

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия



Серия: Химия. Биология. Экология
2022
Том 22
Выпуск 2



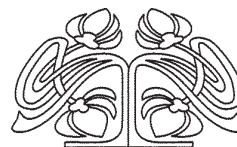
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 2

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



Научный журнал
2022 Том 22

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

- Иншина Т. В., Голиков А. Г.** Синтез и строение полициклических О-содержащих систем на основе диарилметилденпиперидонов(цикланонов) 122
- Каневская И. В., Иванова А. Л., Пчелинцева Н. В., Федотова О. В.** Конденсация Михаэля 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафтален-1(2H)-она с метиленактивными соединениями в направленном синтезе О-гетероциклических гибридных систем 128
- Мурсалов Р. К., Кулапина Е. Г., Бурмистрова Н. А., Воеводина А. И.** Транспортные свойства немодифицированных и модифицированных нанотрубками полианилина амоксциллинселективных мембран 133
- Presnyakov K. Y., Pidenko P. S., Pidenko S. A., Biryukov I. R., Burmistrova N. A.** Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review [Пресняков К. Ю., Пиденко П. С., Пиденко С. А., Бирюков И. Р., Бурмистрова Н. А. Полианилин в молекулярном импринтинге: синтез, свойства, применение. Обзор] 142
- Shmakov S. L., Baiburdiv T. A., Shipovskaya A. B., Suska-Malawska M., Rogacheva S. M.** Prospects for the use of polymer-containing materials and sorbents for membrane ultrafiltration, sorption and concentration of nucleic acids from aqueous media. A review [Шмаков С. Л., Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б., Суска-Малавская М., Рогачёва С. М. Перспективы использования полимерсодержащих материалов и сорбентов для мембранной ультрафильтрации, сорбции и концентрирования нуклеиновых кислот из водных сред. Обзор] 150
- Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т.** Оценка сорбционных качеств прибрежных песков по отношению к эмульгированным нефтепродуктам 161

Биология

- Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Чекашов В. Н.** Гамазовые клещи (Mesostigmata: Gamasina), обнаруженные в нежилых подснежных гнездах обыкновенной полевки *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) на территории Духовницкого района Саратовской области 170
- Герасимович Л. В.** *Tulipa sylvestris* L. в коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН 177
- Гуторова О. В., Зайцев С. А.** Комбинационная способность линий кукурузы и генетический контроль морфометрических параметров 187
- Кияшко В. В., Кияшко И. А.** Сравнительный анализ видового состава ихтиофауны зимовальных ям и прилегающих русловых участков Красноярской поймы Волгоградского водохранилища 193
- Архипова Е. А., Болдырев В. А., Феткуллина Р. Р.** К вопросу о распространении Iridaceae на территории юго-востока Восточной Европы 198
- Смирнов А. К., Пчелинцева Н. В., Коробко В. В., Крылатова Я. Г., Хачатуров Э. Г.** Влияние гетероциклических соединений ряда изоксазолона на рост и развитие проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.) 205
- Каневский М. В., Менухов В. О., Кошелева И. С., Кострицкий А. Ю., Каневская И. В., Коннова С. А.** Изменение физико-химических и культуральных свойств бактерий *Azospirillum baldaniorum* Sp245 под влиянием некоторых синтетических кумаринов 215

Экология

- Лаврентьев М. В., Болдырев В. А.** Анализ распространения и структуры популяций *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) в южной части Приволжской возвышенности 226

Журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия "Химия. Биология. Экология"» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76649 от 26 августа 2019 г.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (специальности: 1.4.2; 1.4.3; 1.4.4; 1.5.2; 1.5.9; 1.5.12; 1.5.14; 1.5.15).

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

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

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенева Елена Анатольевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Малютина Елена Анатольевна

Адрес учредителя, издателя

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

Подписано в печать 21.06.22.

Подписано в свет 30.06.22.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 14,18 (15,25).

Тираж 100 экз. Заказ 60-Т

Отпечатано в типографии
Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2022



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по аналитической химии, органической химии, физической химии, биофизике (биологические науки), ботанике, зоологии, экологии, (по отраслям) (биологические науки), энтомологии.

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

Статья должна быть оформлена строго в соответствии с требованиями журнала и тщательно отредактирована.

Для публикации статьи автору необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- текст статьи в электронном виде;
- два экземпляра подписанного Лицензионного договора на право использования научного произведения.

Структура подачи материала:

- на русском языке: индекс УДК, название статьи, имена, отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность, место работы/учебы (структурное подразделение, организация, почтовый адрес), город, страна, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и источники финансирования работы (если есть), список литературы;

- на английском языке: название статьи, имена (полностью), отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ORCID, место работы/учебы (организация, почтовый адрес организации), e-mail); аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования работы (если есть).

Требования к аннотации и библиографическому списку:

- аннотация не должна содержать сложных формул, ссылок на список литературы, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования; оптимальный объем 150–200 слов;
- в списке литературы должны быть указаны только процитированные в статье работы; ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <https://www.ichbe.sgu.ru/ru/ru/dlya-avtorov>.

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

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

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

- Inshina T. V., Golikov A. G.** Synthesis and structure of polycyclic O-containing systems based on diarylmethylidenepiperidones (cyclanones) 122
- Kanevskaya I. V., Ivanova A. L., Pchelintseva N. V., Fedotova O. V.** Michael condensation of 2-(4-carboxybenzylidene)-3,4-dihydronaphthalene-1(2H)-one with methylene active compounds in the targeted synthesis of O-heterocyclic hybrid systems 128
- Mursalov R. K., Kulapina E. G., Burmistrova N. A., Voevodina A. I.** Transport properties of unmodified and modified polyaniline nanotubes of amoxicillin-selective membranes 133
- Presnyakov K. Y., Pidenko P. S., Pidenko S. A., Biryukov I. R., Burmistrova N. A.** Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review 142
- Shmakov S. L., Baiburdiv T. A., Shipovskaya A. B., Suska-Malawska M., Rogacheva S. M.** Prospects for the use of polymer-containing materials and sorbents for membrane ultrafiltration, sorption and concentration of nucleic acids from aqueous media. A review 150
- Yakovleva A. A., Nguye Tr. T.** Evaluation of the sorption properties of coastal sands in relation to emulsified petroleum products 161

Biology

- Korneev M. G., Porshakov A. M., Chekashov V. N.** Gamasid mites (Mesostigmata: Gamasina) sampled in uninhabited nests of the common vole *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov region 170
- Gerasimovich L. V.** *Tulipa sylvestris* L. in the collection of the Central Siberian Botanical Garden of the SB RAS 177
- Gutorova O. V., Zaitsev S. A.** Combination ability of corn lines and genetic control of morphometric parameters 187
- Kiyashko V. V., Kiyashko I. A.** Comparative analysis of the species composition of ichthyofauna of fish watering holes and adjacent channel areas of the Krasnoyarsk floodplain of the Volgograd reservoir 193
- Arkhipova E. A., Boldyrev V. A., Fetkullina R. R.** To the question of the distribution of Iridaceae in the territory of the south-east of Eastern Europe 198
- Smirnov A. K., Pchelintseva N. V., Korobko V. V., Krylatova Ya. G., Hachaturov E. G.** The effect of heterocyclic compounds of isoxazolone series on the growth and development of wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) 205
- Kanevsky M. V., Menukhov V. O., Kosheleva I. S., Kostitsky A. Yu., Kanevskaya I. V., Konnova S. A.** Changes in the physicochemical and cultural properties of the bacteria *Azospirillum baldaniorum* Sp245 under the influence of some synthetic coumarins 215

Ecology

- Lavrentiev M. V., Boldyrev V. A.** Analysis of the distribution and populations structure of *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) in the southern part of the Volga Upland 226



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

Главный редактор

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Члены редакционной коллегии:

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)
Богатырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия)
Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Дубатовов Владимир Викторович, доктор биологических наук (Новосибирск, Россия)
Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Егорова Алевтина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)
Ерошенко Галина Александровна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник (Саратов, Россия)
Захаров Владимир Михайлович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, Россия)
Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор (Уфа, Россия)
Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)
Ларионова Дарья Анатольевна, кандидат химических наук (Гент, Бельгия)
Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Мисра Прадумна Кумар, PhD (Бхопал, Индия)
Монахова Юлия Борисовна, доктор химических наук (Аахен, Германия)
Мостовский Михаил Борисович, доктор биологических наук (Тель-Авив, Израиль; Питермаритцбург, ЮАР)
Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук (Саратов, Россия)
Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)
Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)
Шихалиев Хидмет Сафарович, доктор химических наук, профессор (Воронеж, Россия)
Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Саратов, Россия)
Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)
Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
"IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY.
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY"**

Editor-in-Chief – Irina Yu. Goryacheva (Saratov, Russia)

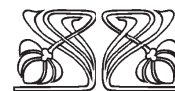
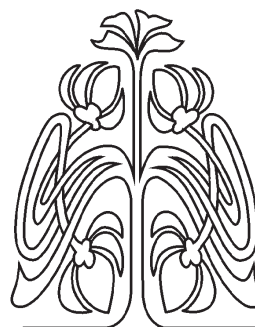
Deputy Editor-in-Chief – Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

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

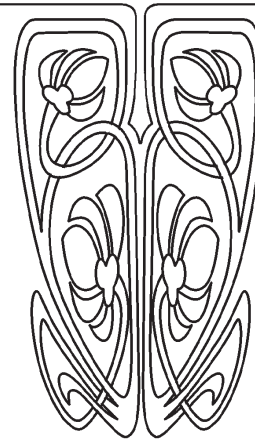
Members of the Editorial Board:

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)
Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)
Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)
Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)
Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)
Vladimir V. Dubatolov (Novosibirsk, Russia)
Lev A. Dykman (Saratov, Russia)
Alevtina Yu. Egorova (Saratov, Russia)
Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)
Vladimir M. Zacharov (Moscow, Russia)
Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)
Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)
Elena I. Kulish (Ufa, Russia)
Dariya A. Lariionova (Ghent, Belgium)

Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)
Pradyumna Kumar Mishra (Bhopal, India)
Yuliya B. Monakhova (Aachen, Germany)
Mikhail B. Mostovski (Tel Aviv, Israel;
Pietermaritzburg, South African Republic)
Michael L. Oparin (Saratov, Russia)
Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)
Viktor V. Revn (Saransk, Russia)
Anna B. Shipovskaya (Saratov, Russia)
Khidmet S. Shikhaliev (Voronezh, Russia)
Gennady V. Shlyakhtin (Saratov, Russia)
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)
Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)

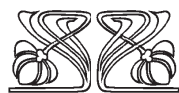
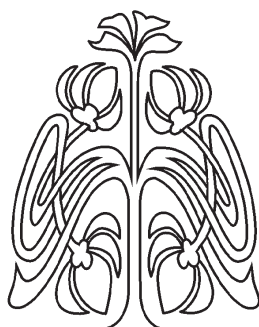


**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

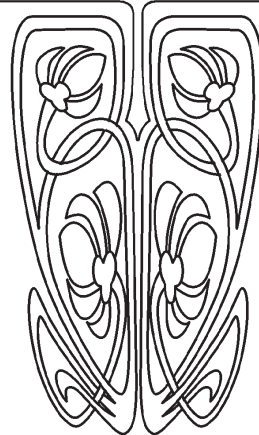




ХИМИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 122–127

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 122–127

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-122-127>

Научная статья

УДК 547.572.6+547.64

Синтез и строение полициклических О-содержащих систем на основе диарилметилиденпиперионов(цикланонов)

Т. В. Иншина¹✉, А. Г. Голиков²

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

²Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии (ФГУП «ГосНИИОХТ») Государственный научный центр Российской Федерации, Россия, 111024, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23

Иншина Татьяна Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, tania912@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5497-3807>

Голиков Алексей Геннадьевич, доктор химических наук, доцент, начальник отделения, golikov_ag@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7940-9014>

Аннотация. В данной работе изучено взаимодействие диарилметилиденпиперионов с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром. Показано, что переход к пиперидону в основе диенона не дает возможность осуществлять избирательный синтез продуктов. Выявлено, что на направление реакции с 1,3-С,С-динуклеофильными реагентами влияет природа периферических илиденовых заместителей, что позволяет проводить целенаправленный синтез продуктов О-гетероциклизации (гексагидропиранопиридинов) посредством введения NO₂-группы в арилметилиденовый фрагмент. Осуществлен синтез ранее неизвестных замещенных дека(окта)гидро(ксантенов)циклопентахроменов. Установлено, что взаимодействие диарилметилиденцикланонов с циклогекса(пента)ном в условиях мягкого основного катализа (пиперидин) протекает неизбирательно, важную роль играет размер цикла в основе исходного субстрата, а продуктами взаимодействия всегда является смесь веществ (два и более). Опираясь на полученные экспериментальные данные, предложена схема образования гидроксантиенового и гидроциклопентахроменного фрагментов образующихся продуктов. Установлено, что при сохранении общего направления реакции определяющую роль в строении продуктов играет размер цикла (C₅, C₆) в основе исходных субстратов. Шестичленные приконденсированные фрагменты способствуют енолизации и внутримолекулярной О-гетероциклизации 1,5-дикетона с образованием полициклических систем. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК- и одномерной, двумерной ЯМР спектроскопией.

Ключевые слова: конденсация Михаэля, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, циклогексанон, цикlopentanон, диарилметилиденцикланоны, 1-бензилпиперидин-4-он, полициклические системы, спектры ЯМР

Для цитирования: Иншина Т. В., Голиков А. Г. Синтез и строение полициклических О-содержащих систем на основе диарилметилиденпиперионов(цикланонов) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 122–127. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-122-127>

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



Article

Synthesis and structure of polycyclic O-containing systems based on diarylmethylidenepiperidones (cyclanones)T. V. Inshina¹✉, A. G. Golikov²¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia²State Scientific and Research Institute of Organic Chemistry and Technology» (GosNIOKhT) State Scientific Center of Russian Federation, 23 Entuziastov highway, Moscow 111024, RussiaTatiana V. Inshina, tania912@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5497-3807>Aleksy G. Golikov, golikov_ag@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7940-9014>

Abstract. In this work, the interaction of diarylmethylene piperidones with acetylacetone and acetoacetic ester has been studied. It has been shown that the transition to piperidone in the basis of dienone does not allow the selective synthesis of products. It has been found that the direction of the reaction with 1,3-C-dinucleophilic reagents is influenced by the nature of peripheral ylidene substituents, which allows targeted synthesis of O-heterocyclization products (hexahydropyranopyridines) by introducing an NO₂ group into the arylmethylene fragment. Previously unknown substituted deca(octa)hydro(xanthenes)cyclopentachromenes have been synthesized. It has been established that the interaction of diarylmethylidenecyclanones with cyclohexa(penta)ne under conditions of mild basic catalysis (piperidine) proceeds nonselectively, the size of the cycle in the base of the initial substrate plays an important role, and the reaction products are always a mixture of substances (two or more). Based on the experimental data obtained, a scheme has been proposed for the formation of hydroxanthene and hydrocyclopentachromene fragments of the resulting products. It has been found that, while maintaining the general direction of the reaction, the determining role in the structure of the products is played by the size of the cycle (C₅, C₆) in the basis of the initial substrates. Six-membered fused fragments promote enolization and intramolecular O-heterocyclization of 1,5-diketone with the formation of polycyclic systems. The composition and structure of the synthesized compounds have been confirmed by elemental analysis, IR and one-dimensional, two-dimensional NMR spectroscopy.

Keywords: Michael condensation, acetylacetone, acetoacetic ether, cyclohexanone, cyclopentanone, diarylmethylidenecyclanones, 1-benzylpiperidin-4-one, polycyclic systems, NMR spectra

For citation: Inshina T. V., Golikov A. G. Synthesis and structure of polycyclic O-containing systems based on diarylmethylidenepiperidones (cyclanones). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 122–127 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-122-127>

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

Введение

К настоящему времени использование кросс-сопряженных циклических диенонов в качестве объектов исследований вызывает неиссякаемый интерес в силу их доступности, возможности построения на их основе широкого спектра карбо- и гетероциклических систем [1]. Также они обладают свойствами фотосенсибилизаторов, способны связывать катионы металлов с дальнейшим использованием в качестве оптических молекулярных сенсоров [2, 3]. В литературе имеются обзорные работы по синтезу, строению, взаимодействию с полинуклеофильными реагентами азолового ряда [1, 4].

При переходе к C-нуклеофильным реагентам стоит отметить, что достаточно полно изучены реакции данных субстратов с высокоактивными реагентами (цианацетамидом, малондинитрилом, енаминами, имидами) в присутствии алколютов металлов, растворов щелочей, триэтиламина [1, 5].

Таким образом, изучение реакций диенонов с большим кругом C-нуклеофильных реагентов (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, циклопента(гекса)нон) позволит установить зависимость направления взаимодействия от строения субстрата, провести анализ активности

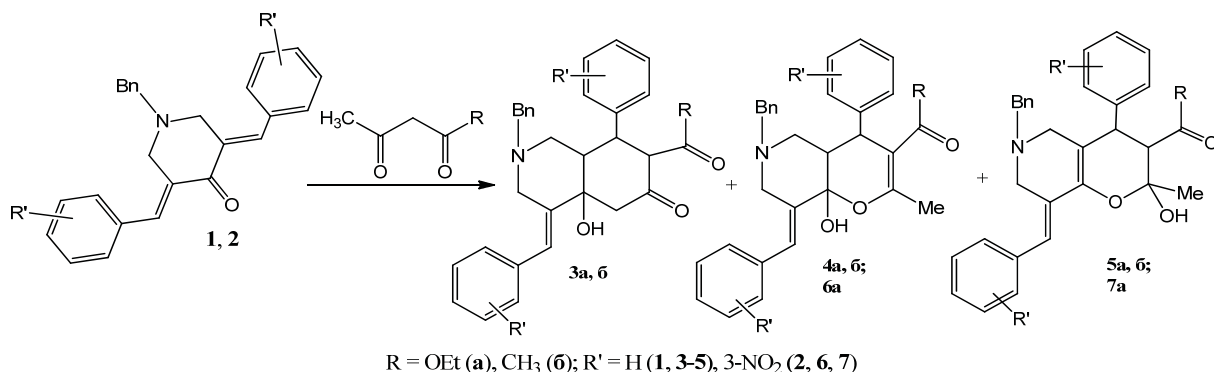
реакционных центров и спрогнозировать целенаправленный органический синтез новых полициклических систем в зависимости от условий синтеза.

Материалы и методы

Ранее были изучены реакции C-нуклеофилов (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир) с симметричными диарилметиленцикланонами на основе циклопента(гекса)нона [6, 7]. Варьирование размеров цикла и строения периферических заместителей позволяет проводить направленную конденсацию диарилметиленцикланонов с образованием продуктов карбо- или гетероциклизации. Направление реакции определяется размером цикла диарилметиленцикланонов (C₅, C₆); введение электроноакцепторной группы в арилметиленовый фрагмент позволяет проводить целенаправленный синтез продуктов O-гетероциклизации.

В продолжение ранее начатых исследований и с целью оценки влияния природы цикла на направление взаимодействия впервые введены в реакцию диеноны **1**, **2**, содержащие в своей структуре фрагмент 1-бензилпиперидин-4-она.

Реакция с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром проводилась в среде ДМФА при использовании каталитических количеств пиперидина.



Результаты и их обсуждение

Варьирование природы цикла не оказало существенной роли и в случае диенона **1** наблюдалось образование всего ожидаемого набора продуктов – дека(окта)гидроизохинолинов **3a,б**, пиранопиридинкарбоксилатов **4a,б** и пиранопиридинэтанонов **5a,б**. Наличие у субстрата **2** в структуре периферических заместителей электроноакцепторной NO_2 -группы вносит свои особенности и продуктом реакции является смесь изомерных гексагидропиранопиридинов **6a, 7a**, что служит подтверждением ранее полученных данных о выделении только продуктов О-гетероциклизации при введении в реакцию дилиденцикланов с электроноакцепторными группами [6].

Образующиеся продукты О-гетероциклизации обладают хорошей растворимостью в этиловом спирте, что позволяет отделить их от карбоциклических продуктов при перекристаллизации.

Строение продуктов реакций, состав изомерных смесей, контроль за ходом реакции осуществлялись с использованием методик ЯМР-, ИК-спектроскопии, тонкослойной хроматографии, элементного анализа.

В ЯМР ^1H спектрах продуктов конденсации **3–7** наиболее характеристичными являются сигналы олефиновых протонов арилметиленового фрагмента, которые резонируют в виде синглета при 6.45 и 6.48 м.д. (соединения **3a, б**), 6.52 и 6.80 м.д. (**4a, б**), 6.71 и 6.86 м.д. (**5a, б**), 6.60 и 6.85 м.д. (**6a, 7a**).

С учетом полученных данных можно однозначно сказать, что схема образования продуктов карбо- и О-гетероциклизации, предложенная ранее [6], является достоверной.

Таким образом, суммируя все экспериментальные данные, можно предложить целенаправленный синтез индивидуальных продуктов карбоциклизации – использование диенонов на основе цикlopentanового фрагмента с повышенной карбонильной активностью, а выделение только продуктов О-гетероциклизации возможно при использовании исходных субстратов с электроноакцепторными заместителями в периферических заместителях.

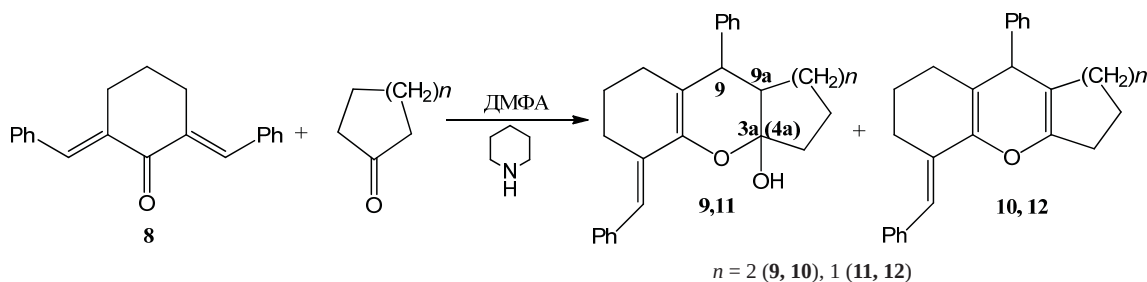
В продолжение изучения взаимодействия дилиденцикланов с С- нуклеофилами были введены в реакцию такие реагенты, как циклогекса(пента)нон.

В настоящей работе представлены новые данные по изучению реакций циклических кетонов с диенонами в присутствии мягкого основного катализатора – пиперидина.

Реакция 2,6-добензилиденциклогексанона **8** с циклогекса(пента)ноном впервые проводилась в среде ДМФА при использовании пятикратного избытка реагента и каталитических количеств пиперидина.

Особенностью взаимодействия диенона **8** с циклогексаном является образование не индивидуального 5-бензилиден-9-фенил-2,3,4,4a,5,6,7,8,9,9a-декагидро-1H-ксантен-4a-ола **9**, а его смеси с продуктом дегидратации – 4-бензилиден-9-фенил-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-ксантеном **10** с хорошим выходом около 86%.

Эта же закономерность наблюдается при использовании в качестве реагента цикlopentanона, продуктами взаимодействия являются дека(окта)гидроциклопента[*b*]хромены **11** и **12**.





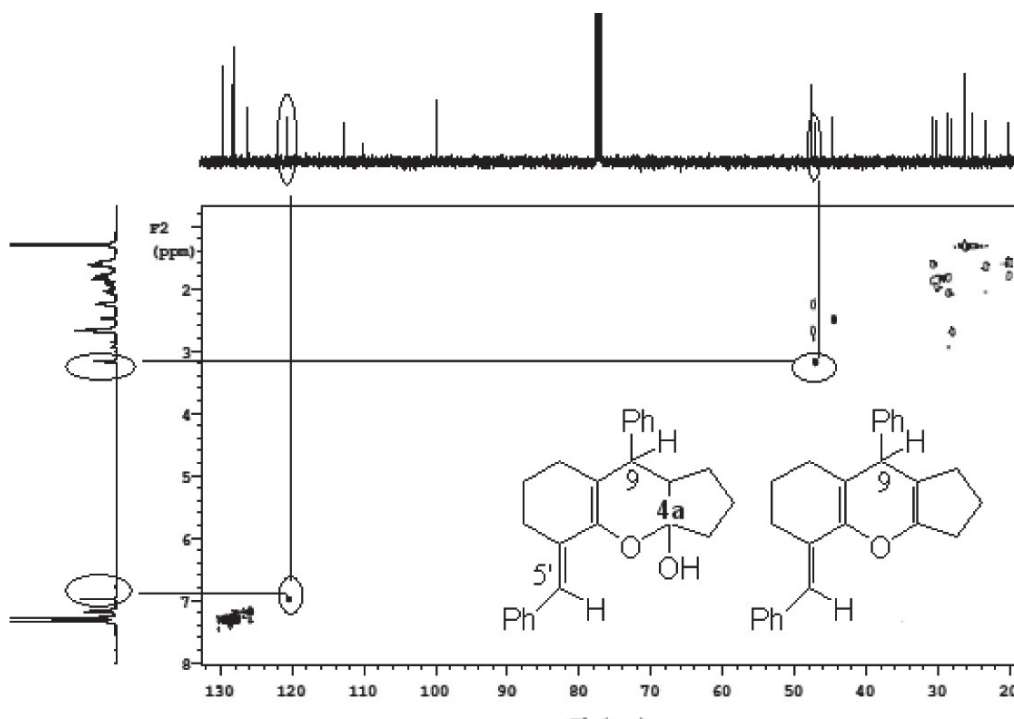
В ИК-спектрах продуктов **9–12** присутствуют полосы, отвечающие колебаниям гидроксильной группы при 3324–3537 см⁻¹, связи C=C пиранового цикла при 1670–1673 см⁻¹.

В ЯМР ¹H спектрах продуктов взаимодействия субстрата **8** с циклогекса(пента)ноном **9–12** наиболее характеристичными являются сигналы протонов H⁹ при 3.18–3.37 м.д., проявляющиеся в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия 3.6 Гц и олефиновых протонов бензилиденового фрагмента, которые резонируют при 6.93–6.98 м.д. (1H, c).

Спектры ЯМР ¹³C ксантина **9** и хромена **11** должны содержать соответственно 10 и 9 сигналов, соответствующих sp³-гибридным атомам углерода, однако в спектре фиксируется 15 и 14 данных сигналов соответственно, что позволяет

предположить наличие наряду с ключевыми соединениями и продуктов дегидратации, которые, в свою очередь, вносят дополнительные сигналы. Сигналы атомов углерода C^{4a} и C^{3a} при гидроксильной группе проявляются с большим расхождением – при 91.71 (C^{4a}) и 99.67 (C^{3a}) м.д., что обусловлено влиянием размера приконденсированного цикла.

Анализ спектров двойного резонанса (HSQC C-H) гидроксантиенов **9**, **10** и циклопентахроменов **11**, **12** позволил однозначно расшифровать сигналы углеродных атомов. Отмечены кросс-пики sp³-гибридизованных углеродных атомов C⁹ и протонов H⁹ (H⁹/C⁹ 3.37/46.81 и 3.18/46.98), а также кросс-пики олефиновых протонов бензилиденового фрагмента H^{5'} и атома углерода C^{5'} (H^{5'}/C^{5'} 6.93/120.62 и 6.98/120.49) (рисунок).

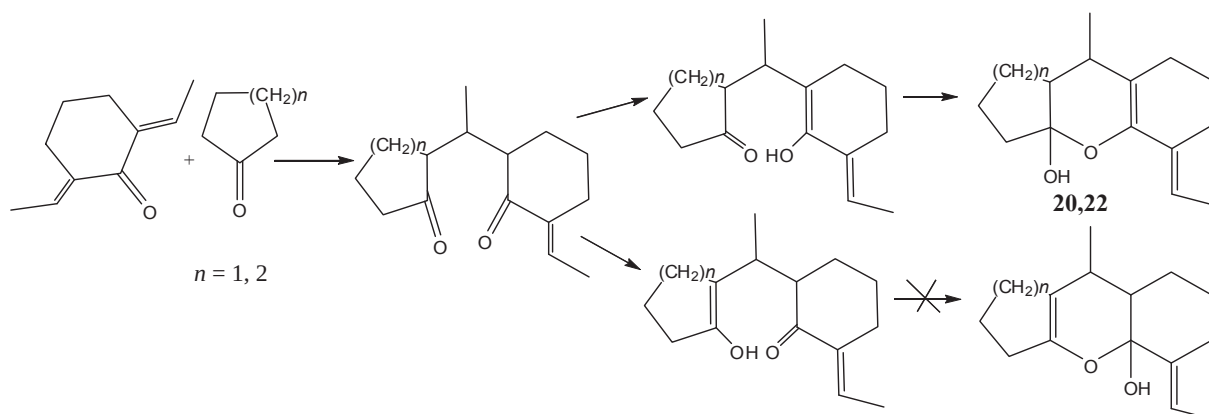


HSQC спектр смеси 5-бензилиден-9-фенил-1,2,3,3a,5,6,7,8,9,9a-декагидроциклопента[b]хромен-3a-ола **11** и 5-бензилиден-9-фенил-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидроциклопента[b]хромена **12** (Varian 400, CDCl₃)

HSQC spectrum of a mixture 5-benzylidene-9-phenyl-1,2,3,3a,5,6,7,8,9,9a-decahydrocyclopenta[b]chromen-3a-ol **11** and 5-benzylidene-9-phenyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydrocyclopenta[b]chromene **12** (Varian 400, CDCl₃)

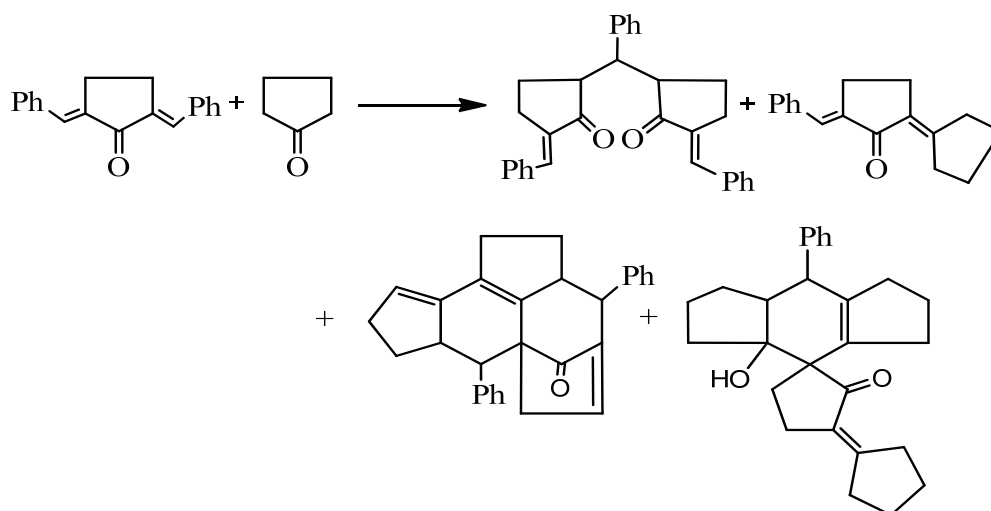
Формирование ключевых гидроксантиенового и гидроциклопентахроменового фрагментов образующихся продуктов, вероятно, протекает по одному из возможных альтернативных направлений, как первоначальная конденсация Михаэля с образованием 1,5-дикетона с последующей енолизацией одной из его карбонильных групп и циклизацией.

При введении в реакцию с циклогекса(пента)ноном дибензилиденциклопентанона образуется многокомпонентная смесь продуктов, что фиксируется по данным ТСХ и спектральными методами (ЯМР ¹H, ¹³C), но расшифровка затруднена в силу образования более двух веществ в смеси.



Данный факт служит основанием говорить о необычном протекании реакций дибензилиденциклопентанона с циклопен-

таном и позволяет предположить образование смеси из четырех продуктов реакции:



Таким образом, при проведении реакций α,β -непредельных кетонс с циклогекса(пента)ноном в условиях основного катализа (пиперидин) на направление реакции существенную роль оказывает размер цикла в исходном диеноне. При проведении реакций с дибензилиденциклогексаном образуются гидросигидроксанте(хром)ены и их продукты дегидратации. При введении в реакцию дибензилиденциклопентанона реакция протекает с образованием сложной смеси продуктов.

