие ризобактерии, кадмий, *Azospirillum brasilense*, ассоциативный и эндофитный симбиоз, биоремедиация.

Effect of Bacteria *Azospirillum brasilense* on Pigment Content in Wheat under Cadmium Stress

М. М. Zhelezkova, E. V. Pleshakova, E. V. Lyubun

Soil microorganisms play an important role in eliminating the phytotoxic effect of heavy metals on plants. It is known that associative rhizospheric microorganisms of the genus *Azospirillum* actively interact with plants and may have different effects on their morphological and biochemical parameters. Our studies have found that inoculation of wheat (*Triticum aestivum* L.) plants with the associative bacteria *Azospirillum brasilense* (strains Sp7, SpCd, Sp245 and Sp245.5) mitigates the toxic effects of cadmium chloride on plant morphogenesis and increases root and aboveground plant biomass. The total content of the major photosynthetic pigments in the plants depends on the strain used and

may serve as an indirect indicator of the level of phytostress only in comparison with the control.

Key words: growth-promoting rhizobacteria, cadmium, *Azospirillum brasilense*, associative and endophytic symbiosis, bioremediation.

Формирование симбиозов в агробиоценозах зачастую происходит в условиях различных антропогенных загрязнений. Среди загрязнителей биосферы, представляющих серьезную угрозу для человека и подлежащих контролю при загрязнении почв, тяжелые металлы (ТМ) относятся к числу опаснейших [1]. Загрязнение почвы соединениями ТМ оказывает неблагоприятное влияние как на эффективность симбиоза в целом, так и на различные аспекты жизнедеятельности макро- и микропартнера в отдельности [2]. Кадмий – один из основных загрязнителей почвы среди тяжелых металлов, главным образом, потому, что его техногенное накопление в окружающей среде идет высокими темпами. Замещение цинка кадмием в растительном организме приводит к цинковой недостаточности, что в свою очередь вызывает угнетение и даже гибель растений.

Устойчивые к тяжелым металлам ризосферные бактерии являются основой для разработки нового поколения биопрепаратов, предназначенных для стимуляции роста и защиты растений, а также для биоремедиации загрязненных почв. Почвенные микроорганизмы активно взаимодействуют с растениями и могут оказывать как



положительные, так и отрицательные эффекты на их рост и питание. В настоящее время накоплен большой материал о механизмах положительных воздействий ассоциативных ризосферных бактерий на растения. К таким механизмам относятся: фиксация атмосферного азота, продуцирование биологически активных веществ, активизация потребления корнями питательных элементов, биоконтроль фитопатогенов и индуцирование системной устойчивости растений [3].

Продукция ассоциативными микроорганизмами сидерофоров, понижение ими pH и окислительно-восстановительного потенциала в прикорневой зоне интенсифицируют усвоение металлов растениями. Уменьшение выноса металлов и других химических элементов из почвы растениями происходит из-за аккумуляции этих веществ микроорганизмами, сорбции ионов на клеточной стенке, образования нерастворимых соединений. Эти процессы, тем не менее, позволяют снизить распространение загрязнителя в окружающей среде, т.е. повысить эффективность фитостабилизации [4].

Действие микроорганизмов на поступление химических веществ в растения зависит от очень многих факторов: типа загрязнителя и его концентрации в окружающей среде, вида микроорганизмов и растений, входящих в микробно-растительную систему, почвенных условий, взаимодействия микроорганизмов, входящих в симбиоз. Так, было показано, что при инокуляции аккумулялирующей кадмий бактерией *Brevibacillus* sp. растений, выращиваемых при загрязнении почвы Cd, наблюдалось незначительное уменьшение концентрации Cd, а при совместной инокуляции *Glomus mosseae* и *Brevibacillus* sp. происходило более чем четырехкратное уменьшение концентрации кадмия в растениях [5].

Необходимо отметить способность ассоциативных бактерий защищать растения от различных неблагоприятных факторов окружающей среды [6].

Азоспириллы – ризобактерии, стимулирующие рост и развитие растений благодаря своей способности к фиксации атмосферного азота, продукции фитогормонов, контролю фитопатогенов и др. [7]. Ряд представителей рода, в частности *A. brasilense* и *A. lipoferum*, входят в состав биопрепаратов для предпосевной обработки семян. Выявлено влияние динамики генома *A. brasilense* на устойчивость бактерий к ионам кобальта (II), меди (II), серебра (I) и цинка (II) [8]. Эндофитный штамм *Azospirillum brasilense* Sp245 в ассоциации с пшеницей влиял на биодоступность и поглощение мышьяка расте-

нием [9]. При инокуляции растения *Azospirillum lipoferum* частично снижалась токсичность Cd, возможно, за счет улучшения минерального поглощения. Инокуляция увеличивала длину корней и биомассу проростков ячменя, что повышало поступление питательных веществ и обеспечивало некоторую защиту против токсичности Cd [3].

Микроорганизмы *A. brasilense* являются природными симбионтами для ряда растений, а также входят в состав бактериальных препаратов, используемых в растениеводстве, поэтому знание механизмов адаптации азоспирилл к стрессу, вызванному ТМ, важно не только для понимания стратегии выживания бактерий в природных условиях, но и для практического применения.

В ходе работы мы попытались оценить фитотоксичность солей кадмия и их влияние на содержание пигментов группы хлорофилла, а также определить эффект различных штаммов ассоциативной бактерии *Azospirillum brasilense* на преодоление кадмиевого стресса у растений пшеницы.

Материалы и методы

В экспериментах были использованы штаммы из коллекции непатогенных микроорганизмов ИБФРМ РАН: *Azospirillum brasilense* Sp7; *Azospirillum brasilense* Sp245; *Azospirillum brasilense* Sp245.5; *Azospirillum brasilense* SpCd. Культивирование микроорганизмов *A. brasilense* осуществляли в жидкой питательной среде в течение 18 ч при температуре 30°C с частотой вращения 100 об/мин. Состав питательной среды был следующим (г/л): K_2HPO_4 – 3,0; KH_2PO_4 – 2,0; яблочная кислота – 1,0; NH_4Cl – 0,5; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0,2; NaCl – 0,1; $CaCl_2$ – 0,02; $FeSO_4 \times 7H_2O$ – 0,02; $MnSO_4 \times H_2O$ – 0,01; $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ – 0,002. pH среды доводили до 7. Для инокуляции культуру стерильно отмывали от среды, бактерии осаждали центрифугированием (11000 g в течение 3–5 мин). Осадок суспендировали в среде, доводили до концентрации 3×10^7 клеток. Трехсуточные проростки пшеницы помещали на 2 ч в суспензию клеток.

В работе использовали пшеницу (*Triticum aestivum* L.) сорта «Саратовская 29». Семена растений были получены из ГНУ НИИСХ Юго-Востока, г. Саратов. Зерновки перед посевом предварительно калибровали, удаляли дефектные, обрабатывали 70%-ным спиртом в течение 5–7 с, а затем отмывали стерильной дистиллированной водой. Далее семена распределяли по 17 штук на чашку Петри, после чего помещали в



термостат на 3 суток при температуре 25°C. Проросшие зерновки инокулировали ризосферными бактериями.

После инокуляции по 10 семян пшеницы помещали в стеклянные сосуды для культивирования растений, каждый вариант в 3-кратной повторности. В качестве питательной среды при выращивании растений пшеницы использовали среду Хохланда [9]. Растения пшеницы выращивали 14 дней в присутствии $\text{CdCl}_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ в концентрации $[\text{Cd}(\text{II})]$ 2,5 г/л и без внесения соли. В качестве контроля использовали варианты культивирования неинокулированной пшеницы в среде Хохланда с хлоридом кадмием и без него. Культивирование растений проводили в контролируемых условиях при температуре 21–25°C, со световым периодом 14/10 ч (день/ночь), интенсивности освещения 8000 люкс.

Морфометрические измерения растений проводили с использованием штангенциркуля. Линейный размер надземной части проростков (в мм) определяли от первого узла кущения до верхушки первого листа. В случае корневой системы измеряли длину всех корешков в корневой системе (в мм), затем определяли средний размер корня для каждого растения. Для анализа сырого и сухого веса растений побеги и корни высушивали при 70°C в течение 7–9 ч до постоянного веса и определяли сухой вес.

Для определения содержания хлорофиллов 20–30 мг навески листьев растирали с кварцевым песком и CaCO_3 в этиловом спирте, полученный гомогенат центрифугировали при 4000 об/мин в

течение 10 мин, супернатант отбирали, доводили объем вытяжки до 5 мл. Оптическую плотность и максимумы поглощения пигмента регистрировали на спектрофотометре Specord S300 (Carl Zeiss, Германия). Концентрацию хлорофиллов рассчитывали согласно [10].

Полученные результаты подвергали статистической обработке.

Результаты и их обсуждение

Интегральной характеристикой роста и развития растений является накопление биомассы (и/или урожая). В ходе проведенного эксперимента мы регистрировали морфометрические показатели растений, было выявлено, что во всех вариантах с кадмием, внесенном в питательную среду для выращивания растений, вес сырой биомассы надземной части (НЧ) растения был ниже (на 15–54%), чем в соответствующих образцах без металла. Наибольшая разница наблюдалась в контроле с неинокулированными растениями и в варианте со штаммом *A. brasilense* SpCd, что свидетельствует об ингибирующем воздействии кадмия на пшеницу. В остальных вариантах инокуляция семян пшеницы бактериями уменьшала это ингибирующее влияние (таблица). При инокуляции растений микроорганизмами *A. brasilense* Sp245.5 и *A. brasilense* Sp7 в вариантах с кадмием прирост биомассы НЧ был максимальным. Причем в отсутствии загрязнителя стимулирующим влиянием микроорганизмов на рост биомассы НЧ обладали варианты: *A. brasilense* Sp245.5 и *A. brasilense* SpCd.

Влияние $[\text{Cd}(\text{II})]$ и инокуляции штаммами *A. brasilense* на сырой вес корней и надземной части пшеницы

Штамм <i>A. brasilense</i>	Корни, г		Надземная часть, г	
	–	$[\text{Cd}(\text{II})]$	–	$[\text{Cd}(\text{II})]$
Sp245	1,35±0,32	1,00±0,22	0,95±0,12	0,75±0,12
Sp245.5	1,70±0,35	1,00±0,28	1,20±0,33	0,80±0,15
Sp7	1,70±0,38	1,10±0,18	1,00±0,25	0,85±0,16
SpCd	1,85±0,42	0,80±0,15	1,30±0,22	0,60±0,12
Контроль без бактерий	1,60±0,25	0,70±0,14	0,95±0,15	0,45±0,10

Примечание. Приведен средний вес частей пшеницы с одного сосуда (10 растений) и стандартное отклонение.

Для корневой системы просматриваются тенденции, аналогичные обнаруженным в отношении веса сырой биомассы НЧ. В присутствии кадмия вес сырой биомассы корней был ниже на 26–56%, чем в образцах без него. Небольшая разница в весе корней для растений,

инокулированных *A. brasilense* Sp245, с кадмием и без него, говорит о том, что данный штамм хорошо нивелирует ингибирующее действие хлорида кадмия. Интересно отметить, что в отсутствии загрязнителя стимулирующее влияние на рост корневой системы в большей степени



оказывают другие исследованные бактерии *A. brasilense*.

Известно, что рост корня растений более чувствителен к присутствию в среде тяжелых металлов, чем рост эпикотиля, так как металлы накапливаются в основном в корнях. Полученные результаты показывают, что похожая картина наблюдалась в присутствии хлорида кадмия (рис. 1). Фитотоксичность кадмия отчетливо проявлялась при развитии корневой системы растений в контрольном образце и при инокуляции тремя штаммами: *A. brasilense* Sp245, *A. brasilense* Sp7 и *A. brasilense* SpCd. Наименьшая разница в длине корня пшеницы, выращенной в присутствии и отсутствии ме-

талла, наблюдалась в варианте при инокуляции *A. brasilense* Sp245.5. У растений, инокулированных данным микроорганизмом, длина корней составляла 6,7 см, что на 41–59% выше, чем в других вариантах. Это свидетельствует о том, что *A. brasilense* Sp245.5 максимально снижает действие кадмия на рост корня. Выделение из клеток корней хелаторов тяжелых металлов, таких как, органические кислоты, аминокислоты, пептиды, фенолы и другие, приводит к связыванию тяжелых металлов и уменьшению их концентрации на наружной поверхности клеток корня, что снижает соответственно их поглощение растениями и фитотоксическое действие [11].

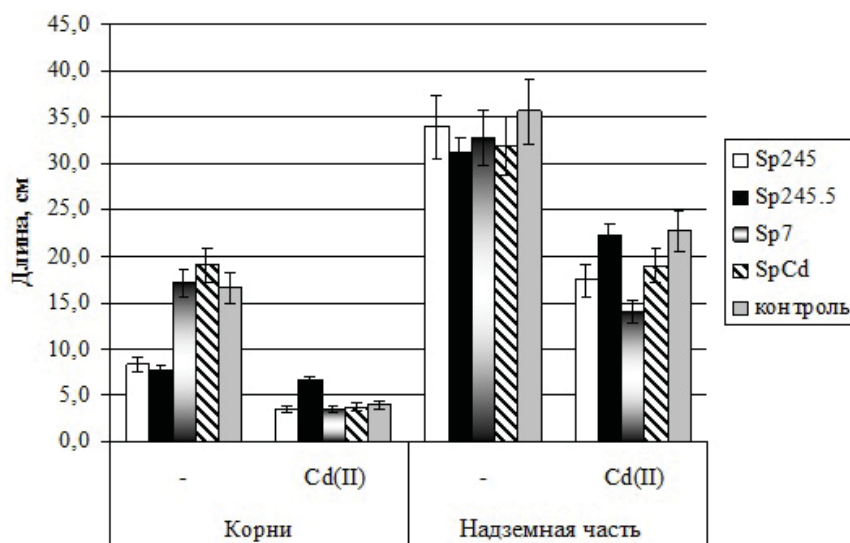


Рис. 1. Влияние [Cd(II)] и инокуляции штаммами *A. brasilense* на длину корневой системы и надземной части пшеницы

Хлорид кадмия ингибировал рост растений пшеницы – длина НЧ снижалась на 30% и более (см. рис. 1). Выявлено, что контрольные неинокулированные растения имеют большую длину НЧ, чем в вариантах с SpCd и Sp245. Сравним по длине НЧ с контролем вариант со штаммом *A. brasilense* Sp245.5, а по сравнению с остальными штаммами длина растений на 3,3–8,3 см больше. Вполне вероятно, что наблюдаемые нами различия положительного влияния на растения использованных для инокуляции штаммов обусловлены численностью обитающих на растении азоспирилл, характеристиками поверхностных полисахаридов бактерий, обладающих биологической активностью, и различными типами колонизации у разных штаммов [12].

Для понимания причин негативного влияния кадмия важно знать, какие физиолого-биохимические изменения он вызывает в различных

частях растения, и, прежде всего, в листе как основном органе фотосинтеза. Фотосинтетический аппарат растений весьма чувствителен к повышенному содержанию металлов в окружающей среде, что проявляется в изменении многих структурно-функциональных параметров фотосинтеза. Изучение влияния кадмия на фотосинтетический аппарат растений пшеницы показало наличие определенных изменений в количестве основных форм пигментов.

В норме соотношение хлорофиллов *a* и *b* находится в следующей форме: хлорофилла *a* – более 50%, хлорофилла *b* – около 30% и каротиноидов – менее 20%. Такое соотношение является оптимальным, поскольку основную работу в составе антенного (светособирающего) комплекса выполняет именно хлорофилл *a*, хлорофилл *b* и каротиноиды выполняют функцию дополнительных и защитных пигментов. Таким образом обе-



спечивается наиболее эффективная работа фотосинтетического аппарата [13, 14]. Как показали полученные нами результаты, при росте в среде без кадмия практически во всех вариантах, кроме *A. brasilense* Sp7, содержание хлорофилла и их соотношение оставалось на уровне контрольного (рис. 2). В случае с *A. brasilense* Sp7 содержание хлорофилла *a* было на 21,7, хлорофилла *b* – на 85,8% больше по сравнению с контрольными

неинокулированными растениями. Незначительное повышение концентрации хлорофиллов *a* и *b* и их соотношения наблюдалось у растений, инокулированных штаммами *A. brasilense* SpCd и *A. brasilense* Sp245. В варианте со штаммом *A. brasilense* Sp245.5 содержание хлорофиллов *a* и *b*, а также их соотношения в среднем было незначительно ниже (на 3,3%) по сравнению с контролем (см. рис. 2).

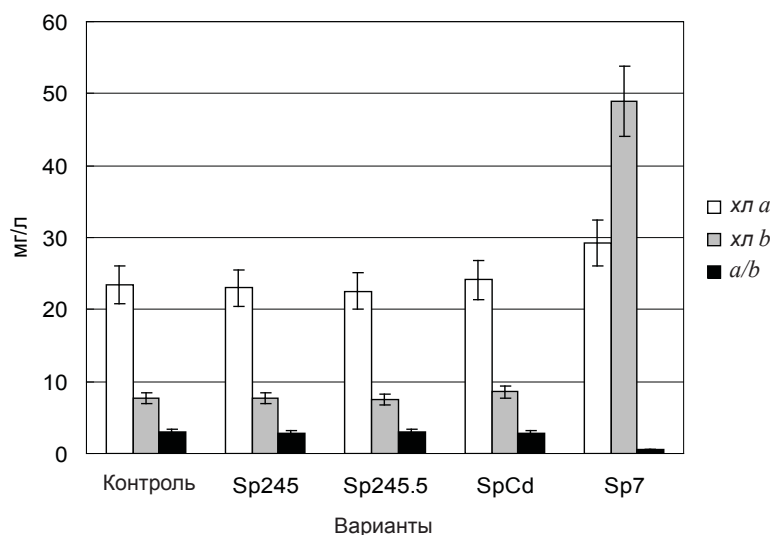


Рис. 2. Влияние инокуляции штаммами *A. brasilense* на содержание хлорофиллов *a*, *b*, соотношения хлорофиллов *a/b*

Считается, что изменение соотношения хлорофиллов *a/b* является адаптивной реакцией ассимиляционного аппарата растений на стрессовое воздействие: при снижении уровня основного фотосинтетического пигмента (хлорофилла *a*) происходит увеличение синтеза вспомогательного пигмента (хлорофилла *b*) [15].

При внесении солей кадмия в среду роста растений и при инокуляции бактериями *A. brasilense* Sp7 отмечается значительное повышение содержания хлорофилла *b* и значительное снижение соотношения *a/b* относительно безмикробного варианта – контроля (рис. 3). Такие результаты говорят о выраженном сочетанном

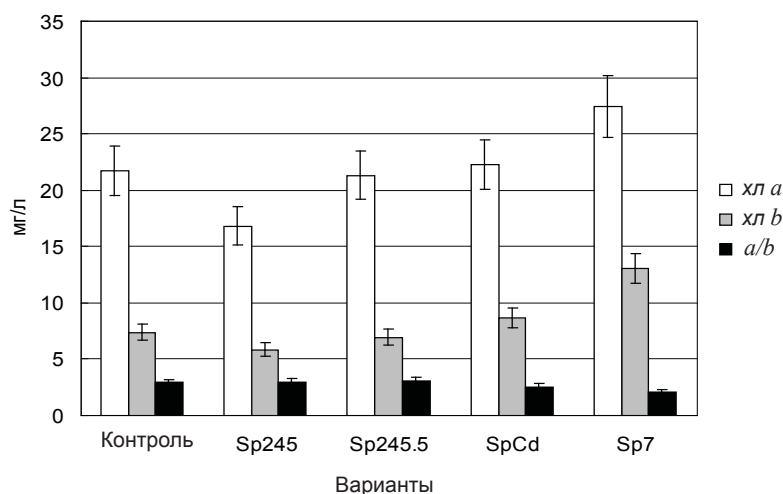


Рис. 3. Влияние [Cd(II)] и инокуляции штаммами *A. brasilense* на содержание хлорофиллов *a*, *b*, соотношения хлорофиллов *a/b*



фитострессе под действием штамма Sp7 и хлорида кадмия. Однако по сравнению с растениями, выросшими на среде без металла, в присутствии солей кадмия уровень содержания хлорофилла *b* падает на 73, а хлорофилла *a* – на 8,1%. Незначительное повышение концентрации хлорофиллов *a* и *b* и их соотношения наблюдалось у растений, инокулированных *A. brasilense* SpCd. У вариантов, инокулированных микроорганизмами *A. brasilense* Sp245, практически не наблюдалось изменений в содержании основных форм пигментов. Инокуляция штаммом *A. brasilense* Sp245.5 незначительно, в пределах погрешности, снижала содержание хлорофилла *a* – на 1,8, хлорофилла *b* – на 6,1, а их соотношения – на 3% по сравнению с контролем.

При сравнении инокулированных вариантов с кадмием и без него мы видим, что в присутствии хлорида кадмия у растений с *A. brasilense* Sp245 содержание хлорофилла *a* снижалось с 23 до 16 мг/л. Главной причиной снижения содержания зеленых пигментов в присутствии кадмия является подавление активности ферментов биосинтеза. Основными точками ингибирования при этом выступают: образование фотоактивного хлорофиллидредуктазного комплекса и синтез δ -аминолевулиновой кислоты [16].

Таким образом, при фитострессе, вызванном ионами кадмия, инокуляция растений пшеницы ассоциативными бактериями *Azospirillum brasilense* улучшает морфогенез растений и приводит к увеличению корневой и надземной биомассы растений (на 40–60% в зависимости от штамма). Общее содержание основных фотосинтетических пигментов растения сильно варьирует в зависимости от используемого штамма и может служить показателем уровня фитостресса только косвенно, в сравнении с контрольными вариантами.

Список литературы

1. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М. : Гос. комитет СССР по стандартам, 1983.
2. Belimov A. A., Dietz K. -J. Effect of associative bacteria on element composition of barley seedlings grown in solution culture at toxic cadmium concentrations // Microbiol. Research. 2000. Vol. 155. P. 113–121.
3. Белимов А. А., Кунакова А. М., Сафронова В. И., Кожемяков А. П., Степанов В. В., Юркин Л. Ю., Алексеев Ю. В. Использование ассоциативных бактерий для инокуляции ячменя в условиях загрязнения почвы свинцом и кадмием // Микробиология. 2004. Т. 73, № 1. С. 118–125.
4. Shenler M., Fan T., Crowley D. Phytosiderophores influence on Cadmium mobilization and uptake by wheat and barley plants // J. Environ. Qual. 2001. Vol. 30. P. 2091–2098.
5. Vivas A., Vörös A., Biró B., Barea J. M., Ruiz-Lozano J. M., Azcón R. Beneficial effects of indigenous Cd-tolerant and Cd-sensitive *Glomus mosseae* associated with a Cd-adapted strain of *Brevibacillus* sp. in improving plant tolerance to Cd contamination // Appl. Soil Ecol. 2003. Vol. 24, № 2. P. 177–186.
6. Burd G. J., Dixon D. G., Glink B. R. Plant growth-promoting bacteria that decrease heavy metal toxicity in plants // Appl. Environ. Microbiol. 1998. Vol. 64. P. 3663–3668.
7. Berg G. Plant-microbe interactions promoting plant growth and health: perspectives for controlled use of microorganisms in agriculture // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2009. Vol. 84. P. 11–18.
8. Shelud'ko A. V., Varshalomidze O. E., Petrova L. P., Katsy E. I. Effect of genomic rearrangement on heavy metal tolerance in the plant-growth-promoting rhizobacterium *Azospirillum brasilense* Sp245 // Folia Microbiol. 2012. Vol. 57, № 1. P. 5–10.
9. Lyubun Ye. V., Fritzsche A., Chernyshova M. P., Dudel E. G., Fedorov E. E. Arsenic transformation by *Azospirillum brasilense* Sp245 in association with wheat (*Triticum aestivum* L.) roots // Plant and Soil. 2006. Vol. 286. P. 219–227.
10. Гавриленко В. Ф., Ладыгина М. Е., Хандобина М. М. Большой практикум по физиологии растений. Фотосинтез. Дыхание. М. : Высш. шк., 1975. 392 с.
11. Morel J. L., Mench M., Guckert A. Measurement of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots // Biol. Fertil. Soils. 1986. Vol. 2. P. 29–34.
12. Шелудько А. В., Широков А. А., Соколова М. К., Соколов О. И., Петрова Л. П., Матора Л. Ю., Кацы Е. И. Колонизация корней пшеницы бактериями *Azospirillum brasilense* с различной подвижностью // Микробиология. 2010. Т. 79. С. 696–704.
13. Greger M., Ögren E. Direct and indirect effects of Cd²⁺ on photosynthesis in sugar beet (*Beta vulgaris*) // Physiologia Plantarum. 1991. Vol. 83. P. 129–135.
14. Полевой В. В. Физиология растений. М. : Высш. шк., 1989. 464 с.
15. Николаевский В. С. Экологическая оценка загрязнения среды и состояния наземных экосистем методами фитоиндикации. Пушкино : Мин-во природных ресурсов РФ, 2002. С. 220–225.
16. Stobart A. K., Griffiths W. T., Bukhari I. A., Sherwood R. P. The effect of cadmium on the biosynthesis of chlorophyll in leaves of barley // Physiol. Plant. 1985. Vol. 63. P. 293–298.



УДК 57.084.1

ВЛИЯНИЕ ФУРОСТАНОЛОВЫХ СТЕРОИДНЫХ ГЛИКОЗИДОВ ИЗ СЕМЯН *CAPSICUM ANNUUM* L. НА ПОКАЗАТЕЛИ КРОВИ БЕЛЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ МЫШЕЙ В ХРОНИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

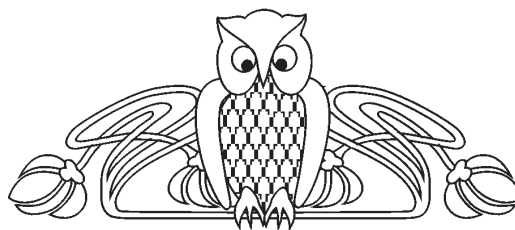
М. А. Григорович, Б. И. Кудрин, А. Н. Евдокимов,
С. Ю. Максимовских, О. М. Плотникова¹

Региональный центр экологического контроля и мониторинга
объекта по уничтожению химического оружия по Курганской области

E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

¹Курганский государственный университет

E-mail: plotnikom@yandex.ru



В хроническом эксперименте на белых лабораторных мышах изучена токсичность и биологическая активность фураностаноловых стероидных гликозидов на примере капсикозида. Показано, что хроническое воздействие капсикозида на организм млекопитающих в дозе 50 мг/кг оказывает разнонаправленное воздействие на биохимические и физиологические процессы. Выявлены анаболический эффект, влияние на картину крови, изменение содержания субстратов и активность ферментов. Показано, что характер этого воздействия связан с полом животного. Основываясь на химической структуре капсикозида, можно предположить возможную связь биологического эффекта фураностаноловых стероидных гликозидов в организме млекопитающих с их участием в стимуляции синтеза стероидных гормонов.

Ключевые слова: фураностаноловые стероидные гликозиды, капсикозид, анаболический эффект, токсичность.

Influence of Furostanolic Steroidal Glycosides from *Capsicum Annuum* L. Seeds on Indicators of White Laboratory Mice in Chronic Experiment

М. А. Grigorovich, B. I. Kudrin, A. N. Evdokimov,
S. Yu. Maksimovskih, O. M. Plotnikova

In chronic experiment on white laboratory mice toxicity and biological activity of furostanolic steroidal glycosides (on an example capsicoside) where studied. It was shown that chronic influence of capsicoside in a dose of 50 mg/kg of body weight makes multidirectional impact on biochemical and physiological processes on an organism of mammals. The anabolic effect, influence on a blood picture, change of the maintenance of substrates and activity of enzymes are revealed. It is shown that nature of this influence is connected with a sex of an animal. The chemical structure of capsicoside allows to assume possible communication of biological effect of furostanolic steroidal glycosides in an organism of mammals with their participation in stimulation of synthesis of steroidal hormones.

Key words: furostanolic steroidal glycosides, capsicoside, anabolic effect, toxicity.

Стероидные гликозиды являются высокоактивными соединениями, благодаря сочетанию в одной молекуле двух частей – стероидной и углеводной. Из известных групп стероидных

гликозидов – спиростаноловых и фураностаноловых, последние являются биологически более активными. Фураностаноловые стероидные гликозиды (ФСГ) легко растворимы в воде и других полярных растворителях [1]. Было доказано, что 60% стероидных гликозидов в пищеварительном тракте животных подвергается гидролизу с образованием свободных сапогенинов, которые, всасываясь, могут быть предшественниками многих биологически активных веществ, имеющих стероидную структуру – стероидных гормонов, желчных кислот, витаминов группы D [2]. ФСГ из культуры клеток *Dioscorea deltoidea* Wall (диоскорея дельтовидная) при действии на разные субпопуляции лимфоцитов показали высокую иммуномодулирующую активность. На культуре изолированных лейкоцитов было показано, что действие ФСГ зависит от концентрации, вызывая либо стимуляцию, либо супрессию пролиферативного ответа лимфоцитов на митогенный стимул фитогемагглютининов [3].