Список литературы

1. Vatsadze S. Z., Zyk N. V., Golikov A. G., Kriven'ko A. P. Chemistry of cross-conjugated dienones // Russian Chemical Reviews. 2008. Vol. 77, № 8. P. 661–681. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n08ABEH003771>
2. Zakharova G. V., Zyuz'kevich F. S., Gutrov V. N., Plotnikov V. G., Gromov S. P., Chibisov A. K., Gavrilova G. V., Nuriev V. N., Vatsadze S. Z. Effect of substituents on spectral, luminescent and time-resolved characteristics of 2,5-diarylidene derivatives of cyclopentanone // High Energy Chemistry. 2017. Vol. 51, № 2. P. 113–117. <https://doi.org/10.1134/S0018143917020126>
3. Пожаров М. В., Захарова Т. В. Синтез и изучение люминисцентных свойств комплекса тербия с 2,6-дибензилиденциклогексаном // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 5–11. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2015-15-4-5-11>
4. Chebanov V. A., Desenko S. M., Gurley T. W. Azaheterocycles based on α, β -Unsaturated carbonyls. Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. 210 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68367-4>
5. Vasilkova N. O., Kalugina A. S., Nikulin A. V., Krivenko A. P. Reactions of malononitrile with cross-conjugated dienone derivatives of cyclohexane. Synthesis of substituted partially hydrogenated quinoline- and chromenecarbonitriles // Russian Journal of Organic Chemistry. 2019. Vol. 55, № 7. P. 995–998. <https://doi.org/10.1134/S1070428019070145>
6. Gulai T. V., Morozova A. A., Golikov A. G. Condensation of 2,6-diarylmethylidenecyclohexa(penta)nonones with acetylacetone and ethyl acetoacetate // Russian Journal of



- Organic Chemistry, 2011, Vol. 47, № 11, P. 1690–1694. <https://doi.org/10.1134/S1070428011110066>
7. Исмиев А. И., Маггеррамов А. М., Сукач В. А., Вовк М. В. Синтез и реакции диацетил(диалкоксикарбонил) замещенных гидроксциклогексанонов // Журнал органической и фармацевтической химии. 2016. Т. 14, № 4 (56). С. 16–32.
 1. Vatsadze S. Z., Zyk N. V., Golikov A. G., Kriven'ko A. P. Chemistry of cross-conjugated dienones. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 8, pp. 661–681 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n08ABEH003771>
 2. Zakharova G. V., Zyuz'kevich F. S., Gutrov V. N., Plotnikov V. G., Gromov S. P., Chibisov A. K., Gavrilova G. V., Nuriev V. N., Vatsadze S. Z. Effect of substituents on spectral, luminescent and time-resolved characteristics of 2,5-diarylidene derivatives of cyclopentanone. *High Energy Chemistry*, 2017, vol. 51, no. 2, pp. 113–117. <https://doi.org/10.1134/S0018143917020126>
 3. Pozharov M. V., Zakharova T. V. Synthesis and Luminescence Studies of Terbium Complex with 2,6-dibenzylidenecyclohexanone. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2015, vol. 15, iss. 4, pp. 5–11 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2015-15-4-5-11>
 4. Chebanov V. A., Desenko S. M., Gurley T. W. *Azaheterocycles based on α, ϵ -Unsaturated carbonyls*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2008. 210 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68367-4>
 5. Vasilkova N. O., Kalugina A. S., Nikulin A. V., Krivenko A. P. Reactions of malononitrile with cross-conjugated dienone derivatives of cyclohexane. Synthesis of substituted partially hydrogenated quinoline- and chromenecarbonitriles. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, vol. 55, no. 7, pp. 995–998. <https://doi.org/10.1134/S1070428019070145>
 6. Gulai T. V., Morozova A. A., Golikov A. G. Condensation of 2,6-diarylmethylidenecyclohexa(penta)nonones with acetylacetone and ethyl acetoacetate. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1690–1694. <https://doi.org/10.1134/S1070428011110066>
 7. Ismiyev A. I., Maherramov A. M., Sukach V. A., Vovk M. V. The synthesis and reactions of diacetyl(diалкоксикарбонил) substituted hydroxycyclohexanones. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*, 2016, vol. 14, no. 4 (56), pp. 16–32 (in Russian).

Поступила в редакцию 11.01.22; одобрена после рецензирования 26.01.22; принята к публикации 14.02.22
The article was submitted 11.01.22; approved after reviewing 26.01.22; accepted for publication 14.02.22



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 128–132

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 128–132

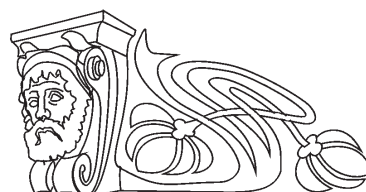
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-128-132>

Научная статья

УДК 547.659.1:547.815

Конденсация Михаэля 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафта-лен-1(2H)-она с метиленактивными соединениями в направленном синтезе О-гетероциклических гибридных систем



И. В. Каневская¹✉, А. Л. Иванова², Н. В. Пчелинцева¹, О. В. Федотова¹

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

²ООО «Эпам Системс», Россия, 410005, г. Саратов, ул. Рахова, д. 171

Каневская Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, irinastrashilina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3981-8032>

Иванова Александра Леонидовна, инженер по качеству, aleksandrleonodovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1053-8499>

Пчелинцева Нина Васильевна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, pchelincevanv555@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5830-9807>

Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0003-3941-4027>

Аннотация. Впервые рассмотрены подходы к конструированию новых гибридных полиоксагетероциклических соединений на основе взаимодействия 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафта-лен-1(2H)-она с метиленактивными соединениями 2H-хромен-2-онового ряда – 3-(1,3-диоксобутан-1-ил)-2H-хромен-2-оном и 4-гидрокси-2H-хромен-2-оном, а также их карбоциклическим аналогом – 1,3-индандионом в различных условиях. Выявлено, что в ходе реакции халкона с замещенным хромен-2-оном в пиперидине с последующей обработкой уксусной кислотой образуется ацетат оксодигидро-6H-бензохроменоксантилия. Установлено, что формирование подобной гибридной структуры с участием в конденсации Михаэля 1,3-индандиона в аналогичных условиях не представляется возможным. Превалирующим оказывается конкурентное нуклеофильное присоединение пиперидина по арилиденовому фрагменту с образованием тетрагидрооксонафта-ленилпиперидинилметилбензойной кислоты. Показано, что конденсированный аддукт халкона с 1,3-индандионом возникает при кипячении реагентов в пиридине. Использование хлороводородной кислоты при выделении продукта реакции способствует ароматизации образующегося дигидрохроменового цикла, что в конечном итоге приводит к хлориду оксодигидробензоинденохроменилия. Аналогичная тенденция отмечается и при введении в изучаемое превращение 4-гидрокси-2H-хромен-2-она. Впервые установлено, что при проведении реакции в ледяной уксусной кислоте с добавлением пиперидина в качестве катализатора последний также выступает азануклеофилом и конкурентно связывается с реакционным центром субстрата. Замена растворителя на пиридин приводит к формированию гибридной системы – оксодигидробензохроменохроменилбензойной кислоты. При этом солеобразования после обработки хлороводородной кислотой не наблюдается. Таким образом, в ходе исследования рассмотрен новый синтетический подход к формированию гибридных хроменовых, ксантиновых систем. Наблюдаемое солеобразование может явиться фактором повышения биологической доступности вновь синтезированных соединений.

Ключевые слова: арилидендигидронафта-лен-1(2H)-он, 2H-хромен-2-оны, конденсация Михаэля, гибридные полиоксагетеро(карбо)циклические соединения

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00446).

Для цитирования: Каневская И. В., Иванова А. Л., Пчелинцева Н. В., Федотова О. В. Конденсация Михаэля 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафта-лен-1(2H)-она с метиленактивными соединениями в направленном синтезе О-гетероциклических гибридных систем // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 128–132. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-128-132>

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



Article

Michael condensation of 2-(4-carboxybenzylidene)-3,4-dihydronaphthalene-1(2H)-one with methylene active compounds in the targeted synthesis of O-heterocyclic hybrid systemsI. V. Kanevskaya¹✉, A. L. Ivanova², N. V. Pchelintseva¹, O. V. Fedotova¹¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia²EPAM Systems, 171 Rakhova St., Saratov 410005, RussiaIrina V. Kanevskaya, irinastrashilina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3981-8032>Aleksandra L. Ivanova, aleksandraleonodovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1053-8499>Nina V. Pchelintseva, pchelinzeevanv555@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5830-9807>Olga V. Fedotova, <https://orcid.org/0000-0003-3941-4027>

Abstract. Approaches to the design of new hybrid polyoxaheterocyclic compounds based on the interaction of 2-(4-carboxybenzylidene)-3,4-dihydronaphthalene-1(2H)-one with methylene active compounds of the 2H-chromen-2-one series – 3-(1,3-dioxobutan-1-yl)-2H-chromen-2-one and 4-hydroxy-2H-chromen-2-one, as well as their carbocyclic analogue – 1,3-indanedione under various conditions have been considered. It has been revealed for the first time that during the reaction of the studied chalcone with 3-acetoacetyl-2H-chromen-2-one in a piperidine medium, followed by treatment with acetic acid, the hybrid acetate 7-(4-carboxyphenyl)-8-oxo-5,8-dihydro-6H-benzo[*h*]chromeno[3,2-*b*]xanthylum is formed. It has been found that the formation of such a hybrid structure with the participation of 1,3-indanedione in the Michael condensation as the methylene component under similar conditions is not possible. In this case, the competitive nucleophilic addition of piperidine at the arylidene fragment with the formation of 4-((1,2,3,4-tetrahydro-1-oxonaphthalen-2-yl)(piperidin-1-yl)-methyl)benzoic acid is predominant. It has been shown that the condensed adduct of arylidene dihydronaphthalene-1(2H)-one with 1,3-indanedione arises by refluxing the reagents in pyridine. The use of hydrochloric acid in the isolation of the reaction product contributes to the aromatization of the resulting dihydrochromene ring, which ultimately leads to the chloride 7-(4-carboxyphenyl)-8-oxo-6,8-dihydro-5H-benzo[*h*]indeno[1,2-*b*]chromen-13-ium. A similar trend is observed when 4-hydroxy-2H-chromen-2-one is introduced into the transformation under study. It has been found for the first time that when the reaction is carried out in glacial acetic acid with the addition of piperidine as a catalyst, the latter also acts as an azanucleophile and competitively binds to the reaction center of the substrate. Replacing the solvent with pyridine leads to the formation of a hybrid system, 4-(6-oxo-8,9-dihydro-6H,7H-benzo[*h*]chromeno[4,3-*b*]chromen-7-yl)-benzoic acid. In this case, salt formation after treatment with hydrochloric acid is not observed. Thus, in the course of the study, a new synthetic approach to the formation of hybrid chromene, xanthene systems has been considered. The observed salt formation can be the factor in increasing the bioavailability of newly synthesized compounds.

Keywords: arylidene dihydronaphthalene-1(2H)-one, 2H-chromen-2-ones, Michael condensation, polyoxahetero(carbo)cyclic compounds

Acknowledgements. This study was performed under financial support by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-03-00446).

For citation: Kanevskaya I. V., Ivanova A. L., Pchelintseva N. V., Fedotova O. V. Michael condensation of 2-(4-carboxybenzylidene)-3,4-dihydronaphthalene-1(2H)-one with methylene active compounds in the targeted synthesis of O-heterocyclic hybrid systems. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 128–132 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-128-132>

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

Введение

Синтез гибридных систем конструированием путем отбора по меньшей мере двух биологически активных молекул является удобным методом получения биологически активных соединений в рамках открытия новых лекарственных средств.

α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения являются широко распространенными строительными блоками в органическом синтезе, хорошо известными как промежуточные продукты для синтеза разнообразных гетероциклических, в том числе и гибридных систем, многие из которых обладают высокой биологической активностью и играют важную роль в медицинской химии. Именно наличие

α,β -ненасыщенной карбонильной системы в халконах делает их химически и биологически привлекательными [1, 2].

Среди встречающихся в природе халконов [3] и их синтетических аналогов [4] известны соединения, проявляющие цитотоксическую, антимитотическую активность в отношении культивируемых опухолевых клеток. Соединения данного ряда обладают антимикробными, фунгицидными, противовоспалительными, антибактериальными и противовирусными свойствами [5–7]. Наличие еноновой функции придает антибиотическую активность, однако некоторые вещества этого типа являются токсичными для животных и насекомых [8].



Халконы являются важными предшественниками в синтезе флавонов, флаванолов, хроманов, пиранонов, замещенных пиридинов, хинолинов, пиримидинов и хиназолинов и многих других классов соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение синтетических возможностей 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафтаден-1(2H)-она в конденсации Михаэля на пути к формированию гибридных хроменохромоновых(ксантеновых) систем.

Материалы и методы

Тонкослойная хроматография проводилась на пластинках Silufol-UV254, элюент – гексан-этилацетат-ацетон – 3:1:1, проявитель пары йода.

Элементный анализ проводили на программно-аппаратном анализаторе Vario Micro Cube.

Спектры ЯМР записаны на приборе Varian 400 при 20–25°C. Рабочая частота для спектров ЯМР ^1H – 400, для спектров ЯМР ^{13}C – 100 МГц. Внутренние стандарты – тетраметилсилан (^1H , ^{13}C), растворитель – диметилсульфоксид- d_6 .

Общая методика синтеза

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 2.26 ммоль халкона **1**, 2.26 ммоль метиленактивного реагента, 10 мл растворителя, кипятили. По окончании реакции смесь упаривали на воздухе, обрабатывали гептаном (концентрированной хлороводородной кислотой), промывали водой, сушили.

Ацетат 7-(4-карбоксифенил)-8-оксо-5,8-дигидро-6H-бензо[h]хромено[3,2-b]ксантилия (3). Синтез проводили с использованием 0.52 г (2.26 ммоль) хромен-2-она **2**, ледяной уксусной кислоты и катализатора пиперидина. Время реакции 15 ч. Получали 0.98 г (71%) желтых кристаллов ацетата **3**. Т пл. 135–136 °C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.06 с (3H, CH_3), 2.98 м (4H, CH_2), 6.88 с (1H, $\text{CH}_{\text{вин}}$), 8.86 с (1H, $\text{CH}_{\text{вин}}$), 6.35–8.21 м (12H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.4 (CH_3), 27.8 (C_6), 28.8 (C_5), 103.2 (C_{15}), 126.8, 127.4, 128.0, 129.7, 129.8, 130.1, 130.7, 130.9, 131.0, 131.2, 132.9, 133.5, 133.8, 135.3, 137.2, 138.6, 139.2, 146.2, 146.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.7 (C_{6a}), 132.6 (C_9), 141.2 (C_{8a}), 144.4 (C_{16a}), 145.6 (C_{7a}), 160.4 (C_{15a}), 162.1 (C_{14a}), 171.3 (COOH), 187.9 (C=O). Найдено, %: C 74.24; H 4.42; $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_7$. Вычислено, %: C 74.71; H 4.18.

Хлорид 7-(4-карбоксифенил)-8-оксо-6,8-дигидро-5H-бензо[h]индено[1,2-b]хромен-13-

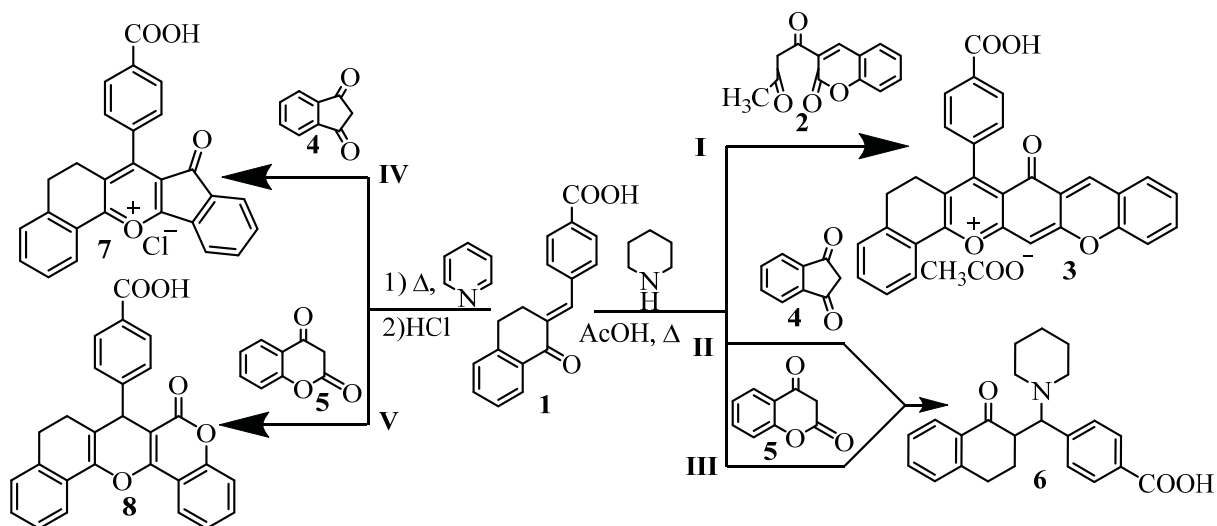
илия (7). Синтез проводили с использованием 0.32 г (2.26 ммоль) дикетона **4**, растворителя пиридина. Время реакции 8 ч. Получали 0.76 г (76%) светло-желтых кристаллов соединения **7**. Т пл. 128–129 °C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.01 д (2H, CH_2), 3.17 д (2H, CH_2), 7.18–8.62 м (12H, Ar), 10.16 с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.1 (C_6), 28.6 (C_5), 126.89, 127.2, 128.1, 129.6, 129.8, 130.6, 130.9, 131.2, 131.4, 131.8, 132.6, 133.7, 133.9, 135.0, 137.0, 138.4, 139.1, 146.0 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.4 (C_{6a}), 132.5 (C_{13a}), 141.0 (C_{12b}), 145.9 (C_{7a}), 146.5 (C_7) 171.1 (COOH), 183.6 (C=O). Найдено, %: C 73.97; H 4.02; Cl 8.32. $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 73.56; H 3.89; Cl 8.04.

4-(6-оксо-8,9-дигидро-6H,7H-бензо[h]хромено[4,3-b]хромен-7-ил)-бензойная кислота (8). Синтез проводили с использованием 0.37 г (2.26 ммоль) 4-гидрокси-2H-хромен-2-она **5**, растворителя пиридина. Время реакции 11 ч. Получали 0.84 г (88%) бесцветных кристаллов соединения **8**. Т пл. 195–196 °C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.97 т (2H, CH_2), 3.17 т (2H, CH_2), 6.36 с (1H, CH), 7.30–8.86 м (12H, Ar), 10.16 с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.7 (C_9), 28.3 (C_8), 36.8 (C_7), 126.9, 127.4, 128.5, 129.3, 129.6, 130.4, 130.7, 131.0, 131.9, 132.4, 133.4, 133.7, 135.4, 137.2, 138.4, 139.1, 146.0 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.6 (C_{7a}), 132.1 (C_{13a}), 141.0 (C_{2b}), 145.9 (C_{7a}), 146.5 (C_{6a}), 167.0 (C=O), 171.1 (COOH). Найдено, %: C 76.62; H 4.53; $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 76.77; H 4.30.

Результаты и их обсуждение

Ранее [9] нами на основе халкона – 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафтаден-1(2H)-она (**1**) и 3-(1,3-диоксобутан-1-ил)-2H-хромен-2-она (**2**) в присутствии основных катализаторов были получены гибридные системы – хромено-бензохромены и продукты их ароматизации – соли хроменобензогидрохроменилия, содержащие фармакофорные фрагменты реагирующих веществ.

В продолжение исследования, учитывая широкие синтетические возможности субстратов, впервые осуществлено взаимодействие халкона **1** и хромен-2-она (**2**) в среде пиперидина с последующей обработкой уксусной кислотой (схема **1**, **I**). Выявлено, что в данных условиях образуется гибридный ацетат 7-(4-карбоксифенил)-8-оксо-5,8-дигидро-6H-бензо[h]хромено[3,2-b]ксантилия **3**.



С целью расширения ряда структур, включающих фармакофорный скаффолд – полигетероциклический хроменовый (ксантеновый) фрагмент, нами исследовано взаимодействие халкона **1** с 1,3-индандионом (**4**) в аналогичных условиях (схема **1, II**). Выявлено, что в рассматриваемом варианте превращения конденсация Михаэля не имеет места, а протекает конкурентная реакция нуклеофильного присоединения пиперидина с образованием 4-((1,2,3,4-тетрагидро-1-оксонафтаден-2-ил) (пиперидин-1-ил)-метил)бензойной кислоты **6**, что также наблюдалось нами ранее [9] при использовании пиперидина.

Ранее [9] установлена возможность О-гетероциклизации аддукта халкона **1** с хромен-2-оном (**2**) и дальнейшего солеобразования при кипячении реакционной смеси в пиридине с последующей обработкой смеси хлороводородной кислотой. Нами впервые показано, что взаимодействие изучаемого халкона **1** с дикетоном **4** протекает аналогично и ведет к формированию хлорида 7-(4-карбоксифенил)-8-оксо-6,8-дигидро-5Н-бензо[*h*]индено[1,2-*b*]хромен-13-илия (**7**) (схема **1, IV**).

Установлено, что введение в качестве метиленовой компоненты в рассматриваемую конденсацию Михаэля 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она (**5**) в аналогичных условиях (схема **1, V**) приводит к получению гибридной системы – 4-(6-оксо-8,9-дигидро-6Н,7Н-бензо[*h*]хромено[4,3-*b*]хромен-7-ил)бензойной кислоты (**8**). Последнюю можно рассматривать как интермедиат на пути к структурному аналогу ассоциатов **3** и **7**.

Отсутствие ароматизации в данном случае может быть обусловлено большей стабильностью хроменогидрохроменовых структур в выбранных условиях за счет непосредственной близости двух О-гетерофрагментов.

При использовании пиперидина как более сильного нуклеофила, конкурирующего с 4-гидрокси-2Н-хромен-2-оном (**5**) за связывание с халконом **1**, получить гибрид **8** не удастся, как и в случае с дикетоном **4** (схема **1, III**).

Строение соли **3** установлено на основании данных ЯМР¹H спектра по ключевым сигналам винильных протонов при 6.88 и 8.86 м.д. Н¹ и Н² соответственно. Так же обнаружены мультиплеты метиленовых протонов алицикла при 2.98 м.д. Об ароматизации и образовании соли позволяет судить отсутствие сигналов в области 3–6 м.д, а также присутствие синглета трех протонов при 2.06 м.д., который можно отнести к метильной группе ацетат-аниона. В двумерном HSQC спектре имеется корреляция 2.06/26.4 м.д., подтверждающая наличие ацетат-аниона.

В ЯМР ¹H спектре хлорида **7** присутствуют сигналы метиленовых протонов при 3.01 и 3.17 м.д., синглет протона карбоксильной группы при 10.16 м.д. и мультиплет ароматических протонов в области 7.18–8.62 м.д.

В ЯМР ¹H спектре соединения (**8**) отмечены сигналы двух метиленовых протонов 2.97 и 3.17 м.д., соответствующих двум CH₂-группам насыщенного фрагмента. Синглет при 10.16 м.д., характерный для протона карбоксильной группы, наличие синглета при 6.36 м.д. третичного протона, коррелирующего в НМВС спектре с карбонильным атомом углерода при 167 м.д.,



является подтверждением образования центрального пиранового гетероцикла. Образование гибридной системы доказывает отсутствие сигналов винильных протонов в виде синглетов при 5.6 и 7.8 м.д., присущих 4-гидрокси-2Н-хромен-2-ону и 2-(4-карбоксибензилиден)-3,4-дигидронафтален-1(2Н)-ону соответственно.

Заключение

Таким образом, выявлена возможность формирования конденсированных гибридных структур хромено(ксантено)хроменового, хроменоинденового рядов на основе конденсации Михаэля арилидендигидронафтален-1(2Н)-она с метиленактивными соединениями. Отмечено, что использование пиридина, одновременно как катализатора и растворителя, способствует общей тенденции образования замещенных бензогидрохроменов, претерпевающих гетероароматизацию в кислой среде, и может быть рассмотрено как новый подход к их синтезу.

Список литературы

1. Nimavat K. S., Popat K. H., Vasoya S. L., Joshi H. S. Synthesis anticancer, antitubercular and antimicrobial activity of some new pyrimidine derivatives // *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2003. Vol. 12, № 3. P. 217–220.
2. Vashi K., Naik H. B. Synthesis and antibacterial activity of some novel chalcones and pyrimidine-2-one derivatives // *Asian Journal of Chemistry*. 2005. Vol. 17, № 1. P. 240.
3. Go M. L., Wu X., Liu X. L. Chalcones: An update on cytotoxic and chemoprotective properties // *Current Medicinal Chemistry*. 2005. Vol. 12, № 4. P. 483–499.
4. Boeck P., Falcao C. A. B., Leal P. C., Yunes R. A., Cechinel Filho V., Torres-Santos E. C., Rossi-Bergmann B. Synthesis of chalcone analogues with increased antileishmanial activity // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2006. Vol. 14, № 5. P. 1538–1545.
5. Jayasinghe L., Balasooriya B. A. I. S., Padmini W. C., Hara N., Fujimoto Y. Geranyl chalcone derivatives with antifungal and radical scavenging properties from the leaves of *Artocarpus nobilis* // *Phytochemistry*. 2004. Vol. 65, № 9. P. 1287–1290.
6. Tsukiyama R. I., Katsura H., Tokuriki N., Kobayashi M. Antibacterial activity of licochalcone A against spore-forming bacteria // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2002. Vol. 46, № 5. P. 1226–1230.
7. Kiat T. S., Phippen R., Yusof R., Ibrahim H., Khalid N., Abd Rahman N. Inhibitory activity of cyclohexenyl chalcone derivatives and flavonoids of fingerroot, *Boesenbergia rotunda* (L.), towards dengue-2 virus NS3 protease // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2006. Vol. 16, № 12. P. 3337–3340.
8. Wang S. L., Ho T. I. Substituent effects on intramolecular charge-transfer behaviour of styrylheterocycles // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000. Vol. 135, № 2–3. P. 119–126.
9. Иванова А. Л., Каневская И. В., Федотова О. В. Синтез гибридных соединений на основе 2-(4-карбоксибензилиден)-3, 4-дигидронафтален-1 (2Н)-онов // *Журнал органической химии*. 2019. Т. 55, № 8. С. 1287–1290.

Reference

1. Nimavat K. S., Popat K. H., Vasoya S. L., Joshi H. S. Synthesis anticancer, antitubercular and antimicrobial activity of some new pyrimidine derivatives. *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2003, vol. 12, no. 3, pp. 217–220.
2. Vashi K., Naik H. B. Synthesis and antibacterial activity of some novel chalcones and pyrimidine-2-one derivatives. *Asian Journal of Chemistry*, 2005, vol. 17, no. 1, pp. 240.
3. Go M. L., Wu X., Liu X. L. Chalcones: an update on cytotoxic and chemoprotective properties. *Current Medicinal Chemistry*, 2005, vol. 12, no. 4, pp. 483–499.
4. Boeck P., Falcao C. A. B., Leal P. C., Yunes R. A., Cechinel Filho V., Torres-Santos E. C., Rossi-Bergmann B. Synthesis of chalcone analogues with increased antileishmanial activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2006, vol. 14, no. 5, pp. 1538–1545.
5. Jayasinghe L., Balasooriya B. A. I. S., Padmini W. C., Hara N., Fujimoto Y. Geranyl chalcone derivatives with antifungal and radical scavenging properties from the leaves of *Artocarpus nobilis*. *Phytochemistry*, 2004, vol. 65, no. 9, pp. 1287–1290.
6. Tsukiyama R. I., Katsura H., Tokuriki N., Kobayashi M. Antibacterial activity of licochalcone A against spore-forming bacteria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2002, vol. 46, no. 5, pp. 1226–1230.
7. Kiat T. S., Phippen R., Yusof R., Ibrahim H., Khalid N., Abd Rahman N. Inhibitory activity of cyclohexenyl chalcone derivatives and flavonoids of fingerroot, *Boesenbergia rotunda* (L.), towards dengue-2 virus NS3 protease. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2006, vol. 16, no. 12, pp. 3337–3340.
8. Wang S. L., Ho T. I. Substituent effects on intramolecular charge-transfer behaviour of styrylheterocycles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, vol. 135, no. 2–3, pp. 119–126.
9. Ivanova A. L., Kanevskaya I. V., Fedotova O. V. Synthesis of Hybrid Compounds on the Basis of 4-[(1-Oxo-3, 4-dihydro-2H-naphthalen-2-ylidene)methyl] benzoic acid. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, vol. 55, no. 8, pp. 1231–1233 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.01.22; одобрена после рецензирования 03.02.22; принята к публикации 07.02.22
The article was submitted 17.01.22; approved after reviewing 03.02.22; accepted for publication 07.02.22




Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 133–141
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 133–141
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-133-141>

Научная статья
УДК 543:615.33

Транспортные свойства немодифицированных и модифицированных нанотрубками полианилина амоксициллинселективных мембран



Р. К. Мурсалов , Е. Г. Кулапина, Н. А. Бурмистрова, А. И. Воеводина

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

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

Кулапина Елена Григорьевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, kulapinaeg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5644-5039>

Бурмистрова Наталия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>

Воеводина Анастасия Ильинична, студент 4-го курса Института химии, voievodina_anastasiia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-6183>

Аннотация. Транспортные процессы, протекающие в полимерных матрицах, характеризуют их физико-химические свойства, определяют направления практического применения. Критически рассмотрены литературные данные по ионному транспорту в пластифицированных полимерных мембранах, теоретическим аспектам мембранного транспорта. Показаны влияние модификатора на транспортные свойства мембран и возможность реализации новой амоксициллинселективной пластифицированной мембраны на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебра (I)-амоксициллин ($[Ag(Amox)_2]DMDSA$), в состав которой входит молекулярно-импринтированный полимер (МИП) – нанотрубки полианилина (PANI NT), представляющие особый интерес в качестве модификаторов сенсорных и мембранных композиций. Изучены транспортные свойства немодифицированных и модифицированных нанотрубками полианилина пластифицированных поливинилхлоридных мембран. Установлено влияние концентрации активных компонентов мембран, примембранных растворов антибиотиков, модификатора на транспортные свойства. Оценены количественные характеристики мембранного транспорта: коэффициент проницаемости и поток ионов.

Ключевые слова: поливинилхлоридные пластифицированные мембраны, ионный транспорт, амоксициллин, нанотрубки полианилина

Для цитирования: Мурсалов Р. К., Кулапина Е. Г., Бурмистрова Н. А., Воеводина А. И. Транспортные свойства немодифицированных и модифицированных нанотрубками полианилина амоксициллинселективных мембран // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 133–141. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-133-141>

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

Article

Transport properties of unmodified and modified polyaniline nanotubes of amoxicillin-selective membranes

R. K. Mursalov , E. G. Kulapina, N. A. Burmistrova, A. I. Voevodina

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

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

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

Natalia A. Burmistrova, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>

Anastasia I. Voevodina, voievodina_anastasiia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4638-6183>

Abstract. The transport processes occurring in polymer matrix characterize their physico-chemical properties, determine the directions of practical application. The literature data on ion transport in plasticized polymer membranes and theoretical aspects of membrane transport are critically reviewed. The effect of the modifier on the transport properties of membranes is shown. The article shows the possibility of implementing a new amoxicillin-selective plasticized membrane ($[Ag(Amox)_2]DMDSA$), which includes a molecular imprinted polymer (MIP) – polyaniline nanotubes (PANI NT), which are of particular interest as modifiers of sensory and membrane compositions. The transport properties of unmodified and



modified polyaniline nanotubes of plasticized polyvinyl chloride membranes have been studied. The effect of the concentration of near-membrane aqueous solutions of antibiotics, modifier on transport properties has been established. Quantitative characteristics of membrane transport are estimated: permeability coefficient and ion flux.

Keywords: polyvinyl chloride plasticized membranes, ion transport, amoxicillin, polyaniline nanotubes

For citation: Mursalov R. K., Kulapina E. G., Burmistrova N. A., Voevodina A. I. Transport properties of unmodified and modified polyaniline nanotubes of amoxicillin-selective membranes. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 133–141 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-133-141>

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

Введение

Мембранное разделение посредством полимерных мембран имеет разноплановые области и подходы применения [1–3]. Для определения количественных характеристик ионного транспорта в полимерных пластифицированных мембранах проведен анализ литературных данных, охватывающих теоретические и практические аспекты расчета транспортных характеристик. Исследованы взаимозависимости между сопротивлением мембраны, предельным током и числами переноса коионов и противоионов [4, 5]. Процессы переноса частиц, диффундирующих при мембранном транспорте, сочетают последовательные стадии: перенос компонентов исходного потока к мембране; внедрение этих компонентов в мембрану; транспорт компонентов через мембрану с последующим отводом продуктов разделения [6].

Сопротивление мембраны вносит весомый вклад в общее описание количественных свойств и процессов мембранного транспорта. Закономерен факт увеличения сопротивления при уменьшении концентрации, показано, что сопротивление не является постоянной величиной [7–9]. Применимость разных подходов к определению данного параметра приводит к получению различных результатов. Изучалось влияние температуры на транспорт ионов через ионообменные мембраны. В данном случае речь идет о линейном законе Онзагера [10].

В ионитовых мембранах выполняются свойства полупроницаемой мембраны, через которую способны проникать частицы только определенного сорта. Однако с увеличением концентрации раствора избирательная проницаемость мембран уменьшается, характер зависимости мембранного потенциала от концентрации раствора изменяется [11, 12].

По величинам стационарных сопротивлений рассчитаны кажущиеся константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$) ассоциатов β -лактам-тетрадециламмоний в мембранной фазе методом Краусса–Брея [13].

Отмечается, что при увеличении временного диапазона синтеза для мембран PANI/МФ-4СК морфология фибриллярного типа изменяется на

гранулярную, что является важным обстоятельством при изучении проводимости [14, 15]. Для улучшения транспортных свойств мембраны модифицируют токопроводящими полимерами [16–26].

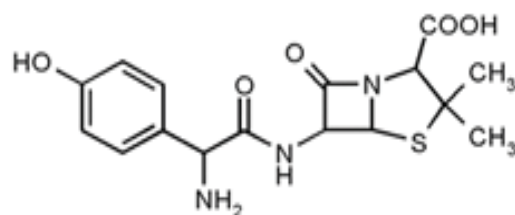
Целью настоящей работы явилась оценка влияния нанотрубок полианилина на транспортные свойства мембран на основе ассоциатов диметилдистеариламмония (ДМДСА) с комплексными соединениями серебра (I)-амоксициллин $\text{Ag}(\text{Амох})_2\text{ДМДСА}$, оценка проницаемости и потока ионов для амоксициллина.