У ФСГ обнаружена способность стимулировать синтез белков и активность некоторых ферментов (сукцинатлактатдегидрогеназы и цитохромоксидазы), связанных с обменом энергии. Наибольшее анаболическое действие ФСГ, сопровождаемое значительным приростом массы тела животных, проявилось при дозах от 5 до 10 мг/кг [4]. Исследование влияния ФСГ на синтез биополимеров (белка и нуклеиновых кислот) показало, что при дозе гликозида 30 мг/кг соотношение биополимеров в ткани сердечной мышцы существенно возрастало: РНК/белок – в 4 раза, РНК/ДНК – с 0,22 до 1,44. Содержание оксипролина в сердечной мышце под влиянием ФСГ также увеличивалось [2]. Приведенные факты указывают на то, что в сердечной мышце происходил активный синтез белка.



По мере того как ФСГ находят все более широкое применение в сельском хозяйстве [5], реальной становится возможность попадания этих веществ с растительными и животными продуктами питания в организм человека. Сведений о характере воздействия стероидных гликозидов на обмен веществ в организме млекопитающих недостаточно [6]. Информация о токсикологической безопасности этих соединений для млекопитающих в доступной литературе отсутствует.

Целью исследования явилось изучение хронического влияния фураностаноловых стероидных гликозидов на примере капсикозида из семян перца сладкого *Capsicum annuum* L. на морфологические, гематологические и биохимические показатели лабораторных мышей.

Материалы и методы

Исследования выполнены на 64 белых лабораторных мышах линии СВА стандартизованных по массе, возрасту и условиям содержания. Все животные соответствовали категории клинически здоровых и имели массу 22–25 г. Животные были разделены на четыре группы. Две группы самцов и самок по 12 особей в каждой служили контролем; им еженедельно интрагастрально вводили по 1 мл физиологического раствора. Мышам опытных групп (самцы и самки по 20 особей в группе) еженедельно интрагастрально вводили по 50 мг/кг капсикозида в 1 мл раствора. Изучаемый капсикозид был получен из семян перца сладкого *Capsicum annuum* L. в лаборатории натуральных регуляторов Института генетики и физиологии растений АН Молдовы.

Эксперимент длился 98 суток (14 недель). После декапитации животных отбирали кровь для биохимических и гематологических исследований, проводили макроскопическое исследование внутренних органов. Определяли абсолютную и относительную массу сердца, печени, желудка и селезенки; абсолютное число эритроцитов и лейкоцитов; лейкоцитарную формулу; активность ферментов аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспаратаминотрансферазы (АСТ), холинэстеразы (ХЭ); содержание общего белка, мочевины, холестерина. Все гематологические исследования проводили общепринятыми методами [7]. Биохимические анализы выполняли на полуавтоматическом биохимическом анализаторе «Stat Fax 3300» (США) по аттестованным в лаборатории методикам с использованием аналитических наборов фирмы «Вектор-Бест» (Новосибирск). Цифровой материал обрабатывали методами вариационной и непараметрической статистики [8, 9].

Результаты и их обсуждение

Увеличение общей массы тела в эксперименте у самцов сопровождалось увеличением большинства абсолютных и относительных массовых показателей внутренних органов, за исключением селезенки. В экспериментальной группе самок прирост общей массы тела, наоборот, сопровождался снижением большинства абсолютных и относительных показателей массы исследованных нами органов, за исключением массовых показателей печени. Изменения массы тела и внутренних органов белых лабораторных мышей после введения раствора капсикозида представлены в табл. 1.

Таблица 1

Масса тела и внутренних органов белых лабораторных мышей после введения раствора капсикозида из семян перца сладкого *Capsicum annuum* L. в дозе 50 мг/кг

Масса	Опытная группа		Контрольная группа	
	самцы	самки	самцы	самки
Мышь, г	39,8±0,42*	34,97±0,61*	36,14±0,42	30,79±0,83
Желудок, г	0,3±0,011*	0,274±0,008	0,253±0,014	0,294±0,021
Желудок, %	0,755±0,024	0,785±0,026*	0,701±0,038	0,951±0,064
Селезенка, г	0,205±0,007	0,149±0,004	0,194±0,02	0,149±0,008
Селезенка, %	0,515±0,014	0,431±0,014*	0,541±0,057	0,479±0,018
Сердце, г	0,316±0,019*	0,312±0,025	0,168±0,005	0,320±0,079
Сердце, %	0,789±0,040*	0,896±0,076	0,469±0,012	1,008±0,229
Печень, г	2,444±0,079*	2,272±0,064*	1,791±0,079	1,861±0,183
Печень, %	6,130±0,085*	6,511±0,188	4,988±0,22	5,952±0,501

Примечание. Первая цифра – среднее арифметическое значение (M); вторая цифра – ошибка среднего ($\pm m$); *звездочками отмечены достоверные отличия от контроля по t -критерию Стьюдента ($p < 0,05$).



Согласно гематологическим показателям опытных и контрольных животных (табл. 2) у мышей-самцов не отмечалось достоверного изменения общего количества эритроцитов и лейкоцитов. Тем не менее, исследование морфологии форменных элементов периферической крови показало достоверное увеличение относительного содержания нейтрофилов, прежде всего сегментоядерных, но при этом абсолютное их количество в крови мышей-

самцов достоверно не изменилось. Увеличение процента сегментоядерных нейтрофильных лейкоцитов в лейкоцитарной формуле сопровождалось достоверным снижением относительного содержания лимфоцитов. Абсолютное число лимфоцитов в периферической крови достоверно снижалось, что указывало на угнетение у самцов лимфоцитарного роста под влиянием вводимого в хроническом эксперименте капсикозида.

Таблица 2

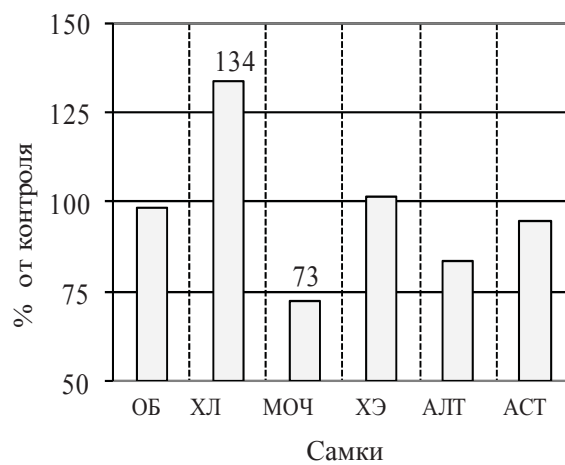
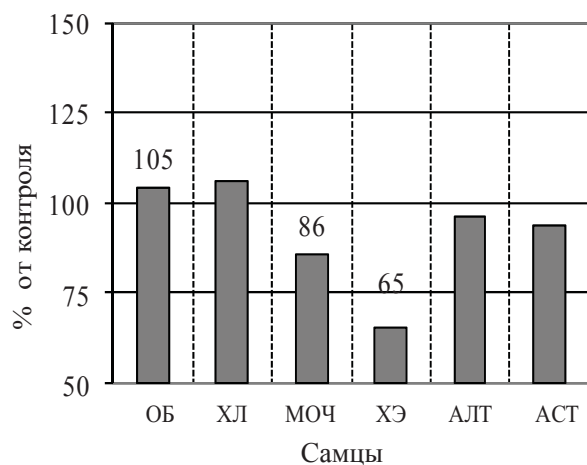
Влияние капсикозида на гематологические показатели белых лабораторных мышей

Исследуемый показатель	Опытная группа		Контрольная группа	
	самцы	самки	самцы	самки
Эритроциты, млн/мкл	7,77±0,30	8,95±0,28	8,86±0,62	9,55±0,36
Лейкоциты, тыс/мкл	5,69±0,43	8,09±0,36*	6,18±0,56	4,63±0,54
Нейтрофилы, %	29,1±3,5*	14,8±1,4	18,9±2,29	14,6±2,1
палочкоядерные	2,2±0,5	1,5±0,3	2,4±0,93	1,1±0,3
сегментоядерные	26,9±3,2*	13,3±1,4	16,5±2,08	13,5±2,1
Лимфоциты, %	68,3±3,4*	82,3±1,4	79,4±2,42	82,7±2,3
Лимфоциты, тыс/кл	3,83±0,28*	6,67±0,34*	4,85±0,39	3,88±0,5
Нейтрофилы, тыс/мкл	1,72±0,27	1,18±0,1*	1,21±0,23	0,62±0,08

У мышей-самок в периферической крови было отмечено существенное увеличение общего количества лейкоцитов, что сопровождалось достоверным повышением абсолютного числа как нейтрофилов, так и лимфоцитов. При этом лейкоцитарная формула у подопытных животных не отличалась от контроля. Приведенные данные свидетельствовали об отсутствии подавления капсикозидом лимфоцитарного

роста в хроническом эксперименте у особей женского пола.

Изменения биохимических показателей плазмы крови свидетельствуют о том, что хроническое введение мышам раствора капсикозида по-разному влияло на содержание в плазме крови общего белка, холестерина, мочевины и на изменение активности холинэстеразы у особей разного пола (рисунок).



Изменение активности АЛТ, АСТ, ХЭ и содержания общего белка (ОБ), мочевины (МОЧ), холестерина (ХЛ) в плазме крови самцов и самок через 98 суток после введения капсикозида (цифрами указаны достоверные отличия по критерию Вилкоксона–Манна–Уитни при $p < 0,05$)



После введения капсикозида мышам-самцам отмечалось достоверное увеличение содержания общего белка и снижение содержания мочевины – 105 и 86% соответственно, что может свидетельствовать о преобладании анаболических процессов над катаболическими. Снижение активности ХЭ на 65% от контроля на фоне снижения уровня мочевины может быть обусловлено изменением функционального состояния печени, ответственной за синтез этих метаболитов. Введение капсикозида мышам-самкам привело к достоверному увеличению содержания холестерина и снижению содержания мочевины – 134 и 73% соответственно при неизменной активности ХЭ.

Результаты проведенного исследования указывали на то, что капсикозид как представитель ФСГ в дозе 50 мг/кг у мышей-самцов вызывал подавление лимфоцитарного роста, тогда как у мышей-самок наблюдалась его стимуляция.

Такое противоположное влияние ФСГ на мышей разного пола не может быть объяснено токсическим воздействием на организм млекопитающих. Наиболее вероятным объяснением данного феномена может быть влияние ФСГ на лимфопоэз через гормональные механизмы. Более того, ФСГ обладали разнонаправленным в зависимости от пола животных действием на биохимические и физиологические процессы в организме мышей.

У мышей-самцов, получавших капсикозид, увеличение уровня общего белка и снижение мочевины в плазме крови сопровождалось более значительным нарастанием массы тела по сравнению с контрольной группой, что указывало на преобладание анаболических процессов.

Наблюдавшееся у подопытных самцов сопутствующее снижение активности ферментов под влиянием нагрузки стероидными гликозидами может быть обусловлено изменением функционального состояния печени, ответственной за их синтез. Именно о преимущественном влиянии ФСГ на печень и сердце указывало и увеличение массовых характеристик этих внутренних органов. ФСГ оказали воздействие и на систему крови. Введение в организм мышей-самцов стероидных гликозидов сопровождалось угнетением лимфоидного роста костного мозга, как это наблюдается под действием кортикостероидов.

Введение капсикозида мышам-самкам приводило к нарастанию массы тела, увеличению содержания холестерина и снижению мочевины в плазме, что свидетельствовало о некотором анаболическом действии стероидных глико-

зидов и в женском организме. Но у самок не наблюдалось подавления лимфоидного роста костного мозга, характерного для кортикостероидов.

Общим для мышей обоего пола являлось увеличение в плазме крови холестерина. Данный факт может быть еще одним свидетельством возможного использования организмом млекопитающих ФСГ, в качестве источника для синтеза холестерина и других химических соединений стероидной структуры, прежде всего, гормонов коры надпочечников и половых гормонов. Последние в зависимости от половой принадлежности животных могут обеспечивать тот или иной анаболический эффект.

Заключение

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что хроническое воздействие на организм млекопитающих фураностаноловых стероидных гликозидов, на примере капсикозида в дозе 50 мг/кг, не оказывало токсического эффекта. Вместе с тем, обнаружено определенное воздействие ФСГ на биохимические и физиологические процессы в организме, обуславливающее анаболический эффект, изменение картины крови, содержание субстратов и активность ферментов. Специфика этого воздействия связана с полом животного. Основываясь на химической структуре ФСГ, можно предположить возможную реализацию биологического эффекта стероидных гликозидов через их участие в стимуляции синтеза в организме животных веществ, имеющих стероидную структуру, в том числе глюкокортикоидов и половых гормонов.

Список литературы

1. Кинтя П. К., Лазурьевский Г. В., Балашова Н. Н., Балашова И. Т., Суружну А. И., Лях В. А. Строение и биологическая активность стероидных гликозидов ряда спиростана и фураностана. Кишинев : Штиинца, 1987. 144 с.
2. Васильева И. С., Пасеиниченко В. А. Стероидные гликозиды растений и культуры клеток диоскореи, их метаболизм и биологическая активность // Успехи биол. химии. 2000. Т. 40. С. 153–204.
3. Исаева В. Г., Пасеиниченко В. А., Васильева И. С., Суринова В. И. Иммуномодулирующие и противолучевые свойства стероидных гликозидов культивируемых клеток *Dioscorea deltoidea* Wall // Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. 2005. Вып. 9. С. 205–212.
4. Дубинская В. А., Стрелкова Л. Б., Васильева И. С., Николаева С. С., Ребров Л. Б., Пасеиниченко В. А. Анаболические свойства фураностаноловых гликози-



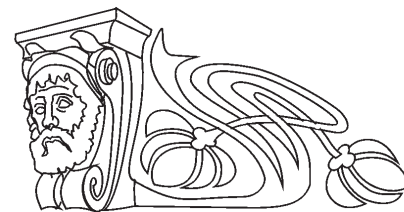
- дов *Dioscorea deltoidea* Wall // Бюл. эксперимент. биологии и медицины. 1998. № 8. С. 178–181.
5. Максимовских С. Ю. Защита картофеля от болезней препаратами группы «стероидные гликозиды» в условиях Курганской области : автореф. дис. ... канд. с/х наук. Краснодар, 2012. 24 с.
 6. Grigorovich M. A., Kudrin B. I., Evdocimov A. N. Investigation of chronic toxicity of furostanolic steroidal glycosides from semen *Capsicum annum* L. // Bitheno-
logii avansate-realizari si perspective. III Simpozion national cu participare international. Chisinau, 2013. P. 47.
 7. Меньщиков В. В. Лабораторные методы исследования в клинике : справочник. М. : Медицина, 1987. 368 с.
 8. Гублер Е. В., Генкин А. А. Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях. Л. : Медицина, 1973. 144 с.
 9. Лакин Г. Ф. Биометрия. М. : Высш. шк., 1973. 343 с.

УДК 579.835+581.19

ВЛИЯНИЕ ЛИПОПОЛИСАХАРИДОВ АЗОСПИРИЛЛ НА СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИЗОФОРМ ПЕРОКСИДАЗЫ В КОРНЯХ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ

Л. В. Косицына, С. А. Коннова, А. А. Галицкая,
Ю. П. Федоненко¹, Е. П. Шувалова

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



Приведены данные по определению содержания гваяколизависимой и *o*-фенилензависимой пероксидазы в корнях 2-суточных проростков пшеницы, выращенных в присутствии препаратов ЛПС ассоциативных diazotrophic ризобактерий *A. brasilense* Sp107 и S17. Показано увеличение активности гваяколовой пероксидазы, вызванное полисахаридами обоих штаммов. Выявлены штаммовые различия в действии ЛПС на содержание кислых и нейтральных фракций *o*-фенилензависимой пероксидазы.

Ключевые слова: пшеница, пероксидаза, *Azospirillum*, липополисахарид.

Effect of *Azospirillum* Lipopolysaccharides on the Content of Various Peroxidase Isoforms in Wheat Seedling Roots

L. V. Kositsyna, S. A. Konnova, A. A. Galitskaya,
Yu. P. Fedonenko, Ye. P. Shuvalova

Data are presented on the content of guaiacol- and *o*-phenylene peroxidases in the roots of 2-day-old wheat seedlings grown in the presence of the lipopolysaccharides of the associative diazotrophic rhizobacteria *A. brasilense* Sp107 and S17. It was shown that the activity of guaiacol peroxidase increased under the effect of polysaccharides from both strains. Strain differences in LPS action on the content of acidic and neutral fractions of *o*-phenylene peroxidase were detected.

Key words: wheat, peroxidase, *Azospirillum*, lipopolysaccharide.

Особую роль в реализации ответных реакций растений на биотический стресс играет суперсемейство пероксидаз (КФ 1.11.1.7). Благодаря широкому спектру изоферментов, пероксидаза

активно реагирует на стрессовые воздействия. К числу биогенных элиситоров, вызывающих индукцию синтеза этих защитных ферментов, относят олигосахариды, белки, гликопротеины и липиды. Некоторые элиситоры обнаружены в среде роста микроорганизмов, другие – в составе клеточных стенок и в содержимом цитоплазмы [1]. Подобную реакцию у растений могут вызывать полисахариды и липополисахариды (ЛПС) внешней мембраны грамотрицательных бактерий [2, 3]. Известно изменение ее активности в растительной ткани в ответ на действие различных стрессовых факторов, в том числе метаболитов потенциально опасных для растения фитопатогенных микроорганизмов. Практически не исследован вопрос о том, какие ответные реакции растений вызывает обогащение почвы бактериальными полисахаридами непатогенных бактерий.

Бактерии рода *Azospirillum*, распространенные в почвах прикорневой зоны широкого круга растений, являются diazotrophами, стимулирующими рост и развитие растений, благодаря потенциально высокой азотфиксирующей активности. Данные бактерии способны продуцировать фитогормоны и иные физиологически активные вещества. Большой научный и практический интерес представляют ассоциации бактерий *A. brasilense* со злаками, в частности с пшени-



цей, в процессе формирования которых важная роль отводится поверхностным гликополимерам бактерий, в том числе и ЛПС [4].

Целью нашей работы было выявление влияния препаратов ЛПС *Azospirillum brasilense* Sp107 и S17 на изменение содержания феноловых пероксидаз в корнях проростков пшеницы сорта Саратовская 29.

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования служили препараты ЛПС двух штаммов бактерий *A. brasilense* Sp107 и S17. ЛПС получали стандартной процедурой экстракции горячим водным фенолом [5]. После диализа экстракты концентрировали на ротаторном испарителе и титровали 40%-ной ТХУ до pH 2.7, что приводило к выпадению в осадок примеси нуклеиновых кислот и белка. Экстракты вновь диализовали против дистиллированной воды и лиофилизировали.

В качестве растительных объектов использовали пшеницу сорта Саратовская 29 (2009 г. генерации), любезно предоставленную ГНУ НИ-ИСХ Юго-Востока Россельхозакадемии. Перед стерилизацией зерна промывали детергентом, затем помещали на 1 мин в 70%-ный водный раствор этилового спирта, после чего промывали стерильной дистиллированной водой. Затем семена погружали на 5 мин в диацид и вновь промывали стерильной дистиллированной водой. Контроль стерильности зерен осуществляли, выдерживая их в чашках Петри на мясопептонном агаре 24 ч при 25°C [6].

Растворы препаратов ЛПС готовили в концентрации 0.125 мг/мл в стерильной дистиллированной воде. Стерильные семена выкладывали между двумя слоями фильтровальной бумаги, пропитанными этими растворами и выращивали в течение 2 сут при 25°C [7]. Контролем служили проростки пшеницы, выращенные на стерильной дистиллированной воде.

Для определения содержания пероксидаз использовали модифицированную методику. Грубый белковый экстракт для определения содержания феноловых пероксидаз получали путем гомогенизации корней проростков в 0.01M Na-фосфатном буфере, pH 6.0 (ФБ). Отношение массы навески к объему ФБ было 1:3. Экстракт центрифугировали 25 мин при 12000 g на центрифуге MiniSpin («Eppendorf», Германия). Содержание пероксидазы в реакционной смеси из 0.5 мл 0.05%-ного раствора гваякола (2,6-дибромфенола), 200 мкл 0.25%-ной H₂O₂ и 2 мл супернатанта оценивали, измеряя с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-4 оптическую

плотность при $\lambda = 470$ нм. Контроль готовили аналогичным образом, но без добавления перекиси водорода [8].

В качестве субстратов для исследования содержания феноловых пероксидаз использовали гваякол и *o*-фенилендиамин (ОФДА). Содержание феноловых пероксидаз определяли по калибровочной кривой, построенной по пероксидазе хрена [3].

Для выделения анионной пероксидазы к грубому белковому экстракту дробно добавляли по 200 мг хитина. Отношение массы навески к объему Na-фосфатного буфера было 1:3. После 10 мин инкубации получали нейтральные фракции пероксидаз из надосадочной жидкости. Анионную пероксидазу элюировали с хитина 1M NaCl и количественно определяли микрометодом [9]. В плоскодонные планшеты заливали 0.075 мл экстракта из корней проростков, 0.025 мл раствора ОФДА в концентрации 0.5 мг/мл и добавляли 0.025 мл H₂O₂ (конечная концентрация 0.0015%). Реакцию останавливали добавлением 0.05 мл 4н H₂SO₄. Планшет сканировали на иммуноферментном анализаторе Multiscan Ascent при $\lambda = 492$ нм. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения Ascent Software для Multiscan Ascent («Thermo Electron», Китай). Содержание белка в препаратах определяли микрометодом по модифицированной методике Бредфорд [10].

Электрофорез образцов проводили на приборе для вертикального геля-электрофореза в пластинах полиакриламидного геля, используя систему буферных растворов Лэммли [11].

Результаты и их обсуждение

Для реализации цели исследования определяли содержание гваяколзависимой и *o*-фенилензависимой пероксидаз в корнях 2-суточных проростков пшеницы, выращенных в присутствии препаратов ЛПС бактерий *A. brasilense* Sp107 и S17.

Штамм *A. brasilense* Sp107 был выделен из корней пшеницы (*Triticum aestivum* L.), а *A. brasilense* S17 – из ризосферы проса жемчужного (*Pennisetum glaucum*). Для анализируемых препаратов ЛПС ранее были обнаружены незначительные отличия в биополимерном составе. Так, в ЛПС штамма Sp107 было показано более высокое (\approx в 1.5 раза) содержание углеводов и отсутствие фосфатов, в то время как ЛПС *A. brasilense* S17 характеризовался присутствием 3.3 % фосфора [12, 13]. Необходимо отметить, что при сходном составе жирных кислот липидов А повторяющиеся звенья



О-специфических полисахаридов (ОПС) ЛПС исследуемых штаммов отличаются кардинально. ОПС штамма *A. brasilense* Sp107 является линейным полимером D-рамнозы [13], представителем широко распространённой серогруппы азоспирилл, среди которых выявлены эндофитные для пшеницы культуры. В то же время в составе ОПС *A. brasilense* S17 установлено наличие двух типов повторяющихся звеньев: тетрасахаридного глюкорамнана, состоящего из трех остатков L-рамнозы в основной и остатка

D-глюкозы в боковой цепи, и разветвленного трисахаридного из остатков 2-O-метил-L-рамнозы, 2-дезоксид-2[(S)-3-гидроксибутаноиламино]маннозы и терминального остатка 2-дезоксид-2-ацетидамоглюкозы [14].

Выращивание растений в присутствии ЛПС азоспирилл привело к увеличению содержания гваяколовой пероксидазы в экстракте проростков пшеницы в 1.6 раза по сравнению с контролем. При этом достоверных различий в активности между препаратами ЛПС не выявлено (рис. 1).

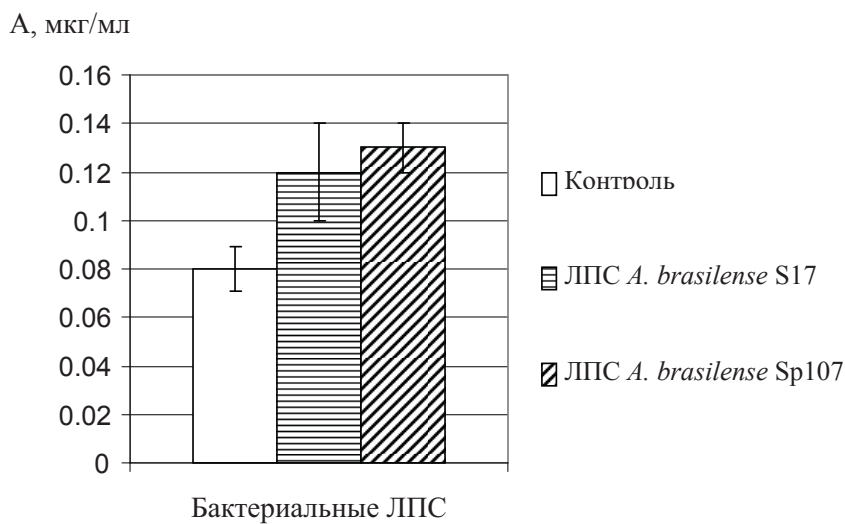


Рис. 1. Влияние ЛПС бактерий *A. brasilense* на содержание гваяколзависимой пероксидазы (КФ 1.11.1.7) в экстрактах проростков пшеницы Саратовская 29 (А – содержание пероксидазы, мкг/мл)

Гваяколовая пероксидаза, окисляющая фенольные соединения, участвует в биосинтезе лигнина, поэтому повышение ее активности может быть как результатом включения антиоксидантной защиты, так и проявлением неспецифических реакций на стресс, связанных с укреплением клеточных стенок [15].

Содержание пероксидазы возрастает при многих изменениях метаболизма, а многие ее изоформы синтезируются при стрессовых влияниях *de novo* [16]. Поэтому мы оценили содержание кислых и нейтральных фракций *o*-фенилензависимой пероксидазы, разделив их с помощью хроматографических методов. Результаты электрофоретического анализа в полиакриламидном геле выделенных фракций *o*-фенилензависимой пероксидазы, представленные на рис. 2, показывают различия в их полипептидных профилях в контрольных образцах. Проращивание семян пшеницы в присутствии бактериальных полисахаридов привело к количественным и качественным изменениям электро-

форетических характеристик полипептидов в экстрактах корней.

Количественное содержание *o*-фенилензависимой пероксидазы во фракциях определяли микрометодом в планшетах для иммуноферментного анализа (рис. 3 и 4). Из данных, представленных на гистограммах, следует, что под воздействием ЛПС *A. brasilense* S17 содержание нейтральной и кислой фракций пероксидаз достоверно не изменилось по сравнению с контролем. В то время как препарат ЛПС *A. brasilense* Sp107 вызывал увеличение содержания изопероксидазы нейтральной – в 2 раза и кислой – в 2.6 раза. Эти данные коррелируют с результатами электрофореза (см. рис. 2).