Материалы и методы

В работе исследованы пластифицированные поливинилхлоридные мембраны на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебра (I)-амоксициллин.

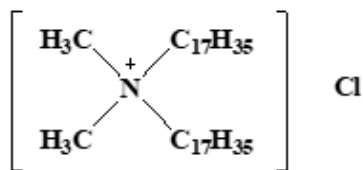
Названия и формулы используемых веществ представлены ниже на схемах:

Амоксициллин (Амох) – полусинтетический пенициллиновый антибиотик. Коммерческое название препарата «Амоксициллин», фирма-производитель: АО «Биохимик», Россия; форма выпуска: таблетки (заявленное содержание активного вещества 500 мг).



Растворы амоксициллина концентрации 0,01 М готовили растворением соответствующих навесок в дистиллированной воде; рабочие растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-7}$ М готовили последовательным разбавлением.

Раствор хлорида диметилдистеариламмония (ДМДСА) с концентрацией 0,01 М готовили по точной навеске препарата (0,0558 г) и количественно переносили в делительную воронку, растворяли в 10 мл хлороформа. Структурная формула диметилдистеариламмония хлорида:



В работе применяли 0,01 М растворы нитрата серебра, в качестве модификаторов использованы нанотрубки полианилина.

Использовали весы аналитические AND Company Limited HR-250 A 252g / 0,1 mg Япония. В исходных 0,01 М водных растворах амоксциллина отделяли вспомогательные вещества путем фильтрования с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента».

Синтез электродноактивного вещества (ЭАВ) описан авторами в [27].

Получение пластифицированных мембран осуществляли внесением в бокс электродноактивного вещества, растворителя-пластификатора ДБФ. Затем при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 3 мл растворителя (циклогексанон) и постепенно навеску поливинилхлорида (соотношение ПВХ:ДБФ по

массе равно 1:3). Перемешивание продолжали до тех пор, пока не образуется гомогенная смесь. Полученную мембранную композицию выливали в чашку Петри и оставляли под тягой до полного испарения растворителя. Высушивание проводили на строго горизонтальной поверхности для получения мембраны одинаковой толщины. Приготовленная мембрана имеет вид эластичной и прозрачной пленки толщиной около 0,5 мм и хранится над парами ДБФ. Для получения пластифицированных модифицированных мембран применен аналогичный алгоритм (с учетом соотношения навесок электродноактивного вещества и модификатора 1:1).

Транспортные свойства мембран изучали методом приложенного потенциала с использованием четырехэлектродной схемы, состоящей из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрирующих) электродов [16]. Ячейка представляет собой цилиндр, состоящий из двух равных отсеков, между которыми наклеена мембрана диаметром 1 см (рис. 1).

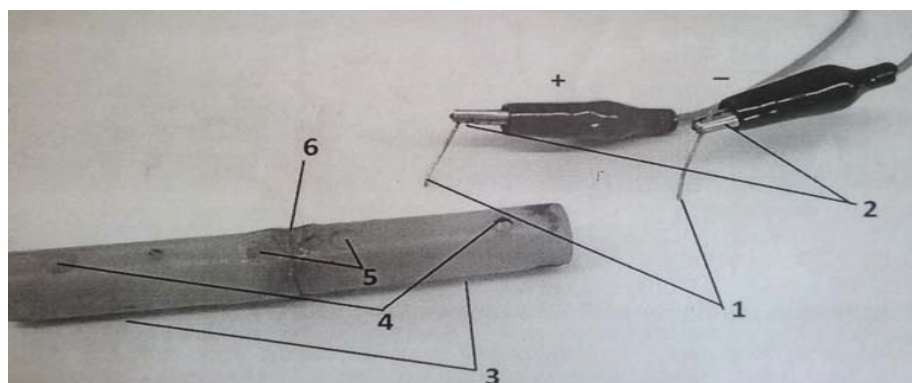


Рис. 1. Устройство электрохимической ячейки: платиновые электроды ($l = 1$ см) (1), контакты типа «крокодил» (2), отсеки электрохимической ячейки (3), гнезда под платиновые электроды (4), гнезда под солевые мосты (5), мембрана (6)

Fig. 1. Electrochemical cell device: platinum electrodes ($l = 1$ cm) (1), «crocodile» type contacts (2), compartments of the electrochemical cell (3), sockets for platinum electrodes (4), sockets for salt bridges (5), membrane (6)

Напряжение на мембране при прохождении тока регистрировали с помощью двух электродов сравнения, подключенных к мультиметру DT9202A и последовательно подключённому микроамперметру М244. Источником поляризации служил гальваностат.

Для определения сопротивления пластифицированных мембран с поливинилхлоридной матрицей на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебро (I)-амоксциллин в от-

сек электрохимической ячейки (приемник) помещается раствор антибиотика с концентрацией $C = 1 \cdot 10^{-7}$ М, а в отсек источника – раствор антибиотика с большей концентрацией ($1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М). Серия растворов в пробирках на 10 мл была приготовлена из исходного раствора амоксциллина концентрации 0,01 М. При снятии показаний с прибора в ходе эксперимента заметно изменяются как напряжение, так и сила тока, в зависимости от состава и свойств исследуемой мембраны.



Исходя из величин данных параметров, рассчитывается электрическое сопротивление мембраны по закону Ома:

$$R = \frac{U}{I},$$

где R – сопротивление мембраны, МОм; U – напряжение на мембране, В; I – сила тока, мкА.

Результаты и их обсуждение

Исследованы транспортные свойства немодифицированных и модифицированных нанотрубками полианилина пластифицированных мембран на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебро (I)-амоксциллин при варьировании концентрации ЭАВ и амоксциллина в примембранных растворах $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-7}$ М (рис. 2).

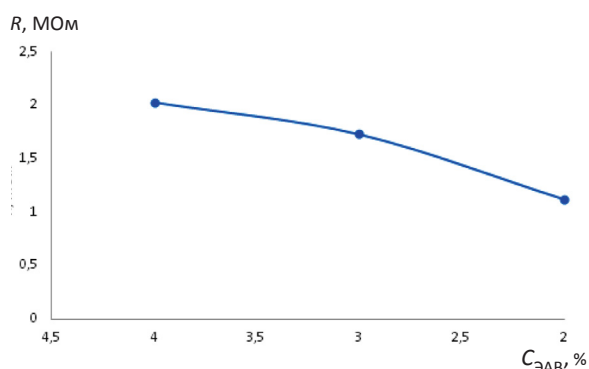


Рис. 2. Зависимость стационарного сопротивления пластифицированной мембраны $[\text{Ag}(\text{Амох})_2]\text{ДМДСА}$ от концентрации ЭАВ; C (примембранная) $1 \cdot 10^{-4} | 1 \cdot 10^{-7}$ М
Fig. 2. Dependence of stationary resistance of plasticized $[\text{Ag}(\text{Амох})_2]\text{DMDSA}$ from the concentration of EAS; C (primembrane) $1 \cdot 10^{-4} | 1 \cdot 10^{-7}$ М

На рис. 3 приведены зависимости сопротивления пластифицированных ПВХ-мембран на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебро (I)-амоксциллин от времени.

Проведено модифицирование исследуемой мембраны на основе $[\text{Ag}(\text{Амох})_2]\text{ДМДСА}$ нанотрубками полианилина, т.е. синтез молекулярно-импринтированного полимера (МИП), селективных к амоксциллину на поверхности мембран. Темно-зеленый оттенок модифицированной мембраны свидетельствует о том, что МИП в ее составе находится в форме изумруда (рис. 4).

Полианилин и нанотрубки обладают хорошей проводимостью и за счет этого являются взаимодополняемыми материалами; при их сочетании установлен оптимальный эффект –

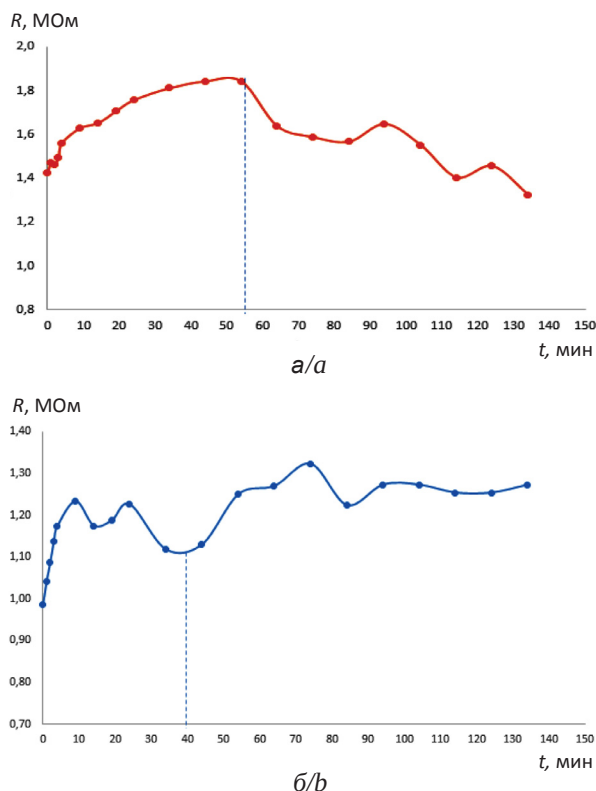


Рис. 3. Зависимость сопротивления амоксциллинселективных мембран от времени: а – $C_{\text{ЭАВ}}$ 2%, $1 \cdot 10^{-3} | 1 \cdot 10^{-7}$ М; б – $C_{\text{ЭАВ}}$ 4%, $1 \cdot 10^{-2} | 1 \cdot 10^{-7}$ М растворов амоксциллина
Fig. 3. Dependence of the resistance of amoxicillin-selective membranes on time: а – C_{EAS} 2%, $1 \cdot 10^{-3} | 1 \cdot 10^{-7}$ М; б – C_{EAS} 4%, $1 \cdot 10^{-2} | 1 \cdot 10^{-7}$ М aqueous solutions of amoxicillin



Рис. 4. Фотография исследуемой мембраны на основе $[\text{Ag}(\text{Амох})_2]\text{ДМДСА}$, модифицированной нанотрубками полианилина ($C_{\text{ЭАВ}}=2\%$)

Fig. 4. Photo of the investigated membrane based on $[\text{Ag}(\text{Амох})_2]\text{DMDSA}$ modified polyaniline nanotubes ($C_{\text{EAS}}=2\%$)

улучшение ионного транспорта через модифицированную мембрану, выраженное установлением стационарного сопротивления при динамическом равновесии в исследуемой системе. Показаны



результаты эксперимента (табл. 1), согласно которым можно резюмировать, что использование молекулярно-импринтированного полимера на основе нанотрубок полианилина в качестве мо-

дификатора позволяет снижать сопротивление мембран примерно в 1,5 раза для растворов с разным градиентом концентраций в отсеках электрохимической ячейки, разделяемых мембраной.

Таблица 1 / Table 1

Стационарные значения омических сопротивлений мембран на основе $[Ag(Amox)_2]DMDSA+PANI\ NT$
($n = 3, P = 0,95$)
Stationary values of ohmic resistances of membranes based on $[Ag(Amox)_2]DMDSA+PANI\ NT$
($n = 3, P = 0,95$)

Концентрация примембранных растворов, М Concentration of primembrane aqueous environments, M	R_{stat} , МОм: до (1) и после (2) изменения поляризации R_{stat} , MOhm: before (1) and after (2) the polarization change	
	1	2
$1 \cdot 10^{-2} 1 \cdot 10^{-7}$	$(1,28 \pm 0,57)$	$(1,24 \pm 0,55)$
$1 \cdot 10^{-3} 1 \cdot 10^{-7}$	$(1,53 \pm 0,47)$	$(1,52 \pm 0,57)$
$1 \cdot 10^{-4} 1 \cdot 10^{-7}$	$(1,77 \pm 0,19)$	$(1,66 \pm 0,52)$

Приведены зависимости стационарного сопротивления от концентрации примембранных растворов ПВХ-мембран, модифицированных нанотрубками полианилина (рис. 5).

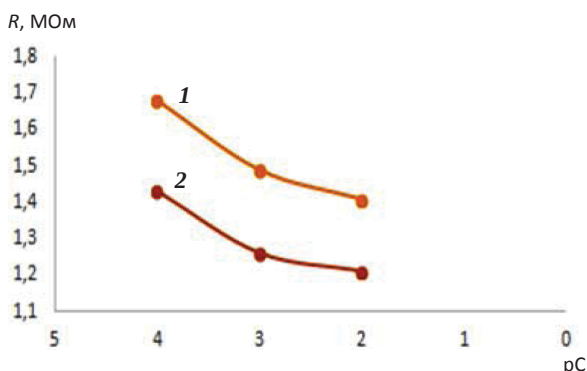


Рис. 5. Зависимость стационарного сопротивления мембран на основе $[Ag(Amox)_2]DMDSA+PANI\ NT$ от концентрации примембранных растворов амоксицилина:

1 – до, 2 – после изменения поляризации

Fig. 5. Dependence of stationary resistance of membranes based on $[Ag(Amox)_2]DMDSA+PANI\ NT$ from the concentration of primembrane aqueous solutions of amoxicillin:

1 – before, 2 – after the polarization change

Оценены количественные характеристики мембранного транспорта: коэффициент проницаемости и поток ионов [6, 16]. Коэффициент проницаемости P – количество вещества, проникающее через единицу поверхности мембраны, имеющей единичную толщину, в единицу времени при перепаде концентраций, равном единице. Поток ионов J – количество вещества, проходящего через единицу поверхности мембраны в единицу времени. Объёмные характеристики ионообменных мембран зависят от времени их контакта с растворами антибиотиков (рис. 6, а, б).

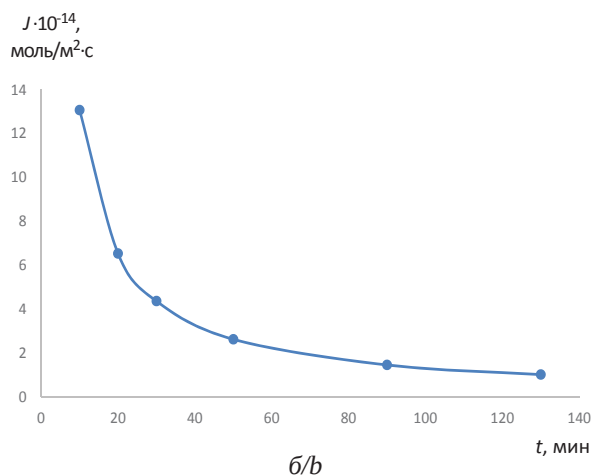
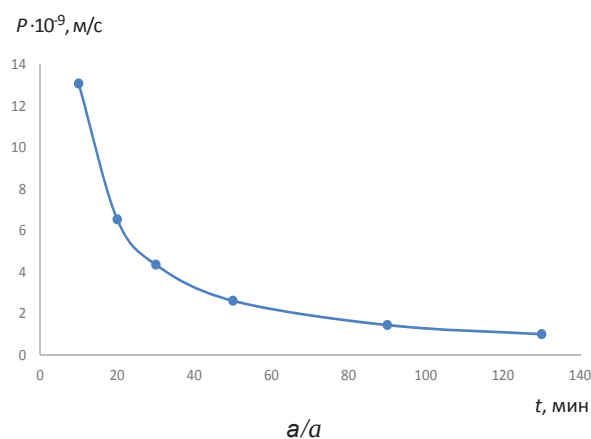


Рис. 6. Зависимости коэффициентов проницаемости (а) и потока иона (б) амоксицилина от времени при концентрации примембранных растворов $1 \cdot 10^{-2} | 1 \cdot 10^{-7}$ М; ЭАВ: $[Ag(Amox)_2]DMDSA$

Fig. 6. Dependences of the permeability coefficients (a) and the ion flux (b) of amoxicillin on time at the concentration of primembrane aqueous solutions $1 \cdot 10^{-2} | 1 \cdot 10^{-7}$ М; EAS: $[Ag(Amox)_2]DMDSA$



Коэффициент проницаемости мембраны, м/с:

$$P = \frac{\ln \frac{C_1 + C_2}{C_1 - C_2}}{S \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) t},$$

Поток ионов, моль/м²·с

$$J = P (C_2 - C_1),$$

где C_1 , C_2 – концентрации растворов исследуемых веществ в источнике, приемнике, соответственно, моль/м³; S – рабочая площадь поверх-

ности мембраны, м²; t – время эксперимента, с; V_1 и V_2 – объем секции 1 (источника) и секции 2 (приёмника) соответственно, м³.

В табл. 2 приведены величины потоков ионов и коэффициентов проницаемости мембран для исследуемых растворов амоксициллина.

Проницаемость и поток ионов не являются постоянными характеристиками мембраны, они зависят от природы и типа диффундирующих частиц [6].

Таблица 2 / Table 2

Количественные характеристики мембранного транспорта (ЭАВ: [Ag(Aмох)₂]ДМДСА+PANI NT,

$C_{ЭАВ} = 2\%$ ($n = 3$, $P = 0,95$)

Quantitative characteristics of membrane transport (EAS: [Ag(Aмох)₂]DMDSA+PANI NT, $C_{EAS} = 2\%$ ($n = 3$, $P = 0,95$)

C_1 , М	C_2 , М	t , с t , s	V_1 , м ³ V_1 , м ³	V_2 , м ³ V_2 , м ³	S , м ² S , м ²	P , м/с P , m/s	J , моль/м ² ·с J , mol/m ² ·s
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$	8040	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$(4,77 \pm 1,76) \cdot 10^{-9}$	$(4,77 \pm 1,76) \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-3}$						$(3,90 \pm 0,40) \cdot 10^{-9}$	$(3,90 \pm 0,40) \cdot 10^{-15}$
$1 \cdot 10^{-4}$						$(1,06 \pm 0,25) \cdot 10^{-9}$	$(1,06 \pm 0,25) \cdot 10^{-17}$

Таким образом, изучены транспортные свойства немодифицированных и модифицированных нанотрубками полианилина пластифицированных поливинилхлоридных мембран. Установлено влияние концентрации примембранных растворов антибиотиков на транспортные свойства. Оценены количественные характеристики мембранного транспорта пластифицированной амоксициллинселективной мембраны на основе ассоциатов диметилдистеариламмония с комплексными соединениями серебра (I) – амоксициллин ([Ag(Aмох)₂]ДМДСА): коэффициент проницаемости и поток ионов, которые численно различаются на 5–8 порядков.

Список литературы

1. Юшкин А. А., Балынин А. В., Нехаев А. И., Волков А. В. Разделение асфальтенов типа «архипелаг» и «континент» на ультрафильтрационных мембранах // Мембраны и мембр. технол. 2021. Т. 11, № 2. С. 155–162.
2. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. Ion-exchange membranes in the chemical process industry // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52, № 31. P. 10364–10379. <https://doi.org/10.1021/ie4002102>
3. Agrawal R. C., Mahipal Y. K., Ashrafi R. Materials and ion transport property studies on hot-press casted solid polymer electrolyte membranes : [(1-x) PEO: x KIO₃] //

Solid State Ionics. 2010. Vol. 192. P. 6–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.048>

4. Волков В. И., Волков Е. В., Тимофеев С. В., Сангинов Е. А., Павлов А. А., Сафронова Е. Ю., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 3. С. 355–357. <https://doi.org/10.1134/S0036023610030010>
5. Ачох А. Р., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Шарфган М. В., Ярославцев А. Б. Электрохимические свойства и селективность двухслойных ионообменных мембран в тернарных растворах сильных электролитов // Мембраны и мембр. технол. 2021. Т. 11, № 1. С. 58–78.
6. Кулапина Е. Г., Погорелова Е. С., Кулапина О. И., Макарова Н. М., Мурсалов Р. К., Анкина В. Д. Ионный транспорт различных веществ в полимерных и биологических мембранах. Саратов : Саратовский источник, 2020. 111 с.
7. Galama A. H., Vermaas D. A., Veerman J., Saakes M., Rijnaarts H. H. M., Post J. W., Nijmeijer K. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 467. P. 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.046>
8. Galama A. H., Hoog N. A., Yntema D. R. Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems // Desalination. 2016. Vol. 380. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.018>



9. Глебова Н. В., Краснова А. О., Томасов А. А., Зеленина Н. К., Нечитайлов А. А. Ионный транспорт в пористых электродах со смешанной проводимостью // Журн. техн. физики. 2017. Т. 87, № 6. С. 880–883.
10. Шапошник В. А. Сопряженный перенос ионов и теплоты через катионообменную мембрану при электродиализе малорастворимых электролитов // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2019. Т. 19, № 2. С. 187–191. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/737>
11. Гельферих Ф. Иониты (основы ионного обмена). М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 492 с.
12. Харитонов С. В. Транспортные свойства селективных мембран, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований: проницаемость и поток ионов // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 2. С. 199–206.
13. Снесарев С. В. Потенциометрические сенсоры на основе комплексов серебра(I) с некоторыми β -лактамами антибиотиками и катионами тетраалкиламмония: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2012. 207 с.
14. Березина Н. П., Кубайси А. А. Р., Стенина И. А., Смолка Р. В., Тимофеев С. В. Протон-электронная проводимость и структура композитных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином или платиной // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2006. № 4 (32). С. 48–55.
15. Яцишин М. Н., Бойчишин Л. М., Демчина И. И., Носенко В. К. Электрохимическое окисление анилина на поверхности аморфного металлического сплава $Al_{87}Ni_{13}Y_5$ // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 5. С. 551–558.
16. Кулапина Е. Г., Тютликова М. С., Мурсалов Р. К. Транспортные свойства мембран на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра(I)-цефотаксим // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 138–145. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-138-145>
17. Титорова В. Д., Сарапулова В. В., Кириченко Е. В., Кириченко К. А. Оценка электропроводности и генерации ионов H^+ и OH^- мембраны МК-40, модифицированной слоем полиэтиленimina, на основании анализа хронопотенциограмм // Мембраны и мембр. технол. 2020. Т. 10, № 6. С. 380–392.
18. Иванов А. Е., Зубов В. П. «Умные» полимеры как поверхностные модификаторы биоаналитических устройств и биоматериалов: теория и практика // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 6. С. 565–584.
19. Титова Т. С., Юрова П. А., Колганова Т. С., Стенина И. А., Паршина А. В., Бобрешова О. В., Ярославцев А. Б. Потенциометрические сенсоры на основе мембран Nafion, модифицированных PEDOT, для определения прокаина, лидокаина и бупивакаина в водных растворах и фармацевтических препаратах // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75, № 8. С. 750–759.
20. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Шайхиев И. Г. Модифицированные мембраны ПТФЭ-ПАНИ для выделения нефтепродуктов из водомасляных эмульсий // Мембраны и мембр. технол. 2017. Т. 7, № 1. С. 57–64.
21. Юрова П. А., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Влияние на транспортные свойства катионообменных мембран МК-40 модификации перфторсульфополимером и оксидом церия // Электрохимия. 2020. Т. 56, № 6. С. 568–573. <https://doi.org/10.31857/S0424857020060158>
22. Khoiruddin K., Ariono D., Subagjo S. Surface modification of ion-exchange membranes: methods, characteristics and performance // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Vol. 134, № 48. P. 45540. <https://doi.org/10.1002/app.45540>
23. Jiang W., Lin L., Xu X., Wang H., Xu P. Physicochemical and electrochemical characterization of cation-exchange membranes modified with polyethyleneimine for elucidating enhanced monovalent permselectivity of electrodialysis // J. Membr. Sci. 2019. Vol. 572. P. 545–556. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.038>
24. Губин А. С., Суханов П. Т., Санникова Н. Ю. Применение молекулярно импринтированного полимера для концентрирования 4-нитрофенола из водных сред // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74, № 7S. С. S16–S23.
25. Шумянцева В. В., Булко Т. В., Сиголаева Л. В. Полимерные матрицы с молекулярной памятью в качестве аффинных сорбентов для определения миоглобина как кардиомаркера острого инфаркта миокарда методом вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 4. С. 357–362. <https://doi.org/10.1134/S106193481704013X>
26. Manfredini N., Ilare J., Invernizzi M. Polymer nanoparticles for the release of fragrances: how the physicochemical properties influence the adsorption on textile and the delivery of limonene // Ing. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59, № 28. P. 12766–12773. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02075>
27. Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К. Электроаналитические свойства планарных сенсоров в растворах амоксциллина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 16–25. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-16-25>

References

1. Yushkin A. A., Balynin A. V., Nekhaev A. I., Volkov A. V. Separation of archipelago- and continent-type asphaltene on ultrafiltration membranes. *Membr. Membr. Technol.*, 2021, vol. 11, no. 3, pp. 139–145 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S2517751621020098>
2. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. Ion-exchange membranes in the chemical process industry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, no. 31, pp. 10364–10379. <https://doi.org/10.1021/ie4002102>



3. Agrawal R. C., Mahipal Y. K., Ashrafi R. Materials and ion transport property studies on hot-press casted solid polymer electrolyte membranes: [(1-x) PEO: x KIO₃]. *Solid State Ionics*, 2010, vol. 192, pp. 6–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.048>
4. Volkov V. I., Volkov E. V., Timofeev S. V., Sanginov E. A., Pavlov A. A., Safronova E. Yu., Stenina I. A., Yaroslavl'tsev A. B. Water self-diffusion and ionic conductivity in perfluorinated sulfocationic membranes MF-4SK. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 3, pp. 315–317 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023610030010>
5. Achoh A. R., Zabolotsky V. I., Lebedev K. A., Shara-fan M. V., Yaroslavl'tsev A. B. Electrochemical properties and selectivity of bilayer ion-exchange membranes in ternary solutions of strong electrolytes. *Membr. Membr. Technol.*, 2021, vol. 11, no. 3, pp. 52–71 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S2517751621010029>
6. Kulapina E. G., Pogorelova E. S., Kulapina O. A., Makarova N. M., Mursalov R. K., Ankina V. D. *Ionnyy transport razlichnykh veshchestv v polimernykh i biologicheskikh membranah* [Ion transport of various active substances on polymer and biological membranes]. Saratov, Saratovskiy istochnik Publ., 2020. 111 p. (in Russian).
7. Galama A. H., Vermaas D. A., Veerman J., Saakes M., Rijnaarts H. H. M., Post J. W., Nijmeijer K. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane. *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 467, pp. 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.046>
8. Galama A. H., Hoog N. A., Yntema D. R. Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems. *Desalination*, 2016, vol. 380, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.018>
9. Glebova N. V., Krasnova A. O., Tomasov A. A., Zele-nina N. K., Nechitailov A. A. Ion transport in porous electrodes with mixed conductivity. *Tech. Phys.*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 895–898 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S106378421706010X>
10. Shaposhnik V. A. Conjugate transfer of ions and heat through a cation-exchange membrane during electrodialysis of slight soluble electrolytes. *Sorb. and Chromatogr. Proc.*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 187–191 (in Russian). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/737>
11. Gelferich F. *Ionity (osnovy ionnogo obmena)* [Ionites (fundamentals of ion exchange)]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1962. 492 p. (in Russian).
12. Kharitonov S. V. Transport properties of selective membranes reversible to nitrogen-containing organic base cations: permeability and ion flow. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 176–182 (in Russian). <https://doi.org/10.1023/A:1022318424085>
13. Snesev S. V. *Potenciometricheskie sensory na osnove kompleksov serebra(I) s nekotorymi β-laktamnymi antibiotikami i kationami tetraalkilammoniya* [Potentiometric sensors based on silver(I) complexes with some β-lactam antibiotics and tetraalkylammonium cations]. Dis. Cand. Sci. (Chem.). Saratov, 2012. 207 p. (in Russian).
14. Berezhina N. P., Kubaysi A. A. R., Stenina I. A., Smolka R. V., Timofeev S. V. Proton-electron conductivity and structure of MF-4SK composite membranes modified with polyaniline or platinum. *Membranes. Ser. Critical Technologies*, 2006, no. 4 (32), pp. 48–55 (in Russian).
15. Yatsyshyn M. M., Boichyshyn L. M., Demchyna I. I., Nosenko V. K. Electrochemical oxidation of aniline on the surface of an amorphous metal alloy Al₈₇Ni₈Y₅. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 5, pp. 502–508 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1023193512050138>
16. Kulapina E. G., Tyutlikova M. S., Mursalov R. K. Transport properties of membranes on the basis of tetradecylammonium associates with complex compounds silver(I)-cefotaxime. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 138–145 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-138-145>
17. Titorova V. D., Sarapulova V. V., Kirichenko E. V., Kirichenko K. A. Polyethylenimine-modified MK-40 membranes: estimating the electrical conductivity and generation of H⁺ and OH[−] ions from potential transients. *Membr. Membr. Technol.*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 357–367 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S2517751620060086>
18. Ivanov A. E., Zubov V. P. Smart polymers as surface modifiers for bioanalytical devices and biomaterials: Theory and practice. *Russian Chem. Reviews*, 2016, vol. 85, no. 6, pp. 565–584 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4567>
19. Titova T. S., Yurova P. A., Kolganova T. S., Stenina I. A., Parshina A. V., Bobreshova O. V. Potentiometric sensors based on Nafion membranes modified by PEDOT for determining procaine, lidocaine, and bupivacaine in aqueous solutions and pharmaceuticals. *J. Anal. Chem.*, 2020, vol. 75, no. 8, pp. 1072–1079 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S106193482008016X>
20. Fazullin D. D., Mavrin G. V., Shaikhiev I. G. Modified PTFE–PANI membranes for the recovery of oil products from aqueous oil emulsions. *Petroleum Chem.*, 2017, vol. 57, no. 2, pp. 165–171 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S2218117216040064>
21. Yurova P. A., Stenina I. A., Yaroslavl'tsev A. B. The effect of the cation-exchange membranes MK-40 modification by perfluorinated sulfopolymer and ceria on their transport properties. *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 6, pp. 528–532 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0424857020060158>
22. Khoiruddin K., Ariono D., Subagjo S. Surface modification of ion-exchange membranes: methods, characteristics and performance. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, no. 48, p. 45540. <https://doi.org/10.1002/app.45540>
23. Jiang W., Lin L., Xu X., Wang H., Xu P. Physicochemical and electrochemical characterization



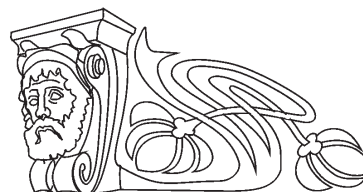
- of cation-exchange membranes modified with polyethyleneimine for elucidating enhanced monovalent permselectivity of electrodialysis. *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 572, pp. 545–556. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.038>
24. Gubin A. S., Sukhanov P. T., Sannikova N. Y., Proskuryakova E. D., Phrolova Yu. S. Use of molecularly imprinted polymer for the preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous media. *J. Anal. Chem.*, 2019, vol. 74, no. 2, pp. 11–17 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1061934819070116>
25. Shumyantseva V. V., Bulko T. V., Sigolaeva L. V., Kuzikov A. V., Archakov A. I. Polymer matrices with molecular memory as affine adsorbents for the determination of myoglobin as a cardiac marker of acute myocardial infarction by voltammetry. *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 4, pp. 410–414 (in Russian) <https://doi.org/10.1134/S106193481704013X>
26. Manfredini N., Ilare J., Invernizzi M. Polymer nanoparticles for the release of fragrances: how the physicochemical properties influence the adsorption on textile and the delivery of limonene. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 2020, vol. 59, no. 28, pp. 12766–12773. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02075>
27. Kulapina E. G., Mursalov R. K. Electroanalytical properties of planar sensors in aqueous environments of amoxicillin. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 16–25 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-16-25>

Поступила в редакцию 24.11.21; одобрена после рецензирования 15.12.21; принята к публикации 17.12.21
The article was submitted 24.11.21; approved after reviewing 15.12.21; accepted for publication 17.12.21



Review

Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review



K. Y. Presnyakov¹, P. S. Pidenko^{1,2}, S. A. Pidenko¹, I. R. Biryukov¹, N. A. Burmistrova¹ ✉

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

²University of Regensburg, Regensburg 93040, Germany

Kirill Y. Presnyakov, kirillpresnyakov1999@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3137-7145>

Pavel S. Pidenko, pidenkops@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7771-0957>

Sergey A. Pidenko, sapidenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9087-4582>

Ilmur R. Biryukov, biryukov_ilnur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1977-2807>

Natalia A. Burmistrova, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>

Abstract. Molecular imprinting is a rapidly developing and promising approach for the selective recognition for target molecules of different nature. In this review, we have collected works devoted to synthesis and application of polyaniline-based molecularly imprinted polymers (MI-PANI) over the last 5 years. The manuscript provides brief descriptions of the main approaches to the synthesis of PANI MIPs and the advantages and disadvantages of each technique. We also discuss the effect of various factors on the process of MI-PANI synthesis, including polymerization methods, molecular weight of template molecules and the types of scaffolds. The analytical characteristics of the resulting sensors are also provided. Thus, it can be concluded that polyaniline is a very promising material for MIPs synthesis.

Keywords: polyaniline; molecular imprinting; molecularly imprinted polymers; sensors

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-08033).

For citation: Presnyakov K. Y., Pidenko P. S., Pidenko S. A., Biryukov I. R., Burmistrova N. A. Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 142–149 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-142-149>

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

Обзорная статья

УДК 543.05+543.065

Полианилин в молекулярном импринтинге: синтез, свойства, применение. Обзор

К. Ю. Пресняков¹, П. С. Пиденко^{1,2}, С. А. Пиденко¹, И. Р. Бирюков¹, Н. А. Бурмистрова¹ ✉

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

²Университет г. Регенсбурга, Германия, 93040, Regensburg, Universitätsstraße 31

Пресняков Кирилл Юрьевич, магистр Института химии, kirillpresnyakov1999@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3137-7145>

Пиденко Павел Сергеевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института химии, pidenkops@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7771-0957>

Пиденко Сергей Анатольевич, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, sapidenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9087-4582>

Бирюков Ильнур Рушанович, бакалавр Института химии, biryukov_ilnur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1977-2807>

Бурмистрова Наталия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>

Аннотация. Молекулярный импринтинг является быстро развивающимся и перспективным подходом селективного распознавания молекул-мишеней различной природы. В обзоре собраны работы, посвященные синтезу и применению молекулярно-импринтированных полимеров на основе полианилина (МИ-ПАНИ) за последние 5 лет. Приведено краткое описание основных подходов к синтезу МИ-ПАНИ, а также рассмотрены их преимущества и недостатки. Обсуждено влияние различных факторов на процесс синтеза МИ-ПАНИ, в



том числе метода полимеризации, молекулярной массы молекул темплата и типа подложки. Особое внимание уделено аналитическим характеристикам сенсоров на основе МИ-ПАНИ. Показано, что полианилин является перспективным материалом для синтеза МИП.

Ключевые слова: полианилин; молекулярный импринтинг; молекулярно-импринтированные полимеры, сенсоры

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-08033).

Для цитирования: Presnyakov K. Y., Pidenko P. S., Pidenko S. A., Biryukov I. R., Burmistrova N. A. Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review [Пресняков К. Ю., Пиденко П. С., Пиденко С. А., Бирюков И. Р., Бурмистрова Н. А. Полианилин в молекулярном импринтинге: синтез, свойства, применение. Обзор] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 142–149. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-142-149>

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

Introduction

In recent years, molecular imprinting technique has become a powerful tool for the synthesis of lock and key systems that are very effective at capturing the target molecules. Molecularly imprinted polymers (MIPs) are highly cross-linked polymers containing artificially created cavities called recognition sites that selectively bind template molecules [1, 2, 3]. As synthetic receptors, MIPs are characterized by high stability, durability, and low synthesis costs. More than 10 000 molecules with different structure have been used as template molecules for the MIP synthesis [2], including inorganic ions [4], drugs [5], pesticides [6], proteins [7, 8], viruses [9], cellular structures [10] and various macromolecules and microorganisms [11, 12]. The current theoretical and experimental knowledge offers an opportunity to develop MIP-based systems to address a wide range of challenges in science and technology including analytical chemistry and separation science [13].

MIPs are based on polymers of various nature. There are polymers of natural origin, such as chitosan obtained from chitin [14], but the most common polymers used for MIP synthesis are those that contain monomers with basic (vinylpyridine), acidic (methacrylic acid) and hydrogen bonds (methacrylamide) or hydrophobic groups (styrene). Usually, MIPs are electrically insulating polymers, that may lead to low sensitivity and selectivity of analytical systems due to the electron transport barrier. This disadvantage of MIPs can be overcome by using conductive polymers with characteristic electrochemical activity [15]. Their synthesis can be carried out using simple, versatile and cost-effective approaches. Conductive polymers can assemble into supramolecular structures [16] turning them into a prospective matrix for MIPs design. One of the most interesting conductive polymers is polyaniline (PANI), characterized by good biocompatibility, high physical and chemical stability, adaptability of synthesis and high electrical conductivity. PANI is capable of self-assembly, leading to increases in the surface area to volume ratio, a fact that is relevant to the case of MIPs development. Moreover, PANI

is the only conductive polymer whose electronic structure, magnetic and optical properties, electrical conductivity and structural features can be adjusted by doping–dedoping process [17].

In this review, we considered the studies of the molecularly imprinted polyaniline (MI-PANI) over the past 5 years. We compared various methods of MI-PANI synthesis, and discussed their prospects and application fields.

Synthesis of Molecularly Imprinted Polyaniline

The synthesis of MIPs is based on the formation of a complex between the template molecule and the functional monomer through covalent or non-covalent interactions, followed by the removal of the template molecules from the polymer network. The functional monomer determines the method of polymerization, including electropolymerization, chemical polymerization, creation of composite membranes (MIPs particles and conductive material), phase inversion, lithography and surface stamping [1, 18].

PANI is a widely studied and the most interesting example among conductive polymers for MIPs synthesis. There is a large number of studies describing the properties of PANI, its synthesis methods and applications [19, 20]. The morphology of PANI structures ranges from nanoparticles (NPs) to micron-sized clusters. Depending on the purpose of the further application, PANI can be synthesized in different forms, such as films [21, 22, 23], nanotubes [24], nanospheres [25], nanowires [26], nanofibres [27, 28, 29] and multicomponent structures [30]. Much experience has been gained over the recent decade regarding the synthesis of different PANI structures that can be adapted to MIPs creation.

The important features of PANI are simplicity and low cost of synthesis compared to other polymers and commercial availability of reagents. Other benefits of PANI include low toxicity, high conductivity, good redox reversibility and environmental resistance [19, 31]. These properties provide the opportunity to develop low-cost analytical systems based on MI-PANI that meet the requirements of “green chemistry”.



There are two main methods of MI-PANI synthesis [19]: electrochemical and chemical polymerization of aniline in the presence of various oxidants. The choice of the method depends upon the task and

various forms of MI-PANI can be obtained by varying the polymerization conditions. Comparison of electrochemical and chemical oxidative polymerization methods is provided in Table 1.

Table 1

Electrochemical and chemical polymerization of aniline

Comparison	Electrochemical polymerization	Chemical polymerization
Advantages	High purity of the product High product yield (wt. %) Synthesis process control	Simplicity of synthesis Wide choice of oxidants Wide scaffold types Semi-industrial yield of product
Disadvantages	Limited electrode surface area Requires electrically conductive scaffold Leaching of MIPs	The complexity of synthesis monitoring Costly and time-consuming purification of the product
Morphology of MI-PANI	Nanowires [32, 33] Film [21, 31, 34, 35] Nanofibers [28, 29]	Nanoparticles [33, 34, 35, 36, 37, 38] Film [22, 23, 39] Nanotubes [24]

The electrochemical polymerization of aniline is the most common approach for PANI synthesis [22]. The main disadvantage of the electrochemical synthesis of PANI is the need to use an electrically conductive scaffold for the synthesis of polymer films [40]. The main advantage of this method is the high quality of the final

product containing a low level of impurities, that does not require further purification from unreacted monomer and initiator molecules. Table 2 shows the examples of MI-PANI synthesis via electrochemical polymerization methods in terms of the morphology of the resulting structures and the electrode materials.

Table 2

Electrochemical synthesis of molecularly imprinted polyaniline

MI-PANI structure	Synthesis method	Template	Electrode material	Ref.
Nanowires	CA, CV	Chloramphenicol	Gold	[32]
				[33]
		Histamine		[41]
Film	CV	Cardiac troponin T	Graphene	[21]
				[42]
		Azithromycin	Glassy carbon electrode	[43]
		Cefixime		[44]
		β -Amyloid-42	Copper@carbon nanotubes	[45]
		L-ascorbic acid	Graphite	[34]
	n/a	Dapsone	Platinum with nanoparticles of Fe_3O_4	[35]
	PE	Melamine	Glassy carbon electrode	[31]

Note. CA – Chronoamperometry, CV – Cyclic voltammetry, PE – Potentiodynamic electropolymerization.

According to the applied electrode voltage mode, three electrochemical polymerization reaction methods can be realized – cyclic voltammetry [21], differential voltammetry [46], and chronoamperometry [33]. Synthesis is carried out on the surface of electrodes made of an inert conducting material in aqueous solutions containing background

electrolytes and acids to increase ionic conductivity.

Electrochemical polymerization is mainly used for the synthesis of MI-PANI films on the electrode surface, and precise control of film thickness is possible. However, the synthesis of complex MI-PANI structures requires the use of special matrices [47]. In addition, obtaining MI-PANI in large quantities



via electrochemical polymerization is difficult, as the synthesis is only carried out on the area limited by the electrode surface.

Chemical polymerization of aniline is a simple method to produce PANI with different morphologies in large quantities [48]. The main advantages of chemical polymerization over the electrochemical method are the wide choice of monomers and the ability to synthesize the polymer matrix on any type of substrate or without substrates. Chemical polymerization of aniline is carried out in the presence of various oxidants [49] such as potassium dichromate, potassium permanganate, iron (III) chloride and others. The most widely used oxidant is ammonium persulfate [50], as it has good solubility in aqueous media and provides a high yield (~90 %) of products.

The method and conditions of aniline chemical polymerization leads to differences in the electro-mechanical, morphological, structural and physical properties of resulted PANI [51] and, therefore, MI-PANI properties. Chemical polymerization makes it possible to obtain MI-PANI in nanowires and films forms, similar to electro polymerization, as well

as a wide range of other MI-PANI nanostructures, including granules, nanotubes, microspheres, and nanospheres. MI-PANI nanostructures have several advantages over films, namely a large surface area and high porosity of particles that allows decreasing the cost of analysis and sample volume [52]. Moreover, the morphology of MI-PANI nanostructures facilitates the immobilization of various biocatalysts and bioreceptors on their surface, thereby increasing the sensitivity of analysis [53]. The wider linear range of analyte determination is obtained due to the large specific surface area of MI-PANI nanoparticles, while the low detection limit is attributed to the high electrical conductivity of PANI [15].

Analytical Application of Molecularly Imprinted Polyaniline

MI-PANI has already found successful applications for analytical purposes. Its main purpose is modification of electrodes, as MI-PANI obtained by both electrochemical and chemical methods can be used for such purpose. Some examples of analytical systems based on MI-PANI are provided in Table 3.

Table 3

Analytical characteristics of molecularly imprinted polyaniline

MI-PANI structure	Template	LOD, μM ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LR, μM ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Ref.
Film	Adrenaline	0.001	0.001–100	[54]
	Azithromycin	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$\{0.3\text{--}920\} \cdot 10^{-3}$	[43]*
	β -Amyloid-42	(400)	(1–66)	[45]*
	Cardiac troponin T	$(8.0 \cdot 10^{-3})$	(0.02–0.09)	[21]*
		(40)	$(100\text{--}8\cdot 10^3)$	[42]*
	Cefixime	$7.1 \cdot 10^{-3}$	0.02–0.95	[44]*
	Flucarbazone	5.8	$100\text{--}1\cdot 10^5$	[55]*
	Glucose	$1.2 \cdot 10^3$	$\{2\text{--}11\} \cdot 10^3$	[22]
	Histamine	0.21	0.5–1000	[41]*
	<i>L</i> -ascorbic acid	1.0	1–100	[34]*
	Melamine	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$\{0.6\text{--}16\} \cdot 10^{-3}$	[31]*
Nanotubes	Horseradish peroxidase	$(3.6 \cdot 10^{-4})$	$(10^{-3}\text{--}1\cdot 10^2)$	[24]
Nanowires		$(7 \cdot 10^{-2})$	(0.05–10)	[26]
	Chloramphenicol	$1.0 \cdot 10^{-4}$	–	[32]*
		$1.2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2} \text{--} 10^3$	[33]*
Nanofibers	Aldicarb	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$\{50\text{--}80\} \cdot 10^{-3}$	[28]
	Calycosin	$8.5 \cdot 10^{-2}$	0.42–129	[29]*
Nanoparticles	Ovalbumin	$(1.0 \cdot 10^{-9})$	$(10^{-4} \text{--} 1)$	[36]
	<i>p</i> -Nitrophenol	20	60–140	[37]
	Paracetamol	50	$0.4\text{--}1\cdot 10^3$	[15]

* – MI-PANI synthesized by electrochemical methods; LOD – Limit of detection; LR – Linear range.



As we can see, the MI-PANI can be used for determination of low- and high molecular weight compounds on the nanomolar concentrations. The MI-PANI nanoparticles (NPs) for such purpose were synthesized via oxidative polymerization of aniline within the micelles [15] with ammonium persulfate used as an oxidizing agent. A selective recognition element based on MI-PANI NPs has been developed for paracetamol determination; this element is characterized by a particularly low detection limit. The developed approach has several advantages: polymerization is carried out in an aqueous medium and is harmless to the environment; simultaneous synthesis of NPs and imprinting reduce the time of MIPs creation; the approach is universal and can be adapted for other template molecules.

Various nanocomposites can be used as scaffold for MI-PANI synthesis. For example, a binary $\text{CuWO}_4/\text{PANI}$ nanocomposite has been used by Ponnaiah S.K. and Periakaruppan P. [30] to determine the quercetin level in blood, urine and natural samples without complicated pretreatment. Fatahi et al. have developed [56] an electrochemical sensor based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}-\text{Cu}^{\text{II}}$ microspheres for dexamethasone monitoring in real samples, such as human urine and serum using differential pulse voltammetry. The urine sample was centrifuged and diluted 10 times without any further pretreatment. The serum sample was treated with methanol to precipitate proteins, and precipitated proteins were subsequently separated out by centrifugation.

Quantum dots are also an interesting nanodimension scaffold. Li et al. [57] have reported the application of CdTe quantum dots as a selective and sensitive fluorescent nanosensor based on surface imprinting technology. The sensor was used for evaluation of rutin in fruits, vegetables and medicinal plants in the concentration range of 0.1–30 mM, with the detection limit being 0.04 mM. Authors of study [58] describe a nanocomposite probe based on quenching the fluorescence of quantum dots to detect lomefloxacin. The efficiency of the described probe is based on a combination of the quantum dots sensitivity, the MIP selectivity, and the high adsorption PANI affinity.

In some cases, expensive scaffolds and equipment are not required for sensor fabrication. For example, Chen et al. [22] report the procedure for chemical synthesis of MI-PANI performed on the surface of paper strips, that were then connected to the electrode surface. This manufactured electrochemical sensor can determine the concentration of glucose in the blood. The authors noted lower temperature and humidity influence, simplicity, and low cost of such sensors compared to existing ones.

Saksena K. et al. [34] describe the development of an enantioselective sensor for chiral and quantitative monitoring of *L*-ascorbic acid in serum medium. Polymerization has been performed using cyclic voltammetry on the surface of the graphite pencil rod resulting in formation of a uniform, homogeneous and ultrathin film of MI-PANI.

Wang et al. [24] describe the facile horseradish peroxidase electrochemical biosensor based on modification of a glassy carbon electrode with a MI-PANI nanotubes chemically synthesized in aqueous solution. Recently, we have also obtained nanowire structured MI-PANI for horseradish peroxidase determination [26]. The developed approach has been used to determine the enzyme immobilized on the inner surface of glass polycapillary using optical detection via a chromogenic reaction with 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine.

A large number of studies [32, 33, 35, 43, 58] is dedicated to the development of MI-PANI based antibiotic sensors. Compared to other means of antibiotic analysis, the use of molecular imprinting-based devices usually does not require a time-consuming stage of sample preparation. In addition, MIP based sensors are comparatively simple and cheap in manufacturing, have high selectivity and reproducibility, and can be used for electro-inactive compounds. The use of MI-PANI is not limited to antibiotics analysis in food and wastewaters, for example application of MI-PANI for clinically important substances has been reported by many studies [21, 22, 29, 31, 36, 42, 45, 46, 54].

Conclusion

Therefore, we have shown that PANI is the great potential material for MIPs synthesis for low- and high-molecular weight-targets including complex objects. The obvious advantages of PANI as a matrix polymer for MIPs synthesis are high stability and biocompatibility. Various procedures of MI-PANI synthesis result in obtaining MIPs layers with dramatically different structure and properties. These considerations suggest that PANI will remain the object of keen interest in the field of molecular imprinting for a long time.

References

1. Belbruno J. J. Molecularly Imprinted Polymers. *Chem. Rev.*, 2019, vol. 119, no. 1, pp. 94–119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>
2. Ahmad O. S., Bedwell T. S., Esen C., Garcia-Cruz A., Piletsky S. A. Molecularly Imprinted Polymers in Electrochemical and Optical Sensors. *Trends Biotechnol.*, 2019, vol. 37, no. 3, pp. 294–309. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.08.009>



3. Dinc M., Esen C., Mizaikoff B. Recent advances on core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for biomacromolecules. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 2019, vol. 114, pp. 202–217. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.008>
4. Nakatani N., Cabot J. M., Lam S. C., Rodriguez E. S., Paull B. Selective capillary electrophoresis separation of mono and divalent cations within a high-surface area-to-volume ratio multi-lumen capillary. *Anal. Chim. Acta*, 2019, vol. 1051, pp. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.11.033>
5. Adumitrăchioaie A., Tertiş M., Cernat A., Săndulescu R., Cristea C. Electrochemical methods based on molecularly imprinted polymers for drug detection. A review. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, no. 3, pp. 2556–2576. <https://doi.org/10.20964/2018.03.75>
6. Mahmoudpour M., Torbati M., Mousavi M. M., de la Guardia M., Ezzati Nazhad Dolatabadi J. Nanomaterial-based molecularly imprinted polymers for pesticides detection: Recent trends and future prospects. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 2020, vol. 129. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115943>
7. Jahanban-Esfahlan A., Roufegarinejad L., Jahanban-Esfahlan R., Tabibiazar M., Amarowicz R. Latest developments in the detection and separation of bovine serum albumin using molecularly imprinted polymers. *Talanta*, 2020, vol. 207. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120317>
8. Ansari S., Masoum S. Molecularly imprinted polymers for capturing and sensing proteins: Current progress and future implications. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 2019, vol. 114, pp. 29–47. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.008>
9. Malik A. A., Nantasenamat C., Piacham T. Molecularly imprinted polymer for human viral pathogen detection. *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, vol. 77, pp. 1341–1348. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.209>
10. Piletsky S., Canfarotta F., Poma A., Bossi A. M., Piletsky S. Molecularly Imprinted Polymers for Cell Recognition. *Trends Biotechnol.*, 2020, vol. 38, no. 4, pp. 368–387. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.10.002>
11. Iskierko Z., Sharma P. S., Bartold K., Pietrzyk-Le A., Noworyta K., Kutner W. Molecularly imprinted polymers for separating and sensing of macromolecular compounds and microorganisms. *Biotechnol. Adv.*, 2016, vol. 34, no. 1, pp. 30–46. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.12.002>
12. Crapnell R. D., Hudson A., Foster C. W., Eersels K., Grinsven B., Cleij T. J., Banks C. E., Peeters M. Recent advances in electrosynthesized molecularly imprinted polymer sensing platforms for bioanalyte detection. *Sensors (Switzerland)*, 2019, vol. 19, no. 5. <https://doi.org/10.3390/s19051204>
13. Schirhagl R. Bioapplications for molecularly imprinted polymers. *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, no. 1, pp. 250–261. <https://doi.org/10.1021/ac401251j>
14. Zouaoui F., Bourouina-Bacha S., Bourouina M., Jaffrezic-Renault N., Zine N., Errachi A. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: A review. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 2020, vol. 130. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115982>
15. Luo J., Sun J., Huang J., Liu X. Preparation of water-compatible molecular imprinted conductive polyaniline nanoparticles using polymeric micelle as nanoreactor for enhanced paracetamol detection. *Chem. Eng. J.*, 2016, vol. 283, pp. 1118–1126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.041>
16. Nezakati T., Seifalian A., Tan A., Seifalian A. M. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 14, pp. 6766–6843. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00275>
17. Lai J., Yi Y., Zhu P., Shen J. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 782, pp. 138–153. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.033>
18. Włoch M., Datta J. Synthesis and polymerisation techniques of molecularly imprinted polymers. *Compr. Anal. Chem.*, 2019, vol. 86, pp. 17–40. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2019.05.011>
19. Ciric-Marjanovic G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.*, 2013, vol. 177, no. 3, pp. 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
20. Shoaie N., Daneshpour M., Azimzadeh M., Mahshid S., Khoshfetrat S.M., Jahanpeyma F., Gholaminejad A., Omidfar K., Foruzandeh M. Electrochemical sensors and biosensors based on the use of polyaniline and its nanocomposites: A review on recent advances. *Microchim. Acta*, 2019, vol. 186, no. 7. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3588-1>
21. Karimi M., Rabiee M., Tahriri M., Salarian R., Tayebi L. A graphene based-biomimetic molecularly imprinted polyaniline sensor for ultrasensitive detection of human cardiac troponin T (cTnT). *Synth. Met.*, 2019, vol. 256. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116136>
22. Chen Z., Wright C., Dincel O., Chi T. Y., Kameoka J. A low-cost paper glucose sensor with molecularly imprinted polyaniline electrode. *Sensors (Switzerland)*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 1–11. <https://doi.org/10.3390/s20041098>
23. Ayadi C., Anene A., Kalfat R., Chevalier Y., Hbaieb S. Molecularly imprinted polyaniline on silica scaffold for the selective adsorption of benzophenone-4 from aqueous media. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2019, vol. 567, pp. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.042>
24. Wang Q., Xue R., Guo H., Wei Y., Yang W. A facile horseradish peroxidase electrochemical biosensor with surface molecular imprinting based on polyaniline nanotubes. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 817, pp. 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.013>
25. Tian X., Zhang B., Hou J., Gu M., Chen Y. In Situ Preparation and Unique Electrical Behaviors of Gold@Hollow Polyaniline Nanospheres through Recovery of Gold from Simulated e-Waste. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 373–378. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190286>
26. Pidenko P. S., Pidenko S.A., Skibina Y. S., Zacharevich A. M., Drozd D. D., Goryacheva I. Yu., Burmistro-



- va N. A. Molecularly imprinted polyaniline for detection of horseradish peroxidase. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2020, vol. 412, no. 24, pp. 6509–6517. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02689-3>
27. Cao F., Liao J., Yang K., Bai P., Wei Q., Zhao C. Self-assembly molecularly imprinted nanofiber for 4-HA recognition. *Anal. Lett.*, 2010, vol. 43, no. 17, pp. 2790–2797. <https://doi.org/10.1080/00032711003731480>
28. Saxena S., Lakshmi G. B. V. S., Chauhan D., Solanki P. R. Molecularly Imprinted Polymer-based Novel Electrochemical Sensor for the Selective Detection of Aldicarb. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 2020, vol. 217, no. 9, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900599>
29. Sun B., Wang C., Cai J., Li D., Li W., Gou X., Gou Y., Hu F. Molecularly Imprinted Polymer-Nanoporous Carbon Composite-Based Electrochemical Sensor for Selective Detection of Calycosin. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 6. <https://doi.org/10.1149/2.0971906jes>
30. Ponnaiah S. K., Periakaruppan P. A glassy carbon electrode modified with a copper tungstate and polyaniline nanocomposite for voltammetric determination of quercetin. *Microchim. Acta*, 2018, vol. 185, no. 11. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3071-4>
31. Regasa M. B., Soreta T. R., Femi O. E., Ramamurthy P. C., Kumar S. Molecularly imprinted polyaniline molecular receptor-based chemical sensor for the electrochemical determination of melamine. *J. Mol. Recognit.*, 2020, vol. 33, no. 7, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1002/jmr.2836>
32. Chu T.-X., Vu V.-P., Tran H.-T., Tran T.-L., Tran Q.-T., Manh T. L. Molecularly Imprinted Polyaniline Nanowire-Based Electrochemical Biosensor for Chloramphenicol Detection: A Kinetic Study of Aniline Electropolymerization. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 2. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6a7e>
33. Vu V.-P., Tran Q.-T., Pham D.-T., Tran P.-D., Thierry B., Chu T.-X., Mai A.-T. Possible detection of antibiotic residue using molecularly imprinted polyaniline-based sensor. *Vietnam J. Chem.*, 2019, vol. 57, no. 3, pp. 328–333. <https://doi.org/10.1002/vjch.201900026>
34. Saksena K., Shrivastava A., Kant R. Chiral analysis of ascorbic acid in bovine serum using ultrathin molecular imprinted polyaniline/graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 795, pp. 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.043>
35. Essousi H., Barhoumi H. Electroanalytical application of molecular imprinted polyaniline matrix for dapsone determination in real pharmaceutical samples. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 818, pp. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.039>
36. Luo J., Huang J., Wu Y., Sun J., Wei W., Liu X. Synthesis of hydrophilic and conductive molecularly imprinted polyaniline particles for the sensitive and selective protein detection. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, vol. 94, pp. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.02.035>
37. Saadati F., Ghahramani F., Shayani-jam H., Piri F., Yafthian M. R. Synthesis and characterization of nanostructure molecularly imprinted polyaniline/graphene oxide composite as highly selective electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2018, vol. 86, pp. 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.02.019>
38. Rao H., Lu Z., Ge H., Liu X., Chen B., Zou P., Wang X., He H., Zeng X., Wang Y. Electrochemical creatinine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a molecularly imprinted polymer and a Ni@polyaniline nanocomposite. *Microchim. Acta*, 2017, vol. 184, no. 1, pp. 261–269. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1998-x>
39. Li Y., Jiang C. Trypsin electrochemical sensing using two-dimensional molecularly imprinted polymers on 96-well microplates. *Biosens. Bioelectron.*, 2018, vol. 119, pp. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.07.067>
40. Boeva Z. A., Sergeyev V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polym. Sci. – Ser. C*, 2014, vol. 56, no. 1, pp. 144–153. <https://doi.org/10.1134/S1811238214010032>
41. Serrano V. M., Cardoso A. R., Diniz M., Sales M. G. F. In-situ production of Histamine-imprinted polymeric materials for electrochemical monitoring of fish. *Sensors Actuators, B Chem.*, 2020, vol. 311. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127902>
42. Phonklam K., Wannapob R., Sriwimol W., Thavarungkul P., Phairatana T. A novel molecularly imprinted polymer PMB/MWCNTs sensor for highly-sensitive cardiac troponin T detection. *Sensors Actuators, B Chem.*, 2020, vol. 308. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127630>
43. Jafari S., Dehghani M., Nasirizadeh N., Azimzadeh M. An azithromycin electrochemical sensor based on an aniline MIP film electropolymerized on a gold nano urchins/graphene oxide modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 829, pp. 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.09.053>
44. Dehghani M., Nasirizadeh N., Yazdanshenas M. E. Determination of cefixime using a novel electrochemical sensor produced with gold nanowires/graphene oxide/electropolymerized molecular imprinted polymer. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, vol. 96, pp. 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.002>
45. Moreira F. T. C., Rodriguez B. A. G., Dutra R. A. F., Sales M. G. F. Redox probe-free readings of a B-amyloid-42 plastic antibody sensory material assembled on copper@carbon nanotubes. *Sensors Actuators, B Chem.*, 2018, vol. 264, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.166>
46. Mostafavi M., Yafthian M. R., Piri F., Shayani-Jam H. A new diclofenac molecularly imprinted electrochemical sensor based upon a polyaniline/reduced graphene oxide nano-composite. *Biosens. Bioelectron.*, 2018, vol. 122, pp. 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.047>
47. Heinze J., Frontana-Urbe B. A., Ludwigs S. Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 8, pp. 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/cr900226k>
48. Trchová M., Stejskal J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical report). *Pure Appl. Chem.*, 2011, vol. 83, no. 10, pp. 1803–1817. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-02-01>



49. Erdem E., Karakişla M., Saçak M. The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids. *Eur. Polym. J.*, 2004, vol. 40, no. 4, pp. 785–791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.12.007>
50. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supra-molecular polyaniline structures. *Polym. Int.*, 2008, vol. 57, pp. 469–478. <https://doi.org/10.1002/pi.2476>
51. Sapurina I. Y., Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. *Russ. Chem. Rev.*, 2011, vol. 79, no. 12, pp. 1123–1143. <https://doi.org/10.1070/rc2010v-079n12abeh004140>
52. Sen T., Mishra S., Shimpi N. G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 48. <https://doi.org/10.1039/c6ra03049a>
53. Tahir Z. M., Alocilja E. C., Grooms D. L. Polyaniline synthesis and its biosensor application. *Biosens. Bioelectron.*, 2005, vol. 20, no. 8, pp. 1690–1695. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.08.008>
54. Dhanjai Yu. N., Mugo S. M. A flexible-imprinted capacitive sensor for rapid detection of adrenaline. *Talanta*, 2019, vol. 204, pp. 602–606. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.016>
55. Kamel A. H., Amr A. E. G. E., Abdalla N. S., El-Naggar M., Al-Omar M. A., Alkahtani H. M., Sayed A. Y. A. Novel solid-state potentiometric sensors using Polyaniline (PANI) as a solid-contact transducer for flucarbazone herbicide assessment. *Polymers (Basel)*, 2019, vol. 11, pp. 1–11. <https://doi.org/10.3390/polym11111796>
56. Fatahi A., Malakooti R., Shahlaei M. Electro-catalytic oxidation and determination of dexamethasone at an Fe₃O₄/PANI-CuII microsphere modified carbon ionic liquid electrode. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 19, pp. 11322–11330. <https://doi.org/10.1039/c6ra26125f>
57. Li D., Wang N., Wang F., Zhao Q. Boronate affinity-based surface-imprinted quantum dots as novel fluorescent nanosensors for the rapid and efficient detection of rutin. *Anal. Methods*, 2019, vol. 11, no. 25, pp. 3212–3220. <https://doi.org/10.1039/c9ay00787c>
58. Orachorn N., Bunkoed O. A nanocomposite fluorescent probe of polyaniline, graphene oxide and quantum dots incorporated into highly selective polymer for lomefloxacin detection. *Talanta*, 2019, vol. 203, pp. 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.082>

Поступила в редакцию 19.11.21; одобрена после рецензирования 29.12.21; принята к публикации 30.12.21

The article was submitted 19.11.21; approved after reviewing 29.12.21; accepted for publication 30.12.21



Review

Prospects for the use of polymer-containing materials and sorbents for membrane ultrafiltration, sorption and concentration of nucleic acids from aqueous media. A review



S. L. Shmakov^{1,2}, T. A. Baiburdov^{1,2}, A. B. Shipovskaya^{1,2}✉, M. Suska-Malawska³, S. M. Rogacheva⁴

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

²ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

³Faculty of Biology, Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, Warsaw 02-089, Poland

⁴Saratov Medical University "Reaviz", 10 Verkhniy rynok, Saratov 410012, Russia

Sergei L. Shmakov, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Telman A. Baiburdov, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Anna B. Shipovskaya, shipovskayaAB@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>

Małgorzata Suska-Malawska, malma@biol.uw.edu.pl, <https://orcid.org/0000-0002-5400-9508>

Svetlana M. Rogacheva, smr13@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8017-745X>

Abstract. Unlike antibiotics and heavy metals, nucleic acids exist in the aquatic environment as a part of prokaryotic and eukaryotic microorganisms (bacteria, fungi, etc.) rather than in a free form. In this regard, the most important primary stage of sample preparation of an object for the quantitative analysis of DNA and RNA in natural and wastewaters includes membrane ultrafiltration of an aqueous sample, followed by its sorption preconcentration on a solid phase carrier. The efficiency of ultrafiltration and subsequent sorption of nucleic acids from natural and wastewaters largely depends on the material of filters, membranes, and sorbents. Polymeric materials are widely used due to their special properties: the affinity of polymers for biological objects, the ability to create pores of any required size, good mechanical properties and resistance to the extraction of microorganisms captured. The paper reviews the 15-year-old scientific literature on filtering, membrane and sorption polymeric materials used to extract nucleic acids from aqueous media and preserve them. Polymeric sorbents for collecting and concentrating DNA and RNA from the liquid phase, as well as storing nucleic acids, are covered. It has been found that ultrafiltration is used at a relatively low concentration of the analyzed object, followed by extraction of the substance using commercially available kits, including cartridges. Sorption (solid-phase concentration) is used to extract nucleic acids at their relatively high concentration in the analyte. The main polymeric materials used include cellulose and its derivatives (nitrocellulose, cellulose acetate, mixed cellulose nitrate–acetate, diethylaminoethylcellulose, polyethyleneiminocellulose), agarose, dextran, polyestersulfone, polycarbonate, fluoroplasts, polyacrylates and polymethacrylates, polyaramids, polyamides, polyvinyl alcohol, polyaniline, polycaprolactone, polyacrylamide and polymethacrylamide, polystyrene. Chitosan, modified polycaprolactone, and magnetic particles coated with polydopamine, polyethyleneimine, polyvinylpyrrolidone, polystyrene, or polyamidoamine dendrimer are considered as promising polymers for further research in this field.