Анионные пероксидазы характеризуются свойством связываться с хитином клеточных стенок фитопатогенных грибов, что, вероятно, объясняется наличием у этого фермента полисахарид-связывающего домена [17]. Полученный результат соответствует литературным данным о том, что активация основных пероксидаз

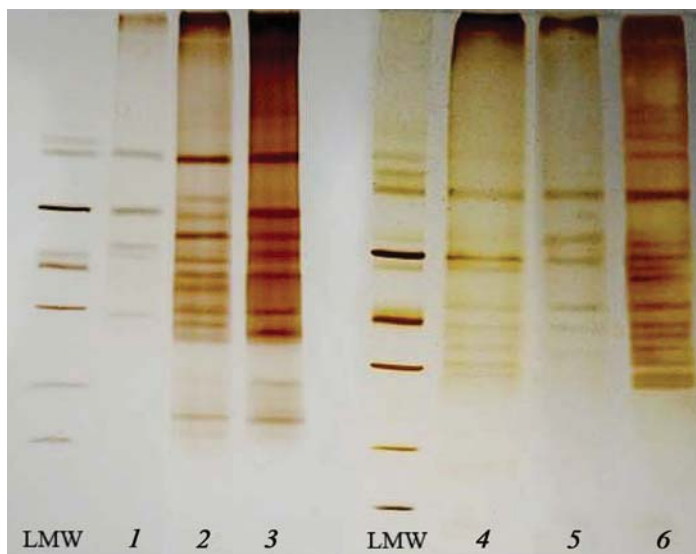


Рис. 2. Электрофорез белков в ПААГ нейтральных (1–3) и кислых (4–6) фракций *o*-фенилензависимой пероксидазы: 1, 4 – контроль (H_2O дист.); 2, 5 – ЛПС *A. brasilense* S17; 3, 6 – ЛПС *A. brasilense* Sp107; LMW – маркеры молекулярных масс

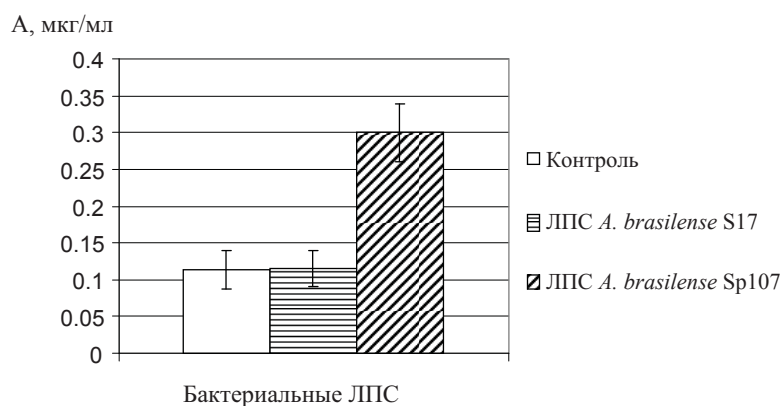


Рис. 3. Влияние ЛПС бактерий *A. brasilense* на содержание *o*-фенилензависимой пероксидазы (нейтральные фракции) (КФ 1.11.1.7) в корнях проростков пшеницы Саратовская 29 (А – содержание пероксидазы, мкг/мл)

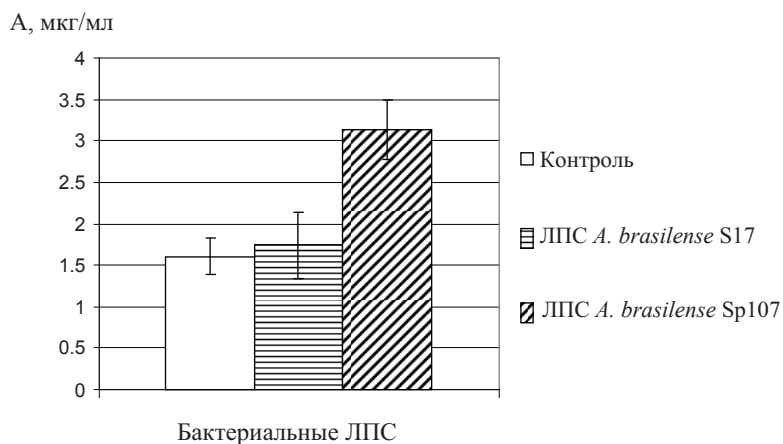


Рис. 4. Влияние ЛПС бактерий *A. brasilense* на содержание *o*-фенилензависимой пероксидазы (кислые фракции) (КФ 1.11.1.7) в корнях проростков пшеницы Саратовская 29 (А – содержание пероксидазы, мкг/мл)



приводит к увеличению активности кислых фракций [16]. Поэтому можно предположить, что активация этих изоформ происходит под действием поверхностных полисахаридов бактерий штамма-изолята из растений пшеницы (Sp107), как более селективного и, возможно, воспринимающегося растением как потенциальный эндофит.

При этом следует отметить, что обработка семян бактериальными полисахаридами в большинстве случаев приводит к увеличению содержания белка в корнях проростков (таблица). Произошло существенное увеличение содержания белка в кислых и нейтральных фракциях экстрактов под влиянием ЛПС *A. brasilense* Sp107 в 8 и 8.7 раз соответственно, а под воздействием ЛПС *A. brasilense* S17 — в 15 и 13.6 раз соответственно. Можно предположить, что эти препараты вызывали проявление защитных реакций в растительных клетках, следствием которых оказался синтез различных пептидных и белковых соединений, в том числе и фермента пероксидазы. Более низкую активность ЛПС *A. brasilense* Sp107 в отношении индукции синтеза белка проростками пшеницы можно объяснить тем, что этот полисахарид оказывает влияние не только на содержание, но и на активность пероксидазы, вызывая синтез наиболее активных ее изоформ.

Содержание белка в корнях проростков пшеницы Саратовская 29, выращенных в присутствии липополисахаридов азоспирилл

Вариант опыта	Содержание белка, мкг/мл	
	кислые фракции	нейтральные фракции
Контроль, без ЛПС	0.8±0.1	1.2±0.1
ЛПС <i>A. brasilense</i> S17	11.3±1.1	16.5±1.0
ЛПС <i>A. brasilense</i> Sp107	5.9±1.3	10.6±1.1

Примечание. Приведены результаты измерений 6 экспериментов; доверительный интервал приведен для надежности 95%.

Полученные результаты показали, что ответные реакции растений с участием пероксидаз могут формироваться на поверхностные полисахариды не только патогенных микроорганизмов, но и на потенциально полезных, отнесённых к группе бактерий, стимулирующих рост растений. Кроме того, учитывая, что одним из перспективных направлений современной фитоиммунологии является поиск индукторов формирования у растений устойчивости к бо-

лезням и стрессам, возможно использование бактериальных полисахаридов непатогенных микроорганизмов р. *Azospirillum* для этих целей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части (код проекта: 1287), а также при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-04-01658 А).

Список литературы

1. Перковская Г. Ю., Кравчук Ж. Н., Гроздинский Д. М., Дмитриев А. П. Индукция активных форм кислорода и фитоалексинов в культуре клеток лука (*Allium cepa*) биогенными элиситорами из гриба *Botrytis cinerea* // Физиология растений. 2004. Т. 51, № 5. С. 680–685.
2. Dow M., Newman M. A., von Roepenack E. The induction and modulation of plant defence responses by bacterial lipopolysaccharides // Ann. Rev. Phytopathol. 2000. Vol. 38. P. 241–261.
3. Стадник Г. И., Калашишникова Е. Е., Коннова С. А., Игнатов В. В. Роль поверхностных и внеклеточных соединений бактерии *Xantomonas campestris* в патогенных взаимоотношениях с растениями капусты // Микробиология. 2001. Т. 70, № 2. С. 270–274.
4. Konnova S. A., Makarov O. E., Skvortsov I. M., Ignatov V. V. Isolation, fractionation and some properties of polysaccharides produced in a bound form by *Azospirillum brasilense* and their possible involvement in *Azospirillum* – wheat root interaction // FEMS Microbiol. Lett. 1994. Vol. 118, № 2. P. 93–99.
5. Вестфаль О., Янн К. Бактериальные липополисахариды // Методы химии углеводов. М.: Мир, 1967. С. 325–332.
6. Рубин Б. А., Зеленова И. В. Влияние разных штаммов ВТМ на содержание пигментов и активности железосодержащих ферментов в листьях *Nicotiana tabacum* L. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Биология, почвоведение. 1964. № 6. С. 46–50.
7. Викторов С. И. Практикум по физиологии растений / под ред. проф. И. И. Гунара. М.: Колос, 1972. 168 с.
8. Бурханова Г. Ф., Ярулина Л. Г., Максимов И. В. Регуляция хитоолигосахаридами защитных реакций растений пшеницы при инфицировании *Vipolaris sorokiniana* // Физиология растений. 2007. Т. 54, № 1. С. 119–126.
9. Юсупова З. Р., Ахметова И. Э., Хайруллин Р. М., Максимов И. В. Влияние хитоолигосахаридов на образование перекиси водорода и активность анионных пероксидаз в coleoptilyах пшеницы // Физиология растений. 2005. Т. 52, № 2. С. 238–242.
10. Скоупс Р. Методы очистки белков. М.: Мир, 1985. 315 с.
11. Laemmli U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 // Nature. 1970. Vol. 227. P. 680–685.
12. Игнатов В. В., Коннова С. А., Бойко А. С., Фомина А. А., Федоненко Ю. П., Коннова С. А. Характеристика состава жирных кислот липидов А липополи-



- сахаридов бактерий рода *Azospirillum* // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 36–41.
13. Бойко А. С., Смолькина О. Н., Федоненко Ю. П., Здоровенко Э. Л., Качала В. В., Коннова С. А., Игнатов В. В. Особенности структуры О-полисахаридов азоспирилл серогруппы I // Микробиология. 2010. Т. 79, № 2. С. 219–227.
14. Fedonenko Yu. P., Konnova O. N., Zdrovenko E. L., Konnova S. A., Zatonksy G. V., Shashkov A. S., Ignatov V. V., Knirel Y. A. Structural analysis of the O-polysaccharide from the lipopolysaccharide of *Azospirillum brasilense* S17 // Carbohydr. Res. 2008. Vol. 343. P. 810–816.
15. Алиева Д. Р., Бабаев Г. Г., Азизов И. В. Активность и изоферментный состав пероксидазы // Вісн. Дніпропетров. Ун-ту. Біологія. Медицина. 2010. Вип. 1, т. 1. С. 16–21.
16. Андреева В. А. Фермент пероксидаза : Участие в защитном механизме растений. М. : Наука, 1988. 128 с.
17. Хайруллин Р. М., Юсупова З. Р., Максимов И. В. Защитные реакции пшеницы при инфицировании грибными патогенами. 1. Взаимодействие анионных пероксидаз пшеницы с хитином и телиоспорами *Tilletia caries* // Физиология растений. 2000. Т. 47, № 1. С. 108–113.

УДК 616.9:616-07

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИММУНОДИАГНОСТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ЛАБОРАТОРНОЙ ДИАГНОСТИКЕ ЧУМЫ И ТУЛЯРЕМИИ

О. А. Волох¹, Е. М. Кузнецова¹, А. А. Щербаков²

¹Российский научно-исследовательский институт «Микроб», Саратов

²Саратовский государственный аграрный университет



В работе представлены результаты анализа эффективности экспериментальных антителных диагностических препаратов для детекции чумного и туляремийного микробов методами иммунодиагностики. Экспериментальные диагностикумы получены на основе ряда антигенов внешней мембраны туляремийного (протективный антигенный комплекс) и чумного (солюбилизованные белки внешней мембраны и S-белок) микробов. Показано, что сконструированные иммуноглобулиновые чумные диагностикумы позволяют выявлять штаммы *Y.pestis* не зависимо от температуры культивирования и плазмидного профиля. Экспериментальные туляремийные диагностикумы позволяют выявлять бескапсульные штаммы *F.tularensis* и обладают высокой чувствительностью и специфичностью. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования разработанных экспериментальных диагностических препаратов.

Ключевые слова: *Yersinia pestis*, *Francisella tularensis*, антигены внешней мембраны, иммунодиагностические препараты.

Assessment of Possibility of Use of the Experimental Immunodiagnostic Preparations in Laboratory Diagnostics of Plague and Tularemia

О. А. Voloh, Е. М. Kuznetsova, А. А. Shcherbakov

In work results of the analysis of efficiency experimental the antitelnykh of diagnostic preparations for detection of plague and tularemia my microbes by immunodiagnosics methods are presented. Experimental diagnosticum are received on the basis of a number of anti-genes of an external membrane of tularemia my (a protective anti-gene complex) and plague (solyubilizirovanny proteins of an external membrane and S-squirrels) microbes. It is shown that designed immunoglobulinovy plague diagnosticum allow to reveal strains of *Y.pestis* it isn't dependent

on temperature of cultivation and a plazmidny profile. Experimental tularemia my diagnosticum allow to reveal acapsular strains of *F.tularensis* and possess high sensitivity and specificity. The obtained data testify to prospects of use of the developed experimental diagnostic preparations.

Key words: *Yersinia pestis*, *Francisella tularensis*, anti-genes of an external membrane, immunodiagnostic preparations.

Разработка новых высокоспецифичных препаратов и эффективных методических подходов для диагностики чумы и туляремии является актуальной научно-практической задачей в связи с высокой эпидемической значимостью этих природно-очаговых инфекций.

У возбудителя чумы нельзя исключать возможность элиминации плазмид и, соответственно, изменения антигенного состава, а также сохранение атипичными штаммами способности вызывать инфекционный процесс, что снижает диагностическую ценность имеющихся препаратов, основанных на детекции видоспецифических, детерминированных плазмидами антигенов чумного микроба. Кроме того, выращенные при 28°C клетки типичных штаммов чумного микроба не выявляются с помощью иммуноглобулиновых препаратов, полученных к капсульному антигену F1, поэтому требуется дополнительное время для культивирования подозрительных на чуму колоний при 37°C. В связи с этим остается актуальной проблема разработки



новых диагностических средств, основанных на имеющих хромосомную детерминацию антигенах чумного микроба, которыми являются такие поверхностные антигены, как мембранные белки и S-слой. Мембранные антигены могут стать весьма перспективными маркерами специфичности чумного микроба [1, 2]. Локализация мембранных антигенов клеточной стенки, выявленная на ультраструктурном уровне с помощью иммуноэлектронно-микроскопических методов, показала высокую степень концентрации данных антигенов в составе возбудителя чумы (как на цитоплазматической мембране, так и на внешней поверхности клеточной стенки) [3]. В состав структуры S-слоя у чумного микроба входит гликопротеид (S-белок), обладающий высокой иммунобиологической активностью [4].

Несмотря на интенсивное изучение комплексов антигенов внешней мембраны (ВМ) *Francisella tularensis*, последние 20 лет интерес к ним не ослабевает [5, 6]. Поверхностное расположение и иммунохимическая активность подобных антигенных комплексов обуславливает перспективность создания на их основе иммунодиагностических тест-систем для детекции возбудителя туляремии и специфических антител [7]. Перспективным для практического применения в иммунодиагностике туляремии является протективный антигенный комплекс (ПАК), который представляет собой белково-липосахаридный комплекс ВМ клеток возбудителя туляремии, на 65% состоящий из белка [8]. Простота получения, локализация на поверхности бактериальной клетки, антигенная активность данного комплекса позволяют рассматривать его в качестве основы для создания специфичных препаратов для иммунодиагностики туляремии.

Учитывая актуальность совершенствования имеющихся и разработки новых препаратов для экспресс-диагностики возбудителей особо опасных инфекций, нами была проведена оценка возможности использования ПАК туляремийного микроба, солюбилизованных белков внешней мембраны (сБВМ) и S-белка чумного микроба для конструирования на их основе экспериментальных диагностических препаратов.

Материалы и методы

В работе использовали препарат протективного антигенного комплекса, полученный из клеток штамма *F. tularensis* 15 НИИЭГ [8]. Поликлональные антительные препараты – иммуноглобулины к ПАК (Ig «ПАК») – получали по описанной ранее методике [9] и использовали для конструирования экспериментальной

иммуноферментной тест-системы, латексного диагностикума и получения ФИТЦ-конъюгатов иммуноглобулинов для метода флуоресцирующих антител (МФА).

Способ получения белка S-слоя чумного микроба был представлен ранее [10]. На основе препарата S-белка, полученного из бесплазмидного штамма *Y.pestis* KM218, и высокоактивных кроличьих иммуноглобулинов к нему были сконструированы экспериментальные диагностикумы для дот-иммуноанализа (ДИА) и иммуносупензионного анализа (РЛА на стекле и в микропланшетах).

Солюбилизованные белки внешней мембраны (сБВМ) получали из штамма *Y.pestis* EV по описанной ранее методике [2]. На основе препарата сБВМ и специфических поликлональных кроличьих сывороток к нему были получены экспериментальные серии чумного эритроцитарного диагностикума для РПГА и люминесцирующих иммуноглобулинов для МФА. Методики получения эритроцитарных диагностикумов и люминесцирующих иммуноглобулинов описаны ранее [11–13].

Экспериментальная гипериммунная сыворотка к S-белку использовалась для постановки реакции слайд-агглютинации. Носителями для латексного диагностикума были отечественные полистирольные латексы марки М100 с карбоксильными группами и размером частиц 1,0 мкм, концентрация активного компонента (иммуноглобулинов) в системе составила 100 мкг/мл. Иммуносупензионные диагностикумы консервировали мертиолятом натрия и хранили при +4 °С.

Флуоресцентную метку экспериментальных поликлональных иммуноглобулинов к антигенам чумного или туляремийного микробов осуществляли по методу J. D. Marshall et. al [14]. Рабочее разведение экспериментальных препаратов, которое обеспечивает специфическое свечение детектируемого возбудителя (*F. tularensis* или *Y.pestis*) интенсивностью не менее чем на 3 креста, подбирали опытным путём.

Результаты и их обсуждение

Нами были получены экспериментальные иммуноглобулиновые диагностикумы для детекции чумного и туляремийного микробов, проведен анализ их чувствительности и специфичности.

Экспериментальные иммунодиагностикумы для детекции чумного микроба

Поликлональные гипериммунные кроличьи сыворотки к препаратам мембранных белков



не содержали антител к капсульному антигену F1, характеризовались высокими значениями титра антител к гомологичному антигену, достигающим в РПГА от $1:1,2 \cdot 10^4$ до $1:2,5 \cdot 10^5$ в постановке реакции с экспериментальным диагностиком эритроцитарным антигенным на основе мембранных белков чумного микроба и $1:128$ в реакции двойной иммунодиффузии по Оухтерлони. Экспериментальные серии диагностикума чумного эритроцитарного антигенного обладали специфической активностью в РПГА с поликлональными сыворотками к сБВМ в титрах от $1:16000$ до $1:128000$, с коммерческими сыворотками к чумному микробу – в пределах от $1:1600$ до $1:4000$. Диагностикум не выявлял антитела в гетерологичных сыворотках (туляремиальных, сальмонеллезных, к кишечной палочке). Однако определялись антитела в сыворотках ко II и V сероварам псевдотуберкулезного микроба в разведении $1:200$.

Экспериментальный диагностикум эритроцитарный иммуноглобулиновый на основе поликлональных антител к солюбилизованным белкам внешней мембраны выявлял в РПГА культуры штаммов чумного микроба, выращенные при 37°C и 28°C в разных концентрациях. Эта закономерность была подтверждена при постановке серологических реакций на 38 штаммах чумного микроба. Чувствительность диагностикума для 28°C культур чумного микроба составляла $3,1-6,2 \cdot 10^7$ м.к./мл. В таких же концентрациях определялись и 10 исследованных штаммов, выращенных при 37°C , остальные культуры (28 штаммов) выявлялись в более высоких концентрациях от $1,2 \cdot 10^8$ до $9,6 \cdot 10^8$ м.к./мл. Аналогичные результаты были получены при использовании в ИФА экспериментальных пероксидазных конъюгатов иммуноглобулинов к сБВМ. В частности, при постановке ИФА на модели 30 штаммов *Y. pestis* было установлено, что культуры, выращенные при 28°C , выявлялись в концентрациях от $3 \cdot 10^5$ до $6,0 \cdot 10^6$ м.к./мл, а 37°C культуры – в концентрациях от $1,2 \cdot 10^6$ до $7,0 \cdot 10^7$ м.к./мл. Это снижение чувствительности экспериментальных диагностиков может быть связано с экранированием мембранных белков капсульным антигеном F1 чумного микроба, который синтезируется при 37°C . Специфичность экспериментальных иммуноглобулиновых диагностиков (эритроцитарного и иммуноферментного) составляла 100% при концентрации 10^9 м.к./мл для штаммов *Shigella sonnei*, *Salmonella typhi abdominalis*, *Eshcherichia coli*, *Vibrio cholerae*, *Y. enterocolitica*, для

штаммов *Y. pseudotuberculosis* II и V сероваров – при концентрации 10^8 м.к./мл.

Было установлено, что штаммы чумного микроба выявлялись методом флуоресцирующих антител экспериментальными ФИТЦ-конъюгатами на основе иммуноглобулинов к сБВМ вне зависимости от температуры выращивания и наличия собственных плазмид. Данные препараты не выявляли штаммы сальмонелл, шигелл, холерных вибрионов, кишечной палочки и других представителей семейства энтеробактерий, кроме штаммов II и V сероваров псевдотуберкулезного микроба. В последнем случае отмечалось менее интенсивное свечение (на 2 «+») по сравнению с реакцией на клетки чумного микроба (3–4 «+»).

Чувствительность экспериментального диагностикума на основе поликлональных кроличьих иммуноглобулинов к белку S-слоя чумного микроба для ДИА (рабочее разведение $1:10000$) составила 10^4 м.к./мл клеток *Y. pestis* независимо от их плазмидного профиля. Специфичность составляла 100 % при концентрации *Y. pseudotuberculosis* 10^8 м.к./мл, а для клеток *Y. enterocolitica* и других видов семейства Enterobacteriaceae (*Klebsiella pneumoniae*, *Shigella sonnei*, *Sh. flexneri*, *Salmonella typhi abdominalis*, *S. paratyphi*, *Eshcherichia coli*) – 10^9 м.к./мл и выше.

При разработке иммуносуспензионного диагностикума на основе поликлональной сыворотки к S-белку на первом этапе проводили реакцию слайд-агглютинации на стекле. Была отмечена специфическая положительная реакция (на 3–4 «+») сыворотки в рабочем разведении $1:100$ через 2–4 мин при анализе колоний изогенной системы штаммов чумного микроба, полученной на основе вакцинного, а также колоний *Y. pestis* EV 11M, характеризующегося S-формой ЛПС. Температура культивирования исследуемых штаммов не влияла на эффективность реакции агглютинации. На следующем этапе был получен экспериментальный латексный диагностикум на основе иммуноглобулинов к S-белку чумного микроба. Проведенный анализ специфической активности показал, что при постановке РЛА на стекле клетки чумного микроба (эмульгированная в капле 0,86% раствора NaCl колония) агглютинировались через 2–3 мин, агглютинация клеток *Y. pseudotuberculosis* происходила через 6–7 мин и была менее интенсивной (на 2–3 «+»), клетки *Y. enterocolitica* не агглютинировались. Экспериментальный антительный латексный диагностикум в РЛА микрометодом выявлял



клетки *Y. pestis* в концентрации 10^5 м.к./мл, клетки *Y. pseudotuberculosis* I–III серотипов в концентрации 10^8 м.к./мл, а IV–VI серотипов – 10^9 м.к./мл, клетки *Y. enterocolitica* не агглютинировались.

Экспериментальные иммунодиагностикумы для детекции туляремийного микроба

Использование экспериментального туляремийного латексного диагностикума в реакции агглютинации на стекле позволило выявлять штаммы с Cap⁺-фенотипом (*F. tularensis* 15 НИИЭГ, 503/840, А-61, В399 А`Cole, Miura) и бескапсульные штаммы (*F. tularensis* KM9 и LVS Cap⁻). Последние не взаимодействовали с туляремийными диагностикумами в системе РНГА и РНАт, что согласуется с литературными данными [15]. Чувствительность РЛА микрометодом для Cap⁺ штаммов *F. tularensis* составила в среднем 5×10^6 м.к./мл, для Cap⁻ штаммов – 10^7 м.к./мл. Учет результатов реакции латекс-агглютинации микрометодом и на стекле проводился в течение 1–3 мин.

Для детекции возбудителя туляремии методом иммуноферментного анализа была сконструирована экспериментальная тест-система на основе Ig «ПАК» для постановки ИФА (при количестве проб больше 20) и ДИА (при количестве проб меньше 20). Ее чувствительность анализировали на расширенной панели штаммов *F. tularensis* разных подвидов и биоваров (50 штаммов): *F. tularensis* subsp. *holarctica* (28 штаммов), в том числе бескапсульных штаммов (LVS Cap⁻ и KM9 Cap⁻); *F. tularensis* subsp. *nearctica* (9 штаммов); *F. tularensis* subsp. *mediasiatica* (11 штаммов); *F. tularensis* subsp. *novicida* (2 штамма). В среднем этот показатель составил в ИФА $(3,2 \pm 0,3) \times 10^5$ м.к./мл, в ДИА – $(6,5 \pm 0,4) \times 10^5$ м.к./мл. В качестве препарата сравнения был использован набор реагентов экспериментальной тест-системы диагностической для выявления возбудителя туляремии в иммуноферментном анализе производства ФКУЗ СтавНИПЧИ Роспотребнадзора «ИФА-Тул-СтавНИПЧИ» (серия 8–10). Специфическая активность препарата сравнения «ИФА-Тул-СтавНИПЧИ» составила $5,0 \times 10^6$ м.к./мл при заявленной чувствительности $1,0 \times 10^6$ м.к./мл.

Специфичность разработанной экспериментальной ИФА (ДИА) тест-системы составила 100% при концентрации гетерологичных штаммов 10^8 м.к./мл (*Y. pestis* – 8 штаммов, *Y. pseudotuberculosis* – 7 штаммов, *Y. enterocolitica* – 2 штамма, *Sh. flexneri* – 2 штамма, *E. coli* – 2 штамма, *S. typhi abdominalis*, *S. paratyphi*, *Brucella abortus* 19ВА). Специфичность

коммерческой тест-системы составила 100% при концентрации гетерологичных штаммов $1,0 \times 10^8$ м.к./мл, что соответствует заявленному производителем показателю.

Нами были получены ФИТЦ-конъюгаты на основе антительных препаратов к ПАК туляремийного микроба. При постановке МФА с использованием экспериментальных препаратов было отмечено специфическое свечение возбудителя в мазках-отпечатках органов зараженных вирулентными штаммами *F. tularensis* разных подвидов белых мышей на 3 креста. Была выявлена высокая активность данных экспериментальных флуорохромных конъюгатов, сравнивая с коммерческим диагностикумом (ИДТЛ, производство НИИЭМ им. Н. Ф. Гамалеи).

Экспериментальные иммуноферментные иммуноглобулиновые тест-системы (чумная и туляремийная) применялись также для определения динамики синтеза соответствующих антигенов (S-белка и ПАК) при культивировании штаммов-продуцентов на этапах выделения, очистки и концентрирования, что может в дальнейшем использоваться в биотехнологической схеме получения и контроля свойств этих антигенов.

Таким образом, проведенные исследования чувствительности и специфичности экспериментальных диагностических препаратов для детекции чумного и туляремийного микробов показали перспективность использования поверхностных антигенов – ПАК туляремийного микроба, солюбилизированных белков внешней мембраны и S-белка чумного микроба, и специфических антител к ним для конструирования диагностических препаратов. Адсорбция сывороток к антигенам чумного микроба (сБВМ, S-белок) клетками *Y. pseudotuberculosis* позволит повысить специфичность экспериментальных иммуноглобулинов и конструируемых на их основе диагностикумов. Представленные в работе экспериментальные антительные диагностикумы к поверхностным антигенам чумного и туляремийного микробов могут использоваться для детекции возбудителей этих инфекций. Вопрос о перспективах внедрения сконструированных диагностических препаратов в практику должен быть решен после проведения расширенных испытаний и с участием специалистов эпидемиологического профиля.