Keywords: DNA, RNA, membrane ultrafiltration, sorption, sorbent, concentration, natural water and wastewater, polymer materials

For citation: Shmakov S. L., Baiburdov T. A., Shipovskaya A. B., Suska-Malawska M., Rogacheva S. M. Prospects for the use of polymer-containing materials and sorbents for membrane ultrafiltration, sorption and concentration of nucleic acids from aqueous media. A review. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 150–160 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-150-160>

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

Обзорная статья

УДК 544[723.2+725.7]:57.088.2/3

Перспективы использования полимерсодержащих материалов и сорбентов для мембранной ультрафильтрации, сорбции и концентрирования нуклеиновых кислот из водных сред. Обзор

С. Л. Шмаков^{1,2}, Т. А. Байбурдов^{1,2}, А. Б. Шиповская^{1,2}✉, М. Суска-Малавска³, С. М. Рогачёва⁴

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

²ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

³Биологический и химический исследовательский центр, Университет Варшавы, Польша 02-089, Варшава, Цвирки и Вигуры 101

⁴Саратовский медицинский университет «Реавиз», Россия, 410012, г. Саратов, Верхний рынок, д. 10



Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент, кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ», shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, директор ООО «АКРИПОЛ», bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, заведующий кафедрой, профессор кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ», shipovskayaAB@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>

Суска-Малавска Малгожата, malma@biol.uw.edu.pl, <https://orcid.org/0000-0002-5400-9508>

Рогачёва Светлана Михайловна, smro13@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8017-745X>

Аннотация. В отличие от антибиотиков и тяжёлых металлов нуклеиновые кислоты находятся в водной окружающей среде не в свободном виде, а в составе прокариотических и эукариотических микроорганизмов (бактерий, грибов и др.). В этой связи важнейший первостепенный этап пробоподготовки объекта для количественного определения ДНК и РНК в природных и сточных водах включает мембранную ультрафильтрацию водной пробы с последующим ее сорбционным концентрированием на твердофазном носителе. При этом эффективность ультрафильтрации и последующей сорбции нуклеиновых кислот из природных и сточных вод во многом зависит от материала фильтров, мембран и сорбентов. Широко применяются полимерные материалы в силу их особых свойств, обусловленных сродством полимеров к биологическим объектам, возможностью создания пор необходимого размера, хорошими механическими свойствами и устойчивостью при извлечении захваченных микроорганизмов. В работе проведён обзор научной литературы глубиной в 15 лет, посвящённой фильтрующим, мембранным и сорбционным полимерным материалам, используемым для извлечения из водных сред нуклеиновых кислот и их консервации. Рассмотрены полимерные сорбенты для сбора и концентрирования ДНК и РНК из жидкой фазы, а также хранения нуклеиновых кислот. Выявлено, что ультрафильтрация используется при относительно низкой концентрации анализируемого объекта с последующим извлечением вещества с помощью промышленно выпускаемых средств, в том числе картриджей. Сорбция (твердофазное концентрирование) применяется для извлечения нуклеиновых кислот при их относительно высокой концентрации в анализе. Основные используемые полимерные материалы включают целлюлозу и ее производные (нитроцеллюлоза, ацетат целлюлозы, смешанный нитрат-ацетат целлюлозы, диэтиламиноэтилцеллюлоза, полиэтилениминоцеллюлоза), агарозу, декстран, полиэфирсульфон, поликарбонат, фторопласты, полиакрилаты и полиметакрилаты, полиамиды, полиамиды, поливиниловый спирт, полианилин, поликапролактон, полиакриламид и полиметакриламид, полистирол. В качестве перспективных полимеров для проведения дальнейших исследований в данной области науки рассматривают хитозан, модифицированный поликапролактон и магнитные частицы, покрытые полидофамином, полиэтиленимином, поливинилпирролидоном, полистиролом или полиамидаминоновым дендримером.

Ключевые слова: ДНК, РНК, мембранная ультрафильтрация, сорбция, сорбент, концентрирование, природные и сточные воды, полимерные материалы

Для цитирования: Shmakov S. L., Baiburdiv T. A., Shipovskaya A. B., Suska-Malawska M., Rogacheva S. M. Prospects for the use of polymer-containing materials and sorbents for membrane ultrafiltration, sorption and concentration of nucleic acids from aqueous media. A review [Шмаков С. Л., Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б., Суска-Малавска М., Рогачёва С. М. Перспективы использования полимерсодержащих материалов и сорбентов для мембранной ультрафильтрации, сорбции и концентрирования нуклеиновых кислот из водных сред. Обзор] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 150–160. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-150-160>

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

Introduction

Currently, the widespread use of antibiotics in medicine and veterinary medicine has led to significant contamination of natural and wastewaters with these substances, which increases the probability of the transfer of genetic information of antibiotic resistance among bacteria. The so-called antibiotic resistance genes (ARG) are spoken of [1]. The ecological function of ARG is to protect an organism from the inhibitory action of an antimicrobial substance, while the operational one is to impart antibiotic resistance to it.

The literature describes various methods for studying the diversity of ARGs and assessing their abundance (per unit mass or volume of the sample) or prevalence (relative to all bacteria) in the aquatic environment [2, 3]. Depending on the conditions of cultivation or direct analysis of nucleic acids (NA),

these methods are divided into culture-dependent and culture-independent. Culture-independent approaches are based on the extraction of genetic material (most often DNA, less often RNA) from a sample. Two main approaches are used, namely: quantitative polymerase chain reaction (PCR) and metagenomics [4, 5]. Metagenomic analysis through sequencing of the total DNA of the community allows characterization of the entire resistome, not limited to a few *a priori* selected genes. Culture-independent methods involve the isolation of all microorganisms contained in aqueous samples, followed by the destruction of their shells, the isolation, concentration and analysis of nucleic acids. Early research used alcohol precipitation [6]. More recent studies have used membrane filtration and, as an option, a chromatographic method with a column filled with diethylaminoethylcellulose [7]. Flocculation has found application as well.



The efficiency of ultrafiltration and subsequent sorption of NCs from natural and waste waters largely depends on the materials of membranes and sorbents. Polymeric materials are widely used due to their special properties associated with the affinity of biopolymers for biological objects, the possibility of creating pores of any required size, mechanical properties, and stability during the extraction of NCs captured. The search for optimal materials has been carried out mainly empirically, so it is of interest to review the work and achievements in this area.

Membrane ultrafiltration

Membrane ultrafiltration is used in sampling from environmental water bodies. Filter membranes made of inorganic glasses, organic synthetic and natural polymers are widely used [8]. Let us consider these materials.

1. Glass fiber (glass microfiber, GF) [9, 10, 11, 12, 13, 14]

The method for isolating NCs on glass was for the first time proposed by R. Boom et al. [15]. It includes the stage of cell lysis with a strong chaotropic agent (e.g., guanidine chloride or guanidine thiocyanate), which destroys cell membranes and inactivates intracellular RNases, and subsequent NA sorption on a carrier. Under such conditions, the binding of proteins to the matrix does not occur. Impurities are washed out with chaotropic salt, and a chaotropic salt is with 80% ethanol. The purified NA is removed from the glass with a low ionic strength buffer [16, 17].

However, fiberglass filter membranes do not always perform well. E.g., in some works [11, 12] such a filter outperformed a polycarbonate filter with the same pore size (0.2–5.0 μm). Perhaps, the authors believe, that this is due to the larger volume of water passing through the filter before clogging its matrix.

They recommend a pore size of 1.5 μm for field studies and a range of 0.2–0.6 μm for laboratory tests. In another paper [13], filtration through a polycarbonate filter with a pore size of 0.2 μm and a glass fiber filter with a pore size of 0.7 μm led to no significant differences. Considering the price difference (polycarbonate filters are usually more expensive than fiberglass ones) and the time required for filtration (the 0.2 μm filter clogs easily when using aquatic environmental samples), a glass fiber filter is recommended.

Many companies now offer commercial glass matrix columns for nucleic acid isolation, such as Zymo Research and Promega [16]. However, the paper [10] states that due to the large pore sizes, GF filters may not capture some small (<0.5 μm) organisms and are not recommended for these waters.

2. Polyestersulfone (PES) [10, 12, 18, 19, 20]

In the paper [14] it was found that the Sterivex-GP PES filter produced higher amounts of total DNA than polycarbonate and GF filters. In another case [10] it was noted that a PES filter gave the lowest concentration of DNA when using the DNeasy kit for extraction, but the highest one when using MolBio and phenol and chloroform extraction. In the paper [19] it was found that the zeta potential of a PES membrane was higher than that of a PVDF one, which led to a reduction in interaction with anionic pollutants and reduced membrane fouling. DNA macromolecules may bind to the aryl rings of the main chain of PES membranes, being easily adsorbed on them. Therefore, such membranes are better suited for removing ARGs from wastewater than PVDF filters.

Industrial filters are described in [21]. Their housings, assembled and equipped with PES filter membranes with a pore diameter of 1.2 μm , are half made of injection-moulded biodegradable hydrophilic plastic (Fig. 1).



Fig.1. Appearance of a filter (a) with a PES membrane (b) and its use for water sampling [21]



The practical application of PES proves its promise as a material for membrane filters, especially when water samples are highly contaminated. However, the choice of filter should depend significantly on the future method of DNA extraction.

3. Polycarbonate (PC)

PC filters were studied in many papers [10–14], but this material rarely came out on top. Apparently, its main advantages are relative cheapness and ease of processing, so filters made of it are suitable for mass use and in cases where high accuracy of analysis is not required.

4. Polyvinylidene fluoride (PVDF) [10, 12, 18] and other fluorine-containing polymers (fluoroplastics)

The authors of [19] compared PVDF and PES ultrafiltration membranes. The filtration rate was 12% faster for the PVDF membrane. The authors believe that the PVDF membrane surface contains a large number of electronegative fluorine atoms, which can form strong hydrogen bonds with donor atoms of substances in filtered water. In the method from [22] a water sample was passed through PVDF membrane filters with a pore size of 0.22 μm (Millipore, USA).

DNA was then extracted from the membrane using the E.N.Z.A Water DNA Kit (Omega, USA) and further purified using the GeneClean Spin Kit (QBiogen, Carlsbad, CA) to minimize PCR inhibition. The purity and concentration of DNA were assessed spectrophotometrically. Therefore, PVDF provides an improved filtration rate and can be chosen when this parameter is important. However, the completeness of NC extraction from the sample may suffer in this case. Such filters, in our opinion, are more suitable for qualitative analysis than for quantitative one.

Filter materials made of other fluorine-containing polymers, including polytetrafluoroethylene and composite fluoropolymers, were thoroughly studied in an earlier period, so now there are only a few works on them in the literature [20], but their practical application (patents and prototypes) has begun. It is convenient to use PTFE filters as ready-made cartridges (Fig. 2, photo from [23]). The use of, for example, a Sterivex™ filter cartridge (Merck Millipore) provides convenient *in situ* filtration and thus helps to avoid the degradation of microbial DNA during transport. In addition, the filter cartridge is sealed, which reduces the risk of contamination.



Fig. 2. Appearance of filter cartridges with a fluoroplastic membrane and work with them [23]



The main advantage of fluoroplastics, in this case, is their chemical inertness, so it can be recommended in cases where NA decompose on other filters, for example, due to delayed extraction.

5. Cellulose and its esters

Cellulose membranes (paper, cardboard, gauze, fabric, granules) are used for sample filtration and subsequent lysis of microorganism cells retained on the membrane [24, 25]. It is also possible to use cellulose filters to store the biomolecules absorbed on the substrate for their subsequent analysis. [26, 27]. To stabilize the immobilized substance, sodium dodecyl sulfate, lithium or potassium salts, cetylpyridinium or ginidinium hydrochloride, ginidinium thiocyanate, lithium or potassium sulfate are used. The stabilizer may also include an antioxidant, namely: ascorbic acid, disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid, dithiothreitol, ethylparaben or methylparaben.

Nitrocellulose (NC) membrane in many cases outperforms other materials [28, 29]. E.g., in [10], water samples were filtered using five different membrane filters made of NC, PVDF, PES, PC, and GF. DNA was extracted using three extraction methods. Membrane filtration through NC (0.2 μm pores) followed by extraction with the Qiagen DNeasy kit gave the highest DNA concentration of all extraction methods, as well as compared to filters from other polymers. The paper [8] also notes that trapping DNA on NC filters, storing them in Longmire buffer and extracting with the DNeasy Blood & Tissue Kit (or similar) provides a fairly high quality of DNA. NC filters showed the highest DNA extraction ratio compared to polyethylene sulfone, polyvinylidene fluoride, and polycarbonate filters [12], as well as compared to a glass fiber filter (1.6 μm) and a Whatman paper filter [9]. The authors of the latest work believe that 1.6 and 3.75 litres of water, respectively, must be filtered through filters made of CB and Whatman paper to obtain the same results as after filtering 1 litre of water through a filter made of NC. Therefore, another advantage of NC filters is the lesser dependence of their operation on the quality of the water is passed through.

The authors of Ref. [30] set out to maximize the extraction of DNA from water for subsequent analysis. In terms of cost and efficiency of DNA recovery, filtration through NC filter paper is preserved in ethanol or stored in a -20°C freezer and, again, extraction with a Qiagen DNeasy kit is preferred. It is recommended to filter water samples within 24 h, but if this is not possible, then refrigeration is preferable to freezing for short term storage (3–5 days). Filters can be stored frozen or placed in ethanol for up to four days before extraction without significant effect on DNA.

The paper [31] describes PCR monitoring of ARGs in groundwater using a cellulose acetate filter with 0.45 μm pores (diameter 14.2 cm). Samples were taken by filtration through one to three filter layers in a flow-through filter holder made of stainless steel. To prevent premature clogging of the filters, heavily contaminated samples were pre-filtered through standard paper filters. The filters were stored at 4°C and analyzed within 1 week after sampling. Cellular material was removed from the filter with a plastic scraper, resuspended in phosphate-buffered saline (pH 7.4), and concentrated by centrifugation.

The authors of [12] believe that cellulose nitrate and acetate act as electron donors, while high-molecular DNA acts as an electron acceptor in an aqueous solution.

For membrane ultrafiltration, materials from mixed (acetate–nitrate) cellulose ester are also used [12, 32]. Cellulose acetate–nitrate filters with a pore size of 0.8 μm , according to the authors of [18], provide a reasonable balance between filtration time and quantitative efficiency and may be optimal for sampling in turbid waters, while filters with a pore size of 0.45 μm are suitable for more pure water. However, the researchers [32] used filters with pore sizes of 0.2, 0.45, 1.0, and 3.0 μm and found no significant differences in their efficiency. Perhaps the bulk of the DNA is associated with large particles or encapsulated in whole mitochondria or cells. One way or another, the authors recommend filters with small pore sizes (0.2 or 0.45 μm). The paper [33] investigated the effect of the pore size of cellulose acetate–nitrate and PC filters, as well as the physicochemical properties of surface water samples, on DNA extraction. It was found that PC bound DNA to the least extent, whilst mixed cellulose acetate–nitrate did to the greatest extent (up to 16% reduction of plasmid DNA at a pore size of 0.2 μm).

Based on the analysis of studies on the influence of pore sizes of filters made of cellulose and its esters, the authors of [8] note that the use of filters with even average pore sizes (0.45–1.5 μm) in turbid waters may lead to their rapid clogging and slow filtration rate. When filtering low-turbid water, small pore sizes (0.2–0.45 μm) are recommended. However, for more turbid water it is better to use filters with larger pore sizes (>1.0 μm).

Sorbents

After sampling from aqueous media and removal of the retained biomaterial from the filter membranes and destruction of cells, the procedure for concentrating NCs using sorbents is carried out. Sample preparation on sorption elements refers to solid-phase methods for NA isolation. The most promising polymers for making such sorbents are considered below.



1. Polyacrylates and polymethacrylates

Sorbents based on polyacrylates and methacrylates are widely used for DNA isolation due to their high specific surface area, hydrophilicity, and the nature of functional groups which reversibly

interact with DNA. The work [34] describes the use of a monolith based on methacrylate with diethyl aminoethyl and butyl groups as a sorbent for selective DNA extraction. Several types of sorbents were studied (Table).

Table

Types and properties of solid particles of stationary phases for DNA microextraction in microfluidic systems [34]

Stationary phase	Particle size, μm	Specific surface area, m^2/g	Pores
Monodispersed silica	5.1	395 (12.5)	Macro + meso
Polydispersed silica	4.2	824 (3.5)	Meso
Poly(TMSPM-co-EDMA)	6.2	60	Macro
Poly(GDGDA-co-GDMA)	5.6	21	Macro
Poly(METMA-Cl-co-GDMA)	5.1	82	Macro
Poly(SVP-co-GDMA)	5.5	30	Macro

Note. TMSPM – 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, EDMA – ethylene dimethacrylate, GDGDA – glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate, GDMA – glycerol dimethacrylate, METMA-Cl – 2-[(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride, SVP – 1-(3-sulphopropyl)-2-vinyl pyridinium betaine.

The authors suggest that the very low level of DNA extraction on polymer microspheres is due to the low specific surface area and strong nonspecific interactions between DNA and surface functional groups.

There is an adsorbent made from silanized inorganic material coated with polyaryl methacrylate, polyaryl acrylate, polyheteroaryl methacrylate or polyheteroaryl acrylate for single-stage separation of biomacromolecules by extraction of DNA from complex mixtures [35]. The basis of such a porous sorbent is silanized silicon dioxide in the form of powder (average particle diameter 15–200 μm), fiber or membrane (average pore size 1–100 nm, specific surface area 0.1–130 m^2/g). The properties of the immobilized polymer coating, in particular, the balance of its hydrophobic and hydrophilic properties, can be controlled by the nature of the comonomer units, whose synthesis involves anisole methyl methacrylate, phenylethanol methacrylate, pyridine methyl methacrylate, and naphthalene methyl methacrylate.

2. Polydopamine (PDA)

The dopamine monomer contains catechin and amine functional groups. At room temperature under slightly alkaline conditions, it self-polymerizes and deposits on organic or inorganic surfaces (metal oxides, polymers, and graphene). The resulting PDA has good dispersibility in an aqueous matrix and is environmentally stable, hydrophilic, and biocompatible. The authors of [36] applied PDA to the surface of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles and obtained functionalized magnetic nanoparticles ($\text{PDA}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$) for fast and efficient capture of genomic DNA from

human whole blood. Sometimes poly-2-hydroxypropyleneimine is additionally grafted onto such particles [37]. The use of magnetic solid carriers has many advantages over non-magnetic separation methods. Typically, a magnet is applied to the wall of the vessel containing the sample so that the particles aggregate against this vessel wall and the remainder of the sample can be removed [38]. In this way, it is possible to separate the components of the cell lysate which inhibit the DNA polymerase and the PCR reaction, such as polysaccharides, phenolic components, and humus [16]. Examples of other polymer compositions (cellulose, dextran, polyvinyl alcohol, polystyrene, etc.) for immobilization of the surface of magnetic media for NA isolation are given in few reviews [16, 39]. New research in this area will be discussed below.

3. Polyaniline (PANI), polyaramid (PAA) and fluoropolymers

These polymers are used to make composite sorbents by precipitation polymerization of monomers on solid carriers of inorganic nature: on the surface of glass slides and solid silica particles [40, 41, 42, 43]. In recent years, the greatest interest of researchers is associated with PANI. Oxidative PANI polymerization to obtain a coating on the surface of macroporous silica can be carried out by aniline protonation with polysulfonic acids [44, 45]. Two variants of cation modification were studied, namely: aniline polymerization in the presence of pre-silylated glass coated with polysulfonic acid, and modification of silyminated glass with pre-formed polydisulfonic acid–diphenylenephthalamide–polyaniline complexes. In both cases, an even polyaniline-containing



polymer coating with a thickness of ~ 3 nm was formed on the substrate surface. Sorbents containing the polydisulfonic acid–diphenylenephthalamide–polyaniline complex are selective in the separation of nucleic acids and proteins and are very promising for single-stage DNA extraction in PCR diagnostics.

Kapustin et al. [41, 43, 46] analyzed the influence of the chemical composition, morphology and surface charge of nanolayers of new polyaramid-containing sorbents on the mechanism of selective sorption of nucleic acids and proteins in comparison with previously studied sorbents modified with PANI and fluoropolymers (Fig. 3). The study of these materials was carried out in the mode of static sorption using compact spin columns and in the mode of dynamic sorption by the method of spectral correlation interferometry. It was shown that PANI

and PAA exhibited similar sorption properties when interacting with nucleic acids, but retain proteins to a different extent. DNA retention by the surface of such materials is due to the presence of hydrophobic sites, while the ability to retain RNA and proteins is due to the presence of charged groups and sites capable of forming hydrogen bonds. Therefore, in a neutral aqueous medium, which is optimal for separating mixtures of biopolymers, polyaramids, although not retaining DNA, had a lower affinity for proteins compared to PANI. It can be concluded that the use of composite nitrogen-containing polymeric sorbents makes it possible, by changing the composition, to vary the affinity of the surface for NAs and proteins, adapting the product to a specific area of its application (composition of aqueous samples, priority analysis of one or another analyte, etc.).



Fig. 3. Scheme of using the PAA–silica composite [46]

Extraction of DNA passed through PANI-coated macroporous silica turned out to give the highest yield among dispersed adsorbents; therefore, PANI-modified composites are preferred as carriers for the preparative isolation of NAs from complex biological mixtures, such as bacterial lysates [42]. In addition, the effectiveness of using such sorbents for analytical purposes, in particular, in detecting DNA fragmentation as a result of apoptosis induced by UV irradiation of lysates of colon carcinoma cells, was shown [40].

The same research team recently reported on the synthesis of composite sorbents modified with nano-thin layers of two polymers: PANI and fluoroplast [47]. In such a composite material, the outer PANI nanolayer acts as a selective polymer phase, while the fluoroplast layer immobilized on the silica surface serves as a substrate for it. High selectivity in the single-stage separation of nucleic acids and proteins is exhibited by a composite sorbent based on porous silica modified with fluorinated aromatic polyamide (polyamide-6F) and PVDF [48, 49]. A chromatographic column and a sorbent cartridge modified with a covalently bound fluorinated poly-

mer coating for NA extraction are described in the patent [50]. The solid porous substrate for forming the coating can be made from organic polymers such as cross-linked polystyrenes, polyacrylates and polyethylene, as well as from inorganic metal oxides such as alumina, titanium, zirconium, silicon and iron oxide.

The authors of [51] performed DNA extraction using bacterial magnetic particles modified with a hyperbranched polyamidoamine dendrimer as adsorbents. Growth of dendrimers was initiated using bacterial magnetite coated with 3-[2-(2-aminoethyl)ethylamino]propyltrimethoxysilane or by suspending artificial magnetite in methyl acrylate. The resulting particles were collected magnetically, washed with methanol, and the reaction was continued in methanol:ethylenediamine (1:1). Stepwise growth using methyl acrylate and ethylenediamine was repeated until the desired number of layers was reached (Fig. 4). The advantages of magnetite-based systems are short processing times, little need for chemicals, easy separation through a magnet and the possibility of automating the entire process.

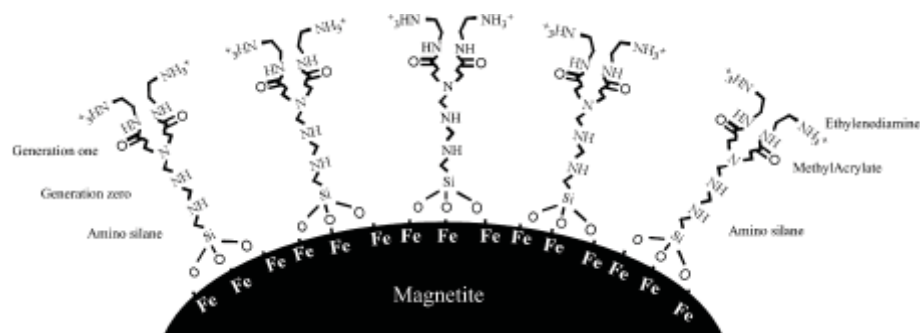


Fig. 4. Dendrimer growth on the surface of aminosilane-modified bacterial magnetite [51]

4. Polyethyleneimine (PEI)

PEI is a cationic polymer with a high density of primary, secondary and tertiary amino groups in a ratio of 1:2:1, respectively, capable of interacting with NA. Since the pK_a of its amino groups is 8.7, the PEI macromolecule is positively charged at physiological pH. This causes the possibility of electrostatic interaction with the negatively charged phosphate groups of the nitrogenous bases of the DNA chain. Like PANI, PAA and fluoropolymers, it is used to form functional surfaces in the modification of carriers, usually magnetic particles [52].

In the paper [53], a nanocomposite sorbent was obtained by immobilizing PEI on the surface of FePO₄ nanoparticles through electrostatic interactions. The obtained nanocomposites had a spherical shape with a size of ~100 nm and represented a new adsorbent for solid-phase DNA extraction from complex samples with high efficiency in biological samples at pH 4, which is due to the electrostatic interaction between a negatively charged polyanionic DNA fragment (phosphate groups in the main chain) and positively charged amino groups on the surface of nanocomposites. The selectivity of these nanocomposites for DNA against proteins was also found. The adsorption behaviour of DNA on nanocomposites is described by the Langmuir model with an adsorption capacity of 62 mg/g. Adsorbed DNA is easily recovered by changing pH using 0.04 M Britton–Robinson buffer in 85% yield. The extraction efficiency and purity of the DNA recovered are comparable to those achieved using other sorbent materials or commercial kits. DNA isolated using PEI–FePO₄ nanocomposites as an adsorbent is well suited for amplification by PCR.

5. Other polymers and approaches

The work [54] summarizes the methods of NA extraction using polymeric sorbents. In addition to the polymers discussed above, chitosan microparticles, chitosan-modified fiber, and magnetic particles coated with polyvinylpyrrolidone or polyvinyl alcohol are used as sorbents.

Modified polycaprolactone is used to increase the hydrophilicity and hence the absorbent properties of materials for collecting biological specimens (blood, buccal cells, etc.) [55]. This provides the possibility of extracting DNA from a biological sample with its subsequent sequencing and analysis.

Patents sometimes claim a whole list of polymers as NA sorbents. E.g., the patent [26, 27] uses cellulose and its functionalized substrates (polyethyleneiminocellulose; cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamate, cellulose 4-methylbenzoate, cellulose cinnamate, cellulose 4-methylphenylcarbamate, cellulose 4-chlorophenylcarbamate, cellulose phenylcarbamate and cellulose benzoate), dextran, polyester, polyurethane, cross-linked polyvinyl alcohol, polyamide (nylon), polycarbonate or polypropylene for the manufacture of sorption material for NA.

For the isolation and analysis of individual nucleic acids, affinity chromatography is also used with sorbents containing nucleic acids or their fragments (oligonucleotides), DNA chips, and DNA biosensors [56]. Agarose, cellulose, dextran, polyacrylamide, polymethacrylamide, polystyrene, and glass are used as polymer carriers for the manufacture of commercial affinity sorbents.

Conclusion

As can be seen from the presented review, the methods for extracting nucleic acids from natural and wastewaters have been sufficiently developed by now, there are patents, industrial devices and tools are produced, and research is being carried out to improve these methods and expand the range of applications. Polymeric materials for membrane filters and nucleic acid sorbents are selected based on different criteria. E.g., ultrafiltration using industrially produced means, including cartridges, is used to extract NA at their relatively low concentration in the object analyzed, while sorption on a solid phase carrier is used to concentrate the biological object. In the first case, the pore size and strength of the filter, its resistance to liquid pressure, and ease of regen-



eration of the retained biomaterial are important. In the second case, the affinity of the polymer matrix with the biomaterial and the ease of removing DNA (RNA) from the sorbent are required.

References

1. Martinez J. L., Coque T. M., Baquero F. What is a resistance gene? Ranking risk in resistomes. *Nature Reviews Microbiology*, 2015, vol. 13, no. 2, pp. 116–123. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3399>
2. Manaia C. M., Rocha J., Scaccia N., Marano R., Radud E., Biancullo F., Cerqueira F., Fortunato G., Iakovides I. C., Zammit I., Kampouris I., Vaz-Moreira I., Nunes O. C. Antibiotic resistance in wastewater treatment plants: Tackling the black box. *Environment International*, 2018, vol. 115, pp. 312–324. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.044>
3. Karkman A., Do T. T., Walsh F., Virta M. P. J. Antibiotic-Resistance Genes in Waste Water. *Trends in Microbiology*, 2018, vol. 26, no. 3, pp. 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2017.09.005>
4. Volkmann H., Schwartz T., Bischoff P., Kirchen S., Obst U. Detection of clinically relevant antibiotic-resistance genes in municipal wastewater using real-time PCR (TaqMan). *Journal of Microbiological Methods*, 2004, vol. 56, pp. 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2003.10.014>
5. Guo J., Li J., Chen H., Bond P., Yuan Z. Metagenomic analysis reveals wastewater treatment plants as hotspots of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements. *Water Research*, 2017, vol. 123, pp. 468–478. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.002>
6. Schill W. B. Capture of Environmental DNA (eDNA) from Water Samples by Flocculation. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2020, no. 159, pp. e60967. <https://doi.org/10.3791/60967>
7. Calderyn-Franco D., Loosdrecht M. C. M. van, Abeel T., Weissbro D. G. A novel method to isolate free-floating extracellular DNA from wastewater for quantitation and metagenomic profiling of mobile genetic elements and antibiotic resistance genes. *bioRxiv*, 2020. <https://doi.org/10.1101/2020.05.01.072397>
8. Kumar G., Eble J. E., Gaither M. R. A practical guide to sample preservation and pre-PCR processing of aquatic environmental DNA. *Mol Ecol Resour.*, 2020, vol. 20, pp. 29–39. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.13107>
9. Sanches T. M., Schreier A. D. Optimizing an eDNA protocol for estuarine environments: Balancing sensitivity, cost and time. *PLoS ONE*, 2020, vol. 15, no. 5, pp. e0233522. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0233522>
10. Djurhuus A., Port J., Closek C. J., Yamahara K. M., Romero-Maraccini O., Walz K. R., Goldsmith D. B., Michisaki R., Breitbart M., Boehm A. B., Chavez F. P. Evaluation of Filtration and DNA Extraction Methods for Environmental DNA Biodiversity Assessments across Multiple Trophic Levels. *Front. Mar. Sci.*, 2017, vol. 4, pp. 314. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00314>
11. Eichmiller J. J., Miller L. M., Sorensen P. W. Optimizing techniques to capture and extract environmental DNA for detection and quantification of fish. *Molecular Ecology Resources*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 56–68. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.12421>
12. Majaneva M., Diserud O. H., Eagle S. H. C., Boström E., Hajibabaei M., Ekrem T. Environmental DNA filtration techniques affect recovered biodiversity. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, pp. 4682. <https://doi.org/10.1038/s42598-018-23052-8>
13. Minamoto T., Naka T., Moji K., Maruyama A. Techniques for the practical collection of environmental DNA: Filter selection, preservation, and extraction. *Limnology*, 2016, vol. 17, pp. 23–32. <https://doi.org/10.1007/s10201-015-0457-4>
14. Spens J., Evans A. R., Halfmaerten D., Knudsen S. W., Sengupta M. E., Mak S. S. T., Sigsgaard E. E., Hellström M. Comparison of capture and storage methods for aqueous microbial eDNA using an optimized extraction protocol: advantage of enclosed filter. *Methods in Ecology and Evolution*, 2017, vol. 8, no. 5, pp. 635–645. <https://doi.org/10.1111/2041-210X.12683>
15. Boom R., Sol C. J., Salimans M. M. Rapid and Simple Method for Purification of Nucleic Acids. *J. Clin. Microbiol.*, 1990, vol. 28, pp. 495–503. <https://doi.org/10.1128/JCM.28.3.495-503.1990>
16. Antonova O. S., Korneva N. A., Belov Yu. V., Kurochkin V. E. Effective methods for isolating nucleic acids for analysis in molecular biology (review). *Nauchnoe Priborostroenie*, 2010, vol. 20, no. 1, pp. 3–9 (in Russian).
17. *Sposob vydeleniya nukleinovyykh kislot* [Nucleic acid isolation method]. Pat. 2272072 Russ. Federation, No. 2004126133/13; filed 26 August 2004; publ. 20.03.2006 (in Russian).
18. Li J., Handley L.-J. L., Read D. S., Hdnfling B. The effect of filtration method on the efficiency of environmental DNA capture and quantification via metabarcoding. *Molecular Ecology Resources*, 2018, vol. 18, no. 5, pp. 1102–1114. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.12899>
19. Sun L., Shi P., Zhang Q., Lv J., Zhang Y. Effects of using different ultrafiltration membranes on the removal efficiency of antibiotic resistance genes from secondary effluent. *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 156, pp. 52–58. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24255>
20. Nunes J. C., Amorim M. T. P. de, Escobar I. C., Queiroz J. A., Morro A. M. Plasmid DNA/RNA separation by ultrafiltration: Modeling and application study. *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 463, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.036>
21. Thomas A. C., Nguyen P. L., Howard J., Goldberg C. S., Jentoft S. A self-preserving, partially biodegradable eDNA filter. *Methods Ecol. Evol.*, 2019, vol. 10, pp. 1136–1141. <https://doi.org/10.1111/2041-210X.13212>
22. Yang Y., Xu C., Cao X., Lin H., Wang J. Antibiotic resistance genes in surface water of eutrophic urban lakes are related to heavy metals, antibiotics, lake morphology and anthropic impact. *Ecotoxicology*, 2017, vol. 26, no. 6, pp. 831–840. <https://doi.org/10.1007/s10646-017-1814-3>



23. Ushio M. Use of a filter cartridge combined with intra-cartridge bead-beating improves detection of microbial DNA from water samples. *Methods Ecol. Evol.*, 2019, vol. 10, no. 8, pp. 1142–1156. <https://doi.org/10.1111/2041-210X.13204>
24. Smennyi mikrofluidnyi modul' dlya avtomatizirovannogo vydeleniya i ochistki nukleinovyykh kislot iz biologicheskikh obraztsov i sposob vydeleniya i ochistki nukleinovyykh kislot s ego ispol'zovaniem [Rechargeable microfluid module for automatic isolation and purification of nucleic acids from biological samples and method of isolating and purification of nucleic acids with the use of thereof]: pat. 2380418 Russ. Federation, filed 01 October 2008; publ. 27 January 2010 (in Russian).
25. Sposob vydeleniya DNK [Method to isolate DNA]: pat. 2485178 Russ. Federation, filed 12 July 2011; publ. 20 June 2013 (in Russian).
26. Stable protein storage and stable nucleic acid storage in recoverable form: pat. US 8,431,384 B2. Appl. 12/499,031; filed: 7.07.2009; date of patent: 30.04.2013.
27. Method and device for the collection and isolation of nucleic acid: Pat. US 2008/0280290 A1. Appl. 10599248; filed 18.08.2006; publication date 13.11.2008.
28. Kendall D., Lye G. J., Levy M. S. Purification of Plasmid DNA by an Integrated Operation Comprising Tangential Flow Filtration and Nitrocellulose Adsorption. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, vol. 79, no. 7, pp. 816–822. <https://doi.org/10.1002/bit.10325>
29. Nur M. N., Ulayya N., Azis M., Maryanto A. E., Andayani N. Methods to maximize environmental DNA (eDNA) for detection the presence of Alligator Gar (*Atractosteus spatula*). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, no. 538, pp. 012018. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/538/1/012018>
30. Hinlo R., Gleeson D., Lintermans M., Furlan E. Methods to maximize recovery of environmental DNA from water samples. *PLoS ONE*, 2017, vol. 12, no. 6, pp. 179–251. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179251>
31. Bockelmann U., Dorries H.-H., Ayuso-Gabella M. N., de Marçay M. S., Tandoi V., Levantesi C., Masciopinto C., Van Houtte E., Szewzyk U., Wintgens T., Grohmann E. Quantitative PCR Monitoring of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Pathogens in Three European Artificial Groundwater Recharge Systems. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, vol. 75, no. 1, pp. 154–163. <https://doi.org/10.1128/AEM.01649-08>
32. Kumar G., Farrell E., Reaume A. M., Eble J. A., Gaither M. R. One size does not fit all: Tuning eDNA protocols for high- and low-turbidity water sampling. *Environmental DNA*, 2022, vol. 4, no. 1, pp. 167–180. <https://doi.org/10.1002/edn3.235>
33. Liang Z., Keeley A. Filtration Recovery of Extracellular DNA from Environmental Water Samples. *Environmental Science & Technology*, 2013, vol. 47, no. 16, pp. 9324–9331. <https://doi.org/10.1021/es401342b>
34. Günel G., Kip Ç., Eda Ögüt S., İlhan H., Kibar G., Tuncel A. Comparative DNA isolation behaviours of silica and polymer based sorbents in batch fashion: Monodisperse silica microspheres with bimodal pore size distribution as a new sorbent for DNA isolation. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2018, vol. 46, no. 1, pp. 178–184. <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1304404>
35. Sorbent material for separating bio-macromolecules: pat. 2017/0053635A KR, filed 8 July 2016; publication date 17.03.2016 (in Korean).
36. Zhang M., Li L., Li B., Tian N., Yang M., Zhang H., You C., Zhang J. Adsorption of DNA by using polydopamine modified magnetic nanoparticles based on solid-phase extraction. *Analytical Biochemistry*, 2019, no. 579, pp. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.05.004>
37. Pan X., Cheng S., Su T., Zuo G., Zhang C., Wu L., Jiao Y., Dong W. Poly (2-hydroxypropylene imines) functionalized magnetic polydopamine nanoparticles for high-efficiency DNA isolation. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 498, pp. 143888. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143888>
38. Magnitnyi sorbent, sposob ego polucheniya i sposob vydeleniya molekul nukleinovyykh kislot [Magnetic sorbent, method of its obtaining, and method of isolating molecules of nucleic acids]: Pat. 2653130 Russ. Federation, no. 2017121208; filed 16 June 2017; publ. 07.05.2018, bull. no. 13 (in Russian).
39. Survillo V. L. Study of the physicochemical parameters of commercial magnetic sorbents for nucleic acid isolation. *Molekulyarnaya diagnostika – 2017: sb. tr. IX Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uchastiem (18–20 apr. 2017, Moskva)* [Molecular diagnostics: coll. of works of IX All-Russ. sci.-pract. conf. with intern. part (April 18–20, 2017, Moscow)]. Moscow, Yulius Publ., 2017, vol. 2, pp. 473–474 (in Russian).
40. Kapustin D. V., Yagudayeva E. Yu., Zavada L. L., Zhigis L. S., Zubov V. P., Yaroshevskaya E. M., Plobner L., Laizer R.-M., Brem G. A Composite Polyaniline-Containing Silica Sorbent for DNA Isolation. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2003, vol. 29, no. 3, pp. 310–315 (in Russian).
41. Kapustin D. V., Prostyakova A. I., Alekseyev Ya. I., Varlamov D. A., Zubov V. P., Zavriev S. K. Highly effective method of single-stage DNA isolation for PCR diagnostics *Mycobacterium tuberculosis*. *Acta Naturae*, 2014, vol. 6, no. 2 (21), pp. 52–57 (in Russian).
42. Yagudaeva E., Zybin D., Vikhrov A., Prostyakova A., Ischenko A., Zubov V., Kapustin D. Sorption of nucleic acids and proteins on polyaniline and polyaramide nano-coatings as studied by spectral-correlation interferometry in a real time mode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, vol. 163, pp. 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.12.025>
43. Liaw D.-J., Zybin D. I., Prostyakova A. I., Yagudaeva E. Yu., Vikhrov A. A., Ischenko A. A., Zubov V. P., Kapustin D. V. Static and dynamic sorption of nucleic acids and proteins on the surface of sorbents modified with nanosized polymer layers. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2018, vol. 61, iss. 1, pp. 4–21 (in Russian).
44. Yagudaeva E. Yu., Bukina Ya. A., Prostyakova A. I., Zubov V. P., Tverskoy V. A., Kapustin D. V. Oxidative



- polymerization of aniline on the surface of silica in the presence of poly(sulfonic acids) as a method of preparing efficient biosorbents. *Polym. Sci. Ser. A*, 2009, vol. 51, no. 6, pp. 675–682. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09060121>
45. Kapustin D. V., Prostyakova A. I., Ryazantsev D. Yu., Zubov V. P. Novel composite matrices modified with nanolayers of polymers as perspective materials for bioseparation and bioanalysis. *Nanomedicine*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 241–255. <https://doi.org/10.2217/NNM.11.6>
46. Liaw D.-J., Yagudaeva E., Prostyakova A., Lazov M., Zybin D., Ischenko A., Zubov V., Chang C.-H., Huang Y.-C., Kapustin D. Sorption behavior of polyaramides in relation to isolation of nucleic acids and proteins. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, vol. 145, pp. 912–921. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.068>
47. Zybin D. I., Prostyakova A. I., Kapustin D. V. Single-step isolation of DNA from the soil samples for PCR-analysis using two-component system containing polyaniline-modified silica and alginate microspheres. *Microchemical Journal*, 2021, vol. 166, pp. 106225. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106225>
48. Yagudaeva E. Yu., Liaw D.-J., Ischenko A. A., Bagratashvili V. N., Zubov V. P., Prostyakova A. I., Ryazantsev D. Yu., Sviridov A. P., Kapustin D. V. New polyamide-containing sorbents for one-step isolation of DNA. *J. Mater. Sci.*, 2014, vol. 49, pp. 3491–3496. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8062-1>
49. Yang Y., Xu C., Cao X., Lin H., Wang J. Antibiotic resistance genes in surface water of eutrophic urban lakes are related to heavy metals, antibiotics, lake morphology and anthropic impact. *Ecotoxicology*, 2017, vol. 26, no. 6, pp. 831–840. <https://doi.org/10.1007/s10646-017-1814-3>
50. Sorbent material having a covalently attached perfluorinated surface with functional groups: Pat. US 2006/0243658 A1. Appl. 10/534,031; filed: 10.11.2003; publication date: 2.11.2006.
51. Yoza B., Arakaki A., Matsunaga T. DNA extraction using bacterial magnetic particles modified with hyperbranched polyamidoamine dendrimer. *Journal of Biotechnology*, 2003, vol. 101, pp. 219–228. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00342-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00342-5)
52. Vanzetti L., Pasquardini L., Potrich C., Vaghi V., Battista E., Causa F., Pederzoli C. XPS analysis of genomic DNA adsorbed on PEI-modified surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 2016, vol. 48, no. 7, pp. 611–615. <https://doi.org/10.1002/sia.5932>
53. Hu L.-L., Hu B., Shen L.-M., Zhang D.-D., Chenn X.-W., Wang J.-H. Polyethyleneimine–iron phosphate nanocomposite as a promising adsorbent for the isolation of DNA. *Talanta*, 2015, vol. 132, pp. 857–863. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.047>
54. Emaus M. N., Varona M., Eitzmann D. R., Hsieh S.-A., Zeger V. R., Anderson J. L. Nucleic acid extraction: Fundamentals of sample preparation methodologies, current advancements, and future endeavors. *Trends in Analytical Chemistry*, 2020, vol. 130, pp. 115985. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115985>
55. Biologic sample collection devices and methods of production and use thereof: Pat. US 9,359,600 B2.
56. Shishkina I. G., Levina A. S. Affinnye sorbenty, soderzhashchie nukleinovye kisloty i ikh fragment [Affine sorbents containing nucleic acids and their fragments]. *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, iss. 6, pp. 581–607 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.01.22; одобрена после рецензирования 18.01.22; принята к публикации 19.01.22

The article was submitted 10.01.22; approved after reviewing 18.01.22; accepted for publication 19.01.22



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 161–169
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 161–169
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-161-169>

Научная статья
УДК 544.7

Оценка сорбционных качеств прибрежных песков по отношению к эмульгированным нефтепродуктам



А. А. Яковлева ✉, Ч. Т. Нгуен

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83

Яковлева Ариадна Алексеевна, доктор технических наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В. В. Тутуриной, ayakovistu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

Нгуен Чунг Тхуй, аспирант кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В. В. Тутуриной, nguyentrungthuy_irk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5876-9256>

Аннотация. Рассмотрены сорбционные свойства некоторых песков, отобранных в прибрежных зонах экономически важных, но в то же время экологически угнетенных территорий Вьетнама. Цель исследований – оценка поглотительной способности песков по отношению к эмульгированным нефтепродуктам, выявление их экологической роли в типичных ситуациях разлива небольших количеств токсичных веществ. Показано, что сорбционные качества песков зависят от местонахождения песков, их геохимической и гранулометрической неоднородности. Оказалось, что по содержанию α -кварца используемые пески можно разделить на два типа с четко выраженной корреляционной связью сорбционных качеств с содержанием минерала. Кварцевые пески, представленные мелкозернистыми окатышами, обладают высокой способностью удерживать нефтяные пленки. Пески с содержанием 10–11% (мас.) корунда представлены более крупными и острогранными частицами с меньшей насыпной плотностью и пониженными поглотительными способностями. Для каждого песка, максимально насыщенного бензиновыми компонентами, исследована реакция на «дождливую» или «солнечную» погоду. Для первого случая проведена десорбция с многократным промыванием водой, во втором – высушивание с нагреванием и последующим однократным пропусканием воды через слой песка. Показано, что пленки бензина прочно удерживаются на частицах песка при промывании, но легко удаляются при нагревании. При многократном промывании нижележащих слоев достигает около четверти от исходного содержания бензина в эмульсии, которая фильтруется через песок. При высушивании с нагреванием из песков рассеивается до четверти легколетучих углеводородов, в фильтрах же оказывается незначительное количество органики.

Ключевые слова: песок, сорбция, фильтрование, удерживание, поглотительная способность, эмульгированные нефтепродукты, экологический барьер

Для цитирования: Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Оценка сорбционных качеств прибрежных песков по отношению к эмульгированным нефтепродуктам // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 161–169. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-161-169>

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

Article

Evaluation of the sorption properties of coastal sands in relation to emulsified petroleum products

А. А. Yakovleva ✉, Tr. T. Nguye

Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia

Ariadna A. Yakovleva, ayakovistu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

Thuy Tr. Nguyen, nguyentrungthuy_irk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5876-9256>

Abstract. The sorption properties of some sands selected in the coastal zones of economically important, but at the same time ecologically oppressed territories of Vietnam are considered. The purpose of the research is to assess the absorption capacity of sands in relation to emulsified petroleum products, to identify their ecological role in typical situations of spillage of small amounts of toxic substances. It is shown that the sorption qualities of the sands depend on the location of the sands, their geochemical and granulometric heterogeneity. It turned out that according to the content of α -quartz, the sands used can be divided into two types with a clearly expressed correlation of sorption qualities with the mineral content. Quartz sands, represented by fine-grained pellets, have a high ability to retain oil films. Sands with a content of 10–11% (wt.) corundum are represented by larger and sharper-edged particles with lower bulk density and reduced absorption capacity. For each sand maximally saturated with gasoline components, the reaction to “rainy” or “sunny” weather has been investigated. For the first case, desorption with repeated washing with water has been carried out, in the second case, drying with heating and subsequent single passing of water through a layer of sand. It is shown that gasoline films are firmly held on sand particles during washing, but are easily removed when heated. With repeated washing of the underlying layers, it reaches about a quarter of the initial gasoline content in the emulsion, which is filtered through sand. When drying with heating,



up to a quarter of volatile hydrocarbons are dispersed from the sands, while an insignificant amount of organic matter is found in the filtrates.
Keywords: sand, sorption, filtering, absorption ability, holding, emulsified petroleum products, sand filter, ecological barrier

For citation: Yakovleva A. A., Nguye Tr. T. Evaluation of the sorption properties of coastal sands in relation to emulsified petroleum products. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 161–169 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-161-169>

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

Введение

Нефть и получаемые из нее нефтепродукты широко используются практически во всех отраслях народного хозяйства. При добыче, хранении, транспортировке и переработке нефтепродукты в значительных количествах попадают и загрязняют окружающую среду, нарушая ход естественных биохимических процессов. Загрязнения нефтью и нефтепродуктами чрезвычайно опасны, они создают значительную токсичную нагрузку на воду, почву, воздух, биологические объекты [1–5]. Особая ситуация связана с загрязнением прибрежных грунтов открытых бассейнов (рек, озер, морей) и близко лежащих подземных вод. Загрязнение прибрежных грунтов может происходить неконтролируемыми стоками предприятий, а также ежедневным вмешательством человека (лужицы топлива под автомобилем, механическое перемешивание песка под колесами и т. п.). Нефтяные эмульсии оказывают негативное воздействие на биоту прибрежных областей и водных бассейнов и могут стать причиной опасных ситуаций. Поэтому важно оценить способность прибрежных грунтов принимать на себя роль экологических барьеров, защищать глубинные слои почв от проникновения нефтепродуктов и участвовать в процессах установления экологического равновесия [6, 7]. От природной способности песков к накоплению поллютантов зависит, насколько опасным является загрязнение окружающей среды.

Принятие новых, более строгих норм по защите природы требует обоснования и всесторон-

него изучения экологических проблем, связанных, в частности, с ситуациями разлива нефтепродуктов на почвы [8–17]. Авторами работы проведено моделирование ситуации разлива нефтепродуктов на песчаные почвы. При проведении экспериментов использованы 4 образца прибрежных песков и водные эмульсии, которые имитируют бензинсодержащие стоки. Целью работы является оценка способности песков к удерживанию бензиновых фракций и выполнению роли регулятора экологического равновесия. Для достижения цели проведены опыты, в которых эмульсии бензина пропускали через фильтрующий слой песка заданной массы (высоты) и определяли содержание бензина в фильтрате.

Материалы и методы

В работе рассмотрены пески, отобранные на берегах вьетнамских рек Хонгха (А), Тхубон (Б), Тхачхан (К) и залива Бакбо (Г). Для того чтобы оценить природную фильтрационную способность песков, специальной обработки образцов перед исследованиями не проводили. Минералогическая плотность, объемная масса при рыхлом и плотном сложении, гранулометрический состав изучены ранее [18]. Адсорбционные исследования проведены с фракциями, соответствующими максимумам на кривых распределения. Характеристика минеральной структуры образцов песка получена на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 X-ray Shimadzu (Япония). Для примера на рис. 1 представлена дифрактограмма песка К с расшифровкой (matched phases) в табл. 1.

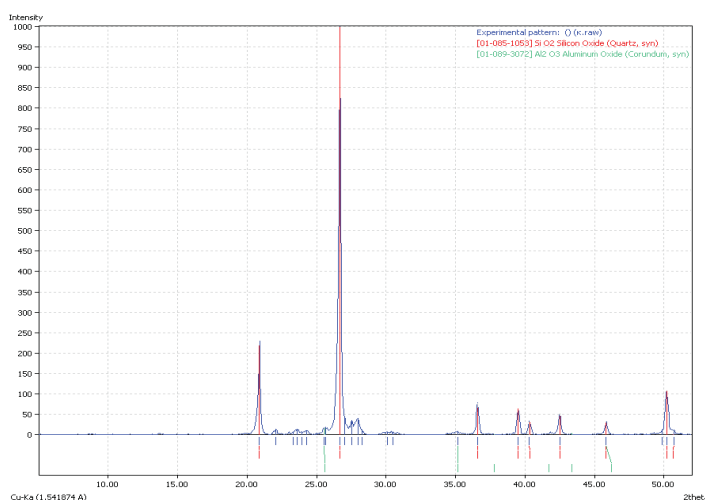


Рис. 1. Дифрактограмма песка К
Fig. 1. Diffractogram of sand K



Таблица 1 / Table 1

Минералогический состав песка К (Matched Phases)
Mineralogical composition of K sand (Matched Phases)

A: Silicon Oxide (Quartz, syn)		B: Aluminum Oxide (Corundum, syn)	
Formula	SiO ₂	Formula	Al ₂ O ₃
Entry number	01-085-1053	Entry number	01-089-3072
Figure-of-Merit (FoM)	0.940705	Figure-of-Merit (FoM)	0.548071
Total number of peaks	29	Total number of peaks	25
Peaks in range	8	Peaks in range	6
Peaks matched	9	Peaks matched	3
Intensity scale factor	1.00	Intensity scale factor	0.02
Quant. (weight %)	89.11	Quant. (weight %)	10.89

В работе использовали бензин АИ-92 по ГОСТ 32513-2013 от ООО «СибирьЭнергоКомплект» и гексан по ТУ 2631-001-54260861-2013 фирмы Криохром.

Эмульсии бензина АИ-92 готовили растворением 1 мл бензина в 0.5 дм³ дистиллированной воды в делительной воронке при сильном и длительном встряхивании. Через 10–15 мин проводили экстракцию и для опытов использовали нижнюю часть.

Концентрацию эмульсии бензина АИ-92 определяли флуориметрическим методом по методике ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов ...) с помощью прибора «Флюорат 02-5М» фирмы ЛЮМЕКС (Россия).

Для градуировки шкалы анализатора использовали стандартный и градуировочные растворы бензина АИ-92 в гексане. Из стандартного с концентрацией 100 мг/дм³ были приготовлены градуировочные растворы с концентрациями от 5 до 40 мг/дм³.

Сорбцию проводили в колонке диаметром 0.01 м, куда засыпали некоторое количество песка известной массы, уплотняли аккуратным постукиванием и измеряли высоту слоя сорбента. При рыхлом заполнении рабочего пространства высота слоя песка соответствовала массе навески с учетом дисперсности (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Высота слоя для разных навесок песка, м
The height of sand layers, m

Масса навески, г / The mass of sand samples, g	Тип песка / The type of sand			
	А	Б	Г	К
3	0.0265	0.0270	0.0260	0.0275
5	0.0445	0.0450	0.0440	0.0465
8	0.0745	0.0750	0.0740	0.0755

Через слой песка пропускали 0.025 дм³ бензиновой эмульсии с одинаковой скоростью, которую контролировали с помощью специального зажима.

Для определения удерживаемости бензиновых фракций песками измеряли концентрацию бензина в фильтратах после пропускания эмульсии через слой песка. Степень удерживания песком бензина из водного раствора R рассчитывали по относительной разности начальной C_0 и конечной C_K концентраций бензина:

$$R = \frac{C_0 - C_K}{C_0} \cdot 100\%.$$

Для оценки прочности сцепления пленок бензина песчаным слоем проводили десорбцию и промывание песка водой, всякий раз используя 0.025 дм³ дистиллированной воды и контролируя состав фильтрата. Промывание вели при активном встряхивании до некоторой минимальной концентрации бензина в стоке. Эксперименты с многократным промыванием имитировали условия дождей в природе. Полного очищения песка от бензиновых пленок в таких экспериментах получить не удалось даже 6–7–8-кратным промыванием. Для воспроизведения ситуации солнечного дня навески песка, насыщенные углеводородами из эмульсий, высушивали без перемешивания до воздушно-сухого состояния и загружали обратно в колонки. Опыты проводили при комнатной температуре (23 ± 2 °С), высушивание навесок в течение 15 мин – в сухом колоне термостата UTU-4 при температуре 35 ± 2 °С.

Различный дисперсный состав песков и их насыпная плотность допускали маневрирование условиями опытов при оценке значимости физических условий сорбции. Предел относительной погрешности проведенных экспериментов с доверительным интервалом 0.95 не превышал 5%. Для графической интерпретации использовали



программу Microsoft Excel. Экспериментальные точки на графиках представляют среднее значение двух-трех независимых опытов.

Результаты и их обсуждение

Степень удерживания бензиновых фракций из эмульсий исследуемыми песками при разных навесках сорбента представлена на рис. 2.

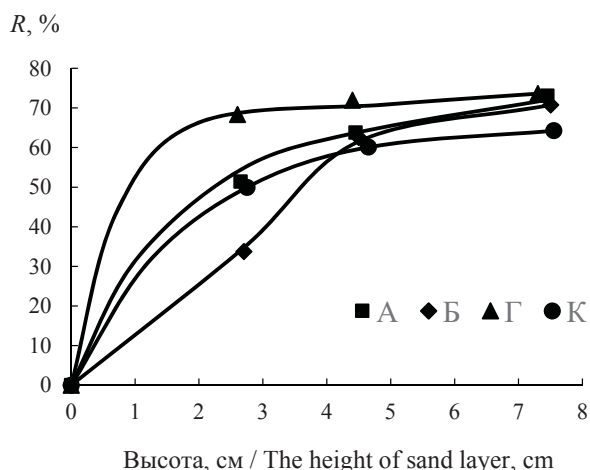


Рис. 2. Удерживание бензина при однократном насыщении песка

Fig. 2. Retention of gasoline with a single saturation of sand

Для всех песков эффективность удерживания бензина закономерно увеличивается с повышением массы навесок (с высотой слоя песка). На начальных участках изотерм речные пески А, Б и К имеют меньшие значения величины R по сравнению с морским песком, но затем показатели песков А и Б выходят на сопоставимые с песком Г значения.

При сравнении полученных результатов обнаружилось, что методически близкими оказываются те публикации, в которых песок рассматривается как фильтровальный материал в процессах очистки воды от нефтяных загрязнений [19–21]. В работе [19] авторами показано, что при высоте песчаного слоя в 0.03 м эффективность нефтеудаления достигает 90%, в работах [20, 21] авторы добиваются еще более высоких показателей очистки, используя при сопоставимой толщине фильтрационного слоя (0.086 м) трехуровневую структуру. В нашем случае таких показателей достичь не удастся, предельные значения R едва приближаются к 75% и в этом отражается, очевидно, не только особенность исследуемых песков, но и цель исследования. В цитируемых работах рассматриваются проблемы фильтрации с точки зрения очистки воды, авторы прилагают усилия для повышения показателей нефтеудерживания. Нами способность песков

удерживать нефтепродукты рассматривается как их природное свойство, однако цитируемые источники подтверждают обнаруживаемые нами закономерности.

Присутствие следов бензина в фильтрате свидетельствует о непрочном сцеплении пленок углеводородов с поверхностью песчаных частиц, несмотря на то, что, казалось бы, предрасположенность такого взаимодействия высока.

При небольшом слое сорбента низкие значения степени удерживания у песка Б, на наш взгляд, связаны с тем, что почти три четверти массы этого песка составляют частицы размером 0.42 ± 0.02 мм. Высокая однородность и равномерная зернистость данного песка способствуют формированию такого межпористого пространства, когда углеводородные составляющие свободно и быстро перемещаются с объемом эмульсии через сравнительно небольшой слой, лишь незначительно задерживаясь на поверхности. У песков А и К для такой же толщины слоя показания R одинаковы при схожих значениях степени однородности, гораздо меньших, чем у песка Б.

Изотерма для песка Г (см. рис. 2) свидетельствует, что углеводородные пленки из обводненной смеси нефтепродуктов прочнее всего адсорбируются и не вымываются водой с чистого кварцевого песка. Повышение фильтрационного слоя сорбента приводит к частичной утрате доминирования геометрических параметров и дисперсности. Не менее важными при этом становятся нативные свойства поверхности, связанные с содержанием кварца в песке.

Видно, что пески А, Б и Г обладают в целом неплохой способностью к удерживанию бензина, в слое песка до 8 см удерживается более 70% легких углеводородов. Очевидно, верхние слои прибрежных песков этих типов, выполняя функцию экомарьеров, способны защищать нижележащие слои от загрязнений, в них поступает не более 30% пролитого бензина.

Результаты десорбции в сериях опытов с воспроизведением природных явлений (дождь или испарение с поверхности в солнечный день) представлены на рис. 3.

Неоднократное промывание песка, насыщенного бензиновыми составляющими, не приводит к восстановлению свойств частиц, пленки нефтепродуктов остаются на поверхности. На рис. 3 в столбцах со штриховкой «1» (тупой угол к продолжению оси абсцисс) представлены значения степени удерживания бензина 8-сантиметровым слоем для всех песков. Такая же, достаточно типичная, ситуация характерна

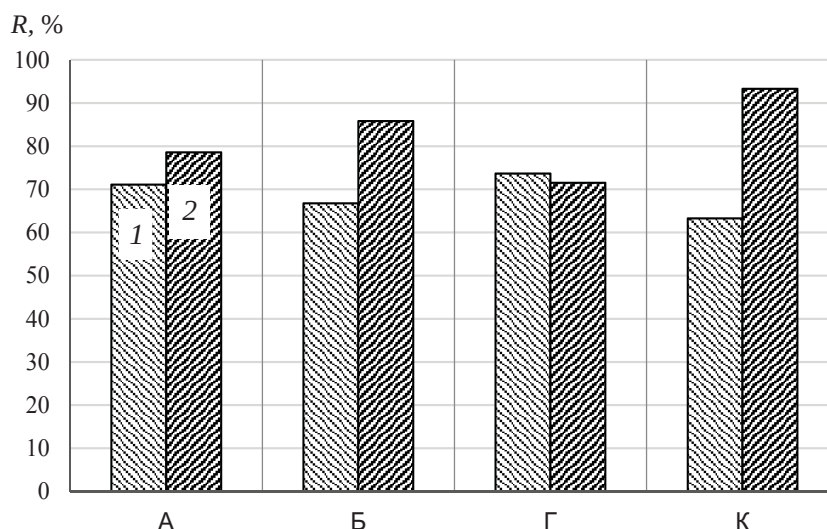


Рис. 3. Степень удерживания песками бензина при многократном промывании (1) и высушивании с нагревом (2). Высота фильтрующего слоя 0,08 м
Fig. 3. The degree of retention of gasoline by sands during repeated washing (1) and drying with heating (2). The height of the filter layer is 0.08 m

для всех песков и при высоте слоя в 3 и 5 см. Столбцы со штриховкой «2» (острый угол к продолжению оси абсцисс) показывают увеличение степени удерживания песками, которые после насыщения их бензиновыми составляющими были просушены с подогревом. Увеличение R в этом случае достигается за счет того, что легкие компоненты бензиновых фракций при высушивании частично улетучились с поверхности. Промывание таких песков показывает, что барьерные качества улучшаются во всех случаях,

но и в этих результатах проявляется влияние свойств фильтрующего материала, связанных с исходным геолого-географическим характером.

Для коллоидно-химического объяснения полученных результатов в различии свойств песков по отношению к бензину необходимо рассмотрение совокупности всех факторов, которые влияют на ситуацию. Кроме насыпной плотности и размеров зерен песка, к ним относятся гранулометрия и химический состав, определяющие адгезионные свойства поверхности (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Некоторые свойства песков
Some properties of sands

Свойства / Properties	Тип песка / The type of sand			
	А	Б	Г	К
SiO ₂ , % (мас.) / SiO ₂ , (% by mass)	98.38	89.93	98.99	89.11
Al ₂ O ₃ , % (мас.) / Al ₂ O ₃ , (% by mass)	1.62	10.07	1.01	10.89
Средний размер частиц, мм / Average particle size, mm	0.294	0.429	0.241	0.849
Коэффициент однородности, % / Coefficient of uniformity, %	53.125	72.240	66.919	61.367
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	1414	1397	1432	1370

Содержание кварца в песке оказывается важным при рассмотрении механизма сорбции. Из табл. 3 следует, что содержание кварца в песках изменяется в порядке К < Б < А < Г. Изменение максимальной удерживаемости песков по отношению к бензиновым компонентам симбатно этой тенденции (рис. 4).

Более того, положение точек на графике позволяет разделить изучаемые пески на два типа, которые имеют свои особенности по отношению сорбции нефтесодержащих эмульсий. Усложнение химического состава минерального сорбента всегда влияет на механизм сорбции. Появление в кристаллической решетке песчаных частиц

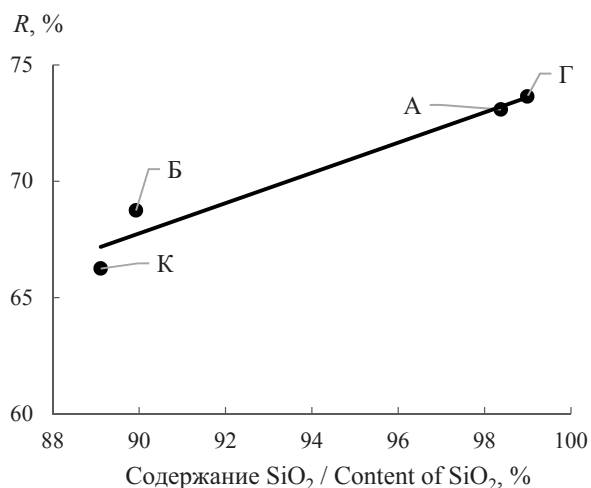


Рис. 4. Эффективность удаления бензина песками
Fig. 4. Efficiency of gasoline removal by sands

корунда влияет на прилипание бензиновых пленок к поверхности и на изменение свойств контактных площадок, поскольку этот минерал

обладает иными свойствами. Например, неодинаково отношение радиусов катионов алюминия и кремния и аниона кислорода, составляющее 0.415 и 0.387 соответственно, существенно различаются константы Гамакера оксидов по отношению к воде и другие свойства [22, 23]. Это влечет различие в энергиях адгезионного взаимодействия и, как следствие, в изменениях удерживающей способности песка, которые связаны с поверхностным структурированием [24, 25]. Вместе с тем, изменение количества корунда в пределах 1–1.5% в песках А и Г приводит к небольшим изменениям показателя R, в то время как присутствие 10–11% корунда в песках Б и К проявляется очень резкими отклонениями. На наш взгляд, это связано с тем, что кроме различий кристаллических решеток значимыми оказываются площади контакта. С повышением размеров частиц (а наиболее это проявляется у песка К) удерживающая способность снижается весьма существенно (рис. 5).

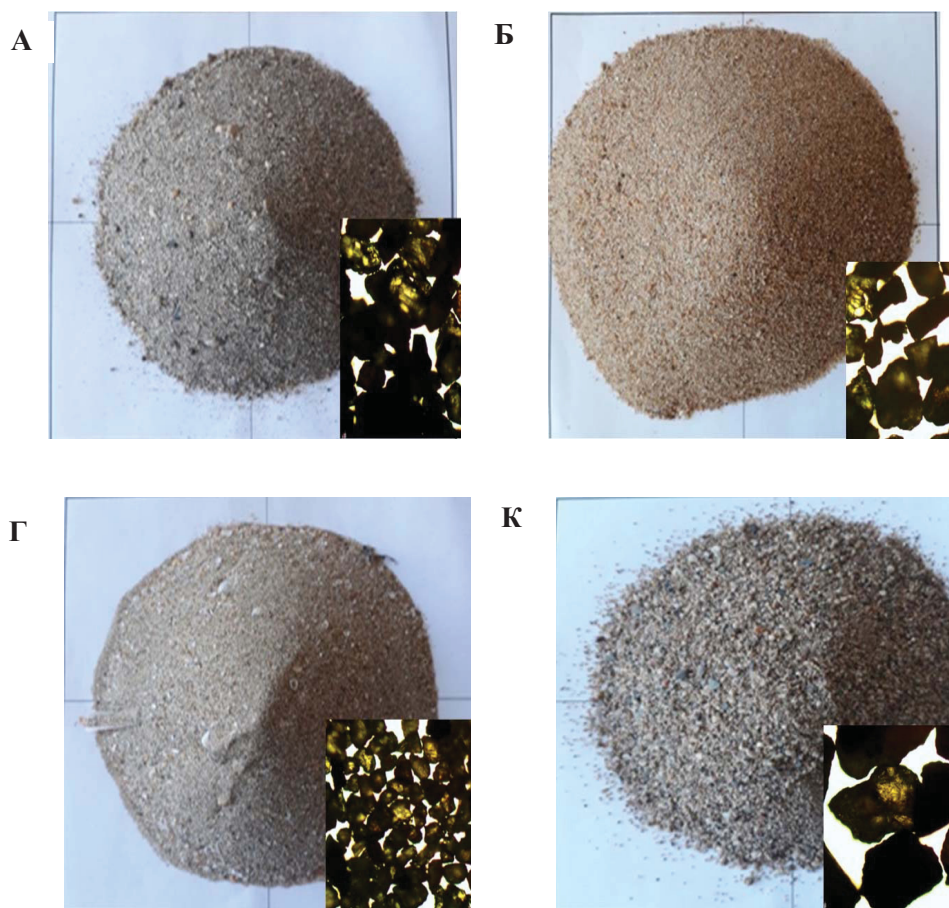


Рис. 5. Фотографии песков в исходном виде (при квартовании) и при 50-кратном увеличении исследуемой фракции

Fig. 5. Photos of the sands in their original form (with quartering) and with a 50-fold increase in the studied fraction



У песков Б и К, судя по микрофотографиям, различия обнаруживаются не только в размерах частиц, но и в их форме, рельефе поверхности, присутствии острых углов и резких граней, выступов и впадин на микроуровне.