Список литературы

1. Тихомирова Е. И., Заднова С. П., Волох О. А., Карпунина Л. В., Щербаков А. А. Лектин вакцинного штамма *Y. pestis* EV и изучение его иммунобиологических



- свойств // Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол. 2003. № 1. С. 51–55.
- Щербаков А. А., Кондрашин Ю. И., Анисимов П. И. Антигенная активность белков внешней мембраны *Yersinia pestis* EV // Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол. 1983. № 3. С. 21–24.
 - Кутырев В. В., Коннов Н. П., Волков Ю. П. Возбудитель чумы : ультраструктура и локализация в переносчике. М., 2007. 224 с.
 - Antonova O. A., Dyatlov I. A., Konnov N. P., Anisimov A. P. Isolation and characterization of the novel surface glycoprotein from *Yersinia pestis* // *Medische Microbiologie : 7th Intern. Congr. on Yersinia, Nijmegen*. 1998. Vol. 6. Suppl. II. S. 30.
 - Хлебников В. С., Головлев И. Р., Кулевацкий Д. П., Аверин С. Ф., Пиширков С. Ю., Тохтамышева Н. В., Жемчугов В. Е., Сафонова Л. А., Герасимов В. Н., Чугунов А. М., Ветчинин С. С., Галактионов В. Г., Афанасьев С. С. Изучение биохимических, антигенных и протективных свойств внешней мембраны возбудителя туляремии // Молекулярная генетика, микробиол. и вирусол. 1991. № 7. С. 15–20.
 - Kilmury S. L., Twine S. M. The *Francisella tularensis* proteome and its recognition by antibodies // *Frontiers in Microbiology*. 2011. Vol. 1, art. 143. P. 1–22.
 - Splettstoesser W. D., Tomaso H., Dahouk S. Al., Neubaue H., Schuff-Werner P. Diagnostic procedures in tularemia with special focus on molecular and immunological techniques // *J. Vet. Med.* 2005. Vol. 52. P. 249–261.
 - Кузнецова Е. М., Волох О. А., Смолькова Е. А., Щуковская Т. Н., Шепелёв И. А., Авдеева Н. Г., Кравцов А. Л., Никифоров А. К. Иммунобиологические свойства антигенных комплексов туляремийного микроба // Проблемы особо опасных инфекций. 2011. Вып. 3(109). С. 46–49.
 - Храмкова (Кузнецова) Е. М., Волох О. А., Шепелёв И. А., Еремин С. А., Дятлов И. А. Использование «С»-комплекса туляремийного микроба для создания диагностических тест-систем // Биотехнология. 2007. № 2. С. 72–77.
 - Дятлов И. А., Волох О. А. Получение S-слоя чумного микроба и возможности его применения // Биотехнология. 2004. № 1. С. 20–25.
 - Анисимов П. И., Щербаков А. А., Веренков М. С., Кокушкин А. М., Коннов Н. П., Девдариани З. Л. Люминесцирующие иммуноглобулины к мембранным белкам чумного микроба // Вопросы генетики, молекулярной биологии и микробиологии чумы и холеры. Саратов, 1985. С. 49–53.
 - Щербаков А. А., Анисимов П. И., Кондрашин Ю. И., Солодовникова Т. Н. Диагностический эритроцитарный антигенный на основе мембранных белков чумного микроба // Генетика и микробиология природноочаговых инфекций. Саратов, 1984. С. 22–27.
 - Щербаков А. А., Анисимов П. И., Солодовников Н. С., Топорков В. П., Заднова С. П. О возможности использования иммуноглобулинов к мембранным белкам для обнаружения чумного микроба // Вопросы природной очаговости и эпидемиологии особо опасных инфекций. Саратов, 1985. С. 9–16.
 - Marshall J. D., Eveland W. C., Smith C. W. Superiority of fluorescein isothiocyanate (Riggs) for fluorescent-antibody technic with a modification of its application // *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.* 1958. Vol. 98, № 4. P. 898–900.
 - Павлович Н. В., Мишанькин Б. Н., Данилевская Г. И., Ходова В. А., Рыжкова В. В., Цимбалистова М. И., Сухарь В. В. Получение бескапсульных вариантов *Francisella tularensis* // Журн. микробиол. эпидемиол. и иммунобиол. 1993. № 2. С. 7–11.

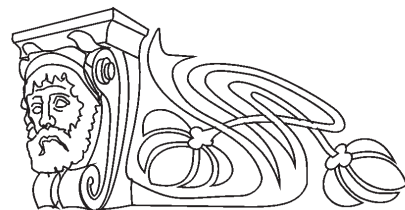
УДК 581.93

ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЛОРЫ СОСУДИСТЫХ РАСТЕНИЙ БАСЕЙНА РЕКИ ТОМИ

С. А. Шереметова

Институт экологии человека Сибирского отделения РАН, Кемерово
E-mail: ssheremetova@rambler.ru

На основе анализа ареалов видов сосудистых растений приводится схема географической структуры флоры бассейна реки Томи. Показано, что флора бассейна реки Томи гетерогенна и образована элементами различного географического происхождения. В составе флоры преобладают виды, ареалы которых не выходят за пределы Евразии, а эндемичные и субэндемичные виды представлены незначительным количеством (51 вид из 1322). Проведён сравнительный анализ флор 22 модельных бассейнов, притоков реки Томи. Отмечены особенности географических связей флоры исследуемой территории.



Ключевые слова: флора, географический анализ, ареалы, хорология, элементы, эндемичные виды, река Томь.

Geographical Structure of the Flora of Vascular Plants of River Tom Basin

S. A. Sheremetova

On the basis of the analysis of areas of species of vascular plants the scheme of geographical structure of flora of a river basin of



Tom is provided. It is shown that the flora of a river basin of Tom is heterogeneous and formed by elements of various geographical origin. In our flora the species which areas do not go out of Eurasia are prevail, endemic and subendemic species are presented not by the significant amount of types (51 from 1322). The comparative analysis of floras of 22 model pools, Tom River inflows is carried out. Features of geographical communications of flora of the studied territory are noted.
Key words: flora, geographical analysis, areas, chorology, elements, endemic species, river Tom.

и на западных склонах Абаканского хребта, площадь ее водосбора 62 000 км², длина 827 км. Водосборный бассейн р. Томи практически весь расположен в пределах Кузнецко-Салаирской геоморфологической провинции Алтае-Саянской горной области, и лишь небольшая часть находится в пределах Западно-Сибирской равнины. Административно территория бассейна почти полностью относится к Кемеровской области, за исключением небольших участков верховья и устья (рисунок).

Река Томь, принадлежащая к бассейну р. Оби, берет начало в горах Кузнецкого Алатау



Бассейн реки Томи, схема расположения модельных бассейнов: **Горная Шория:** 1 – Кабырза, 2 – Мундыбаш, 3 – Теш; **Кузнецкий Алатау:** 4 – Казыр, 5 – Уса, 6 – Верхняя Терсь, 7 – Нижняя Терсь; **Среднее течение (таёжные районы):** 8 – Тайдон, 9 – Нарык, 10 – Бунгарап, 11 – Промышленная; **Среднее течение – котловинная часть (степные районы):** 12 – Аба, 13 – Ускап, 14 – Уньяга, 15 – Стрелина, 16 – Лебяжья; **Нижнее течение:** 17 – Сосновка, 18 – Тугояковка, 19 – Басандайка, 20 – Самуська, 21 – Кисловка, 22 – Порос



Бассейн р. Томи ранее никогда не был непосредственным объектом длительного и детального флористического изучения как естественный контур, объединяющий специфический набор экотопов и ландшафтных выделов. Тематические и территориальные исследования касались лишь отдельных типов растительности и элементов флоры либо рассматривали бассейн реки в составе административных единиц. Тем не менее, благодаря ботаническим исследованиям в Томской и Кемеровской областях, которые насчитывают уже более 300 лет, накоплены обширные фактические материалы по отдельным участкам территории. В бассейне Томи проводятся планомерные исследования сотрудниками ИЭЧ СО РАН на протяжении последних 12 лет. За это время обнаружено около 170 новых для Кемеровской области видов растений.

Материал и методы

Флористические исследования флоры высших сосудистых растений бассейна Томи проводились на базе 22 «модельных» бассейнов (притоков Томи) V и IV порядков, в Горной Шории: Кабырза, Мундыбаш; в Кузнецком Алатау: Теш, Верхняя и Нижняя Терси, Казыр, Уса; в Кузнецкой котловине: Ускат, Уньга, Аба, Стрелина; в правобережной части среднего течения: Промышленная, Тайдон; в левобережной части среднего течения: Бунгарап, Черновой Нарык, Лебяжья; в нижнем течении: Сосновка, Тугояковка, Порос, Самуська, Басандайка, Кисловка (см. рис. 1). Дополнительные маршрутные обследования районов, не входящих в границы модельных бассейнов, позволили дополнить список 120 довольно редкими для бассейна видами растений.

Результаты и их обсуждение

В результате исследований установлено, что флора сосудистых растений бассейна р. Томи насчитывает 1560 видов. Без учета 238 видов адвентивных (заносных) растений в состав флоры входит 1322 вида, которые относятся к 471 роду и 115 семействам.

При разработке схемы географических элементов для бассейна р. Томи мы опирались на основополагающие работы классиков фитогеографии [1–3], поддерживая идею Ю. Д. Клеопова о том, что названия геоэлементов должны быть географическими. Также были проанализированы труды ученых, разработавших схемы географических элементов для различных районов Сибири [4–16].

Выделение географических групп (типов ареала), объединяющих виды более или менее

сходные (однотипные) по современному географическому распространению, позволило разработать схему хорологической структуры флоры бассейна р. Томи, состоящую из 11 географических (хорологических) групп (типов ареала). Каждая из выделенных групп объединяет виды одного или несколько элементов (табл. 1).

Соотношение хорологических групп показывает, что во флоре бассейна р. Томи преобладают виды, ареалы которых не выходят за пределы Евразии. Совокупность палеарктических, европейско-азиатских, сибирско-азиатских и сибирских видов составляет около 69% от общего состава флоры (911 видов), причём почти половина из этих видов (47%) относится к палеарктической хорологической группе. Палеарктическая группа является самой крупной в составе флоры. Это обусловлено в том числе довольно высоким участием в её сложении видов, входящих в состав плюризональных сообществ.

Второе место по количеству видов совместно с североазиатско-североамериканской, занимает голарктическая группа. В совокупности они составляют около 26% флоры, что подтверждает северопацифические связи Старого и Нового Света через Североатлантический мост суши и свидетельствует о флористическом обмене между Азией и Америкой, а также о близком сходстве физико-географических условий данных территорий в меловой период.

На третьем месте по количеству видов находится европейско-азиатская группа, причем в её составе преобладают виды с европейско-сибирским ареалом, что отражает в определённой степени влияние Атлантики, в том числе Древнесредиземноморской и Восточноазиатской флористических областей на сложение флоры бассейна Томи. Довольно представительна сибирско-центральноазиатская группа (более 11%), что связано с влиянием центральноазиатских флор на формирование флоры исследуемой территории, это сказывается в особенности на составе ксерофитных и высокогорных сообществ. Вклад других хорологических групп в состав флоры невелик и составляет у плюрегиональной – 5,2, сибирско-восточноазиатской 3,9, североазиатско-североамериканской – 2,2%.

Эндемичные и субэндемичные элементы составляют 3,9% от общего состава флоры (51 вид), что подтверждает преобладание аллохтонных тенденций в процессе формирования флоры бассейна р. Томи. Подавляющее большинство среди эндемиков составляют виды, ареалы которых связаны с горными системами Южной Сибири и Монголии. В составе горных видов преобладают



Таблица 1

Хорологическая структура флоры бассейна реки Томи

Хорологические группы, элементы	Число видов	%
1. Плурирегиональная группа	69	5,2
1.1. семикосмополитный	62	4,7
1.2. биполярный	7	0,5
2. Голарктическая группа	313	23,7
2.1. собственно голарктический	290	21,9
2.2. голарктический дизъюнктивный	23	1,8
3. Североазиатско-североамериканская группа	29	2,2
4. Палеарктическая группа	429	32,5
4.1. собственно палеарктический	146	11,0
4.2. восточно-палеарктический	110	8,4
4.3. западно-палеарктический	147	11,1
4.4. южно-палеарктический	26	2,0
5. Европейско-азиатская группа	192	14,5
5.1. европейско-западноазиатский	26	1,9
5.2. европейско-сибирско-центральноазиатский	22	1,7
5.3. восточноевропейско-южносибирско-центральноазиатский	16	1,2
5.4. европейско-сибирский	128	9,7
6. Сибирско-восточноазиатская группа	52	3,9
6.1. южносибирско-восточноазиатский	40	2,9
6.2. южносибирско-монгольско-восточноазиатский	12	1,0
7. Сибирско-центальноазиатская группа	147	11,1
7.1. южносибирско-центральноазиатская	50	3,8
7.2. южносибирско-среднеазиатский	36	2,7
7.3. южносибирско-монгольский	34	2,5
7.4. южносибирско-казахстанский	18	1,4
7.5. алтае-саянско – центральноазиатский	9	0,7
8. Южносибирская группа	40	3,0
8.1. эндемичный и субэндемичный элемент	51	3,9
9. Южно-западносибирская группа	5	0,4
10. Алтае-саяно-монгольская группа	7	0,5
11. Алтае-саянская группа	39	3,0
11.1. алтае-саянский	14	1,1
11.2. алтае-западносаянский	8	0,6
11.3. алтае-тувинский	1	< 0,1
11.4. алтае-тувино-приенисейский	3	0,2
11.5. тувино-томский	1	< 0,1
11.6. алтайско-кузнецко-алатаусский	5	0,4
11.7. алтайско-горношорский	2	0,1
11.8. томский	1	< 0,1
11.9. кузнецко-алатаусский	3	0,2
11.10. горно-шорский	1	< 0,1



представители альпийских и субальпийских сообществ, а также петрофильной эколого-ценотической группы, в совокупности составляющие более 72% от числа всех эндемиков. Из строгих эндемиков для бассейна Томи мы можем указать только 3 вида: *Dracocephalum krylovii* Lipsky, 1905, *Festuca kemerovensis* Czusovlanov, 2003, *Alchemilla lidijae* Zamelis, 1931. Более 76% от общего количества эндемиков составляют виды алтае-сааянской хорологической группы (см. табл. 1), а в группе наиболее представительным является собственно алтае-сааянский хорологический элемент (около 36% от состава группы).

Географический спектр флоры модельных бассейнов соответствует таковому для бассейна Томи в целом (табл. 2). Основу флоры каждого модельного бассейна составляют виды, обладающие широкими ареалами: палеарктические и голарктические. Данные хорологические группы объединяют в своем составе от 60% видов во флорах горных (Кабырза, Казыр) и степных (Ускат) бассейнов рек и до 68% во флорах нижнего течения (Самуська, Кисловка, Порос).

Плюрегиональная группа во флорах бассейнов горных рек Кабырза, Казыр, Уса и Нижняя Терсь занимает 5-е место (как и в целом в бассейне Томи), в первую очередь благодаря более высокому содержанию видов петрофитных группировок с сибирско-центральноазиатскими ареалами, входящими в состав высокогорных сообществ. В остальных модельных бассейнах она поднимается на 4-е место за счет луговых, болотных или синантропных видов.

Прослеживаются различия во флорах модельных бассейнов и по составу видов с ареалами, большая часть которых расположена в пределах Азии. В бассейнах горных и степных рек доля азиатских видов заметно выше – от 15 (Ускат) до 20% (Кабырза). Количество центрально-азиатских видов возрастает в составах флор горных рек Кабырзы, Казыра, Усы, Верхней и Нижней Терсей от 46 до 50 видов, в котловинных степных бассейнах Уската, Абы, Уньги их насчитывается от 32 до 42 видов, во флорах остальных бассейнов – от 16 до 24.

Западно-азиатские виды с европейско-сибирским ареалом имеют также более высокую долю до 16% в бассейнах котловинной части бассейна Томи (Ускат, Уньга, Аба), что подчеркивает влияние умеренно голарктического (европейского) элемента на флору этих бассейнов, благодаря в основном бореальным лесным и луговым видам. В бассейнах горных рек, напротив, доля западно-азиатских уменьшается до 11%. Доля восточно-азиатских видов варьи-

рует в меньшей степени (от 2 до 4%), так как в основном включает лесные и луговые виды, широко распространенные в пределах бассейна.

Доля видов, выходящих за пределы Азии (голарктическая, палеарктическая, плюрегиональная, североазиатско-североамериканская и европейско-азиатская группы), составляет от 80 (Кабырза) до 92% (Самуська, Порос).

Максимальным количеством эндемичных и субэндемичных видов характеризуются бассейны таких горных рек, как Уса и Кабырза (более 3%), немного уступают по количеству флоры бассейнов Казыра, Верхней и Нижней Терсей (более 2%). Это обусловлено тем, что в составе эндемичных в большей степени представлены виды, характерные для альпийских и субальпийских сообществ. Незначительно участие эндемиков в сложении флор бассейнов среднего и нижнего течения р. Томи – менее 1%. Распределение «узкоареальных» хорологических элементов (южносибирских и эндемичных) также неравномерно, в высокогорных и степных районах представленность данных групп значительно выше.

Заключение

В целом анализ хорологической структуры флоры бассейна р. Томи показывает, что в её составе преобладают «широкоареальные» виды (более 80%), имеющие ареалы, захватывающие часть площади нескольких флористических царств (Бореальное, Древнесредиземноморское, Восточноазиатское). Довольно представительное участие в сложении флоры европейско-азиатских видов (14,5%) и видов, ареалы которых ограничены территорией Южной Сибири и горными системами Центральной или Средней Азии (11,1%), невелико количество видов, распространённых в Южной Сибири и Восточной Азии (3,9%). Количество видов, не выходящих за пределы Сибири, составляет 6,4% (южносибирская, южно-западносибирская, алтае-сааянская группы). Совсем незначительным является представительство самых «узкоареальных» – алтае-сааянских видов (3%).

Состав хорологических элементов свидетельствует о формировании флоры исследуемой территории в различные геологические эпохи под влиянием флор различных флористических подцарств: Бореального (голарктический, североазиатско-североамериканский, европейско-сибирский геоэлементы), Древнесредиземноморского (южно-палеарктический, европейско-западноазиатский, европейско-сибирско-центральноазиатский и др. элементы),



Таблица 2

Соотношение географических групп во флорах модельных бассейнов

Хорологические группы	Кабрза	Мундываш	Теш	Казыр	Уса	В. Терсь	Н Терсь	Тайдон	Нарык	Бунгаран	Промышленная	Аба	Ускат	Унуга	Стрелина	Лебяжья	Сосновка	Тутюковка	Самуська	Басандайка	Кисловка	Порос
Плюрирегиональная	41	50	49	42	45	48	37	48	46	44	46	46	42	46	45	44	44	45	45	42	44	47
Голарктическая	163	178	132	148	180	191	170	124	120	119	121	113	114	140	121	131	123	138	159	155	171	171
Североазиатско-североамериканская	10	10	5	13	17	15	15	6	6	6	7	6	6	4	4	6	6	5	6	9	5	6
Палеарктическая	208	214	190	178	206	212	191	183	179	173	193	204	228	224	185	194	174	178	174	220	188	195
Европейско-азиатская	70	72	70	62	64	74	65	65	63	62	73	76	96	89	67	66	67	66	63	91	73	73
Сибирско-восточноазиатская	25	21	19	20	24	24	18	15	9	10	14	18	20	19	10	9	9	8	10	16	14	10
Сибирско-центральноазиатская	50	38	26	49	52	48	46	23	18	20	29	33	42	32	24	23	25	23	16	26	19	19
Южносибирская	29	23	16	19	23	21	21	12	12	13	14	15	21	16	14	12	15	16	11	14	12	12
Эндемичная и субэндемичная	19	10	7	15	20	15	13	3	2	4	2	4	5	4	2	1	1	3	3	6	3	2



Восточноазиатского (сибирско-восточноазиатский геоэлемент). Близость центров современного видообразования и экотонное положение бассейна Томи, на стыке Алтае-Саянского горного массива и Западно-Сибирской равнины, обогащает исследуемую флору эндемичными и субэндемичными видами (алтае-саянский, алтае-тувинский, кузнецко-алатаусский, саянско-горношорский, кузнецко-алатаусско-хакасский, горно-шорский геоэлементы).

Список литературы

1. Толмачев А. И. Введение в географию растений. Л., 1974. 244 с.
2. Вальтер Г. Общая геоботаника. М.: Мир, 1982. 264 с.
3. Клеопов Ю. Д. Анализ флоры широколиственных лесов европейской части СССР. Киев: Наук. думка, 1990. 352 с.
4. Соболевская К. А. К вопросу о реликтовой флоре восточных склонов Кузнецкого Алатау и Хакасских степей // Изв. Зап.-Сиб. фил. АН СССР. 1946. Сер. Биол. Т. 1, вып. 2. С. 33–40.
5. Шумилова Л. В. Ботаническая география Сибири: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1962. 440 с.
6. Шумилова Л. В. Фитогеография. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1979. 238 с.
7. Положий А. В. Флорогенетический анализ средне-сибирских астрагалов // Изв. Томск. отд. ВБО. 1964. Вып. 5. С. 61–75.
8. Положий А. В. Флорогенетический анализ остролодочников Средней Сибири // Учен. зап. Томск. ун-та. 1965. С. 18–38.
9. Малышев Л. И. Количественная характеристика флоры Путорана // Флора Путорана. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1976. С. 163–186.
10. Пешкова Г. А. Степная флора Байкальской Сибири. М.: Наука, 1972. 207 с.
11. Красноборов И. М. Высокогорная флора Западного Саяна. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1976. 380 с.
12. Ревушкин А. С. Высокогорная флора Алтая. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1988. 320 с.
13. Лащинский Н. Н., Лащинская Н. В. Высшие сосудистые растения // Флора Салаирского кряжа. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2007. С. 155–251.
14. Силантьева М. М. Хорологический анализ аборигенной фракции флоры Алтайского края // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. Барнаул, 2008. С. 312–322.
15. Науменко Н. И. Флора и растительность Южного Зауралья. Курган: Изд-во Курган. гос. ун-та, 2008. 512 с.
16. Эбель А. Л. Флора северо-западной части Алтае-Саянской провинции: состав, структура, происхождение, антропогенная трансформация: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Томск, 2011. 39 с.



ЭКОЛОГИЯ

УДК 595.76

ЭКОЛОГО-ФАУНИСТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИБРЕЖНЫХ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (INSECTA: COLEOPTERA) НЕКОТОРЫХ ВОДОЕМОВ САРАТОВСКОГО ЗАВОЛЖЬЯ

А. С. Сажнев, В. В. Аникин

Саратовский государственный университет
E-mail: sazh@list.ru, anikinvasiliiv@mail.ru

В статье приведены сведения по фауне прибрежных жесткокрылых трех водных объектов Левобережья Саратовской области. Отмечено 102 вида из 20 семейств. Дана краткая зоо-географическая и экологическая характеристика изученных колеоптерокомплексов. Часть видов являются новыми для территории Саратовской области.

Ключевые слова: прибрежные жесткокрылые, фауна, Саратовская область, Заволжье, Coleoptera.

**Ecological-faunistic Characteristics of the Coastal Beetles
(Insecta: Coleoptera) of Some Water Bodies
of the Saratov Province Transvolga Region**

A. S. Sazhnev, V. V. Anikin

The paper presents information on the fauna of coastal beetles from three water bodies on the left shores of Volga river in the Saratov Province. Recorded 102 species (20 families). A brief zoogeographic and ecological characteristics of the studied beetles complexes is presented. Part of the listed species are new to the Saratov Province.

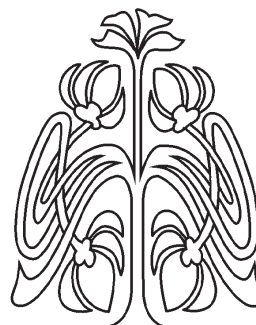
Key words: coastal beetles, fauna, Saratov Province, Transvolga region, Coleoptera.

Введение

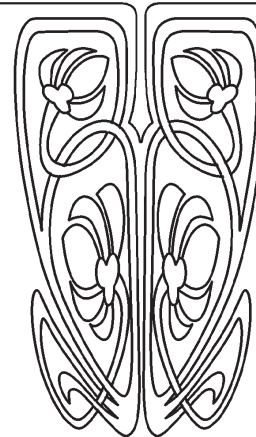
Вопросы изучения биоразнообразия таких биоценологических структур, как пограничные зоны двух сред «вода – суша» являются актуальными и малоисследованными. Для территории левого берега Саратовской области подобные работы относительно жесткокрылых насекомых единичны [1]. Стоит сказать, что и в фаунистическом плане жесткокрылые саратовского Заволжья изучены значительно слабее, чем колеоптерофауна Правобережья. Экологические аспекты изучения прибрежных колеоптерокомплексов Саратовской области остаются малоизученными, подобные научные изыскания находятся на начальном этапе.

Материал и методы

В ходе исследования комплексов жесткокрылых краевых структур биоценозов на территории Саратовской области было осуществлено несколько экспедиционных сборов в южных районах Заволжья. Были изучены участки берега трех водных объектов в степной (Ровенский и Краснокутский р-ны) и полупустынной



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





природных зонах (Александрово-Гайский р-н). Исследования проводились в весенне-летний период разных годов в указанные сроки: Ровенский р-н – 4–9.V.2010, Краснокутский р-н – 16–18.VI.2012, Александрово-Гайский р-н – 7–9.V.2012 и 3–6.V.2013. Собирались имаго жесткокрылых наземного и гидрофильного комплексов с использованием общепринятых методик. Отбор проб осуществлялся в прибрежной зоне следующих водоемов.

Ровенский р-н, р. Бизюк – малая река, правый приток р. Еруслан, относится к Волжскому бассейну. Были исследованы участки левого берега в нижнем течении р. Бизюк севернее с. Луговское и поселка Речной, GPS: N 50.703980°, E 46.485330°. Средняя ширина водотока в местах исследования составляла порядка 5 м. Берега пологие, глинистые. Растительность прибрежной зоны представляет собой преимущественно луговой фитоценоз с преобладанием *Poa pratensis*, *Elytrigia repens*, вдоль реки имеются заросли *Salix* sp. и *Elaeagnus angustifolia*, по урезу произрастают прибрежно-водные растения – *Phragmites australis*, *Oenanthe aquatica*. Среди водных растений выделяется *Nuphar lutea*.

Краснокутский р-н, р. Еруслан – средняя река, левый приток Волги, относится к Нижневолжскому бассейну округа. Были исследованы участки левого берега в пределах с. Дьяковка, GPS: N 50.717711°, E 46.77445°, среднее течение р. Еруслан. Ширина водотока в местах исследования составляла порядка 50 м, исключая заводи. Берега пологие, глинистые, с преобладанием суглинков. Растительность в прибрежной зоне на одних участках отсутствовала, на других представляла собой ассоциации маревых *Chenopodium* sp., *Atriplex* sp., с примесью *Artemisia* sp. и *Xanthium* sp. Среди прибрежно-водных растений можно выделить *Butomus umbellatus*, а из водных – *Ceratophyllum demersum*.

Александрово-Гайский р-н, лиман Глубокий – памятник природы, приуроченный к лиманным понижениям на надпойменной террасе р. М. Узень между сс. Варфоломеевка и Ветелки, GPS: N 49.963313°, E 48.254249°. Ширина лимана в местах исследования в весенний период составляла порядка 20 м. В наиболее глубоких местах вода может сохраняться в течение всего года, однако в целом гидрологический режим непостоянен, свойственны временные переувлажнения отдельных участков. Берега пологие, глинистые. Растительность прибрежной зоны представляет собой луговой злаково-осоко-

вый фитоценоз. Прибрежно-водные растения представлены такими видами, как *Phragmites australis*, *Typha* sp., *Butomus umbellatus*. Из водных растений отмечается *Myriophyllum spicatum*.

Результаты и их обсуждение

За время исследований прибрежной зоны трех водных объектов саратовского Заволжья были обнаружены следующие представители жесткокрылых (таблица). Новые для фауны Саратовской области виды отмечены «звездочкой» (*).

По результатам обработки материала было выявлено 103 вида жуков из 20 семейств. По видовому обилию доминируют семейства Hydrophilidae – 20%, Carabidae – 17%, Staphylinidae – 16%, Dytiscidae – 15%, остальные семейства представлены незначительно (1–5%). Видовое разнообразие отдельных родов выражается следующим образом: *Enochrus* – 6%, *Acupalpus* и *Helophorus* – 5%, *Bembidion* и *Cercyon* – 4%, остальные – 1–3%.

Собранные на исследованных территориях жесткокрылые при анализе были разделены на зоогеографические группы. Выявлены следующие типы фаунистических комплексов:

1. Голарктический: *Carpelimus bilineatus*, *C. obesus*, *Cercyon marinus*, *C. quisquilius*, *Coelostoma orbiculare*, *Galerucella nymphaeae*, *Graphoderus cinereus*, *Haliplus heydeni*, *Heterocerus fenestratus*, *Hygrotus marklini*, *Noterus clavicornis*, *N. crassicornis*, *Philonthus quisquiliarius*;

2. Транспалеарктический: *Anthelephila pedestris*, *Bembidion articulatum*, *B. octomaculatum*, *B. varium*, *Berosus signaticollis*, *Bledius tricornis*, *Carabus clathratus*, *Cercyon bifenestratus*, *Coccidula rufa*, *Colymbetes fuscus*, *Cyphon padi*, *Enochrus affinis*, *E. bicolor*; *E. coarctatus*, *E. melanocephalus*, *E. quadripunctatus*, *E. testaceus*, *Georisus crenulatus*, *Graptodytes bilineatus*, *Gyrinus marinus*, *Hirticollis hispidus*, *Hydrochus kirgisisicus*, *H. impressopunctatus*, *Hyphydrus ovatus*, *Laccobius minutus*, *Mastax thermarum*, *Microlestes minutulus*, *Platystethus cornutus*, *Prasocuris phellandrii*, *Rhantus latitans*, *Tachyta nana*;

3. Европейско-сибирский: *Acupalpus meridianus*, *A. elegans*, *A. exiguus*, *A. luteatus*, *A. parvulus*, *Badister meridionalis*, *Bagous argillaceus*, *Calomera littoralis*, *Chlaenius nigricornis*, *Ch. spoliatus*, *Cymbiodyta marginella*, *Dryops auriculatus*, *Haliplus sibiricus*, *Helophorus pumilio*, *H. redtenbacheri*, *Hydrochara caraboides*, *Hydrophilus piceus*, *Lathrobium flavipes*, *Macrolepta appendiculata*, *Ochthebius marinus*, *Paracymus aeneus*, *Stenolophus mixtus*, *Stenus wuestoffi*;



Список видов жесткокрылых прибрежной зоны трех водных объектов саратовского Заволжья

№	Название вида	Встречаемость			Экологические группы	
		1	2	3	по: Прокин, 2008	по гумидному градиенту
Gyrinidae						
1	<i>Gyrinus marinus</i> Gyllenhal, 1808			+	НВ	ГД
Haliplidae						
2	<i>Haliplus heydeni</i> Wehncke, 1875			+	НВ	ГД
3	<i>H. maculatus</i> Motschulsky, 1860			+	НВ	ГД
4	<i>H. sibiricus</i> Motschulsky, 1860			+	НВ	ГД
5	<i>Peltodytes caesus</i> (Duftschmidt, 1805)			+	НВ	ГД
Noteridae						
6	<i>Noterus clavicornis</i> (De Geer, 1774)			+	НВ	ГД
7	<i>N. crassicornis</i> (Müller, 1776)			+	НВ	ГД
Dytiscidae						
8	<i>Agabus undulatus</i> (Schrank, 1776)	+			НВ	ГД
9	<i>Bidessus nasutus</i> Sharp, 1877			+	НВ	ГД
10	<i>Colymbetes fuscus</i> (Linné, 1758)	+			НВ	ГД
11	<i>C. striatus</i> (Linné, 1758)			+	НВ	ГД
12	<i>Cybister lateralimarginalis</i> (De Geer, 1774)	+		+	НВ	ГД
13	<i>Dytiscus circumflexus</i> Fabricius, 1801			+	НВ	ГД
14	<i>Graphoderus cinereus</i> (Linné, 1758)	+		+	НВ	ГД
15	<i>Graptodytes bilineatus</i> (Sturm, 1835)			+	НВ	ГД
16	<i>Hygrotus enneagrammus</i> (Ahrens, 1833)	+			НВ	ГД
17	<i>H. inaequalis</i> (Fabricius, 1776)			+	НВ	ГД
18	<i>H. impressopunctatus</i> (Schaller, 1783)			+	НВ	ГД
19	<i>H. marklini</i> (Gyllenhal, 1813)			+	НВ	ГД
20	<i>Hyphydrus ovatus</i> (Linné, 1761)			+	НВ	ГД
21	<i>Laccophilus poecilus</i> Klug, 1834			+	НВ	ГД
22	<i>Rhantus latitans</i> Sharp, 1882			+	НВ	ГД
Carabidae						
23	* <i>Acupalpus elegans</i> (Dejean, 1829)			+	ФВ	МГ
24	<i>A. exiguus</i> Dejean, 1829		+		ФВ	МГ
25	* <i>A. luteatus</i> (Duftschmid, 1812)		+		ФВ	МГ
26	<i>A. meridianus</i> (Linné, 1758)	+			ФВ	МГ
27	<i>A. parvulus</i> (Sturm, 1825)		+		ФВ	МГ
28	<i>Badister meridionalis</i> Puel, 1925	+			ФВ	МГ
29	<i>Bembidion articulatum</i> (Panzer, 1796)		+		ФВ	МГ
30	<i>B. azurescens</i> Dalla Torre, 1877		+		ФВ	МГ
31	<i>B. octomaculatum</i> (Göze, 1777)	+	+	+	ФВ	МГ
32	<i>B. varium</i> Olivier, 1795	+			ФВ	МГ
33	<i>Carabus clathratus</i> Linné, 1761			+	ФВ	МГ
34	* <i>Calomera littoralis</i> (Fabricius, 1787)			+	ФВ	МГ
35	<i>Chlaenius nigricornis</i> (Fabricius, 1787)	+			ФВ	МГ
36	<i>Ch. spoliatus</i> (Rossi, 1790)			+	ФВ	МГ
37	* <i>Mastax thermarum</i> (Steven, 1806)		+		ФВ	МГ



Продолжение таблицы

№	Название вида	Встречаемость			Экологические группы	
		1	2	3	по: Прокин, 2008	по гумидному градиенту
38	<i>Microlestes minutulus</i> (Göze, 1777)	+			ФВ	М
39	<i>Stenolophus mixtus</i> (Herbst, 1784)	+			ФВ	М
40	<i>Tachyta nana</i> (Gyllenhal, 1810)	+			ФВ	М
Hydrophilidae						
41	<i>Berosus frontifoveatus</i> Kuvert, 1888	+		+	НВ	ГД
42	<i>B. luridus</i> (Linné, 1761)			+	НВ	ГД
43	<i>B. signaticollis</i> Charpentier, 1825			+	НВ	ГД
44	<i>Cercyon bifenestratus</i> Küster, 1851	+	+	+	ПВ	Г
45	<i>C. marinus</i> Thomson, 1853	+			ПВ	Г
46	<i>C. quisquilius</i> (Linné, 1761)	+			ПВ	Г
47	<i>C. tristis</i> (Illiger, 1801)	+			ПВ	Г
48	<i>Coelostoma orbiculare</i> (Fabricius, 1775)	+			НВ	ГД
49	<i>Cymbiodyta marginella</i> Sharp, 1884	+	+	+	НВ	ГД
50	<i>Enochrus affinis</i> (Thunberg, 1794)		+		НВ	ГД
51	<i>E. bicolor</i> (Fabricius, 1792)			+	НВ	ГД
52	<i>E. coarctatus</i> Gredler, 1863	+			НВ	ГД
53	<i>E. quadripunctatus</i> (Herbst, 1797)	+		+	НВ	ГД
54	<i>E. melanocephalus</i> (Olivier, 1792)	+		+	НВ	ГД
55	<i>E. testaceus</i> (Fabricius, 1801)			+	НВ	ГД
56	<i>Helochares obscurus</i> (Müller, 1776)			+	НВ	ГД
57	<i>Hydrochara caraboides</i> (Linné, 1758)	+			НВ	ГД
58	<i>Hydrophilus piceus</i> (Linné, 1758)	+	+		НВ	ГД
59	<i>Laccobius minutus</i> (Linné, 1758)	+		+	НВ	ГД
60	* <i>Paracymus aeneus</i> (Germar, 1824)	+			НВ	ГД
Georissidae						
61	<i>Georissus crenulatus</i> (Rossi, 1794)		+		ПВ	Г
Helophoridae						
62	<i>Helophorus griseus</i> Herbst, 1793			+	НВ	ГД
63	<i>H. kirgicus</i> Knisch, 1914			+	НВ	ГД
64	* <i>H. minutus</i> (Fabricius, 1775)	+			НВ	ГД
65	* <i>H. pumilio</i> Erichson, 1837			+	НВ	ГД
66	* <i>H. redtenbacheri</i> Kuwert, 1885			+	НВ	ГД
Hydrochidae						
67	<i>Hydrochus kirgicus</i> Motschulsky, 1860			+	НВ	ГД
Hydraenidae						
68	<i>Ochthebius</i> sp.			+	НВ	ГД
69	<i>O. marinus</i> (Paykull, 1798)			+	НВ	ГД
Staphylinidae						
70	* <i>Achenium depressum</i> (Gravenhorst, 1802)	+			ФВ	МГ
71	<i>Bledius gallicus</i> (Gravenhorst, 1806)	+		+	ФВ	МГ
72	<i>B. tricornis</i> (Herbst, 1784)	+			ФВ	МГ
73	<i>Carpelimus bilineatus</i> Stephens, 1834	+	+		ФВ	МГ



Окончание таблицы

№	Название вида	Встречаемость			Экологические группы	
		1	2	3	по: Прокин, 2008	по гумидному градиенту
74	* <i>C. obesus</i> (Kiesenwetter, 1844)			+	ФВ	МГ
75	* <i>Coprophilus pennifer</i> Motschulsky, 1845	+			ФВ	М
76	* <i>Falagria sulcatula</i> (Gravenhorst, 1806)		+		ФВ	МГ
77	* <i>Lathrobium flavipes</i> Hochhuth, 1851	+			ФВ	МГ
78	* <i>L. pallidum</i> Nordmann, 1837	+			ФВ	МГ
79	* <i>Leptobium gracile</i> (Gravenhorst, 1802)	+			ФВ	МГ
80	<i>Oxytelus piceus</i> (Linné, 1767)	+			ФВ	МГ
81	* <i>Philonthus ephippium</i> Nordmann, 1837	+			ФВ	МГ
82	<i>Ph. quisquiliarius</i> (Gyllenhal, 1810)	+	+	+	ФВ	МГ
83	* <i>Platystethus cornutus</i> (Gravenhorst, 1802)		+		ФВ	МГ
84	<i>P. nitens</i> Sahlberg, 1832	+			ФВ	МГ
85	* <i>Stenus wuestoffi</i> Benick, 1941			+	ФВ	МГ
Scarabaeidae						
86	* <i>Pleurophorus pannonicus</i> Petrovitz, 1961	+			ФВ	М
Elateridae						
87	<i>Aeoloderma crucifer</i> (Rossi, 1790)	+			ФВ	МГ
88	* <i>Aeolosomus rossii</i> (Germar, 1844)			+	ФВ	МГ
Scirtidae						
89	* <i>Cyphon laevipennis</i> Tournier, 1868	+		+	АБ	Г
90	<i>C. padi</i> (Linné, 1758)	+			АБ	Г
Dryopidae						
91	<i>Dryops auriculatus</i> (Geoffroy, 1785)			+	НВ	ГД
Heteroceridae						
92	<i>Heterocerus fenestratus</i> (Thunberg, 1784)	+	+	+	ПВ	Г
93	<i>H. obsoletus</i> Curtis, 1828	+		+	ПВ	Г
94	<i>H. parallelus</i> Gebler, 1830	+			ПВ	Г
Anthicidae						
95	<i>Anthelephila pedestris</i> (Rossi, 1790)		+		ФВ	М
96	* <i>Cyclodinus humilis</i> (Germar, 1824)	+			ФВ	М
97	<i>Hirticollis hispidus</i> (Rossi, 1792)		+		ФВ	М
Coccinellidae						
98	<i>Coccidula rufa</i> (Herbst, 1783)				ФВ	МГ
Chrysomelidae						
99	<i>Galerucella nymphaeae</i> (Linné, 1758)	+			АБ	Г
100	* <i>Macrolea appendiculata</i> (Panzer, 1794)			+	НВ	ГД
101	<i>Prasocuris phellandrii</i> (Linné, 1758)	+			ФВ	МГ
Curculionidae						
102	* <i>Bagous argillaceus</i> Gyllenhal, 1836	+			АБ	Г
103	* <i>B. collignensis</i> (Herbst, 1797)			+	АБ	Г

Примечание. Обозначения, принятые в таблице: 1 – Ровенский р-н, р. Бизюк; 2 – Краснокутский р-н, р. Еруслан; 3 – Александрово-Гайский р-н, лиман Глубокий; АБ – амфибиотические водные жуки; НВ – настоящие водные жуки; ПВ – полуводные жесткокрылые; ФВ – факультативные водные жуки; Г – гигрофилы; ГД – гидрофилы, М – мезофилы; МГ – мезогигрофилы.



4. Западнопалеарктический: *Colymbetes striatus*, *Cyclodinus humilis*, *Cyphon laevipennis*, *Bembidion azurescens*, *Berosus frontifoveatus*, *B. luridus*, *Bledius gallicus*, *Helochares obscurus*, *Helophorus minutus*, *Platystethus nitens*, *Pleurophorus pannonicus*;

5. Европейский: включая средиземноморские – *Achenium depressum*, *Bagous collignensis*, *Peltodytes caesus*, *Cybister lateralimarginalis*, *Dytiscus circumflexus*, *Falagria sulcatula*, *Lacophilus poecilus*, *Leptobium gracile* и европеокавказские элементы – *Helophorus griseus*, *Lathrobium pallidum*;

6. Европейско-азиатский: *Aeoloderma crucifer*, *Aeolosomus rossii*, *Agabus undulatus*, *Bidessus nasutus*, *Cercyon tristis*, *Haliplus maculatus*, *Helophorus kirgisticus*, *Hygrotus enneagrammus*, *Philonthus ephippium*.

Как видно, для всех изученных водных объектов наиболее характерны фаунистические комплексы с широкими ареалами, в основном это экологически пластичные виды, большой процент от которых занимают транспалеаркты, включая трансевразийских представителей рода *Enochrus*, *Laccobius minutus*, европео-сибирские, голарктические и западнопалеарктические виды. Для лимана Глубокий, который находится на границе с Казахстаном, характерно наличие степных европео-казахстанских видов: *Aeolosomus rossii*, *Bidessus nasutus*, *Haliplus maculatus*, *Helophorus kirgisticus*, более свойственных азиатской фауне. Ряд из них является новым для территории Саратовской области. Общими видами для всех изучаемых водных объектов оказались эвритопные и широкоареальные *Bembidion octomaculatum*, *Cercyon bifenestratus*, *Cymbiodyta marginella*, *Philonthus quisquiliarius* и *Heterocerus fenestratus*, обычные на всей территории области.

Обнаруженные виды были разделены на экологические группы по связям с водной средой [2], а также по гумидному градиенту. В первой классификации экологических групп виды распределены следующим образом:

1. Настоящие водные жуки (48 видов) – Gyrinidae, Haliplidae, Dytiscidae, большинство Hydrophilidae, Hydraenidae, Helophoridae, Dryopidae, сюда нами был отнесен также листоед *Macrolea appendiculata*, развитие которого проходит под водой, жуки ползают по дну и водным растениям.

2. Амфибиотические жесткокрылые (5 видов):

а) настоящие амфибионты – Scirtidae;

б) фитофильные виды – *Galerucella nymphaeae*, виды рода *Bagous*.

3. Полуводные жесткокрылые (8 видов) – прибрежные виды – Georissidae, Heteroceridae, *Cercyon bifenestratus*, *C. marinus*, *C. quisquilius*, *C. Tristis*.

4. Факультативные водные жуки (42 вида) – в эту группу нами были включены виды, активно погружающиеся или передвигающиеся по поверхности воды ограниченный период времени для охоты, питания, укрытия от врагов. Надо заметить, что информации о биологии многих из них недостаточно, это большинство прибрежных Carabidae, Staphylinidae, а также околотовные Elateridae, Coccinellidae, Anthicidae, сюда мы отнесли и *Prasocuris phellandrii* – жуки обитают по берегам водоемов, приурочены к прибрежно-водным видам растений. Стоит отметить, что *Coprophilus pennifer*, *Oxytelus piceus*, другие представители стафилинид и иных семейств нередко встречаются в навозе, в прибрежную зону виды со сходной биологией привлекают разлагающиеся растительные остатки береговых наносов, также они могут быть обнаружены в местах близ выпаса и водопоя крупного рогатого скота.

Более подробно распределение видов по экологическим группировкам видно на гистограмме (рис. 1).

По гумидному градиенту отмеченные жесткокрылые распределены следующим образом. Гидрофилы (48%) – все Gyrinidae, Haliplidae, Dytiscidae, большинство Hydrophilidae, Hydraenidae, Helophoridae, Dryopidae – гидропреферентум этих видов полностью соответствует группе настоящие водные жесткокрылые. Гигрофилы (11%) – сюда нами отнесены представители семейств Georissidae, Heteroceridae, некоторые виды водолюбов, а также Scirtidae, *Bagous collignensis* и *Galerucella nymphaeae*, что соответствует группе полуводных жесткокрылых и амфибионтам. В основном это виды, обитающие в зоне уреза воды, многие из них являются стратобионтами и привязаны к определенным условиям: характеру и влажности грунта, наличию детрита, образу питания, другие на разных стадиях развития меняют водную и наземную среды. Их можно назвать характерными представителями переходной зоны «вода–суша». Мезогигрофилы (33%) – большинство видов семейств Carabidae, Staphylinidae, а также прибрежные Elateridae, *Coccidula rufa*. В основном это активно передвигающиеся герпетобионты, тяготеющие к берегам водных объектов. Мезофилы (8%) – группу составляют отдельные

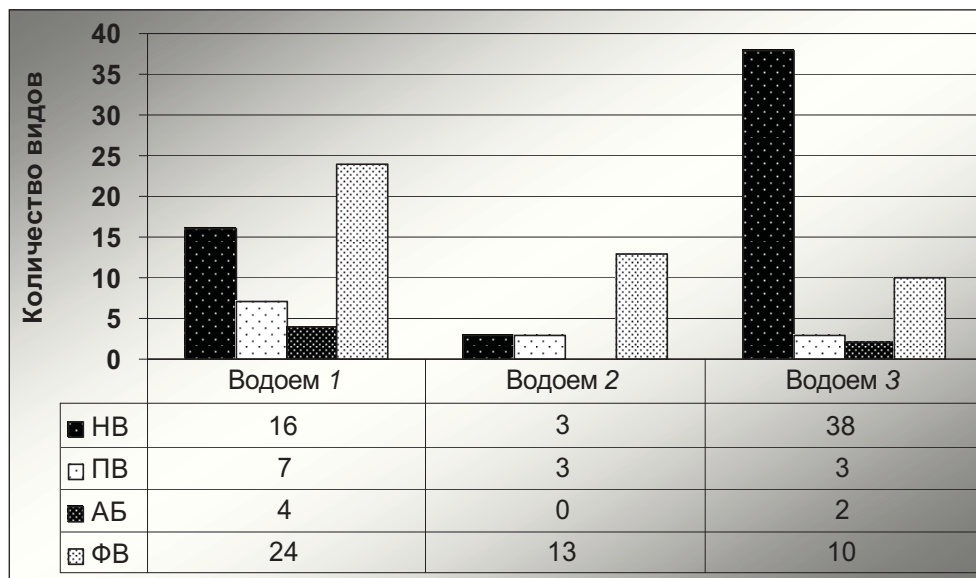


Рис. 1. Соотношение экологических групп жесткокрылых по отношению к водной среде для прибрежной территории водоемов: АБ – амфибиотические водные жуки; НВ – настоящие водные жуки; ПВ – полуводные жесткокрылые; ФВ – факультативные водные жуки

представители Carabidae, Anthicidae, это виды, которые неоднократно отмечались нами, как в прибрежной зоне водоемов, так и на значитель-

ном удалении от воды. Распределение видов по гумидному градиенту для каждого биотопа можно посмотреть на гистограмме (рис. 2).

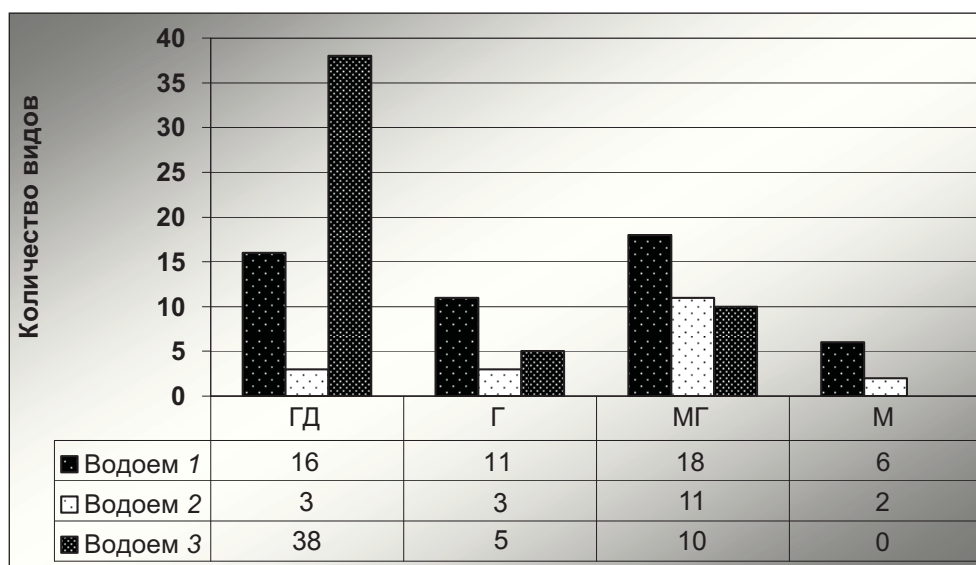


Рис. 2. Соотношение экологических групп жесткокрылых по гумидному градиенту для прибрежной территории водоемов: ГД – гидрофилы; Г – гигрофилы; МГ – мезогигрофилы; М – мезофилы

Если рассматривать гидрофильный комплекс фауны изучаемых водных объектов, то его основу составляют олиго- и политопные лимнофильные виды, что вполне отражает характер течения исследованных водоемов. Явные реофилы отсутствуют.

Одной из характерных черт саратовского Заволжья, особенно на юго-востоке, является наличие солонцов и солончаков, многие водные объекты имеют солоноватую воду. Среди отмеченных жесткокрылых можно выделить комплекс галофильных видов *Bledius gallicus*,



B. tricornis, *Calomera littoralis* (на территории области представлен подвидом *conjunctaepustulata* Dokhtouroff, 1887), *Helophorus kirgisticus*, *Paracymus aeneus* и видов, которые способны обитать как в пресной, так и в солоноватой воде: *Bidessus nasutus*, *Hygrotus enneagrammus*, *Laccophilus poecilus*, *Dytiscus circumflexus*. Особенно в этом плане выделяются фауны маловодных р. Бизюк и лимана Глубокий.

Заключение

Таким образом, для прибрежной зоны исследованных водных объектов нами отмечено 103 вида жесткокрылых, 25 из которых являются новыми для фауны Саратовской области. Для изученных участков берега р. Бизюк приводится 51 вид, для р. Еруслан – 19, для участков берега лимана Глубокий – 53 вида жесткокрылых соответственно. Из них 5 видов являются общими для всех трех водных объектов. Разницу в видовом разнообразии можно объяснить различными сроками сбора материала, а также характером самих биотопов. Для всех биотопов прослеживается преобладание политопных видов с широкими типами ареалов, для лимана Глубокий ввиду его географического положения выделяется комплекс видов с европейско-азиатскими элементами фауны. Колеоптерокомплексы изученных водоемов имеют лимнофильный характер. По от-

ношению к солености выделяются галофильные и эвригалинные формы.

Благодарности

Авторы искренне благодарят директора Саратовского филиала Института проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова д-ра биол. наук М. Л. Опарина и сотрудников биостанции за помощь в организации проведения исследований в июне 2012 г., а также за помощь в определении и сборе материала авторы выражают признательность А. С. Просвинову (МГУ), А. В. Ковалеву (ЗИН РАН, С.-Петербург), В. Г. Дядичко (Ин-БИОМ НАН, Одесса), С. В. Литовкину (Самара), С. К. Корбу (Нижегород), И. А. Забалуеву (СГАУ), И. В. Крюкову, Н. В. Родневу (Саратов).

Список литературы

1. Сажнев А. С. Эколого-фаунистическая характеристика жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) переходной зоны «вода – суша» пойменных озер р. Волги Энгельсского района Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 4. С. 95–100.
2. Прокин А. А. Водные жесткокрылые (Coleoptera) малых рек Европейской части России : разнообразие, биоценотическая и индикационная роль // Экосистемы малых рек : биоразнообразие, экология, охрана. Ярославль, 2008. С. 38–53.

УДК 574.589

ДОПОЛНЕНИЕ К РАСТИТЕЛЬНОСТИ МАЛЫХ ИСКУССТВЕННЫХ ВОДОЕМОВ г. САРАТОВА

О. Н. Давиденко, Т. Н. Давиденко, С. А. Невский

Саратовский государственный университет
E-mail: biosovet@sgu.ru

В статье приводятся данные о 24 новых ассоциациях водной растительности, ранее не указанных для малых искусственных водоемов г. Саратова. Полученные сведения расширяют представления о синтаксономическом разнообразии растительности прудов г. Саратова.

Ключевые слова: водная растительность, пруды, г. Саратов.

The Addition to Small Artificial Reservoirs Vegetation in Saratov

O. N. Davidenko, T. N. Davidenko, S. A. Nevskiy

The article is devoted to data of the 24 new associations aquatic vegetation that had not previously been identified for Saratov small artificial reservoirs. The information that extends the

idea of syntaxonomic diversity of vegetation of Saratov ponds.

Key words: aquatic vegetation, small artificial reservoirs, Saratov.

Флора и растительность малых искусственных водоемов г. Саратова являлись предметом специальных исследований [1]. Авторами детально был изучен состав водной растительности, представлена классификационная схема, включающая 32 ассоциации из 14 формаций, проанализирована ценотическая насыщенность отдельных классов формаций.

Цель настоящей работы – дополнение сведений о синтаксономическом разнообразии растительности прудов г. Саратова. Исследования





проводились в 2012–2013 гг. по общепринятым методикам изучения водной растительности [2]. Растительность прудов изучалась на профилях, заложенных по периметру водоема от берега вглубь водного зеркала. Количество таких профилей составило для каждого водоема, в зависимости от его размера и степени сформированности растительного покрова, от 2 до 6. Каждый профиль состоял из серии учетных площадей, размер которых определялся в зависимости от размера фитоценоза, в среднем 4 м² [3, 4]. Число учетных площадей в каждом профиле зависело от сложности и разнообразия растительного покрова. Детальными исследованиями охвачены пруды в Ленинском районе г. Саратова на северной окраине пос. Поливановка, «Андреевские пруды» и пруды в окрестностях пос. Жасминный и пос. Дубки.

На основании проведенных исследований получены данные о сообществах одной новой группы формаций, 10 новых формациях и 24 ассоциациях, расширяющие представления о водной растительности малых искусственных водоемов г. Саратова. Ниже приведена характеристика выявленных ассоциаций.

1. Формация хары – *Chara sp.* В составе данной формации описано три ассоциации: асс. *Chara sp.*; *Chara sp.* + *Batrachium trichophyllum*; *Chara sp.* + *Elodea canadensis*. Сообщества всех трех ассоциаций были отмечены в одном из прудов пос. Поливановка на илистом грунте на глубинах 30–60 см. Сообщества асс. *Chara sp.* сформированы по типу чистых зарослей, единично отмечена *Lemna minor*. Фитоценозы асс. *Chara sp.* + *Batrachium trichophyllum*; *Chara sp.* + *Elodea canadensis* также не отличаются высоким видовым богатством – кроме доминанта и содоминантов с небольшим обилием встречаются *Potamogeton pectinatus*, *Lemna minor*, *L. trisulca*.

2. Формация роголистника светло-зеленого – *Ceratophyllum submersum*. В составе формации одна ассоциация – *Ceratophyllum submersum* + *Myriophyllum spicatum*. На настоящий момент известно лишь одно местонахождение сообществ данной ассоциации в черте г. Саратова – пос. Дубки. Сообщества были отмечены в 2012 г. на глубинах 50–120 см. Фитоценозы занимали небольшие площади и подвергались значительным разрушительным воздействиям во время водопоя скота. В 2013 г. фитоценозов с доминированием роголистника светло-зеленого отмечено не было.

3. Формация урути колосистой – *Myriophyllum spicatum* насчитывает три ассоциации: асс. *Myriophyllum spicatum*, *Myriophyllum spi-*

catum + *Ceratophyllum demersum*; *Myriophyllum spicatum* + *Batrachium trichophyllum*. Сообщества данной формации очень широко распространены в изученных водоемах и были отмечены в 70% прудов. Чаще других встречается асс. *Myriophyllum spicatum* + *Ceratophyllum demersum*, в которой насчитывается до 7 видов. Помимо доминантов встречаются также *Potamogeton perfoliatus*, *P. pectinatus*, *Elodea canadensis*, *Lemna minor*, *L. trisulca* с проективным покрытием 5–10%.

Сообщества асс. *Myriophyllum spicatum* + *Batrachium trichophyllum* характерны для прудов северной окраины пос. Поливановка, где они занимают глинистые и илистые грунты на глубинах 10–60 см и нередко доминируют по площади на мелководьях по сравнению с другими фитоценозами, особенно в начале лета.

4. Формация рдеста курчавого – *Potamogeton crispus*. В составе формации описана одна ассоциация – асс. *Potamogeton crispus*. Сообщества этой ассоциации были описаны на илистом грунте «Андреевских прудов» на глубинах 40–70 см. В составе ассоциации отмечено 5 видов: *Potamogeton crispus*, *P. lucens*, *P. pectinatus*, *Ceratophyllum demersum*, *Lemna minor*. Абсолютно доминирует *Potamogeton crispus*, на остальные виды в сообществе приходится не более 3%.

5. Формация шелковника волосолистного – *Batrachium trichophyllum*. Данная формация объединила сообщества трех ассоциаций: асс. *Batrachium trichophyllum*; *Batrachium trichophyllum* + *Potamogeton pectinatus*, *Batrachium trichophyllum* + *Myriophyllum spicatum*.