Совокупность факторов, определяющих специфику фазовых контактов (крупнозерность, гранулометрическая и химическая неоднородность) свидетельствует, что песок К по своей способности предохранять нижележащие слои от негативных воздействий уступает остальным пескам.

Заключение

Исследована сорбционная способность к удерживанию бензиновых фракций в ситуации разлива нефтепродуктов на песках, отобранных на берегах рек и морского залива во Вьетнаме. Результаты свидетельствуют, что роль экологических барьеров, изначально заложенная в природе песка, связана с геолого-географической характеристикой образцов. Практически все пески при ~ 0,08-метровом слое удерживают от 60 до 70 и более % (мас.) бензиновых фракций из водных эмульсий. Однако у разных песков способность удерживать нефтепродукты различна и зависит от степени дисперсности, однородности, особенностей рельефа частиц и их минерального состава.

В реальных условиях прибрежные пески находятся в подвижном состоянии из-за различных природных явлений (приливы-отливы, сезонные изменения в виде таяния снега и льда и т. п.), а также деятельности человека. Многократное десорбирование, равноценное просачиванию дождевой воды через верхние рыхлые слои песков, приводит к небольшому понижению (до 10–12%) степени удерживания нефтепродуктов за счет вымывания маслянистых пленок с поверхности и увеличения концентрации нефтепродукта в фильтрате.

Однократная десорбция на образцах, которые были изначально насыщены бензиновыми эмульсиями, а затем просушены при температуре 35 ± 2 °С, показала повышение степени удерживания нефтепродуктов за счет улетучивания легких фракций бензина. Высушивание загрязненных образцов, по сути, имитирует испарения с поверхности, в природе достаточно активные.

Определено, что морской песок, представленный окатышами, мелкодисперсными и достаточно однородными по размерам и составу (99% SiO_2), обладает самой высокой сорбционной способностью, однако речной песок с близким содержанием кварца обладает схожей сорбцион-

ной способностью и это позволяет выделить их в отдельный тип природных смесей. К другому типу могут быть отнесены пески, в состав которых входит до 10–11% (мас.) корунда. В силу своей крупнозернистости и сложной формы (острые углы между гранями) этот тип песков имеет особенности механизма заполнения зазоров при фильтрации, что является причиной пониженной поглотительной способности.

Список литературы

1. Филатов Д. А., Овсянникова В. С. Загрязнения окружающей среды нефтяными углеводородами : проблемы и решения // Экологический вестник России. 2017. № 6. С. 8–12.
2. Филатов Д. А., Овсянникова В. С. Природные процессы самовосстановления нефтезагрязненных биоценозов // Экологический вестник России. 2017. № 10. С. 17–20.
3. Гамм Т. А., Смирнова Н. В. Влияние тяжелых нефтепродуктов на экологическое состояние почв и грунтовых вод // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20, № 10. С. 46–49. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-10-46-49>
4. Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Иларионов С. А., Маркарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биоценозы: Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы. Пермь : УрО РАН, 2008. 511 с.
5. Харченко С. Г., Дорохина Е. Ю. Экологическая опасность: кризис продолжается // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20, № 3. С. 52–57. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-3-52-57>
6. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т., До В. Т. Некоторые особенности барьерных качеств песков юго-западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10, № 1 (32). С. 159–168. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>
7. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Характеристика сорбционных процессов на поверхности речных песков с участием ионов железа (III) // ЖФХ. 2021. Т. 95, № 6. С. 933–938. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060285>
8. Горбунова Н. С., Громовик А. И., Черепухина И. В., Терентьева Ю. Ю. Сорбционные процессы в почвах. Вопросы изучения и современное состояние проблемы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 2. С. 265–275. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3360>
9. Елисеева Д. В. Охрана окружающей среды от негативного воздействия хозяйственной деятельности. Новосибирск : СибАК, 2015. 260 с.
10. Филиппова Е. В. Разработка и апробация новой экологозащитной геотехнологии на золоторудном предприятии Забайкальского края // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2016. № 7. С. 172–182. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-7-172-182>



11. Баннова Е. А., Залозная Е. П., Китаева Н. К., Мерков С. М., Мучкина М. В. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью природных сорбентов // Вода : химия и экология. 2012. № 11. С. 73–78.
12. Мерзлякова А. С., Околедова А. А., Заикина В. Н., Пасикова А. В. Изменение свойств нефтезагрязненных почв // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, № 2. С. 173–180. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-173-180>
13. Ковалева Е. И., Яковлев А. С. Научные подходы к нормированию загрязнения почв нефтепродуктами // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20, № 10. С. 50–57. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-10-50-57>
14. Юрмазова Т. А., Шахова Н. Б., Хоанг Ч. Т., Планкина М. В. Адсорбция нефтепродуктов и неорганических ионов на минеральном сорбенте // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 5. С. 125–134.
15. Семенов И. Н., Королева Т. В. Мировой опыт нормирования содержания химических элементов в почве // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, № 2. С. 62–67. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-2-62-67>
16. Никитина Нат. В., Ламихова А. П., Никитина Над. В., Казаринов И. А. Адсорбция органических реагентов природным бентонитом, модифицированным полигидроксокомплексами алюминия и железа (III) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 23–30. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-23-30>
17. Махова Т. М., Доронин С. Ю. Глауконит как сорбент 4-нитрофенола // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 152–158. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-152-158>
18. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. К вопросу о барьерных качествах песков Северного и Центрального Вьетнама. Сорбция ионов железа (III) // Российский химический журнал. 2020. Т. 64, № 2. С. 80–84. <https://doi.org/10.6060/rcj.2020642.12>
19. Carvalho P.C.A.P., Foletto E. L., Barros Neto E. L., Chiavone-Filho O. Oil removal from oilfield produced water by sand filter // Brazilian Journal of Petroleum and Gas. 2016. Vol. 10, № 3. P. 161–170.
20. Almojjly A., Johnson D., Oatley-Radcliffe D. L., Hilal N. Removal of oil from oil-water emulsion by hybrid coagulation/sand filter as pre-treatment // J. Water Process Eng. 2018. Vol. 26. P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.004>
21. Almojjly A., Johnson D. J., Mandale S., Hilal N. Optimisation of the removal of oil in water emulsion by using ceramic microfiltration membrane and hybrid coagulation/sand filter-MF // J. Water Process Eng. 2019. Vol. 27. P. 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.007>
22. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М. : Альянс, 2008. 753 с.
23. Денисова Я. В., Сторожева М. Е. Химия в нефтегазовом деле. Коллоидная химия. Южно-Сахалинск : СахГУ, 2019. 68 с.
24. Русанов А. И. Сущность нового подхода к уравнению состояния монослоя // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69, № 2. С. 149–161.
25. Товбин Ю. К. Расширение уравнения состояния для трехагрегатных систем на их границы // Журнал физической химии. 2022. Т. 94, № 11. С. 1740–1744. <https://doi.org/10.31857/S0044453720110291>

Reference

1. Filatov D. A., Ovsyannikova V. S. Environmental pollution by petroleum hydrocarbons: Problems and solutions. *Environmental Bulletin of Russia*, 2017, no. 6, pp. 8–12 (in Russian).
2. Filatov D. A., Ovsyannikova V. S. Natural processes of self-healing of oil-contaminated biocenoses. *Environmental Bulletin of Russia*, 2017, no. 10, pp. 17–20 (in Russian).
3. Gamm T. A., Smirnova N. V. Impact of heavy oil products on the ecological state of soils and groundwater. *Ecology and Industry of Russia*, 2016, vol. 20, no. 10, pp. 46–49 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-10-46-49>
4. Oborin A. A., Hmurchik V. T., Ilarionov S. A., Markarova M. Yu., Nazarov A. V. *Neftезагрязненные биогеоценозы: Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы* [Oil-contaminated biogeocenoses: Formation processes, scientific foundations of restoration, medical and environmental problems]. Perm', UrO RAN Publ., 2008. 511 p. (in Russian)
5. Harchenko S. G., Dorohina E. Yu. Environmental safety: The crisis continues. *Ecology and Industry of Russia*, 2016, vol. 20, no. 3, pp. 52–57 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-3-52-57>
6. Yakovleva A. A., Nguyen T. T., Do T. V. Barrier property features of various sands of the South-Western Baikal region in relation to typical environmentally hazardous wastewater. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 159–168 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168>
7. Yakovleva A. A., Nguyen T. T. Characteristics of sorption on surfaces of river sands with the participation of iron(III) ions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, vol. 95, no. 6, pp. 1216–1221 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036024421060285>
8. Gorbunova N. S., Gromovik A. I., Cherepukhina I. V., Terent'eva Yu. Yu. Sorption processes in soils. Study issues and the current state of the problem. *Sorption and Chromatography Processes*, 2021, Vol. 21, no. 2, pp. 265–275 (in Russian). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3360>
9. Eliseeva D. V. *Ohrana okruzhayushchej sredy ot negativnogo vozdejstviya hozyajstvennoj deyatel'nosti* [Environmental protection from the negative impact of economic activity]. Novosibirsk, SibAK Publ., 2015. 260 p. (in Russian).

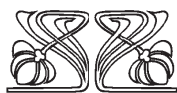
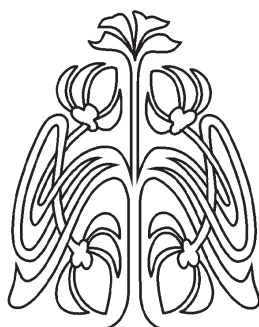


10. Filippova E. V. Development and testing of a new environmental protection geotechnology at the gold mining enterprise of the Trans-Baikal Territory. *Ipolytech Journal*, 2016, no. 7, pp. 172–182 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-7-172-182>
11. Bannova E. A., Zaloznaya E. P., Kitaeva N. K., Merkov S. M., Muchkina M. V. Purification of waste water from oil products using natural sorbents. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2012, no. 11, pp. 73–78 (in Russian).
12. Merzlyakova A. S., Okolelova A. A., Zaikina V. N., Pasi-kova A. V. Changes in the properties of oil-contaminated soils. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2017, vol. 7, no. 2, pp. 173–180 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-173-180>
13. Kovaleva E. I., Yakovlev A. S. Scientific approaches to the regulation of soil pollution by oil products. *Ecology and Industry of Russia*, 2016, vol. 20, no. 10, pp. 50–57 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-10-50-57>
14. Yurmazova T. A., Shahova N. B., Hoang Ch. T., Plankina M. V. Adsorption of petroleum products and inorganic ions on mineral sorbent. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 5, pp. 125–134 (in Russian).
15. Semenov I. N., Koroleva T. V. World experience in standardizing the content of chemical elements in soil. *Ecology and Industry of Russia*, 2019, vol. 23, no. 2, pp. 62–67 (in Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-2-62-67>
16. Nikitina Nat. V., Lamikhova E. P., Nikitina Nad. V., Kazarinov I. A. Adsorption of organic reagents by natural bentonites modified with aluminum and iron (III) polyhydroxocations. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 23–30 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-23-30>
17. Makhova T. M., Doronin S. Yu. Glauconite as a sorbent of 4-nitrophenol. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 152–158 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-152-158>
18. Yakovleva A. A., Nguen Ch. T. On the issue of the barrier qualities of the sands of North and Central Vietnam. Sorption of iron (III) ions. *Rossiiskij Khimicheskij Zhurnal*, 2020, vol. 64, no. 2, pp. 80–84 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/rcj.2020642.12>
19. Carvalho P. C. A. P., Foletto E. L., Barros Neto E. L., Chiavone-Filho O. Oil removal from oilfield produced water by sand filter. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 161–170.
20. Almojjly A., Johnson D., Oatley-Radcliffe D. L., Hilal N. Removal of oil from oil-water emulsion by hybrid coagulation /sand filter as pre-treatment. *J. Water Process Eng.*, 2018, vol. 26, pp. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.004>
21. Almojjly A., Johnson D. J., Mandale S., Hilal N. Optimisation of the removal of oil in water emulsion by using ceramic microfiltration membrane and hybrid coagulation/sand filter-MF. *J. Water Process Eng.*, 2019, vol. 27, pp. 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.007>
22. Kasatkin A. G. *Osnovnye processy i apparaty himicheskoy tekhnologii* [Basic Processes and Equipment of Chemical Technology]. Moscow, Al'yans Publ., 2008. 753 p. (in Russian).
23. Denisova Ya. V., Storozheva M. E. *Himiya v neftegazovom dele. Kolloidnaya himiya* [Chemistry in The Oil and Gas Business. Colloid Chemistry]. Yuzhno-Sahalinsk, SahGU Publ., 2019. 68 p. (in Russian).
24. Rusanov A. I. The essence of the new approach to the equation of state of a monolayer. *Colloid Journal*, 2007, vol. 69, no. 2, pp. 149–161 (in Russian).
25. Tovbin Y. K. Extending the equation of state for three-aggregate systems to their interfaces. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol. 94, no. 11, pp. 2391–2395 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036024420110291>

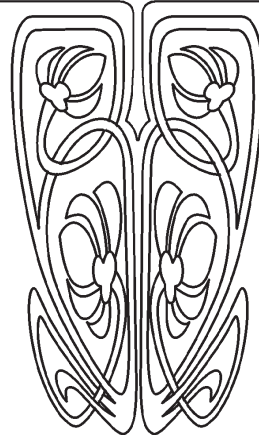
Поступила в редакцию 04.02.22; одобрена после рецензирования 11.02.22; принята к публикации 14.02.22
The article was submitted 04.02.22; approved after reviewing 11.02.22; accepted for publication 14.02.22



БИОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 170–176

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 170–176

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-170-176>

Научная статья

УДК 595.422:599.323.43 (470.44)

Гамазовые клещи (Mesostigmata: Gamasina), обнаруженные в нежилых подснежных гнездах обыкновенной полевки *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) на территории Духовницкого района Саратовской области

М. Г. Корнеев✉, А. М. Поршаков, В. Н. Чекашов

Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» Роспотребнадзора, Россия, 410005, г. Саратов, ул. Университетская, д. 46

Корнеев Михаил Германович, научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, german-1983@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1867-2684>

Поршаков Александр Михайлович, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, ram_82@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3363-765X>

Чекашов Владимир Николаевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, chekashov_VN@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9593-4353>

Аннотация. Приводятся результаты паразитологического исследования нежилых подснежных гнезд обыкновенной полевки *Microtus arvalis* s.l., собранных в апреле 2019 г. на территории Духовницкого района Саратовской области. Выявлено 9 видов и родов гамазовых клещей эколого-фаунистического комплекса, связанного с гнездами обыкновенной полевки. Впервые для фауны Духовницкого района Саратовской области указан *Laelaps algericus* Hirst., 1925. Для фауны Саратовской области приводятся два новых рода (без определения видов) свободноживущих клещей: *Laelaspis* A. Berlese, 1903 (Laelapidae) и *Neoseiulus* A. M. Hughes, 1948 (Phytoseiidae). Показано, что в численном отношении доминируют факультативные гематофаги, по видовому составу преобладают свободноживущие формы. Все виды, относящиеся к гематофагам, являются типичными эктопаразитами обыкновенной полевки, имеют обширные ареалы и обычны для фауны Саратовской области.

Ключевые слова: гамазовые клещи, обыкновенная полевка, *Microtus arvalis*, подснежные гнезда, Саратовская область, Духовницкий район

Для цитирования: Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Чекашов В. Н. Гамазовые клещи (Mesostigmata: Gamasina), обнаруженные в нежилых подснежных гнездах обыкновенной полевки *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) на территории Духовницкого района Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 170–176. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-170-176>

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



Article

Gamasid mites (*Mesostigmata: Gamasina*) sampled in uninhabited nests of the common vole *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov region

M. G. Korneev , A. M. Porshakov, V. N. Chekashov

Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., Saratov 410005, Russia

Michail G. Korneev, german-1983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1867-2684>

Alexander M. Porshakov, pam_82@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3363-765X>

Vladimir N. Chekashov, chekashov_VN@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9593-4353>

Abstract. The results of a parasitological study of uninhabited nests of the common vole *Microtus arvalis* s.l., collected on territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov Region in April 2019 are presented. We identified nine species of gamasid mites associated with nests of the common vole. For the first time, *Laelaps algericus* Hirst., 1925, was recorded for the fauna of the Dukhovnitsky district of the Saratov Region. We found two new to Saratov region genera of free-living mites (without species identification): *Laelaspis* A. Berlese, 1903 (Laelapidae) and *Neoseiulus* A. M. Hughes, 1948 (Phytoseiidae). The study has shown that facultative hematophages dominate numerically, and free-living forms predominate in terms of species composition. All hematophagous species found belong to the typical ectoparasites of the common vole, they have wide distribution and are common species for the fauna of the Saratov region.

Keywords: gamasid mites, common vole, *Microtus arvalis*, nests, Saratov region, Dukhovnitsky District

For citation: Korneev M. G., Porshakov A. M., Chekashov V. N. Gamasid mites (*Mesostigmata: Gamasina*) sampled in uninhabited nests of the common vole *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 170–176 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-170-176>

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

Введение

Под общим названием «обыкновенная полевка» известны 5 видов-двойников [1]. На территории Саратовской области встречаются два из них – обыкновенная полевка *Microtus arvalis* Pallas, 1778 и восточноевропейская полевка *Microtus levis* Miller, 1908 (= *Microtus rossiaemeridionalis* Ognev, 1924), сходные как внешне, так и по экологическим показателям [2]. В настоящей работе таксон «обыкновенная полевка» подразумевается в широком смысле (*Microtus arvalis* s.l.).

Для учета эктопаразитов при эпизоотологическом мониторинге используются жилые гнезда обыкновенной полевки, добытые при раскопке нор [3]. Покинутые гнезда, устраиваемые в зимний период на поверхности земли под снегом [2] и обнаруживаемые после схода снежного покрова, в последнее время также привлекли внимание исследователей. Появляются данные о населяющих подснежные гнезда гамазовых клещах [4], блохах и их личинках [5], а также жесткокрылых [6]. При исследовании эколого-фаунистических комплексов членистоногих, связанных с гнездами и норами различных млекопитающих и птиц, имеют место находки новых для региона видов, в том числе и не являющихся нидиколами.

Сообщества гамазовых клещей играют важную роль в гнездово-норовых биоценозах. Хищные виды клещей являются регуляторами численности паразитических гамазид. Мелкие

гамазовые клещи служат источником пищи для более крупных, в том числе для факультативных гематофагов. Гнезда грызунов заселяются клещами, паразитирующими на зверьках, а также свободноживущими видами, которые мигрируют в них из лесной подстилки, степного войлока и другого субстрата.

Кровососущие виды гамазовых клещей могут выступать в роли природных резервуаров возбудителей природно-очаговых болезней, в частности, клещевого энцефалита [7]. На территории Саратовской области природных очагов клещевого энцефалита не выявлено, но следует учитывать тот факт, что северные районы области граничат с Самарской и Ульяновской областями, на территориях которых имеются энзотические по клещевому энцефалиту районы [8].

В Саратовской области на обыкновенной полевке к настоящему времени обнаружено 7 видов гамазовых клещей [4, 9] и 12 видов зарегистрировано при исследовании ее покинутых подснежных гнезд в северных районах Правобережья области [4]. Для фауны Духовницкого района Саратовской области известен 21 вид гамазид, относящихся к эколого-фаунистическому комплексу, связанному с мелкими млекопитающими [10].

Цель данной работы – изучение видового состава гамазовых клещей, связанных с подснежными гнездами обыкновенной полевки на территории Саратовской области.



Материалы и методы

Покинутые подснежные гнезда обыкновенной полевки собраны при проведении эпизоотологического обследования в апреле 2019 г. на территории Духовницкого района Саратовской области: всего 12 гнезд. Географические координаты регистрировались при помощи GPS-трекера (Garmin). Найденные на поверхности земли (после схода снежного покрова) гнезда с целью недопущения потери нидиколов упаковывались в полиэтиленовые пакеты и в таком виде доставлялись в полевую лабораторию, где в течение того же дня осуществлялась их разборка. Из гнездового субстрата нидиколы извлекались при помощи фототермоэктратора. Извлеченные нидиколы, в том числе гамазовые клещи, фиксировались в 70% этиловом спирте. Просветление препаратов осуществлялось при помощи 80% молочной кислоты (экспозиция 2–24 часа). Видовая идентификация проводилась по определительным таблицам [11–13]. Названия видов даны в соответствии с базой данных Глобального информационного фонда по биоразнообразию (Global Biodiversity Information Facility – GBIF) [14]. Для каждого вида (в случае, если вид не определен – для рода) приведены: индекс встречаемости (ИВ) – отношение числа гнезд с гамазидами к общему числу обследованных гнезд; индекс обилия (ИО) – среднее количество экземпляров в обследованных гнездах; интенсивность заселенности (ИЗ) – среднее число экземпляров в гнездах, заселенных гамазидами (без учета незаселенных гнезд). Принадлежность к трофическим группам указана на основе литературных данных [11, 15–17]. В данной работе мы не делаем различия между факультативными гематофагами и облигатными неисклужительными гематофагами, условно объединяя и тех, и других в трофическую группу факультативных гематофагов.

Характеристика района исследования

Район исследований расположен в степной зоне, в подзоне разнотравно-типчачково-ковыльных степей. Долина реки Волги, занимающая значительную часть района исследований, представляет собой интразональный ландшафт [18]. Она характеризуется большим количеством озер и стариц. Вдоль их берегов расположены участки пойменных лугов или пойменные леса. Открытые пологие степные участки на данной территории покрыты сильно трансформированными в результате выпаса скота растительными сообществами либо заняты агроценозами. Местообитания обыкновенной полевки, где были обнаружены подснежные гнезда, представляют собой нарушенные степи, агроценозы, пойменные луга, опушки пойменных и байрачных лесов, а также лесопосадок.

Результаты и их обсуждение

Всего было собрано и обследовано 12 гнезд; в 11 гнездах обнаружены характерные или случайные нидиколы: панцирные клещи, пауки, мокрицы, многоножки (губоногие и двупарноногие), ногохвостки, блохи (имаго и личинки), жесткокрылые (имаго и личинки), муравьи, трипсы, полужесткокрылые и др. членистоногие. Гамазовые клещи присутствовали в 5 гнездах, в количестве от 2 до 137 экз. Места находок гнезд, содержащих гамазовых клещей, с указанием географических координат и биотопов приведены в табл. 1.

Всего собрано 324 экз., относящихся к 9 видам и родам четырех семейств. Список видов с указанием численности, индексов обилия, встречаемости и интенсивности заселенности гнезд каждым видом представлены в табл. 2.

Таблица 1 / Table 1

Места находок нежилых подснежных гнезд обыкновенной полевки *M. arvalis*, содержащих гамазовых клещей, на территории Духовницкого района Саратовской области в 2019 г.

Sites of sampling of uninhabited nests of the common vole *M. arvalis* containing gamasid mites on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov Region in 2019

№ гнезда / Number of nest	Место сбора, биотоп / Site of sampling material, biotope	Координаты / Coordinates
1, 2	Окр. с. Теликовка; пойменный луг, опушка пойменного леса / Surroundings of the village of Telikovka; floodplain meadow, edge of floodplain forest	N52.5936° E48.3428°
3	Окр. с. Никольское; нарушенная степь, опушка лесопосадок / Surroundings of the village of Nikolskoye; disturbed steppe, edge of forest plantations	N52.4612° E48.5246°
4	Окр. с. Теликовка; пойменный луг, лоховое редколесье / Surroundings of the village of Telikovka; floodplain meadow, silverberry woodlands	N52.5350° E48.3514°
5	Окр. с. Теликовка; нарушенная степь, кустарник / Surroundings of the village of Telikovka; disturbed steppe, shrubbery	N52.5260° E48.3514°

Таблица 2 / Table 2

Гамазовые клещи нежилых подснежных гнезд обыкновенной полевки *M. arvalis*, собранных на территории Духовницкого района Саратовской области в апреле 2019 г.
Gamasid mites has sampled on the nests of the common vole *M. arvalis*, on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov Region in April 2019

Виды / Species	№ гнезда / Nest's ID					Σ экз. / Specimens	ИО, экз. / Abundance rate, specimens per nest	ИВ, % / Occurrence rate, %	ИЗ, экз. / Intensity, specimens per nest	Трофическая группа / Trophic group
	1	2	3	4	5					
Haemogamasidae										
<i>Haemogamasus nidi</i>	28	6	77	17	1	129	10.8	41.7	25.8	ФГФ / FHPh
Laelapidae										
<i>Androlaelaps fahrenholzi</i>	20	4	52	92	0	168	14	33.3	42	ФГФ / FHPh
<i>Eulaelaps stabularis</i>	6	0	6	1	0	13	1.1	25	4.3	ФГФ / FHPh
<i>Gaeolaelaps aculeifer</i>	0	0	0	0	1	1	0.1	8.3	1	ЗФ / ZPh
<i>Laelaps algericus</i> *	0	0	1	0	0	1	0.1	8.3	1	ОГФ / OHPh
<i>Laelaspis</i> sp.**	0	0	0	1	0	1	0.1	8.3	1	?
Parasitidae										
<i>Pergamasus</i> (<i>Pergamasus</i>) sp.	0	0	1	0	0	1	0.1	8.3	1	ЗФ / ZPh
Phytoseiidae										
<i>Amblyseius</i> sp.	0	0	0	4	0	4	0.3	8.3	4	ЗФ / ZPh
<i>Neoseiulus</i> sp.**	0	2	0	4	0	6	0.5	16.7	3	ЗФ / ZPh
Bcero / Total	54	12	137	119	2	324				

Примечание. ФГФ – факультативные гематофаги; ЗФ – зоофаги; ОГФ – облигатные гематофаги; ИО – индекс обилия; ИБ – индекс встречаемости; ИЗ – интенсивность заселенности; номера гнезд соответствуют табл. 1.

* Виды, впервые отмеченные для Духовницкого района.

** Роды, впервые отмеченные для Саратовской области.

Note. FHPh – facultative hematophagous; ZPh – zoophagous; OHPh – obligatory hematophagous; the nests numbers correspond to Table 1.

* Species first noted for the Dukhovnitsky district.

** Genera first recorded for the Saratov region.

Среди гамазид эколого-фаунистического комплекса нежилых гнезд обыкновенной полевки по количеству видов преобладали свободноживущие (хищные) формы, но численность их была крайне низка: в гнездах они встречены единично или в малом количестве (индекс обилия составил от 0.1 до 0.5 экз. на гнездо, индекс встречаемости – от 7.7 до 15.4%).

По численности абсолютно преобладали факультативные гематофаги. Так, *Haemogamasus nidi* Mich., 1892 найден во всех 5 гнездах, содержащих гамазид, в количестве от 1 до 77 экз. (индекс обилия составил 10.8 экз., интенсивность заселенности – 25.8 экз. на гнездо). *Androlaelaps fahrenheitsi* (A. Berlese, 1911)

(=*Androlaelaps glasgovi* (Eving, 1925)) обнаружен в четырех гнездах в количестве от 4 до 92 экз. (индекс обилия составил 14 экз., интенсивность заселенности – 42 экз. на гнездо). В трех гнездах его численность несколько ниже, чем у предыдущего вида (в среднем в 1.5 раза), но в одном гнезде напротив, численность *A. fahrenheitsi* более чем в 5 раз превышает численность *H. nidi*. В трех гнездах совместно с вышеуказанными двумя видами встречен также *Eulaelaps stabularis* (C. L. Koch, 1839), но в значительно меньшем количестве. Данные виды гематофагов широко распространены на территории европейской части России, имеют широкий круг прокормителей и обычны для обыкновенной полевки.



Впервые для территории Духовницкого района указывается *Laelaps algericus* Hirst., 1925, обнаруженный в одном гнезде в единственном экземпляре. Облигатный гематофаг, специфический паразит домового мыши. Ранее на территории Саратовской области данный вид помимо домового мыши был обнаружен также на малой лесной мыши, общественной полевке, малой белозубке и в подснежных гнездах обыкновенной полевки в Вольском и Пугачевском районах Саратовской области [4, 9].

Впервые для фауны Саратовской области приводятся два рода свободноживущих гамазовых клещей (до вида не определены), относящиеся к двум семействам. Далее приводятся сведения о находках.

***Laelaspis* A. Berlese, 1903 (Laelapidae).** На территории России известно 5 видов [19], встречающихся в муравейниках, подстилке, реже – на грызунах и в их гнездах [12]. Найден в одном

гнезде в единственном экземпляре. N52.5350°; E48.3514°. Пойменный луг, лоховое редколесье. Всего в данном биотопе собрано три гнезда. Предположительно, временный нидикол.

***Neoseiulus* A. M. Hughes, 1948 (Phytoseiidae).** В Палеарктике зарегистрировано 89 видов [13]. Все виды рода – хищники, обитающие на растительности. В двух гнездах найдено 6 экземпляров. N52.5936°; E48.3428°. Пойменный луг, опушка пойменного леса. Всего в данном биотопе собрано 4 гнезда. Случайный нидикол.

Общие индексы обилия, встречаемости и интенсивности заселенности гнезд клещами различных трофических групп представлены в табл. 3. Встреченный в единственном экземпляре *Laelaspis* sp. не вошел в данную таблицу, поскольку данный экземпляр не определен до вида, а среди представителей рода имеются нидикольные, почвенные и мирмекофильные формы.

Таблица 3 / Table 3

Трофические группы гамазовых клещей – обитателей нежилых подснежных гнезд обыкновенной полевки *M. arvalis*, собранных на территории Духовницкого района Саратовской области в апреле 2019 г.
Trophic groups of gamasid mites sampled from the nests of the common vole *M. arvalis* on the territory of the Dukhovnitsky district of the Saratov Region in April 2019

Трофическая группа / Trophic group	N, экз. / Specimens	ИО, экз. / Abundance rate, specimens per nest	ИБ, % / Occurrence rate, %	ИЗ, экз. / Intensity, specimens per nest	Число видов / Number of species
Зоофаги / Zoophagous	12	1.0	33.3	3	4
Факультативные гематофаги / Facultative hematophagous	310	26.0	41.7	62	3
Облигатные гематофаги / Obligatory hematophagous	1	0.8	8.3	1	1
Всего / Total	323				8

Примечание. N – число экземпляров всех видов гамазовых клещей, отнесенных к данной трофической группе. Остальные обозначения см. в табл. 2.

Note. N – the number of specimens of all species of gamasid mites belonging to trophic group.

Такое неравномерное распределение по численности представителей различных трофических групп можно объяснить тем, что факультативные гематофаги – гнездово-норовые паразиты, массово размножаясь в присутствии хозяина, при покидании последним своего убежища некоторое время могут существовать самостоятельно, используя альтернативные источники питания. Облигатные же гематофаги покидают убежище вместе с хозяином либо через некоторое время погибают. Многие свободноживущие клещи, входящие в эколого-фаунистический комплекс покинутых подснежных гнезд обыкновенной полевки, не являются нидиколами и попадают в гнезда случайно (из почвы, степного войлока и т.п.).

Заключение

Приведенный видовой состав гамазовых клещей нежилых подснежных гнезд обыкновенной полевки на территории Духовницкого района является предварительным. Дальнейшие исследования расширят видовой спектр как гамазид, так и других групп членистоногих – нидиколов гнезд обыкновенной полевки.

Представляет интерес пространственная и временная динамика видовой структуры и численности гамазид эколого-фаунистического комплекса, связанного с гнездами обыкновенной полевки в различных биотопах и природных зонах Саратовской области. Известно, что популяции обыкновенной полевки, обитающие в



различных типах биотопов (лесных, степных, пойменных) характеризуются различной по структуре фауной гамазовых клещей [20]. В связи с этим вероятно выявление подобной закономерности и для их гнезд, тем более, что в эколого-фаунистический комплекс нежилых гнезд входят и свободноживущие клещи, обитающие в данном биотопе. В настоящее время недостаточность сборов не позволяет провести корректное сравнение видового состава гамазид и других нидиколов – обитателей гнезд обыкновенной полевки из разных биотопов и природных зон региона.