Сообщества этих ассоциаций были описаны во всех 6 прудах, изученных в окрестностях пос. Поливановка. Они занимают разнообразные местообитания с илистым, глинистым и песчаным грунтом на глубинах от 10 до 80 см. На мелководьях отдельных прудов абсолютно доминируют по занимаемой площади. Из трех представленных ассоциаций наиболее богата видами асс. *Batrachium trichophyllum* + *Myriophyllum spicatum* (до 9 видов), хотя ее встречаемость чуть ниже по сравнению с двумя другими. Обычными видами, встречающимися с проективным покрытием 3–5%, являются *Potamogeton pectinatus*, *P. perfoliatus*, *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, *Typha angustifolia*. Единично отмечены *Lemna minor*, *L. trisulca*.

6. Формация горца земноводного – *Persicaria amphibia*. В составе формации описано две ассоциации: *Persicaria amphibia*, *Persicaria amphibia* – *Ceratophyllum demersum*. Сообщества обеих ассоциаций отмечены в пруду пос. Поливановка на глубинах до 120 см на илистом



грунте. Обе ассоциации бедны флористически – из сопутствующих доминантам видов отмечен только *Batrachium trichophyllum*.

7. Формация сусака зонтичного – *Butomus umbellatus*. Данная формация включает сообщества трех ассоциаций: *Butomus umbellatus*, *Butomus umbellatus* – *Phragmites australis*, *Butomus umbellatus* + *variherbetum*. Фитоценозы всех трех ассоциаций были описаны в прудах пос. Поливановка и в пос. Дубки. Для фитоценозов первой ассоциации характерны небольшое общее проективное покрытие (до 50%) и небольшая флористическая насыщенность. Кроме доминанта в составе сообщества отмечены *Alisma plantago-aquatica*, *Xanthium albinum*, *Lythrum sali-*

caria, *Carex sp.* с проективным покрытием 2-5%. Набор сопутствующих видов для ассоциации *Butomus umbellatus* – *Phragmites australis* схож с описанным выше, но добавляются такие виды, как *Bolboschoenus maritimus* и *Typha angustifolia*. Общее проективное покрытие – до 70%.

В составе сообществ ассоциации *Butomus umbellatus* + *variherbetum* насчитывается до 12 видов. Чаще других в качестве содоминантов с проективным покрытием 10–12% выступают *Alisma plantago-aquatica*, *Sparganium erectum*, *Inula britannica*, *Lythrum salicaria*. Общее проективное покрытие – до 80%.

В табл. 1 приведены данные по структуре сообществ формации *Butomus umbellatus*.

Таблица 1

Видовой состав и структура сообществ формации *Butomus umbellatus*

Вид	Проективное покрытие, %		
	Асс. <i>Butomus umbellatus</i>	<i>Butomus umbellatus</i> + <i>Phragmites australis</i>	<i>Butomus umbellatus</i> + <i>variherbetum</i>
<i>Alisma plantago-aquatica</i>	2	3	5
<i>Bolboschoenus maritimus</i>	–	7	12
<i>Butomus umbellatus</i>	40	40	50
<i>Carex sp.</i>	5	5	10
<i>Crypsis sp.</i>	–	–	1
<i>Inula britannica</i>	–	–	5
<i>Lythrum salicaria</i>	5	3	10
<i>Phragmites australis</i>	–	30	4
<i>Sonchus palustris</i>	–	–	3
<i>Sparganium erectum</i>	–	–	3
<i>Typha angustifolia</i>	–	5	4
<i>Xanthium albinum</i>	2	2	5

8. Формация стрелолиста обыкновенного – *Sagittaria sagittifolia*. Сообщества двух ассоциаций, отмеченных в составе данной формации (*Sagittaria sagittifolia* и *Sagittaria sagittifolia* – *Typha angustifolia*), описаны в прудах пос. Поливановка. По составу они очень схожи между собой: помимо доминантов отмечены *Sparganium erectum* с проективным покрытием до 5% и *Bolboschoenus maritimus* с проективным покрытием 5–7%. Общее проективное покрытие – до 60%.

9. Формация частухи подорожниковой – *Alisma plantago-aquatica*. В составе формации частухи подорожниковой были описаны сообщества трех ассоциаций: *Alisma plantago-aquatica*, *Alisma plantago-aquatica* – *Scirpus lacustris*, *Alisma plantago-aquatica* + *variherbetum*.

Фитоценозы всех трех ассоциаций отмечены в пос. Поливановка в прибрежной зоне прудов. Большие площади занимают сообщества *Alisma plantago-aquatica* + *variherbetum*. В их составе насчитывается до 15 видов растений. Наиболее обильны, помимо доминанта, *Sparganium erectum*, *Inula britannica*, *Lythrum salicaria*, *Bolboschoenus maritimus*, *Xanthium albinum*, *Phragmites australis*. Общее проективное покрытие – до 60%.

Сообщества формации *Alisma plantago-aquatica* – *Scirpus lacustris* более бедны флористически – до 7 видов растений. В основном в качестве сопутствующих отмечены луговые и сорные виды: *Inula britannica*, *Lythrum salicaria*, *Xanthium albinum*, *Polygonum aviculare*. Общее проективное покрытие – 40–60%.



Сообщества ассоциации *Alisma plantago-aquatica* сформированы по типу практически чистых зарослей. С небольшим проективным покрытием отмечены *Sparganium erectum*, *Phragmites australis*, *Butomus umbellatus*.

Общее проективное покрытие – до 70%.

В табл. 2 приведены сведения о структуре сообществ формации *Alisma plantago-aquatica*.

Таблица 2

Видовой состав и структура сообществ формации *Alisma plantago-aquatica*

Вид	Проективное покрытие, %		
	Асс. <i>Alisma plantago-aquatica</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i> – <i>Scirpus lacustris</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i> + <i>varietherbetum</i>
<i>Alisma plantago-aquatica</i>	65	40	30
<i>Aster tripolium</i>	–	1	1
<i>Bolboschoenus maritimus</i>	–	–	5
<i>Butomus umbellatus</i>	3	–	3
<i>Calystegia sepium</i>	–	0.5	0.5
<i>Carex acuta</i>	–	–	2
<i>Carex sp.</i>	–	–	2
<i>Inula britannica</i>	–	3	7
<i>Lythrum salicaria</i>	–	7	7
<i>Phragmites australis</i>	5	–	5
<i>Sparganium erectum</i>	2	–	10
<i>Typha angustifolia</i>	–	–	3
<i>Xanthium albinum</i>	–	5	5
<i>Polygonum aviculare</i>	–	2	1.5
<i>Artemisia procera</i>	–	–	3

10. Формация рогоза Лаксмана – *Typha laxmannii*. В составе формации единственная ассоциация – *Typha laxmannii*, сообщества которой были описаны в пос. Поливановка и в пос. Жасминный в прибрежной зоне прудов. Фитоценозы занимают достаточно большие площади и граничат в основном с сообществами ассоциаций *Phragmites australis* + *Typha angustifolia*. Помимо доминанта с небольшим проективным покрытием отмечены *Phragmites australis*, *Typha angustifolia*, *Lythrum salicaria*. Общее проективное покрытие – до 80%.

Помимо описанных выше сообществ 10 формаций, не указанных ранее для растительности прудов г. Саратова, нами были отмечены две новых ассоциации в пределах описанных ранее М. В. Закурдаевой и др. [1] формаций **рогоза узколистного – *Typha angustifolia*** (асс. *Typha angustifolia* – *Batrachium trichophyllum*) и **рогоза широколистного *Typha latifolia*** (асс. *Typha latifolia* – *Murphyphyllum spicatum*). Сообщества обеих ассоциаций описаны в пос. Поливановка в пруду на глубинах 30–70 см. Фитоценозы очень маловидовые; кроме доминантов отмечены лишь *Ceratophyllum demersum* и *Potamogeton pectinatus*.

Классификационная схема растительности прудов г. Саратова с учетом новых данных может быть представлена следующим образом.

Тип растительности

Водная растительность – *Aquiphytosa*

А. Группа классов настоящая водная растительность – *Aquiphytosa genuina*

I. Класс формаций – настоящая водная (гидрофитная) растительность – *Aquiphytosa genuine*

1. Группа формаций макроводорослей и водных мхов – *Aquiphytosa macroalgacea et muscosa*

1.1. Формация хары – *Chara sp.* Асс.: *Chara sp.*, *Chara sp.* + *Batrachium trichophyllum*, *Chara sp.* + *Elodea canadensis*

2. Группа формаций гидрофитов, свободно плавающих в толще воды, – *Aquiphytosa genuina demersa natans*

2.1. Формация роголистника темно-зеленого – *Ceratophyllum demersum*. Асс.: *Ceratophyllum demersum*, *Ceratophyllum demersum* – *Elodea canadensis*, *Ceratophyllum demersum* – *Spirodela polyrrhiza*, *Ceratophyllum demersum* – *Lemna*



minor, *Ceratophyllum demersum* – *Potamogeton pectinatus* – *Lemna minor* + *Lemna gibba*.

2.2. Формация роголистника светло-зеленого – *Ceratophyllum submersum*. Acc.: *Ceratophyllum submersum* + *Myriophyllum spicatum*.

2.3. Формация ряски трехдольной – *Lemna trisulca*. Acc.: *Lemna trisulca*, *Lemna trisulca* – *Spirodela polyrrhiza*.

3. Группа формаций погруженных укореняющихся гидрофитов – *Aquihervosa genuina submersa radicans*

3.1. Формация рдеста пронзеннолистного – *Potamogeton perfoliatus*. Acc.: *Potamogeton perfoliatus*; *Potamogeton perfoliatus* – *Ceratophyllum demersum*.

3.2. Формация рдеста гребенчатого – *Potamogeton pectinatus*. Acc.: *Potamogeton pectinatus*.

3.3. Формация элодеи канадской – *Elodea canadensis*. Acc.: *Elodea canadensis*; *Elodea canadensis* – *Ceratophyllum demersum*; *Elodea canadensis* – *Ceratophyllum demersum* – *Lemna minor*.

3.4. Формация урути колосистой – *Myriophyllum spicatum*. Acc.: *Myriophyllum spicatum*, *Myriophyllum spicatum* + *Ceratophyllum demersum*; *Myriophyllum spicatum* + *Batrachium trichophyllum*.

3.5. Формация рдеста курчавого – *Potamogeton crispus*. Acc.: *Potamogeton crispus*

3.6. Формация шелковника волосистого – *Batrachium trichophyllum*. Acc.: *Batrachium trichophyllum*, *Batrachium trichophyllum*. + *Potamogeton pectinatus*, *Batrachium trichophyllum* + *Myriophyllum spicatum*.

4. Группа формаций укореняющихся гидрофитов с плавающими на воде листьями – *Aquihervosa genuina radicans foliis natantibus*

4.1. Формация кубышки желтой – *Nuphar lutea*. Acc.: *Nuphar lutea*.

4.2. Формация горца земноводного – *Persicaria amphibia*.

Acc.: *Persicaria amphibia*; *Persicaria amphibia* – *Ceratophyllum demersum*.

5. Группа формаций гидрофитов, свободно плавающих на поверхности воды – *Aquihervosa genuina natans*

5.1. Формация ряски малой – *Lemna minor*. Acc.: *Lemna minor*; *Lemna minor* + *Spirodela polyrrhiza*, *Lemna minor* + *Spirodela polyrrhiza* – *Lemna trisulca*.

5.2. Формация ряски трехдольной – *Lemna trisulca*. Acc.: *Lemna trisulca*, *Lemna trisulca* – *Spirodela polyrrhiza*.

Б. Группа классов – прибрежно-водная растительность – *Aquihervosa vadosa*

II. Класс формаций воздушно-водная (гелофитная) растительность – *Aquihervosa helophyta*

1. Группа формаций низкотравных гелофитов – *Aquihervosa helophyta humilis*

1.1. Формация ежеголовника прямого – *Sparganium erectum*. Acc.: *Sparganium erectum*;

1.2. Формация клубнекамыша морского – *Bolboschoenus maritimus*. Acc.: *Bolboschoenus maritimus*, *Bolboschoenus maritimus* – *Lemna minor*.

1.3. Формация сусака зонтичного – *Butomus umbellatus*. Acc.: *Butomus umbellatus*, *Butomus umbellatus* – *Phragmites australis*, *Butomus umbellatus* + *variherbetum*.

1.4. Формация стрелолиста обыкновенного – *Sagittaria sagittifolia*. Acc.: *Sagittaria sagittifolia*, *Sagittaria sagittifolia* – *Typha angustifolia*.

1.5. Формация частухи подорожниковой – *Alisma plantago-aquatica*. Acc.: *Alisma plantago-aquatica*, *Alisma plantago-aquatica* – *Scirpus lacustris*, *Alisma plantago-aquatica* + *variherbetum*.

2. Группа формаций высокотравных гелофитов – *Aquihervosa helophyta procera*

2.1. Формация рогоза узколистного – *Typha angustifolia*. Acc.: *Typha angustifolia*, *Typha angustifolia* + *Typha latifolia*, *Typha angustifolia* + *Typha laxmannii*, *Typha angustifolia* – *Ceratophyllum demersum*, *Typha angustifolia* – *Batrachium trichophyllum*.

2.2. Формация рогоза широколистного – *Typha latifolia*. Acc.: *Typha latifolia*, *Typha latifolia* – *Lemna minor*, *Typha latifolia* – *Myriophyllum spicatum*.

2.3. Формация рогоза Лаксмана – *Typha laxmannii*. Acc.: *Typha laxmannii*.

2.4. Формация тростника обыкновенного – *Phragmites australis*. Acc.: *Phragmites australis*, *Phragmites australis* + *Typha angustifolia*, *Phragmites australis* – *Potamogeton pectinatus*, *Phragmites australis* – *Salvinia natans*.

III. Класс формаций гигрофитная растительность – *Aquihervosa hygrophyta*

1.1. Формация камыша лесного – *Scirpus silvaticus*. Acc.: *Scirpus silvaticus*.

1.2. Формация горца перечного – *Persicaria hydropiper*. Acc.: *Persicaria hydropiper*.

Таким образом, растительность прудов г. Саратова представлена 56 ассоциациями из



24 формаций 8 групп формаций. Вполне вероятно, что дальнейшее изучение растительности малых искусственных водоемов данной территории в ближайшее время позволит вновь пересмотреть и расширить имеющуюся информацию.

Список литературы

1. Закурдаева М. В., Седова О. В., Шишкина Е. С. Флора и растительность малых искусственных водоемов

города Саратова // Вестн. КрасГАУ. 2013. Вып. 4(79). С. 63–69.

2. Катанская В. М. Высшая водная растительность континентальных водоёмов СССР : методы изучения. Л. : Наука. Ленингр. отд-е, 1981. 187 с.
3. Папченко В. Г. Растительный покров водоёмов и водотоков Среднего Поволжья. Ярославль : ЦМП МУБиНТ, 2001. 213 с.
4. Папченко В. Г. Картирование растительности водоёмов и водотоков // Гидробиотика : методология, методы. Рыбинск, 2003. С. 132–136.

УДК [582.542.11:581.174.1](282.247.416)

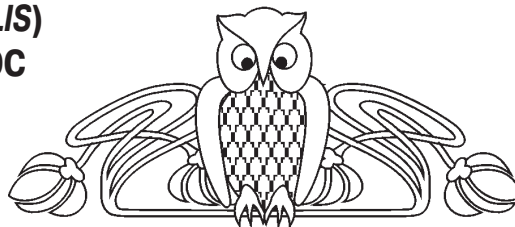
СОСТОЯНИЕ ВЫСШЕЙ ВОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ И ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ТРОСТНИКА ЮЖНОГО (*PHRAGMITES AUSTRALIS*) ВОДОЕМА-ОХЛАДИТЕЛЯ БАЛАКОВСКОЙ АЭС

Е. А. Танайлова¹, К. Г. Грищенко¹, М. Ю. Воронин²

¹Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, Саратов

²Саратовский государственный университет

E-mail: voroninmj@yandex.ru



Высшая водная растительность водоема-охладителя Балаковской АЭС в основном представлена одноярусными монодоминантными (*Phragmites australis*) фитоценозами. Продукционные характеристики фитоценозов тростника южного и состояние его фотосинтетических пигментов свидетельствуют об эффективной адаптации к существованию в антропогенно трансформированной экосистеме водоема-охладителя Балаковской АЭС.

Ключевые слова: водоем-охладитель, высшая водная растительность, *Phragmites australis*, фотосинтетические пигменты.

State of Highest Water Vegetation and Photosynthetic Pigments of Common Reed (*Phragmites australis*) of the Balakovo NPS Cooling Reservoir

Е. А. Tanailova, K. G. Grishchenko, M. Yu. Voronin

Higher aquatic vegetation of the Balakovo NPS cooling reservoir is mainly represented by the single-stage plant communities with a predominance of *Phragmites australis*. Production characteristics phytocenoses of *Phragmites australis* and state of its photosynthetic pigments show the effective adaptation to the substantially transformed ecosystem of the Balakovo NPS cooling reservoir.

Key words: cooling reservoir, higher aquatic vegetation, *Phragmites australis*, photosynthetic pigments.

В водных экосистемах ключевым звеном трофической цепи является высшая водная рас-

тительность. Макрофиты способны аккумулировать биогенные элементы (главным образом азот и фосфор), делая их недоступными для низших водных растений, тем самым предотвращая бурное размножение зеленых и сине-зеленых водорослей [1], вызывающих эвтрофикацию водоема и снижающих пригодность воды для технических целей. Прибрежно-водные и водные растения задерживают взвешенные и слабо растворимые органические вещества, эффективно аккумулируют многие загрязнители, в том числе тяжелые металлы, повышают количество растворенного кислорода в воде, что в условиях сильной антропогенной нагрузки приобретает особую важность [2].

Экологическая пластичность растений определяется комплексом морфофизиологических приспособлений, использование которых позволяет растительным организмам выживать в техногенных условиях. Один из адаптационных механизмов растений предполагает перестройку и изменение структуры хлоропласта и его компонентов, в связи с чем состояние пигментной системы может служить надежным показателем для диагностики нарушения состояния клетки [3].



Целью данной работы была оценка состояния высшей водной растительности и пигментного комплекса тростника южного (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) в водоем-охладителе Балаковской АЭС (БАЭС) как показателей адаптации растений к существованию в антропогенно трансформированной экосистеме.

Материал и методы исследования

Водоем-охладитель БАЭС создан на участке Саратовского водохранилища; его размеры составляют – 7.6×3.3 км, площадь – 26.1 км^2 , объем – 150 млн м^3 . Пуски энергоблоков БАЭС состоялись с декабря 1985 г. по май 1993 г.

Характер трансформации химического состава воды обычен для замкнутых водоемов-охладителей – повышение pH, жесткости воды и содержания минеральных солей [4].

Внутри водоема-охладителя существует выраженный градиент температур. Исследованные площадки располагались в тепловодной зоне (отводящий канал) водоема-охладителя (№ 1–3). В период исследований (1–4.07.13 г.) температура воды составляла $26\text{--}29^\circ\text{C}$. В холодноводной зоне (приводящий канал) на площадках №№ 4–6, температура воды была $24\text{--}25^\circ\text{C}$. Температура воды, зафиксированная в это же время на площадках Саратовского водохранилища № 7, № 8, составила $22\text{--}23^\circ\text{C}$ (рисунок).

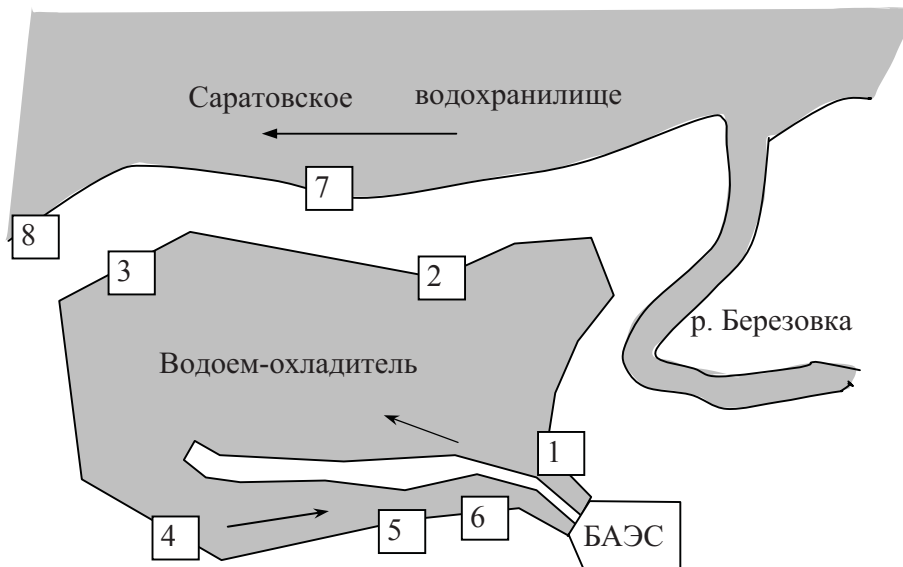


Схема расположения площадок на акватории водоема-охладителя БАЭС (№ 1–6), на Саратовском водохранилище (№ 7, 8)

Изучение флоры и растительности проводилось на площадках № 1–8 путем детально-маршрутного исследования с подробным описанием водных и прибрежно-водных фитоценозов [5]. Определение фитомассы выполнено на учетных площадках квадратной формы размером 0.25 м^2 . На каждой пробной площади укосы брались в трехкратной повторности. Укосы взвешивали в сыром, а впоследствии в воздушно-сухом состоянии. До абсолютно сухой массы пробы доводили в сушильном шкафу при 105°C . По массе высушенной навески определяли абсолютно сухую массу всего укоса. Для определения продуктивности по максимальной фитомассе был использован коэффициент 1.2 [6]. Первичным показателем продуктивности принята надземная абсолютно-сухая фитомасса (г/м^2). Для вы-

ражения продукции в органическом веществе применен коэффициент 0.92 [6]. Доля углерода в органическом веществе водных растений принята равной 46.4% [7].

На этих же площадках отбирали растения тростника южного для определения содержания пигментов спектрофотометрическим методом. С каждого растения отбирали по одному, четвертому от флагового, листу, проводили экстракцию пигментов ацетоном и по оптической плотности определяли содержание хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов в трехкратной повторности [8]. Количество пигментов выражали в миллиграммах в расчете на грамм сырой массы листа. Для статистического анализа данных применялся непараметрический критерий Манна – Уитни (U) [9].



Результаты и их обсуждение

За период исследований в составе высшей водной растительности водоема-охладителя БАЭС и мелководий Саратовского водохранилища вблизи дамбы водоема-охладителя зарегистрировано 22 вида водных и прибрежно-водных растений, относящихся к 17 семействам, двум классам (Двудольные и Однодольные) и двум отделам (Покрытосеменные и Хвощевидные). Ценотический состав высшей водной растительности в водоеме-охладителе представлен тремя ассоциациями, относящимися к двум формациям. Растительность мелководий Саратовского водохранилища представлена четырьмя ассоциациями, относящимися к трем формациям.

Водоем-охладитель БАЭС

Тип растительности

Водная растительность – *Aquiphytosa*

А. Группа классов прибрежно-водная растительность – *Aquiherbosa vadosa*

І. Класс формаций. Воздушно-водная (гелофитная) растительность – *Aquiherbosa helophyta*

1. Группа формаций высокотравных гелофитов – *Aquiherbosa helophyta procera*

1.1. Формация тростника южного – *Phragmiteta australis*

Асс.: 1) *Phragmites australis*; 2) *Phragmites australis* + *Typha laxmannii*.

1.2. Формация рогоза Лаксмана – *Typheta laxmannii*.

Асс.: 1) *Typha laxmannii* + *Calamagrostis epigeios*.

Саратовское водохранилище

Тип растительности

Водная растительность – *Aquiphytosa*

А. Группа классов настоящая водная растительность – *Aquiphytosa genuina*

І. Класс формаций настоящая водная (гидрофитная) растительность – *Aquiphytosa genuina*

1. Группа формаций погруженных укореняющихся гидрофитов – *Aquiherbosa genuina submersa radicans*

1.1. Формация рдеста пронзеннолистного – *Potameta perfoliati*.

Асс.: 1) *Potamogeton perfoliatus*; 2) *Potamogeton perfoliatus* + *Potamogeton pectinatus*;

1.2. Формация рдеста гребенчатого – *Potameta pectinati*.

Асс.: 1) *Potamogeton pectinatus*.

Б. Группа классов прибрежно-водная растительность – *Aquiherbosa vadosa*

ІІ. Класс формаций. Воздушно-водная (гелофитная) растительность – *Aquiherbosa helophyta*

1. Группа формаций высокотравных гелофитов – *Aquiherbosa helophyta procera*

1.1. Формация тростника южного – *Phragmiteta australis*

Асс.: 1) *Phragmites australis*.

Из воздушно-водной растительности доминируют и являются фоновыми для всего водоема-охладителя сообщества тростника южного. В тепловодной части водоема-охладителя (пл. № № 1 – 3) ширина пояса гелофитов в среднем составляет 40–60 м, местами до 150–200 м. В холодноводной части (пл. №№ 4 – 6) прерывистый пояс гелофитов занимает в среднем 5–7 м, на значительном протяжении прибрежной полосы отсутствует, однако местами достигает 50 м. Высота тростника составляет 2–3.5 м, в отдельных куртинах до 5 м. Сообщества приурочены к глубинам до 0.5–1 м (иногда 2.5 м) и выше уреза воды. Сообщества гидрофитов в водоеме-охладителе БАЭС практически отсутствуют. Отсутствие гидрофитной растительности вероятнее всего объясняется биомелиоративными мероприятиями – зарыблением водоема растительными видами рыб.

Для растительности мелководий Саратовского водохранилища вблизи дамбы водоема-охладителя (пл. № 7, №8) характерно наличие обширного (50–200 м) пояса гидрофитов, сформированного более или менее разреженными сообществами рдеста пронзеннолистного и рдеста гребенчатого. Ширина пояса гидрофитов зависит, по-видимому, от размера мелководной полосы водохранилища. Выше уреза воды и до глубины 1 м находится прерывистый пояс гелофитов шириной 1–5 м (редко до 10 м), доминантом которого является тростник южный.

Фитомасса и продукция тростника максимальны в тепловодной части водоема-охладителя (табл. 1). В холодноводной зоне показатели фитомассы на тех площадках, где тростник присутствует, не отличаются от значений тепловодной зоны ($U = 22$, $p = 0.56$), однако, средние показатели по холодноводной зоне ниже за счет прерывистости пояса гелофитов. По показателю чистой первичной продукции сообщества тростника водоема-охладителя БАЭС являются очень высокопродуктивными [10], что в целом характерно для этого типа фитоценозов.



Таблица 1

Средние значения фитомассы и продукции *Phragmites australis* в различных температурных зонах

№ точки	Сухая масса, г/м ²	Чистая первичная продукция, г/м ²	Общая продукция органического вещества, г/м ²	Продукция углерода, г/м ²	Продукция энергии, ккал/м ²
Тепловодная часть водоема-охладителя БАЭС					
1	2920	3504	3224	1496	14958
2	3688	4426	4072	1889	18892
3	3660	4392	4041	1875	18749
Среднее	3423	4107	3779	1753	17533
Холодноводная часть водоема-охладителя БАЭС					
4	3876	4651	4279	1986	19855
5	0	0	0	0	0
6	3520	4224	3886	1803	18031
Среднее	2465	2958	2721	1263	12629
Саратовское водохранилище					
7	1428	1713	1577	732	7315
8	1388	1666	1532	711	7110
Среднее	1408	1690	1555	722	7213

Сообщества тростника мелководий Саратовского водохранилища по сравнению с тепловодной и холодноводной зонами водоема-охладителя характеризуются достоверно меньшими значениями фитомассы ($U = 0$, $p = 0.01$ и $U = 0$, $p = 0.003$ соответственно), что соотносится с незначительной шириной пояса гелофитов. Эти фитоценозы являются высокопродуктивными. Возможно, причиной угнетения развития сообществ тростника на мелководьях Саратовского водохранилища является сильная ветровая и волновая нагрузка.

Состояние пигментной системы, динамика и соотношение ее компонентов, по мнению ряда авторов, может служить надежным показателем степени адаптации растений ко многим факто-

рам [11, 12]. Количественные характеристики пигментного комплекса характеризуют состояние как отдельных растений, так и фитоценоза в целом. В результате проведенных исследований отмечено, что в листьях тростника южного, отобранных с растений, произрастающих на холодноводной и тепловодной зонах водоема-охладителя БАЭС, достоверного различия в содержании хлорофилла *a* ($U = 35$, $p = 0.62$), хлорофилла *b* ($U = 30$, $p = 0.35$) и каротиноидов ($U = 34$, $p = 0.13$) не выявлено (табл. 2). Соотношение двух типов зеленых пигментов находится в пределах 2.6–2.7, что свидетельствует о доминировании хлорофилла *a*, общее содержание хлорофиллов превышает количество каротиноидов в 6 раз.

Таблица 2

Средние значения содержания пигментов и их соотношение в листьях *Phragmites australis* в различных температурных зонах

Исследованные зоны водоемов	Хлорофилл, мг/г			Каротиноиды, мг/г	Хл./кар.
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a/b</i>		
Тепловодная часть водоема-охладителя БАЭС	1.08*	0.42*	2.6	0.25*	6.0
Холодноводная часть водоема-охладителя БАЭС	1.1*	0.41*	2.7	0.25*	6.3
Саратовское водохранилище	0.84	0.31	2.8	0.19	6.1

Примечание. * – различия достоверны по сравнению с исследованным участком Саратовского водохранилища ($p \leq 0.05$).

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях тростника, произрастающего в при-

брежной зоне Саратовского водохранилища, достоверно отличается от показателей водо-



ема-охладителя. Содержание всех трех типов пигментов было достоверно меньше, чем на тепловодной (для хлорофиллов a и b $U = 0$, $p = 0.001$; для каротиноидов $U = 1.5$, $p = 0.002$) и на холодноводной (для хлорофилла a $U = 0$, $p = 0.001$, для хлорофилла b и каротиноидов $U = 4.5$, $p = 0.008$) зонах водоема-охладителя. Однако соотношение хлорофилла a и хлорофилла b , общего числа хлорофиллов и каротиноидов составляет 2.8 и 6.1 соответственно, т.е. практически не отличается от водоема-охладителя.

Существующий в водоеме-охладителе градиент температур не оказывает влияние на пигментный комплекс тростника южного. Отмечены различия в содержании пигментов между растениями водоема-охладителя БАЭС и участка Саратовского водохранилища. Соотношение пигментов свидетельствует о нормальном ходе фотосинтетических реакций, характеризующую структурную и функциональную адаптацию фотосинтетического аппарата тростника к условиям среды.

Выводы

Высшая водная растительность водоема-охладителя Балаковской АЭС в основном представлена одноярусными монодоминантными фитоценозами тростника южного. Отсутствие гидрофитной растительности, а также низкое видовое разнообразие изученных фитоценозов объясняются применением мероприятий по сокращению численности водных растений в водоеме-охладителе. Фитомасса и продукция сообществ тростника южного в водоеме-охладителе достоверно выше, чем на изученном участке Саратовского водохранилища.

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях тростника южного, произрастающего на водоеме-охладителе, достоверно выше, чем у растений изученного участка Саратовского водохранилища. Соотношение ассимиляционных пигментов в изученных местообитаниях свидетельствует о стабильном состоянии пигментного комплекса.

Продукционные характеристики фитоценозов тростника южного и состояние его фо-

тосинтетического аппарата, как абсолютного доминанта сообществ, свидетельствуют об эффективной адаптации к существованию в существенно антропогенно трансформированной экосистеме, какой является водоем-охладитель Балаковской АЭС.

Список литературы

1. Матвеев В. И. Экология водных растений : учеб. пособие. Самара : Изд-во Самар. науч. центра РАН, 2005. 282 с.
2. Гунин П. А., Серпокрьлов Н. С., Лейкин Ю. А. Влияние Волгодонской АЭС на водоем-охладитель // Вестн. ТГУ. 2010. Т.15, вып. 5. С. 1602–1609.
3. Рубин А. Б. Биофизика фотосинтеза и методы экологического мониторинга // Технология живых систем. 2005. Т. 2. С. 47–68.
4. Сайт Балаковской АЭС. URL: <http://www.balnpp.gosenergoatom.ru/> (дата обращения: 08.10.2013).
5. Катанская В. М. Высшая водная растительность континентальных водоёмов СССР : методы изучения. Л. : Наука, Ленингр. отд-е, 1981. 187 с.
6. Кокин К. А. Экология высших водных растений. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1982. 160 с.
7. Lieth H. Ökologische Fragestellungen bei der Untersuchung der biologischen Stoffproduktion. 1 Einführung, Definitionen und Wachstumsanalysen // Qualit. Planter. Et Mater. Vegetab. 1965. Vol. 2, № 3. P. 241–261.
8. Практикум по физиологии растений. М. : Агропромиздат, 1990. 271 с.
9. Давиденко Т. Н., Давиденко О. Н., Пискунов В. В., Болдырев В. А. Математические методы в экологии. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2006. 34 с.
10. Уиттекер Р. Сообщества и экосистемы. М. : Прогресс, 1980. 326 с.
11. Петренко С. Г., Берштейн Б. И., Волкова Н. В., Оканенко А. С., Островская Л. К., Рейнгард Т. А., Семенюк И. И., Ясников А. А. О механизме участия каротиноидов в образовании АТФ в хлоропластах // Физиология и биохимия культурных растений. 1970. Т. 2, вып. 2. С. 137–141.
12. Кириченко Н. Н., Терлеева П. С. Влияние техногенного загрязнения территории на содержание фотосинтетических пигментов в листьях лекарственных растений // Проблемы современной аграрной науки : материалы междунар. заоч. науч. конф. Красноярск : КрасГАУ, 2009. С. 50–54.



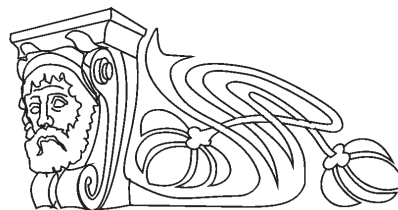
УДК 595.78(470.345)

ЭКОЛОГО-ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИКРОЧЕШУЕКРЫЛЫХ (MICROLEPIDOPTERA) МОРДОВИИ

В. В. Аникин¹, С. В. Сусарев²

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

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



Приводится количество видов и родов Microlepidoptera Мордовии и сравнение фауны чешуекрылых с фаунами Верхней, Средней и Нижней Волги. Выделены 10 ведущих семейств: Tineidae, Gracillariidae, Depressariidae, Elachistidae, Gelechiidae, Zygaenidae, Tortricidae, Pterophoridae, Pyralidae, Crambidae. Приводится результат сравнения фаун различных ландшафтов Мордовии. Рассмотрен таксономический состав экологических групп Microlepidoptera фауны республики, где выделены гидрофилы, гигрофилы, гигромезофилы, мезофилы, мезоксерофилы, ксерофилы, мигранты, синантропные виды и эврибионты. Отмечены фенологические особенности и число поколений в год. Проанализированы особенности питания и связи с жизненными формами растений.

Ключевые слова: фауна, ландшафт, микрочешуекрылые, таксономический анализ, экологические группы, фенологические особенности, имаго.

Ecologo-taxonomical Analysis Microlepidoptera of Mordovia

V. V. Anikin, S. V. Susarev

The quantity of species and genus of Microlepidoptera of Mordovia and fauna comparison with Lepidoptera faunae of the Upper, Middle and Lower Volga are given. 10 leading families are allocated: Tineidae, Gracillariidae, Depressariidae, Elachistidae, Gelechiidae, Zygaenidae, Tortricidae, Pterophoridae, Pyralidae, Crambidae. The result of comparison of faunae of various landscapes of Mordovia is given. The taxonomical structure of ecological groups Microlepidoptera of fauna of the republic where are allocated gidrophilous, gigrophilous, gigromesophilous, mesophilous, mesoxerophilous, xerophilous, migrants, synanthropic species and euribiontous are considered. Phenological features and number of generations in a year are noted. Features of food and communication with vital forms of plants are analysed.

Key words: fauna, landscape, microlepidoptera, taxonomical analysis, ecological groups, phenological features, imago.

Первые упоминания о микрочешуекрылых территории, в последующем ставшей Мордовией, отмечены в работе 1901 г. [1]. После этого сведения стали появляться лишь с 1927 г. [2] и в последующем после основания Мордовского заповедника [3–5]. С конца 40-х по 70-е гг. опубликован ряд работ, имеющих прикладное значение. В них упоминались микрочешуекры-

лые – вредители сельского и лесного хозяйства [6–9]. После этого периода сведения о микрочешуекрылых отсутствовали. Лишь с 2001 г. стали появляться работы, в которых имеются сведения о Microlepidoptera [10–13], но эти работы лишь вскользь касались изучения бабочек. В 2010 г. опубликован список бабочек, в котором из микрочешуекрылых было отмечено 128 видов [14], а в 2012 г. вышло дополнение к этому списку [15]. В этом же году опубликована работа по пестрянкам Мордовии [16]. Список включил в себя 11 видов рода *Zygaena*. Другая работа была посвящена пальцекрылкам Мордовии. В ней авторами отмечено 5 новых видов Pterophoridae для республики [17]. Таким образом, с 2012 г. появляются публикации фаунистических списков по отдельным семействам микрочешуекрылых.

Данная работа охватывает таксономический и экологический анализ фауны микрочешуекрылых Мордовии, который проводится впервые.

Характеристика района исследования, материалы и методы подробно освещены в нашей предыдущей статье [18].

Таксономический анализ показал, что на территории Мордовии выявлено 345 видов разноусых чешуекрылых из 213 родов, относящихся к 36 семействам. Для других регионов эти показатели следующие: Верхняя Волга – 646 видов из 260 родов, Средняя Волга – 500 видов из 264 родов и Нижняя Волга – 535 вида из 264 родов (табл. 1).

При анализе дендрограммы (табл. 2) и матрицы (рис. 1) было установлено, что фауна микрочешуекрылых Мордовии в большей степени сходна с фауной Верхней Волги ($Kf=0,66$) и образует общий кластер.

Данные объясняются тем, что на территории Мордовии имеются лесные массивы, которые распространяются на север и соответственно это создаёт единство условий для существования лесных и лесо-луговых видов.



Таблица 1

Количественное распределение видов и родов фауны разноусых чешуекрылых различных регионов по семействам, число видов/родов

Семейство	Мордовия	Верхняя Волга	Средняя Волга	Нижняя Волга
1. Tortricidae	107/53	201/67	127/54	114/48
2. Crambidae	65/42	72/26	73/42	64/40
3. Pyralidae	35/21	30/21	47/33	64/36
4. Pterophoridae	17/12	22/13	23/13	18/10
5. Gelechiidae	16/15	62/31	53/32	72/38
6. Zygaenidae	14/4	6/3	15/3	4/2
7. Depressariidae	14/4	25/4	12/4	5/3
8. Gracillariidae	8/4	35/9	22/7	3/3
9. Tineidae	7/7	30/11	23/12	19/14
10. Elachistidae	6/3	17/3	4/1	2/2
11. Yponomeutidae	5/4	20/6	11/6	3/1
12. Sesiidae	5/3	7/4	8/4	9/7
13. Hepialidae	4/4	5/5	2/2	2/2
14. Adelidae	4/2	12/4	5/4	2/2
15. Psychidae	4/4	7/7	4/4	5/5
16. Ypsolophidae	4/1	10/1	10/1	1/1
17. Cossidae	4/4	4/4	6/6	9/8
18. Lyonetiidae	3/2	2/1	5/3	1/1
19. Coleophoridae	3/2	31/10	13/9	100/25
20. Eriocraniidae	2/2	6/2	1/1	–
21. Oecophoridae	2/2	8/7	4/4	5/1
22. Momphidae	2/2	4/3	1/1	–
23. Plutellidae	2/2	1/1	2/2	1/1
24. Cosmopterigidae	2/2	4/3	5/4	7/5
25. Nepticulidae	1/1	3/2	1/1	11/2
26. Tischeriidae	1/1	1/1	–	–
27. Lypusidae	1/1	1/1	–	–
28. Roeslerstammiidae	1/1	1/1	–	–
29. Ethmiidae	1/1	2/1	4/1	3/1
30. Scythrididae	1/1	7/1	9/1	6/1
31. Chimabachidae	1/1	1/1	1/1	–
32. Blastobasidae	1/1	–	2/2	1/1
33. Chrysopeleiidae	–	–	2/1	3/3
34. Limacodidae	1/1	1/1	1/1	–
35. Choreutidae	1/1	4/3	2/2	1/1
36. Epermeniidae	1/1	4/2	2/2	–
Всего	345/213	646/260	500/264	535/264



Таблица 2

Матрица сходства микрочешуекрылых различных регионов по коэффициенту Жаккара

Регионы	Верхняя Волга	Средняя Волга	Нижняя Волга	Мордовия
Верхняя Волга	–	0,53	0,32	0,66
Средняя Волга	0,53	–	0,35	0,57
Нижняя Волга	0,32	0,35	–	0,31
Мордовия	0,66	0,57	0,31	–

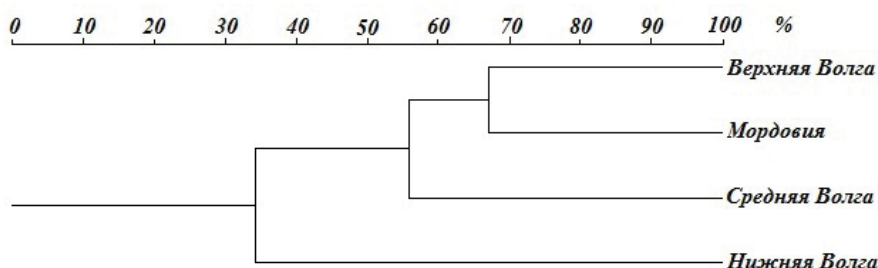


Рис. 1. Сходство фаун микрочешуекрылых регионов

Незначительно лепидоптерофауна республики отличается и от средне-волжской фауны ($K_f = 0,57$). Тем не менее, меньшее сходство, по-видимому, связано с большим числом лугово-степных и степных видов в фауне Средней Волги, чем в фауне Мордовии. Вероятно, это достигается за счёт расположения Самарской об-

ласти в зоне степи, субаридном регионе в целом (среднегодовое количество осадков 372 мм), что и определяет это различие [19].

Таксономический анализ фауны микрочешуекрылых Мордовии выявил 10 ведущих семейств (табл. 3), к которым относятся 284 вида (83,7%) из 159 родов.

Таблица 3

Ведущие семейства в фауне микрочешуекрылых Мордовии

Семейство	Количество видов	% от фауны	Количество родов	% от фауны
1. Tortricidae	107	31,0	53	24,9
2. Crambidae	65	18,8	42	19,7
3. Pyralidae	35	10,1	21	9,8
4. Pterophoridae	17	4,9	12	5,6
5. Gelechiidae	16	4,6	15	7,0
6. Depressariidae	14	4,1	4	1,9
7. Zygaenidae	14	4,1	4	1,9
8. Gracillariidae	8	2,3	4	1,9
9. Tineidae	7	2,0	7	3,3
10. Elachistidae	6	1,7	3	1,4

Доминирование этих семейств обусловлено совместным влиянием лесной и лесостепной природных зон на формирование фауны Microlepidoptera Мордовии.

Сравнение фаунистических комплексов микрочешуекрылых исследованных ландшафтов Республики Мордовия

Используя метод кластерного анализа, были сравнены фаунистические комплексы 4 типов

ландшафтов Мордовии: смешанных лесов водно-ледниковых равнин, широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин, широколиственных лесов и лесостепей эрозионно-денудационных равнин и долинные ландшафты. Результаты представлены в табл. 4.

Анализ табл. 4 показал, что наибольшее сходство фаун микрочешуекрылых прослеживается между I (ландшафты смешанных лесов



Таблица 4

Матрица сходства фаун микрочешуекрылых изученных ландшафтов Республики Мордовия по коэффициенту Жаккара

Типы ландшафтов	I. Ландшафт	II. Ландшафт	III. Ландшафт	IV. Ландшафт
I. Ландшафт	–	0.44	0.53	0.65
II. Ландшафт	0.44	–	0.41	0.38
III. Ландшафт	0.53	0.41	–	0.51
IV. Ландшафт	0.65	0.38	0.51	–

водно-ледниковых равнин) и IV (долинные ландшафты) ландшафтами ($Kf = 0,65$). Это объясняется сходными эдафическими условиями и соответственно большим сходством растительных ассоциаций и экологических групп растений. Кроме того, исторически образование этих типов ландшафтов шло сходным образом под влиянием оледенения, вследствие чего образовались мощные пески с прослоями суглинков [20].

Самый меньший показатель сходства отмечен для фауны широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин – II ландшафт. Коэффициент сходства с другими ландшафтами варьирует от 0,38 до 0,44.

Данные этого сходства отражены на дендрограмме (рис. 2) построенной на основе базы матрицы распределения видов.

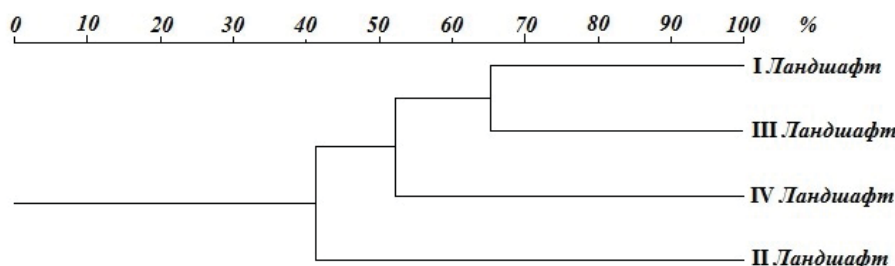


Рис. 2. Распределение фаун микрочешуекрылых ландшафтов Мордовии по показателю фаунистического сходства

Как видно на рис. 2, образуется один кластер – ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин (I ландшафт) и долинных ландшафтов (IV ландшафт). Это говорит о большем сходстве физико-географических условий территорий и растительных сообществ, по сравнению с ландшафтами II и III. Рис. 2 также показывает чёткую разграниченность лепидоптерофауны ландшафтов лесной природной зоны от лесостепных ландшафтов.

Экологическое распределение микрочешуекрылых Республики Мордовия

В ходе нашей работы было проанализировано экологическое распределение 282 видов чешуекрылых (табл. 5).

Анализ ланных по распределению экологических группировок показал следующее.

Мезофилы являются крупнейшей среди экологических групп (40,3%) (см. табл. 5). Ведущее положение занимают семейства Tortricidae, Gracillaridae, Gelechiidae, Depressariidae. Большинство мезофилов являются дендро-

фагами, тамнофагами и переходными между ними формами. Трофически гусеницы этой группы связаны с растениями разных семейств древесно-кустарниковой растительности: Rosaceae, Betulaceae, Salicaceae, Fagaceae, преимущественно являются полифагами. Хортофаги среди них встречаются в меньшем количестве и трофически они связаны с растениями семейств Fabaceae, Rosaceae, Umbelliferae. Также отмечены тамнохортофаги, которые дополнительно развиваются на кустарниках.

Мезоксерофилы занимают соподчинённое положение, на их долю приходится 38,8%. Среди них лидируют семейства Elachistidae, Zygaenidae, Pterophoridae, Pyralidae. Представители данных семейств принадлежат к лесо-луговому, луговому и лесным комплексам. Они, как правило, трофически связаны с травянистыми растениями семейств Poaceae, Compositae, Fabaceae, с некоторыми представителями Rosaceae. Кроме того, были отмечены виды, развитие которых протекает на древесно-кустарниковой



Таблица 5

Таксономический состав экологических групп ведущих семейств *Microlepidoptera* Мордовии, % от общего числа изученных видов

Семейство	Экологическая группа								
	Гидрофилы	Гигрофилы	Гигромезофилы	Мезофилы	Мезоксерофилы	Ксерофилы	Эврибионты	Синантропные виды	Мигранты
1. Tineidae	–	–	–	42,9	14,3	–	28,5	14,3	–
2. Gracillariidae	–	–	–	57,1	28,6	14,3	–	–	–
3. Depressariidae	–	–	15,4	53,8	30,8	–	–	–	–
4. Elachistidae	–	–	20,0	–	80,0	–	–	–	–
5. Gelechiidae	–	–	18,8	37,5	37,5	6,2	–	–	–
6. Zygaenidae	–	–	–	16,7	75,0	8,3	–	–	–
7. Tortricidae	–	–	7,3	55,1	30,3	5,5	1,8	–	–
8. Pterophoridae	–	–	–	23,5	64,7	5,9	5,9	–	–
9. Pyralidae	–	–	–	32,4	52,9	5,9	–	8,8	–
10. Crambidae	3,5	–	12,3	26,2	35,1	15,8	1,8	3,5	1,8
Всего	1,8	–	7,6	40,3	38,8	7,6	1,4	2,2	0,3

растительности и трофически они связаны с семействами Pinaceae, Betulaceae, Rosaceae и др.

Гигромезофилы – на долю этой группы приходится 7,6%, в которой лидируют семейства Elachistidae и Gelechiidae. Среди представителей данной группы бабочек отмечены как хортофаги, так и дендофаги, а также смешанный тип питания. Трофически гусеницы связаны с растениями семейств Poaceae, Cyperaceae, Scrophyllariaceae, Salicaceae, Aceraceae. По стациальной приуроченности виды данных семейств отмечены как на увлажнённых лугах, так и в смешанных, но большей частью в сырых лиственных лесах.

Ксерофилы. Данной группе бабочек, так же как и в предыдущем случае, принадлежит 7,6%, лидирующими семействами здесь являются Gracillariidae и Crambidae. Среди бабочек этой экологической группы преобладают хортофаги, трофически связанные с растениями семейств Poaceae, Compositae, Scrophyllariaceae, и в большинстве своём являются олигофагами. Чешуекрылые ксерофильной группы приурочены к открытым биотопам, но отмечены также и лесные виды.

Синантропные виды составляют 2,2%, лидирующее положение занимает семейство Tineidae. Питание гусениц данной группы крайне разнообразно: развитие происходит на мучных продуктах (*Haplotinea ditella* Pierce et Djakonoff),

меховых изделиях (*Tineola bisselliella* Hum.). Из семейства Pyralidae гусеницы питаются сухофруктами, орехами, шоколадом (*Plodia interpunctella* Hbn.), зерном, мукой и мучными изделиями (*Pyralis farinalis* L.), воском в ульях (*Aphomia sociella* L.).

Эврибионты. Этой группе принадлежит 1,4%, встречается практически во всех биотопах. Ведущее место занимает семейство Tineidae. Развитие гусениц эврибионтов происходит на травянистых растениях из семейств Poaceae, Compositae, Labiatae, а также отмечены кератофаги. По широте пищевой специализации большая часть являются полифагами.

Гидрофилы составляют 1,8%, данную группу представляют *Nymphula nitidulata* Hfn., *Scirpophaga praelata* Scop., *Cataclysta lemna-ta* L., *Parapoynx stratiotata* L., *Elophila nymphaeata* L. из семейства Crambidae. Чешуекрылые приурочены к водоёмам и трофически гусеницы связаны с водными и прибрежно-водными растениями семейств Limnaceae, Potamogetonaceae, Hydrocharitaceae, Trapaeeae, Nymphaeaceae.

Мигранты представлены 1 видом (0,3%) – *Nomophila noctuella* Den. et Schiff. (Crambidae).

Анализ экологических групп позволил выявить два крупных комплекса. Первый представлен мезофилами, которые в большей степени приурочены к лесным биотопам, второй – ме-



зоксерофилами, приуроченными как к лесным, так и к открытым биотопам. Такой результат показывает, что фауну Microlepidoptera Мордовии формирует лесная и лесостепные зоны с небольшим преобладанием первой.

Фенологические особенности микрочешуекрылых Мордовии

Сезонность в жизни насекомых связана с абиотическими и биотическими факторами. Изменения фенологии большинства видов чешуекрылых обусловлены климатическими изменениями и связаны также с жизнью растений.

Ввиду географического положения Мордовии в умеренном поясе, на её территории чётко прослеживаются четыре времени года. Изменение условий по сезонам отражается в особенностях фенологии, циклах развития, числе поколений, пищевых связях гусениц.

Для фауны микрочешуекрылых изученной территории была составлена фенологическая схема [18].

1. Фенологическая зима. Подавляющее большинство микрочешуекрылых находятся в состоянии диапаузы в основном на стадии куколки или яйца, а также гусеницы, лишь некоторые (например представители семейств *Depressariidae*, *Gracillariidae*) в стадии имаго. Активными в этот период на всех стадиях остаются синантропные виды (*Plodia interpunctella* Hbn. (*Pupalidae*), *Tineola bisselliella* Hum. (*Tineidae*)), живущие в жилище человека.

2. Фенологическая весна. В этот период отмечено 117 видов. Ранневесенние микрочешуекрылые появляются с первыми оттепелями – это, как правило, виды, зимовавшие в состоя-

нии имаго. Эта группа представлена 11 видами, преимущественно из семейства *Depressariidae*. Поздневесенняя фенологическая группа, также является переходной в следующий период. Для этого времени зафиксировано 117 видов, характерными из которых являются *Semioscopis avellanella* Hbn., *Depressaria pimpinellae* Zel., *Depressaria badiella* Hbn., *Dichomeris derasella* Den. et Schiff., *Aethes tesseraana* Den. et Schiff., *Grapholita compositella* Fabr., *Phycitodes albatella* Ragonot и другие.

3. Фенологическое лето. В этот период наблюдается вылет 240 видов *Microheterocera*, причём все зафиксированные в республике представители семейств *Lypusidae*, *Plutellidae*, *Blastobasidae*, *Oecophoridae*, *Zygaenidae* существуют в состоянии имаго только в этот период. Пик лёта приходится на середину июня – конец июня. К августу количество видов уменьшается до 200 видов. В июле – августе наблюдается вылет бабочек второго поколения: *Swammerdamia caesiella* Hbn., *Psacaphora raschkiella* Zel., *Aroga velocella* Duponchel, *Hedya pruniana* Hbn., *Ancylis badiana* Den. et Schiff. и другие. Помимо этого, более половины всех изученных видов находятся на стадии гусеницы, которые существуют параллельно с имаго.

4. Фенологическая осень. Количество видов уменьшается, в этот период было отмечено 53 вида в начале осени и 12 – в конце. Преимущественно это те же виды, которые отмечаются ранней весной, но к ним прибавляются представители семейств *Tortricidae*, *Pterophoridae*, *Pupalidae*, *Crambidae*. Динамика лёта микрочешуекрылых Мордовии представлена на рис. 3.

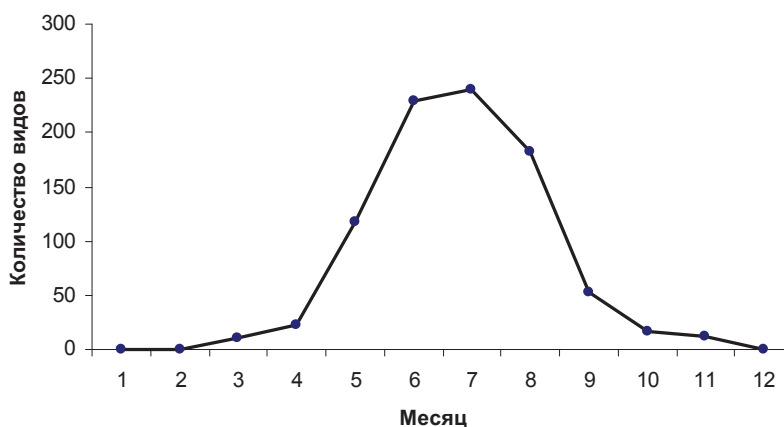


Рис. 3. График динамики лёта Microlepidoptera Мордовии по месяцам

На графике (см. рис. 3) видно, что лёт чешуекрылых продолжается на протяжении всего года, если учитывать синантропные виды. В естественных условиях лёт начина-

ется с начала марта во время оттепелей. Пик приходится на июнь – июль, затем количество видов уменьшается и заканчивается лёт в конце ноября.



Характеристикой развития чешуекрылых является число поколений в год. По числу поколений среди 254 видов микрочешуекрылых были установлены моновольтинные, бивольтинные, поливольтинные виды и многолетнее развитие [21, 22].

В одном поколении на территории республики развиваются 72,0% микроразноусых чешуекрылых из ведущих семейств (рис. 4).

У большинства моновольтинных видов гусеницы развиваются с середины весны до середины июля. Происходит максимальный прирост растительной массы, и соответственно это создаёт оптимальные параметры по кормовой базе на длительное время. В этот период развиваются гусеницы большинства представителей семейств Gelechiidae, Tortricidae, Pyralidae. Летом (до начала сентября) они пребывают в состоянии имаго. Наравне с предыдущим вариантом распространены виды, развитие гусениц которых происходит в конце лета – осенью, затем у них наступает зимняя диапауза и развитие возобновляется весной – в начале лета. Это развитие наблюдается у представителей Tortricidae, Pterophoridae. Также отмечен вариант, когда развитие гусениц происходит в летние месяцы, а имаго появляется весной – перезимовавшее осеннее

поколение. Такой цикл развития прослеживается преимущественно у видов семейства Depressariidae. У подавляющего большинства видов микрочешуекрылых Мордовии наблюдается параллельное существование гусеницы и имаго. Стадия куколки у большей части моновольтинных микрочешуекрылых протекает с конца лета по весну следующего года. К таковым можно отнести некоторые виды семейств Crambidae, Pyralidae, Gelechiidae, Tortricidae.

Бивольтинные виды составляют 25,6% данной группы чешуекрылых Мордовии. При бивольтинном развитии вторая генерация смещается на конец лета – начало осени. У некоторых видов (*Swammerdamia caesiella* Hbn., *Bedellia somnulentella* Zell., *Psacaphora raschkiella* Zell.) диапауза наблюдается в середине лета. Вероятно, эта особенность связана с тем, что развитие гусеницы и куколки приходится на наиболее благоприятные условия (как в температурном, так и в пищевом отношении).

К поливольтинным видам относится 2,4% от изученных видов. Как правило, это виды, трофически связанные с длительно вегетирующими растениями либо имеющие постоянный пищевой ресурс (*Haplotinea ditella* Pierce et Djakonoff, *Tineola bisselliella* Hummel).

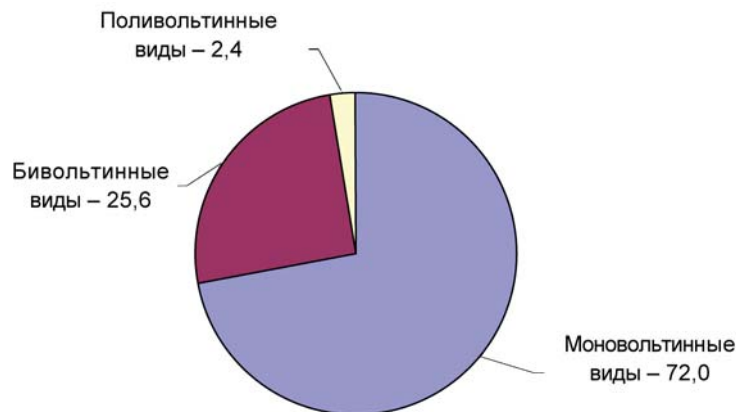


Рис. 4. Число поколений микрочешуекрылых Мордовии, %

Питание микрочешуекрылых Мордовии

Анализ питания 265 видов Мордовии выявил, что молевидные бабочки развиваются на различных пищевых субстратах. В соответствии с этим выделены фитофаги, детритофаги, кератофаги, микрофаги, бриофаги, зоофаги, копрофаги (рис. 5).

Большая часть микрочешуекрылых является фитофагами – 91,2%. Сюда отнесены виды, развитие которых протекает на высших сосудистых растениях. Вторую по величине группу образуют

детритофаги (2,6%), к ним относятся представители семейств Pyralidae, Tortricidae, Tineidae. Бриофаги составляют 2,3% от общего числа изученных видов. К ним относятся виды семейств Gelechiidae и Crambidae. Как субстрат, на котором происходит развитие, отмечены шерсть и перо. На них развиваются кератофаги из семейства Tineidae – это виды, приуроченные к жилью человека. Небольшая часть видов (0,8%) развивается на грибах – микрофаги. К ним принадлежат некоторые виды семейств Tineidae, Pyralidae.

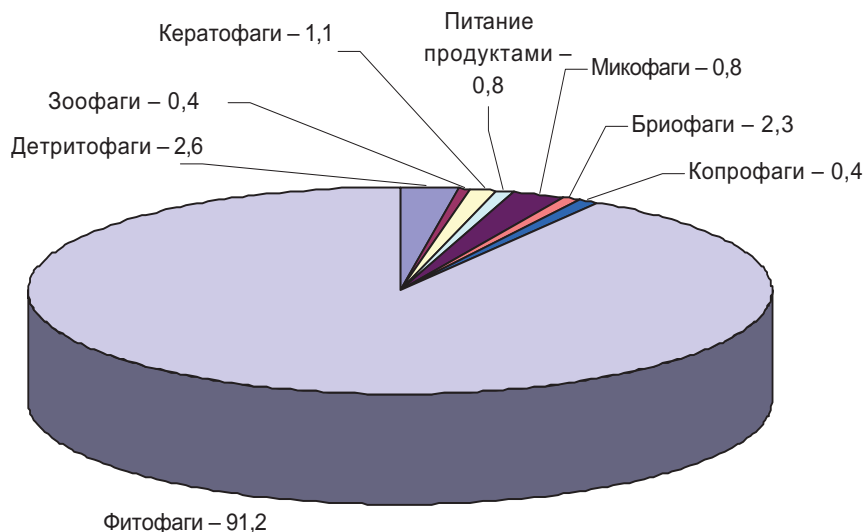


Рис. 5. Типы питания микрочешуекрылых Мордовии, %

В равном количестве (по 0,4%) зафиксированы зоофаги и копрофаги. Это представители семейств Pyralidae и Tineidae соответственно.

Фитофаги развиваются на растениях различных жизненных форм. По приуроченности

к жизненным формам микрочешуекрылые Мордовии были разделены на дендрофагов, тамнофагов и хортофагов и переходные между ними группы (табл. 6). Проанализировано 250 видов фитофагов.

Таблица 6

Распределение Microlepidoptera Мордовии по приуроченности к главным жизненным формам растений среди ведущих семейств, %

Семейство	ДФ	ТФ	ХФ	ДТФ	ТХФ	ДХФ	ДТХФ
1. Tineidae	–	–	–	–	–	–	–
2. Gracillariidae	28,6	14,2	28,6	28,6	–	–	–
3. Depressariidae	16,7	–	66,6	16,7	–	–	–
4. Elachistidae	–	–	100,0	–	–	–	–
5. Gelechiidae	26,7	–	53,3	13,3	6,7	–	–
6. Zygaenidae	–	–	100,0	–	–	–	–
7. Tortricidae	11,4	1,0	44,7	28,6	3,8	1,0	9,5
8. Pterophoridae	–	–	100,0	–	–	–	–
9. Pyralidae	34,8	13,0	43,5	8,7	–	–	–
10. Crambidae	1,9	–	92,5	1,9	3,7	–	–
Всего	11,6	2,0	63,6	15,6	2,8	0,4	4,0

Основную массу видов составляют хортофаги (63,6%), их питание преимущественно происходит на растениях семейств Poaceae, Compositae, Umbelliferae, Rosaceae, которые входят в десятку ведущих в аборигенной флоре Мордовии [23]. Остальные 36,4% приходятся на виды, чье развитие происходит на древесно-кустарниковой растительности. Данное соотношение объясняется тем, что травянистые растения представлены в большем видовом разнообразии, чем деревья

и кустарники и соответственно предоставляют более разнообразную кормовую базу для фитофагов. Наличие разнообразных ресурсов снижает конкуренцию между видами.

Была изучена широта пищевой специализации для 258 видов из 10 ведущих семейств. По широте пищевой специализации микроразноусые чешуекрылые были разделены на монофагов, олигофагов и полифагов. Среди олигофагов были выделены узкие и широкие (табл. 7).



Таблица 7

Степень широты пищевой специализации микрочешуекрылых Мордовии, %

Семейство	Монофаги	Олигофаги		Полифаги
		узкие	широкие	
1. Tineidae	–	–	–	100,0
2. Gracillariidae	28,6	28,6	28,6	14,2
3. Depressariidae	23,1	7,6	38,5	30,8
4. Elachistidae	20,0	20,0	60,0	–
5. Gelechiidae	31,2	18,8	12,5	37,5
6. Zygaenidae	41,7	16,7	8,3	33,3
7. Tortricidae	11,3	7,5	31,2	50,0
8. Pterophoridae	17,7	23,5	23,5	35,3
9. Pyralidae	16,1	25,8	25,8	32,3
10. Crambidae	6,7	11,7	35,0	46,6
Всего	12,0	13,2	30,2	44,6

Анализ табл. 7 показывает, что среди микрочешуекрылых доминируют полифаги – 44,6%. Полифагия ярко выражена внутри семейств Tineidae (100,0%), Tortricidae (50,0%) и Crambidae (46,6%). Соподчинённое положение занимают широкие олигофаги (30,2%). Эта широта пищевой специализации характерна для бабочек семейства Elachistidae. Преобладание данных групп объясняется многообразием условий обитания видов и соответственно питанием на разнообразных кормовых субстратах растениями разных семейств и растениями внутри одного семейства. Монофаги и узкие олигофаги отмечены практически в равном количестве – 12,0 и 13,2%, соответственно.

Выводы

1. Фауна микрочешуекрылых Мордовии в большей степени сходна с фауной Верхней Волги ($Kf = 0,67$), незначительно лепидоптерофауна республики отличается и от средне-волжской фауны ($Kf = 0,58$).

2. Доминирование 10 семейств обусловлено характерными особенностями лесной и лесостепной природных зон и адаптированностью представителей семейств фауны Microlepidoptera Мордовии к этим условиям.

3. Анализ распределения фаунистических комплексов по ландшафтам показывает чёткую разграниченность состава лепидоптерофауны ландшафтов лесной природной зоны от лесостепных ландшафтов.

4. Анализ экологических групп позволил выявить два крупных комплекса. Первый представлен мезофилами, которые в большей

степени приурочены к лесным биотопам, второй – мезоксерофилами, приуроченными как к лесным, так и к открытым биотопам. Такой результат показывает, что фауна Microlepidoptera Мордовии формируется в зависимости от природных условий лесной и лесостепной зон (с небольшим преобладанием первой).

6. Активность Microlepidoptera продолжается на протяжении всего года, если учитывать виды, живущие в жилье человека. В природных условиях лётная активность начинается с начала марта во время оттепелей. Пик приходится на июнь – июль, затем количество видов уменьшается и заканчивается лёт в конце ноября. На территории республики преобладают моновольтинные виды (72,0 %), а бивольтинные (25,6 %) и поливольтинные (2,4%) занимают подчинённое положение

7. По типу питания в зависимости от субстрата преобладают фитофаги (91,2%), остальные группы (8,8%) занимают подчинённое положение. Среди фитофагов основную массу видов составляют хортофаги (63,6%), другая часть (36,4%) приходится на виды, чьё питание происходит на древесно-кустарниковой растительности. Данное соотношение объясняется большим видовым разнообразием на территории республики травянистой растительности, нежели деревьев и кустарников. Среди микрочешуекрылых доминируют полифаги – 44,6%, а соподчинённое положение занимают широкие олигофаги (30,2%). Преобладание данных групп отражает общую видовую тенденцию максимального использования разноплановых пищевых ресурсов в относительно стабиль-



ных растительных сообществах в близких по составу биогеоценозах неморальной зоны Палеарктики.

Список литературы

1. Попов В. П. Насекомые (список бабочек) // Справочная книга Пензенской губернии на 1901 год. Пенза, 1901. Т. 2. С. 39.
2. Байшев И. Ф. Мирские захребетники. Описание главнейших вредителей с.-х. и болезней культурных растений и мер борьбы с ними. Пенза, 1927. 109 с.
3. Редикорцев В. В. Материалы к энтомофауне Мордовского государственного заповедника // Фауна Мордовского государственного природного заповедника им. П. Г. Смидовича. М., 1938. С. 137–146.
4. Бондаренко Н. В. Видовой состав фауны насекомых и размножение вредителей леса Мордовского заповедника в 1948 году // Тр. Мордов. гос. заповедника им. П. Г. Смидовича. Саранск, 1964. Вып. 2. С. 81–104.
5. Плавильщиков Н. Н. Список видов насекомых, найденных на территории Мордовского государственного заповедника // Тр. Мордов. гос. заповедника им. П. Г. Смидовича. Саранск, 1964. Вып. 2. С. 105–134.
6. Алмазова М. Н. Главнейшие вредители и болезни сельскохозяйственных культур в Мордовии. Саранск, 1949. 54 с.
7. Анциферова Т. А., Добросмыслов П. А. К вопросу вредоносности гороховой плодожорки // Эколого-фаунистические связи некоторых групп беспозвоночных и позвоночных животных (Сер. зоологическая). Саранск, 1966. С. 82–85.
8. Анциферова Т. А., Добросмыслов П. А. Энтомофауна вико-овсяно-фацелиевых и вико-овсянных смесей в Мордовской АССР // Эколого-фаунистические связи некоторых групп беспозвоночных и позвоночных животных (Сер. зоологическая). Саранск, 1966а. С. 64–81.
9. Добросмыслов П. А., Макаров А. Т., Баранова О. Б. Влияние основных паразитов на численное снижение молей чехлоносок // Экологические комплексы и их зависимости от природных и культурных факторов. Саранск, 1970. С. 115–120.
10. Логинова Н. Г., Раков В. В., Казаркина Т. Б. Об энтомофауне биологической станции МГУ // XXX Огаревские чтения (естественные и технические науки): материалы науч. конф. Саранск, 2001. С. 33–35.
11. Красная книга Республики Мордовия. Животные. Саранск, 2005. Т. 2. 336 с.
12. Ручин А. Б. Список видов насекомых Национального парка «Смольный» // Науч. тр. Нац. парка «Смольный». Саранск; Смольный, 2008. Вып. 1. С. 151–181.
13. Ручин А. Б., Курмаева Д. К. Современное состояние некоторых редких видов насекомых Республики Мордовия // Изв. ДГПУ: Естественные и точные науки. 2008. № 4. С. 71–75.
14. Большаков Л. В., Ручин А. Б., Курмаева Д. К., Семишин Г. Б., Полумордвинов О. А. К познанию фауны чешуекрылых (Lepidoptera) Республики Мордовия // Кавказ. энтомол. бюл. 2010. Т. 6, вып. 1. С. 71–84.
15. Большаков Л. В., Ручин А. Б., Сусарев С. В. К фауне чешуекрылых (Lepidoptera) Республики Мордовия // Кавказ. энтомол. бюл. 2012. Т. 8, вып. 1. С. 111–120.
16. Большаков Л. В., Ручин А. Б. Пестрянки рода *Zygaena* Fabricius, 1775 (Lepidoptera: Zygaenidae: Zygaeninae) Республики Мордовия // Тр. Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. Вып. X. Саранск; Пушта, 2012а. С. 244–253.
17. Устюжанин П. Я., Сусарев С. В., Ковтунович В. Н. К фауне пальцекрылок (Lepidoptera, Pterophoridae) Мордовии // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье: сб. науч. тр. / под общ. ред. д-ра биол. наук В. В. Аникина, Н. В. Попова. Саратов, 2012. Вып. 2. С. 60–64.
18. Аникин В. В., Сусарев С. В. Эколого-таксономический анализ разноусых чешуекрылых (Lepidoptera: Macgoheterocera, excl. Geometridae, Noctuidae) Мордовии // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 3. С. 97–108.
19. Шерстюков Б. Г., Разуваев В. Н., Ефимов А. И., Булыгина О. Н., Коршунова Н. Н., Апасова Е. Г., Анурова Л. Г., Шуруева Л. В. Климат Самарской области и его характеристики для климатозависимых отраслей экономики. Самара: Приволжское УГМС, 2006. 168 с.
20. Ямашкин А. А. Физико-географические условия и ландшафты Мордовии. Саранск, 1998. 156 с.
21. Фалькович М. И. О пищевых связях пустынных чешуекрылых (Lepidoptera) в Средней Азии // Доклады на XXI ежегодных чтениях памяти Н. А. Холодковского. Л., 1969. С. 53–88.
22. Богунова А. А. Трофические связи гусениц листовёрток (Lepidoptera, Tortricidae) Нижнего Приамурья // Чтения памяти А. И. Куренцова. Владивосток, 2010. Вып. XXI. С. 91–98.
23. Сосудистые растения Республики Мордовии (конспект флоры) / под ред. Т. Б. Силаевой. Саранск, 2010. 352 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Адиба А. Махмод – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Аникин Василий Викторович – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Архипова Екатерина Александровна – ведущий инженер кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Болдырев Владимир Александрович – заведующий кафедрой ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Волох Оксана Александровна – заведующая лабораторией экспериментальной биотехнологии РосНИПЧИ «Микроб» (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: jenya0073@yandex.ru

Воронин Максим Юрьевич – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: voroninmj@yandex.ru

Гайсина Альфия Рафаилевна – ассистент кафедры высшей математики факультета математики и информационных технологий Астраханского государственного университета. E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Галицкая Анна Алексеевна – доцент кафедры биохимии и биофизики биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: ann.gal@mail.ru

Григорович Максим Александрович – заведующий лабораторией экотоксикологии Регионального центра по обеспечению государственного экологического контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению химического оружия по Курганской области, канд. биол. наук. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Грищенко Кристина Григорьевна – старший научный сотрудник лаборатории биомониторинга государственного научно-исследовательского института промышленной экологии (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: voroninmj@yandex.ru

Давиденко Ольга Николаевна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Давиденко Татьяна Николаевна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Евдокимов Александр Николаевич – научный сотрудник лаборатории экотоксикологии Регионального центра по обеспечению государственного экологического контроля и мониторинга

объектов по хранению и уничтожению химического оружия по Курганской области (г. Курган). E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Евстигнеева Стелла Сергеевна – аспирант Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов). E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Железкова Мария Михайловна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: marishka0260@rambler.ru

Желобницкая Елена Александровна – магистр Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Захарова Тамара Витальевна – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: zacharova_tv@mail.ru

Игнатов Владимир Владимирович – заведующий лабораторией биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов), д-р биол. наук. E-mail: secret@ibppm.sgu.ru

Ильин Константин Кузьмич – профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Исайчева Людмила Анатольевна – доцент Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, канд. хим. наук. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Казаринов Иван Алексеевич – заведующий кафедрой физической химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р хим. наук. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Карпунина Лидия Владимировна – профессор кафедры микробиологии, биотехнологии и химии Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, д-р биол. наук. E-mail: karpuninal@mail.ru

Колсанова Екатерина Владимировна – ведущий инженер отдела высокомолекулярных соединений Образовательного научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

Комов Дмитрий Николаевич – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Коннова Светлана Анатольевна – заведующий кафедрой биохимии и биофизики биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов), д-р биол. наук. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Косицына Любовь Васильевна – магистр биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: konnovasa@yandex.ru



Кривенько Аделъ Павловна — профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Кружалов Александр Валерьевич — аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alexkruj@list.ru

Кудрин Борис Иванович — старший научный сотрудник лаборатории экотоксикологии Регионального центра по обеспечению государственного экологического контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению химического оружия по Курганской области (г. Курган), канд. мед. наук. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Кузнецова Екатерина Михайловна — научный сотрудник лаборатории экспериментальной биотехнологии РосНИПЧИ «Микроб» (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: jenua0073@yandex.ru

Любунъ Елена Валентиновна — старший научный сотрудник лаборатории экологической биотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, канд. биол. наук. E-mail: lyubun@ibppm.sgu.ru

Максимовских Сергей Юрьевич — заведующий лабораторией биотестирования и биомониторинга Регионального центра по обеспечению государственного экологического контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению химического оружия по Курганской области (г. Курган), канд. сел.-хоз. наук. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Матикенова Асель Аскарровна — младший научный сотрудник Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: asel.matikeno@yandex.ru

Невский Сергей Александрович — доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Орозалиев Эмиль Эсенбекович — инженер кафедры химии Саратовского государственного технического университета имени Ю. А. Гагарина. E-mail: orozaliev.ee@mail.ru

Панкратов Алексей Николаевич — профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

Паращенко Ирина Игоревна — аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: paraschenkoi@mail.ru

Плешакова Екатерина Владимировна — профессор кафедры биохимии и биофизики биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: plekat@rambler.ru

Плотникова Ольга Михайловна — научный руководитель Регионального центра по обеспечению государственного экологического контроля и мониторинга объектов по хранению и уничтожению химического оружия по Курганской области (г. Курган), доцент кафедры физической и прикладной химии Курганского государственного университета, канд. хим. наук. E-mail: plotnikom@yandex.ru

Пожаров Михаил Владимирович — аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: pozharovmv@info.sgu.ru

Проскурякова Марина Вадимовна — аспирант Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова. E-mail: proma89@mail.ru

Решетов Вячеслав Александрович — профессор кафедры физической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р тех. наук. E-mail: reshetovva@info.chem.ru

Ромаденкина Светлана Борисовна — доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: romadenkina@yandex.ru

Сажнев Алексей Сергеевич — аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: sazh@list.ru

Сигида Елена Николаевна — младший научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов). E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Сигнаевский Владимир Дмитриевич — аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Сметанина Мария Даниловна — доцент кафедры физиологии человека и животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: proma89@mail.ru

Смирнова Татьяна Дмитриевна — профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Степанов Михаил Владимирович — доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: stepanovmv_69@mail.ru

Степанов Сергей Александрович — заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Сусарев Сергей Викторович — аспирант Мордовского государственного университета. E-mail: sergeysusarevzoo@yandex.ru

Танайлова Елена Александровна — ведущий научный сотрудник лаборатории биомониторинга государственного научно-исследовательского института промышленной экологии (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: voroninmj@yandex.ru

Федоненко Юлия Петровна — старший научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Халэпа Яна Владимировна — студент биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: halepa93@gmail.com



Чепурина Зинаида Валерьевна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Черкасов Дмитрий Геннадиевич – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: cherkasovdg@info.sgu.ru

Шереметова Светлана Анатольевна – ученый секретарь Института экологии человека СО РАН (г. Кемерово), канд. биол. наук. E-mail: ssheremetova@rambler.ru

Шиповская Анна Борисовна – заведующий кафедрой полимеров Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

Шляхтин Геннадий Викторович – декан биологического факультета, заведующий кафедрой морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: biofac@sgu.ru

Шувалова Елена Петровна – инженер НИЧ Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Щербаков Анатолий Анисимович – профессор кафедры микробиологии, биотехнологии и химии Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, д-р биол. наук. E-mail: jenya0073@yandex.ru

Щипанова Мария Вячеславовна – студент Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: maria_90_@mail.ru

Элькин Михаил Давыдович – профессор кафедры прикладной физики физического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р физ.-мат. наук. E-mail: elkinmd@mail.ru

Юдакова Ольга Ивановна – профессор кафедры генетики биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: yudakovaoi@info.sgu.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Adiba A. Machmmod – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Anikin Vasilii Viktorovich – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Arkipova Ekaterina Alexandrovna – Chief Engineer, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: arhipovaea@mail.ru

Boldyrev Vladimir Alexandrovich – Head of Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Chepurina Zinaida Valerievna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Cherkasov Dmitry Gennadievich – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: cherkasovdg@info.sgu.ru

Davidenko Olga Nikolaevna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Davidenko Tatiana Nikolaevna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Elkin Mikhail Davydovich – Professor, Chair of Applied Physics, Physics Department, Saratov State University, Doctor of Physical and Mathematical Sciences. E-mail: elkinmd@mail.ru

Evdokimov Alexandr Nikolaevich – Research Associate, Laboratory for Ecotoxicology, Regional Center of Environmental Monitoring of Storage and CW Distraction Facilities in the Kurgan region. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Evstigneeva Stella Sergeevna – Graduate Student, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov). E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Fedonenko Yulia Petrovna – Senior Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Gaisina Alfia Rafailevna – Assistant, Chair of Higher Mathematics, Department of Mathematics and Information Technology, Astrakhan State University. E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Galitskaya Anna Alekseevna – Associate Professor, Chair of Biochemistry and Biophysics, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: ann.gal@mail.ru

Grigorovich Maksim Alexandrovich – Head of the Laboratory for Ecotoxicology, Regional Center of Environmental Monitoring of Storage and CW Distraction Facilities in the Kurgan region, Ph. D. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Grishchenko Kristina Grigoryevna – Senior Researcher, Laboratory of Biomonitoring, Saratov State Research Institute of Industrial Resources. Ph. D. E-mail: voroninmj@yandex.ru

Ignatov Vladimir Vladimirovich – Head of Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Doctor of Biological Science. E-mail: secret@ibppm.sgu.ru

Il'in Konstantin Kuzmich – Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Isaicheva Lyudmila Anatolievna – Assistant Professor, Chair of Microbiology, Biotechnology and Chemistry, Saratov State Agrarian University. Ph. D. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Karpunina Lidia Vladimirovna – Professor, Chair of Microbiology, Biotechnology and Chemistry, Saratov State Agrarian University, Doctor of Biological Science. E-mail: karpuninal@mail.ru

Kazarinov Ivan Alexeevich – Head of Chair of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Khalepa Yana Vladimirovna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: halepa93@gmail.com

Kolsanova Ekaterina Vladimirovna – Chief Engineer, Department of Macromolecular Compounds, Educational Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Ph. D. E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

Komov Dmitrii Nikolaevich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Konnova Svetlana Anatolievna – Head of Chair of Biochemistry and Biophysics, Biological Department, Saratov State University, Professor, Leading Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Doctor of Biological Science. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Kositsyna Lubov' Vasilievna – Magister, Biological Department, Saratov State University. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Kriven'ko Adel Pavlovna – Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: annamatveeva2008@yandex.ru

Kruzhalov Alexandr Valerievich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: alexkruj@list.ru

Kudrin Boris Ivanovich – Senior Researcher, Laboratory for Ecotoxicology, Regional Center of Environmental Monitoring of Storage and CW Distraction Facilities in the Kurgan region, Ph. D. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Kuznetsova Ekaterina Mikhaelovna – Research Associate, Laboratory of Experimental Biotechnology, Russian Research Institute for Plague Control «Microbe» (Saratov), Ph. D. E-mail: jenya0073@yandex.ru

Lyubun Elena Valentinovna – Senior Researcher, Laboratory of Environmental Biotechnology, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: lyubun@ibppm.sgu.ru

Maksimovskih Sergei Yurievich – Head of Laboratory for Ecotoxicology, Regional Center of Environmental Monitoring of Storage and CW Distraction Facilities in the Kurgan region. Ph. D. E-mail: kurgan-rc@yandex.ru

Matikenova Asel Askarovna – Junior Researcher, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: asel.matikenova@yandex.ru



Nevskiy Sergey Alexandrovich – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Orozaliev Emil Esenbekovich – Engineer, Chair of Chemistry, Saratov State Technical University. E-mail: orozaliev.ee@mail.ru

Pankratov Alexey Nickolaevich – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

Parashchenko Irina Igorevna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: paraschenkoi@mail.ru

Pleshakova Ekaterina Vladimirovna – Professor, Chair of Biochemistry and Biophysics, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: plekat@rambler.ru

Plotnikova Olga Michailovna – Supervisor of Regional Center of Environmental Monitoring of Storage and CW Distraction Facilities in the Kurgan region, Ph. D. E-mail: plotnikom@yandex.ru

Pozharov Michail Vladimirovich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: pozharovmv@info.sgu.ru

Proskuryakova Marina Vadimovna – Graduate Student, Saratov State Agrarian University. E-mail: proma89@mail.ru

Reshetov Vyacheslav Alexandrovich – Professor, Chair of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Technical Sciences. E-mail: reshetovva@info.chem.ru

Romadenkina Svetlana Borisovna – Associate Professor, Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: romadenkina@yandex.ru

Sazhnev Alexey Sergeevich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: sazh@list.ru

Scherbakov Anatoly Anisimovich – Professor, Chair of Microbiology, Biotechnology and Chemistry, Saratov State Agrarian University, Doctor of Biological Science. E-mail: jenya0073@yandex.ru

Shchipanova Maria Vyacheslavovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: maria_90@mail.ru

Sheremetova Svetlana Anatolievna – Scientific Secretary, Institute of Human Ecology (Kemerovo), Ph. D. E-mail: ssheremetova@rambler.ru

Shipovskaya Anna Borisovna – Head of Chair of Polymers, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

Shlyakhtin Gennady Viktorovich – Dean of Biological Department, Head of Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: biofac@sgu.ru

Shuvalova Elena Petrovna – Engineer, Research Part, Saratov State University. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Sigida Elena Nikolaevna – Junior Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov). E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Signaevski Voladimir Dmitrievich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Smetanina Maria Danilovna – Associate Professor, Chair of Human and Animal Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: vovatur1983@mail.ru

Smirnova Tatiana Dmitrievna – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Stepanov Michail Vladimirovich – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: stepanovmv_69@mail.ru

Stepanov Sergey Alexandrovich – Head of Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Susarev Sergey Viktorovich – Graduate Student, Mordovsky State University. E-mail: sergeysusarevzoo@yandex.ru

Tanailova Elena Alexandrovna – Leading Researcher, Laboratory of Biomonitoring, Saratov State Research Institute of Industrial Resources, Ph. D. E-mail: voroninmj@yandex.ru

Yudakova Olga Ivanovna – Professor, Chair of Genetics, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: yudakovaoi@info.sgu.ru

Voloh Oksana Aleksandrovna – Head of the Laboratory of Experimental Biotechnology, Russian Research Institute for Plague Control «Microbe», Ph. D. E-mail: jenya0073@yandex.ru

Voronin Maxim Yurievich – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: voroninmj@yandex.ru

Zhelezkova Maria Michailovna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: marishka0260@rambler.ru

Zhelobitskaya Elena Alexandrovna – Magister, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Zacharova Tamara Vitalievna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: zacharova_tv@mail.ru