Список литературы

1. Малыгин В. М. Систематика обыкновенных полевков. М. : Наука, 1983. 207 с.
2. Млекопитающие севера Нижнего Поволжья : в 3 кн. Кн. I. Состав териофауны / под ред. Е. В. Завьялова. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2009. 248 с.
3. МУ 3.1.2007-05. Эпидемиологический надзор за туляремией : методические указания. М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005. 59 с.
4. Поршаков А. М., Корнеев М. Г., Чекашов В. Н., Шилов М. М. Гамазовые клещи как сочлены гнездовых биотопов мышевидных грызунов Саратовской области // *Danish Scientific Journal*. 2018. Vol. 2, № 9. С. 10–13.
5. Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Марцоха К. С., Чекашов В. Н. О находке блох (*Siphonaptera*) и их личинок в нежилых подснежных гнездах обыкновенной полевки *Microtus arvalis* s. l. (*Rodentia: Cricetidae*) на территории Саратовской области // *Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье*. 2020. Вып. 17. С. 116–121.
6. Сажнев А. С., Поршаков А. М., Кондратьев Е. Н., Корнеев М. Г. Жесткокрылые (*Insecta: Coleoptera*) в нежилых подснежных гнездах обыкновенной полевки *Microtus arvalis* Pallas, 1778 sensu lato (*Rodentia: Cricetidae*) на территории Саратовской области // *Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о Земле*. 2021. Т. 31, № 4. С. 373–377. <https://doi.org/10.35634/2412-9518-2021-31-4-373-377>
7. Наумов Р. Л., Гутова В. П. Экспериментальное изучение участия гамазовых клещей и блох в циркуляции вируса клещевого энцефалита (обзор) // *Паразитология*. 1984. Т. 18, № 2. С. 106–115
8. Письмо Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека от 17 февраля 2021 г. № 02/3025-2021-32 «О перечне эндемичных территорий по клещевому вирусному энцефалиту в 2020 г.». URL: https://www.rospotrebnadzor.ru/upload/iblock/748/o-perechne-endemich-terr-po-kve-v-2020-g.-17.02.2021-_1_.pdf (дата обращения: 09.02.2022).
9. Поршаков А. М., Яковлев С. А., Курняева А. Д. Гамазовые клещи мелких млекопитающих полупустынной зоны Саратовского Заволжья // *Паразитология*. 2017. Т. 51, № 2. С. 132–142.
10. Давидович В. Ф. Экологические факторы природной очаговости туляремии в Саратовской области : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 1968. 17 с.
11. Брегетова Н. Г. Гамазовые клещи (*Gamasoidea*). Определители по фауне СССР. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1956. 247 с.
12. Определитель обитающих в почве клещей, *Mesostigmata* / под ред. М. С. Гилярова. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1977. 717 с.
13. Колодочка Л. А. Клещи-фитосейиды Палеарктики (*Parasitiformes, Phytoseiidae*) : фаунистика, систематика, экоморфология, эволюция // *Вестн. зоологии*. 2006. Отд. вып. 21. 250 с.
14. Глобальный информационный фонд по биоразнообразию. URL: <https://www.gbif.org> (дата обращения: 09.02.2022).
15. Никулина Н. А. Особенности трофических и топических связей гамазовых клещей // *Вестник ИрГСХА*. 2019. № 90. С. 114–122.
16. Никулина Н. А. Эпизоотологическая и эпидемиологическая значимость гамазовых клещей (сем. *Haemogamasidae* Oudemans, 1926, р. *Haemogamasus* Berles, 1889) мелких млекопитающих на территории Прибайкалья // *Бюл. Вост.-Сиб. науч. центра СО РАН*. 2006. № 2 (48). С. 111–114.
17. Никулина Н. А. Эколого-фаунистическая характеристика некоторых видов паразитических гамазовых клещей мелких млекопитающих в природных комплексах России // *Вестник ИрГСХА*. 2008. № 32. С. 55–83.
18. Учебно-краеведческий атлас Саратовской области / В. В. Аникин [и др.]. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2013. 144 с.
19. Joharchi O., Vladimir V. A. A new species of *Laelaspis* Berlese (Acari: Mesostigmata: Laelapidae) from European Russia // *International Journal of Acarology*. 2020. № 46. P. 634–643. <https://doi.org/10.1080/01647954.2020.1849398>
20. Борисова В. И., Назарова В. И. Гамазовые клещи серых полевков Среднего Поволжья // *Паразитология*. 1986. Т. 20, № 3. С. 208–213.

References

1. Malygin V. M. *Sistematika obyknovennykh polevok* [Taxonomy of common voles]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 207 p. (in Russian).
2. *Mlekovpitaiushchie severa Nizhnego Povolzh'ia: v 3 kn. Kn. I. Sostav teriofauny* [Zav'yalov E. V., ed. Mammals of the Northern Lower-Volga region: in 3 vols. Vol. I. Theriofauna composition]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2009. 248 p. (in Russian).
3. MU 3.1.2007-05. *Epidemiologicheskii nadzor za tu-liaremiiei: Metodicheskie ukazaniia* [Surveillance of



- Tularemia: Guidelines MU 3.1.2007-05]. Moscow, Federal'nyi tsentr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora, 2005. 59 p. (in Russian).
4. Porshakov A. M., Korneev M. G., Chekashov V. N., Shilov M. M. Gamasidae Mites as Co-Members of Nesting-Burrov Micro-Biocenoses of Mouse-Like Rodents in the Saratov Region. *Danish Scientific Journal*, 2018, vol. 2, no. 9, pp. 10–13 (in Russian).
 5. Korneev M. G., Porshakov A. M., Martsokha K. S., Chekashov V. N. Larvae and Adult Fleas (Siphonaptera) in Undersnow Uninhabited Nests of Common Vole *Microtus arvalis* s. l. (Rodentia: Cricetidae) in Saratov Province. *Entomological and Parasitological Investigations in Volga Region*, 2020, iss. 17, pp. 116–121 (in Russian).
 6. Sazhnev A. S., Porshakov A. M., Kondratiev E. N., Korneev M. G. Beetles (Insecta: Coleoptera) in Undersnow Uninhabited Nests of Common Vole *Microtus Arvalis* Pallas, 1778 sensu lato (Rodentia: Cricetidae) from Saratov Oblast. *Bulletin of Udmurt University. Series Biology. Earth Sciences*, 2021, vol. 31, no. 4, pp. 373–377 (in Russian). <https://doi.org/10.35634/2412-9518-2021-31-4-373-377>
 7. Naumov R. L., Gutova V. P. Experimental study of the participation of gamasid mites and fleas in circulating the tick-borne encephalitis virus (a review). *Parazitology*, 1984, vol. 18, no. 2, pp. 106–115 (in Russian).
 8. Pis'mo Federal'noi sluzhby po nadzoru v sfere zashchity prav potrebiteli i blagopoluchiiu cheloveka ot 17 fevralia 2021 g. № 02/3025-2021-32 "O perechne endemichnykh territorii po kleshchevomu virusnomu entsefalitu v 2020 g. [A letter of federal spoon for supervision in the field of protection of the rights of patients and well-being of a person of February 17, 2021 no. 02/3025-2021-32 "On the list of endemic territories for adhesive viral encephalitis in 2020"] (in Russian). Available at: https://www.rospotrebnadzor.ru/upload/iblock/748/o-perechne-endemich.-terr.-po-kve-v-2020-g.-17.02.2021-_1_.pdf (accessed 09 February 2022).
 9. Porshakov A. M., Yakovlev S. A., Kurnyaeva A. D. Gamasid mites of small mammals in the semi-desert territories of Saratov trans-Volga region. *Parazitology*, 2017, vol. 51, no. 2, pp. 132–142 (in Russian).
 10. Davidovich V. F. *Ecological factors of natural focality of tularemia in the Saratov Region*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Saratov, 1968. 17 p. (in Russian).
 11. Bregetova N. G. *Gamazovye kleshchi (Gamasoidea). Opredeliteli po faune SSSR [Gamasoidea. Keys to the Fauna of the USSR]*. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1956. 247 p. (in Russian).
 12. *Opredelitel' obitaiushchikh v pochve kleshchei, Mesostigmata* [Gilyarov M. S., ed. Key to soil-dwelling mites Mesostigmata]. Leningrad, Nauka Publ., Leningr. otdnie, 1977. 718 p. (in Russian).
 13. Kolodochka L. A. Phytoseiid Mites of the Palaearctic Region (Parasitiformes, Phytoseiidae): Faunistics, taxonomi, ecomorphology, evolution. *Zoodiversity*, 2006, Suppl. 21. 250 p. (in Russian).
 14. *Global Biodiversiy Information Facility*. Available at: <https://www.gbif.org> (accessed 09 February 2022).
 15. Nikulina N. A. Peculiarities of Trophic and Topical Links of Gamasid Mites. *Bulletin of IrGSHA*, 2019, no. 90, pp. 114–122 (in Russian).
 16. Nikulina N. A. Epizootological and Epidemiological Significance of Gamasid Mites (Family Haemogamasidae, Oudms., 1926, Genus Haemogamasus Berl., 1889) of Small Mammals on the Territory of Baikal Region. *Bulletin of the East Siberian Scientific Center SBRAMS*, 2006, no. 2(48), pp. 111–114 (in Russian).
 17. Nikulina N. A. The ekologo-faunistic characteristic of some kinds parasitic gamaz ticks of smallmammals in natural complexes of Russia. *Bulletin of IrGSHA*, 2008, no. 32, pp. 55–83 (in Russian).
 18. Anikin V. V. [et al.]. *Uchebno-kraevedcheskiy atlas Saratovskoy oblasti* Educational and local lore atlas of the Saratov region]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2013. 144 p. (in Russian).
 19. Joharchi O., Vladimir V. A. A new species of Laelaspis Berlese (Acari: Mesostigmata: Laelapidae) from European Russia. *International Journal of Acarology*, 2020, no. 46, pp. 634–643. <https://doi.org/10.1080/01647954.2020.1849398>
 20. Borisova V. I., Nazarova V. I. Gamasid mites of the common vole from the Middle Volga region. *Parazitology*, 1986, vol. 20, no. 3, pp. 208–213 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.02.2022; одобрена после рецензирования 18.03.2022; принята к публикации 20.03.2022
The article was submitted 22.02.2022; approved after reviewing 18.03.2022; accepted for publication 20.03.2022



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 177–186
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 177–186
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-177-186>

Научная статья

УДК 582.572.226:581.522.4(571.14)

Tulipa sylvestris L. в коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН

Л. В. Герасимович



Центральный сибирский ботанический сад СО РАН. Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Золотодолинская, д. 101

Герасимович Людмила Владимировна, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории интродукции декоративных растений, gerasimovitch77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1884-1206>

Аннотация. В статье представлены результаты многолетней интродукции *Tulipa sylvestris* L. в коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН. Растения вида *T. sylvestris* обильно цветут и имеют коэффициент размножения дочерними луковицами 1–2. Растения образуют плоды и семена, но всхожесть их в открытом грунте равна нулю. Выявлено, что для короткой фазы цветения характерны плавные перепады температур, для длительного периода – наиболее резкие колебания данного фактора. Также установлена прямая зависимость продолжительности периода цветения от количества осадков в течение данного периода, коэффициент корреляции составил 0,7. В условиях ЦСБС интродуценты вида *T. sylvestris* увеличивают параметры морфометрических признаков и уменьшают показатели важного декоративного признака – длина листочков околоцветника. Сумма температур выше нуля и сумма солнечных дней оказывают значительное влияние на количество и размеры вегетативных органов. Сумма осадков положительно влияет на длину пыльника, тем самым увеличивает длину тычинки. Длина тычиночной нити и высота бокала одинаково зависят от суммы солнечных дней. Итогом можно считать оценку успешности интродукции, которая для особей вида *T. sylvestris* составила шесть баллов из семи. Оценка интродукционной устойчивости показала, что растения данного вида можно считать высоко устойчивыми в культуре.

Ключевые слова: *Tulipa sylvestris*, интродукция, фенология, морфологические и морфометрические особенности, семенная продуктивность

Для цитирования: Герасимович Л. В. *Tulipa sylvestris* L. в коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 177–186. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-177-186>

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

Article

Tulipa sylvestris L. in the collection of the Central Siberian Botanical Garden of the SB RAS

L. V. Gerasimovich

Central Siberian Botanical Garden of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 101 Zolotodolinskaya St., Novosibirsk 630090, Russia

Lyudmila V. Gerasimovich, gerasimovitch77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1884-1206>

Abstract. The article presents the results of a long-term introduction of *Tulipa sylvestris* L. in the SB RAS Central Botanical Garden collection. Plants of the species *T. sylvestris* bloom abundantly and have a reproductive factor of 1–2 for the daughter bulbs. It was found that the short phase of flowering is characterized by smooth temperature changes, the most dramatic for a long period. We also established a direct dependence of the duration of the flowering period on the amount of precipitation during this period, the correlation coefficient was 0,7. Under the conditions of the CSBG, the species introduced *T. sylvestris* increased the parameters of the morphometric characters and decreased the indicators of an important decorative feature – the length of the petal. The number of days with of temperatures above zero and the number of sunny days have a significant impact on the quantity and parameters of vegetative organs. The amount of precipitation has a positive effect on the length of the anther, thus increasing the length of the stamen. The length of the filament and the height of the goblet also depend on the number of sunny days. The result can be considered an assessment of the success of the introduction, which for individuals of the species *T. sylvestris* was six points out of seven. The evaluation of resistance to introduction showed that plants of this species can be considered highly resistant in cultivation.

Keywords: *Tulipa sylvestris*, introduction, phenology, morphological and morphometric features, seed productivity

For citation: Gerasimovich L. V. *Tulipa sylvestris* L. in the collection of the Central Siberian Botanical Garden of the SB RAS. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 177–186 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-177-186>

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



Введение

В коллекции ЦСБС СО РАН род *Tulipa* на 2020 год насчитывает 9 видов, в том числе интродуцированные более 30 лет назад *Tulipa sylvestris* L.

Первое значительное ботаническое описание представителей вида было опубликовано М. де Л'Обелем [1, с. 63], он описал растения собранные во Франции и Италии. В 1753 г. К. Линнеем [2, с. 305] был выделен род *Tulipa*, куда вошли *Tulipa minor lutea italica* и *Tulipa minor lutea gallica* под общим видом *Tulipa sylvestris*. Места первого описания – Нарбонна (Франция) и Болонья (Италия) – можно считать точкой отправления распространения исследуемого вида по Европе и далее. Современное распространение вида охватывает Европу, северную часть Африки, Россию и Северную Америку [3] и объясняется его ранней интродукцией, неприхотливостью и легкой дичаемостью [4]. Особенность исторического распространения вида на территории северо-западной части Германии хорошо описал Kowarik I. [5]. Автор также отмечал биологическую особенность представителей вида – устойчивость к затопляемости их местообитаний, провёл опыт, когда луковицы находились в воде до 11 дней и не теряли способность к прорастанию и отметил способность к гидрохории. Способами расселения занимался и Wohlgemuth J. O. [6].

Целью работы стало выявление особенностей при исследовании фенологических и морфометрических признаков у представителей вида *Tulipa sylvestris* L. в условиях *ex situ* на территории ЦСБС СО РАН.

Материалы и методы

3. П. Бочанцева относит *Tulipa sylvestris* L. (рис. 1, а) к секции *Eriostemon* Boiss. [7, с. 117–118], отличающуюся опушением внутренней стороны луковичной чешуйки и тычиночной нити в основании, завязью с сидячим рыльцем или очень коротким столбиком.

Растения *T. sylvestris* включены в коллекцию растений ЦСБС СО РАН (УНУ № USU 440534), произрастают на делянках (выкапывание происходит не чаще одного раза в три – пять лет) и на партере в корзинах для луковичных культур (выкапывание каждый год). Морфометрические замеры проводились у 20 растений.

В процессе работы использовались методики по фенологии [8], по оценке успешности интродукции и интродукционной устойчивости [9, с. 12–18; 10, с. 3–4].

Семенная продуктивность зрелых плодов изучалась с использованием методики И. В. Вай-

нагий [11]. Исследовались: ПСП – потенциальная семенная продуктивность (число семязачатков); РСП – реальная семенная продуктивность (число семян); ПС – процент семинификации (процент завязавшихся семян):

$$ПС = РСП \div ПСП \times 100\%.$$

Статистическая обработка зрелых семян проводилась по методике Б. А. Доспехова [12] с использованием программы Microsoft Office Excel 2010. Подсчитывали \bar{x} – среднее арифметическое значение признака; S – стандартное отклонение; V (%) – коэффициент вариации (до 10% – незначительная изменчивость, 10–20% – средняя, выше 20% – значительная); r – коэффициент корреляции (Пирсона) (характеристика силы связи по шкале Чеддока: 0,1–0,3 – слабая; 0,3–0,5 – умеренная средняя; 0,5–0,7 – заметная средняя; 0,7–0,9 – высокая сильная; 0,9–1,0 – весьма высокая сильная).

Результаты и их обсуждение

Представители вида *T. sylvestris* выращиваются в коллекции более двух десятков лет, растения успешно прошли процессы акклиматизации.

В Европе вид произрастает в лесах, заброшенных садах и парках, виноградниках, по берегам рек, иногда как сорное [4, 5, 13, с. 353–354]. В условиях коллекции ЦСБС *T. sylvestris* растёт на легких супесчаных почвах, на открытых малоснежных, хорошо проветриваемых местах, где снег полностью сходит в первой декаде апреля.

На данном этапе особи проходят полный фенологический цикл, завязываются плоды, но образование семян наблюдалось очень редко, и их прорастание отсутствует. В условиях ЦСБС растения хорошо образуют дочерние луковицы, и коэффициент размножения ими составляет 1–2, что является хорошим показателем для сибирских условий.

Растения 20–53 см высотой с прямостоячим тонким стеблем (см. рис. 1, а). Луковица 1,5–3,0 см в диаметре с плотной кроющей чешуёй оранжево-коричневого цвета (см. рис. 1, б). На стебле внизу расположены 2–4 ланцетных сизых листа, верхний из которых направлен вверх, а средний и нижний отклонены, почти с надломом, в сторону. Цветонос растёт до плодоношения, заканчивается одним желтым цветком, до зацветания поникающим. На спинке листочки наружного круга имеют зеленоватый налёт, внутреннего круга – ярко выраженную зеленую полосу, которые при высыхании становятся коричневыми (см. рис. 1, в). Листочки наружного круга значительно уже листочков внутреннего круга, при этом

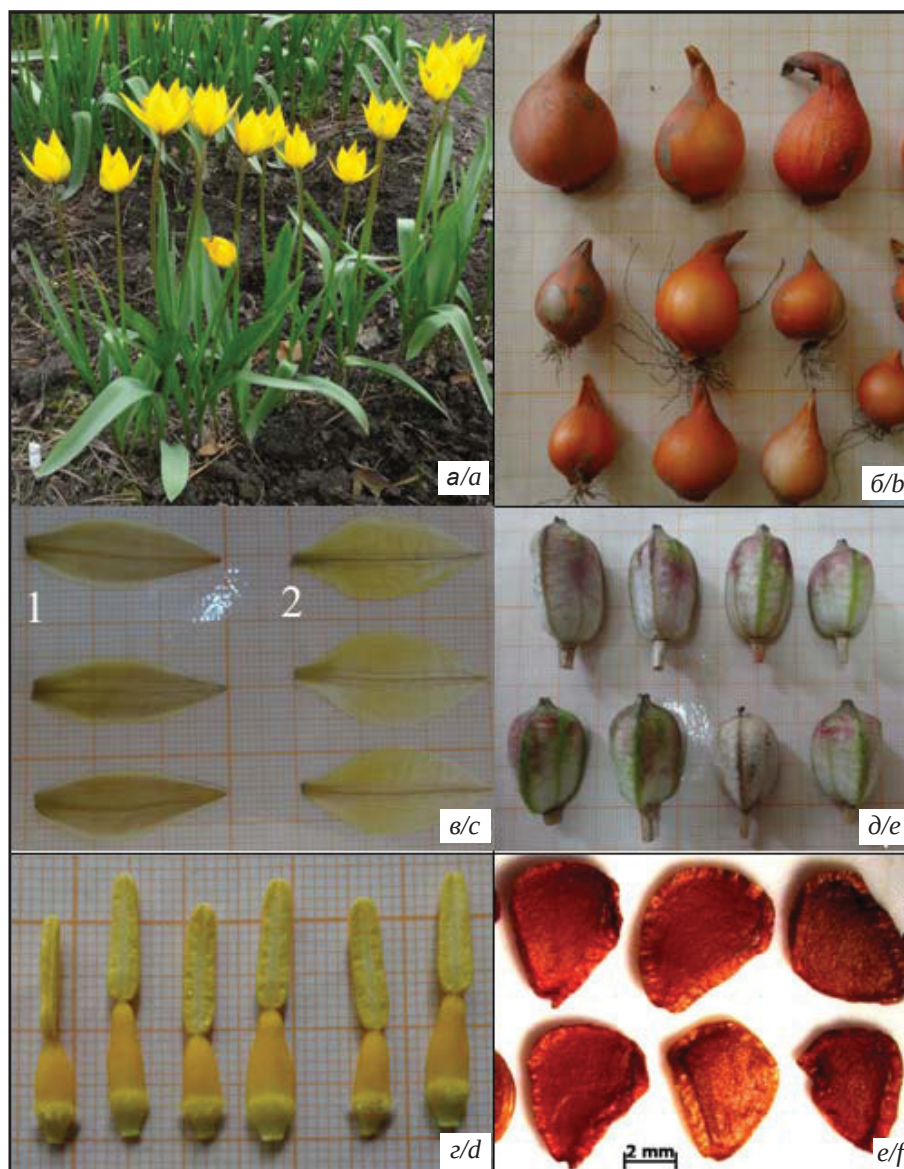


Рис. 1. *Tulipa sylvestris*: а – внешний вид; б – луковицы; в – листочки околоцветника, 1 – наружного круга, 2 – внутреннего круга; г – тычинки; д – плоды; е – семена
 Fig. 1. *Tulipa sylvestris*: а – appearance; б – bulbs; в – tepals, 1 – outer circle, 2 – inner circle; d – stamens; e – fruits; f – seeds

по длине практически равны. Длина листочков наружного круга 2,8–4,2 см при ширине 0,5–1,6 см. Длина листочков внутреннего круга 2,5–4,1 см при ширине 1,0–2,6 см.

Тычинки жёлтые, соотношения между размерами пыльников и нитей различны. В большинстве случаев пыльник равен нити, но нередко встречается, что пыльник в два раза короче нити или чуть её длиннее. Скорее всего, мелкие пыльники являются следствием отсутствия условий для качественного их развития. Всегда наблюдается признак – тычиночные нити внутреннего круга длиннее нитей наружного

круга. Все нити имеют в основании со стороны листочка густое опушение (см. рис. 1, г).

Плод – коробочка, оболочка которой мягкая пергаментобразная (см. рис. 1, д). Коробочки отличаются очень коротким столбиком и на вид отсутствием карпофора, 2,2–3,2 см длиной и 1,7–2,0 см шириной. Семена (см. рис. 1, е) коричневые округло-треугольной формы, длиной 4,5–6,1 мм и шириной 3,5–4,8 мм, имеют узкую кайму. Зародыш плохо просматривается. В табл. 1 даны метрические характеристики зрелых семян. Сила связи между длиной и шириной семян (по шкале Чеддока) умеренная средняя.



Таблица 1 / Table 1

Морфометрические характеристики зрелых семян
Morphometric characteristics of mature seeds

Параметр / Parameter	Длина семян, мм / Seed length, mm		Ширина семян, мм / Seed width, mm		Длина общая / Overall length	Ширина общая / Overall width
	2015 г.	2019 г.	2015 г.	2019 г.		
$\bar{x} \pm S$	5,1 ± 0,3	5,5 ± 0,4	4,1 ± 0,3	4,3 ± 0,3	5,4 ± 0,4	4,2 ± 0,3
V, %	6,7	6,6	7,2	7,5	7,4	7,6
r	0,1	0,5	–	–	0,5	–

Примечание. \bar{x} – среднее арифметическое значение признака; S – стандартное отклонение; V, % – коэффициент вариации; r – коэффициент корреляции.

Note. \bar{x} – the arithmetic mean of the attribute; S – the standard deviation; V, % – coefficient of variation; r – correlation coefficient.

Из табл. 2, где приводятся данные по семенной продуктивности, видны низкие её показатели. ПСП указывает на возможность давать хорошее число семян. Можно предположить, что причиной такой низкой реализации является низкое

качество пыльцы, так как нами часто встречались «закаменевшие» пыльники. Самым высоким показателем был за 2019 г., который характеризовался низким количеством осадков и высоким числом солнечных дней в период вегетации.

Таблица 2 / Table 2

Семенная продуктивность
Seed productivity

Показатель / Parameter		Год / Year				
		2015	2016	2017	2018	2019
ПСП / PSP	$\bar{x} \pm S$	191 ± 46	279 ± 24	218 ± 55	183 ± 34	237 ± 32
ФСП / ASP	$\bar{x} \pm S$	6,6 ± 1,8	10,0 ± 5,4	4,7 ± 3,1	2,8 ± 2,2	15,0 ± 8,0
ПС / SP	min	1,7	1,5	1,0	0,5	3,2
	medium	3,6	3,7	2,0	1,6	6,1
	max	4,9	7,3	2,8	3,4	8,4

Примечание. ПСП – потенциальная семенная продуктивность (число семян); РСП – реальная семенная продуктивность (число семян); ПС – процент семинификации (процент завязавшихся семян); \bar{x} – среднее арифметическое значение признака; S – стандартное отклонение.

Note. PSP – potential seed productivity; ASP – actual seed productivity (number of seeds); PS – percentage of semini-fication; \bar{x} – the arithmetic mean of the attribute; S – the standard deviation.

Среди видов *T. sylvestris* следует отнести к группе поздноцветущих растений. На рис. 2 представлены феноспектры за последние 12 лет, которые отличаются значительными климатическими колебаниями. Прослеживается тенденция смещения отрастания на более ранние сроки.

В табл. 3 представлены данные по некоторым климатическим параметрам, характеризующие начало фенофаз. Прохождение фенофаз отрастания и бутонизации при средних отрицательных температурах указывает на морозостойкость особей исследуемого вида.

По длительности цветения были выделены: короткий период цветения (10 дней, модель за

2015 год); средний период цветения (15 дней, модель за 2020 год); длительный период цветения (21 день, модель за 2018 год) (см. рис. 2).

На рис. 3 отображены температурные режимы и количество осадков, характерные для модельных периодов цветения. Из диаграмм видно, что начальный этап короткого периода характеризуется высокими температурами, и дальнейшее понижение температур не увеличивает длительности цветения. Для среднего периода характерны колебания средних температур в первой половине фазы в пределах +9 – +16 °C, а также высокие показатели максимальных температур, до +25 °C. У длительного

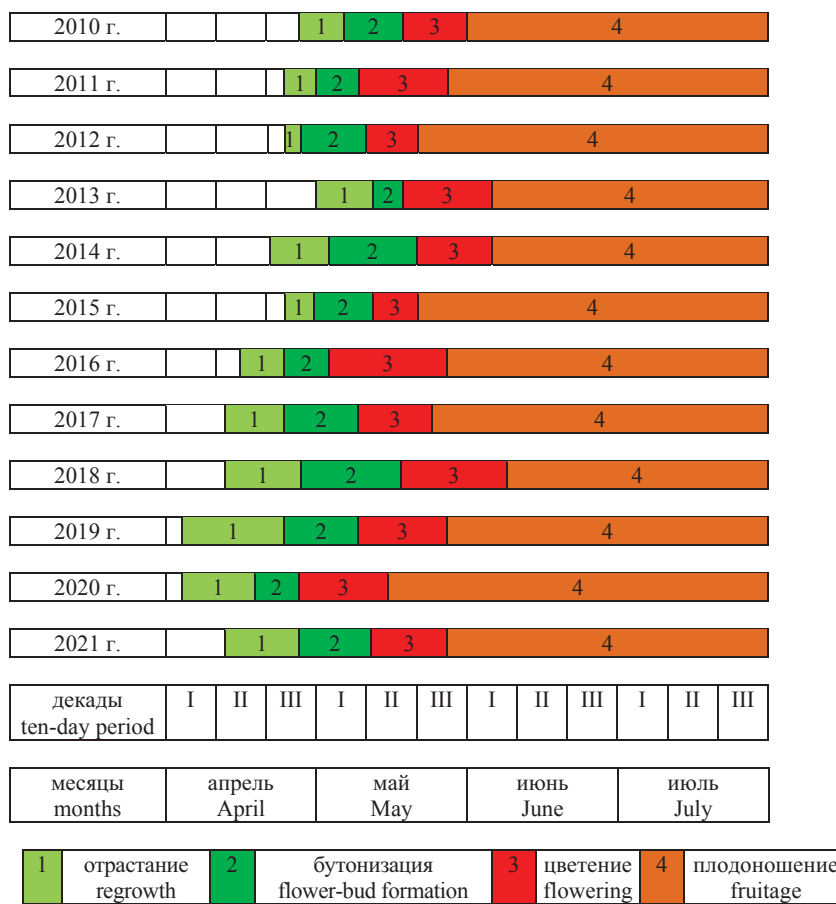
Рис. 2. Феноспектры по годам для *Tulipa sylvestris* (цвет online)Fig. 2. Phenospectra by years for *Tulipa sylvestris* (color online)

Таблица 3 / Table 3

Некоторые характеристики начальных этапов фенофаз у *Tulipa sylvestris*
Some characteristics of the initial stages of phenophases for *Tulipa sylvestris*

Параметры / Parameters	Начало фенофазы / Start of phase			
	отрастания / regrowth	бутонизации / flower-bud formation	цветения / flowering	плодоношения / fruitage
Ср. T°	-2-10	-1-12	6-14	9-18
$\sum T^{\circ} > 0$	3-147	54-142	204-368	386-564
\sum с. д.	2-18	9-19	7-26	16-34

Примечание. Ср. T° – средняя температура, $^{\circ}\text{C}$; $\sum T^{\circ} > 0$ – сумма температур выше нуля $^{\circ}\text{C}$, \sum с. д. – сумма солнечных дней.

Note. Ср. T° – average temperature $^{\circ}\text{C}$, $\sum T^{\circ} > 0$ – sum of temperatures above 0°C ; \sum с. д. – sum of sunny days.

периода большинство дней первой половины фазы лежит в диапазоне +2 – +13 $^{\circ}\text{C}$, а показатели максимальных температур в основном не превышают +15 $^{\circ}\text{C}$.

Также установлена прямая зависимость продолжительности периода цветения от количества осадков в течение данного периода, коэффициент

корреляции составил 0,7, у всех других экологических факторов связь носит слабый характер.

Изучая морфометрические данные (табл. 4) можно выявить следующие моменты.

Учитывая, что количество листьев закладывается в почке возобновления в предыдущем году, мы проследили за влиянием эко-факторов,

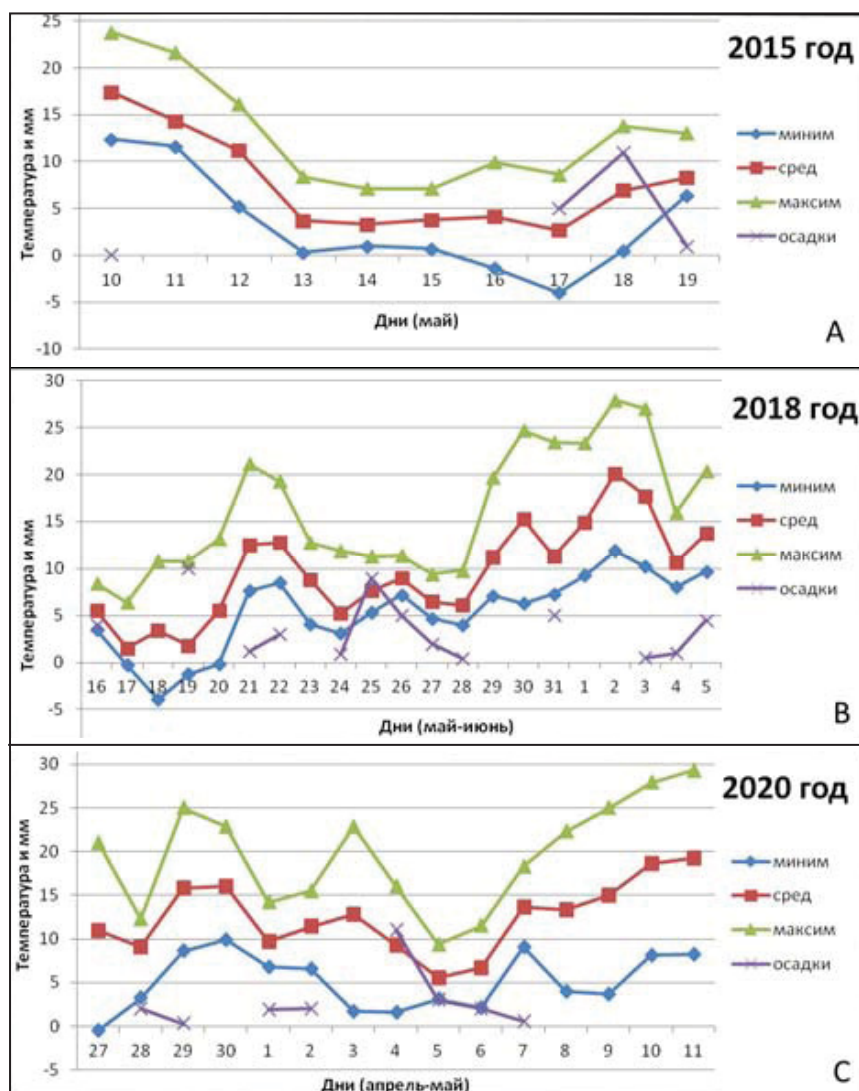


Рис. 3. Температурные условия и количество осадков в фазы цветения *Tulipa sylvestris* на примере модельных периодов: Периоды цветения: А – короткий, В – длительный, С – средний. Графики включают показатели среднесуточных, максимальных и минимальных температур по дням и количество осадков, мм

Fig. 3. Temperature conditions and precipitation during the flowering phases of *Tulipa sylvestris* on the example of model periods: Flowering periods: А – short, В – long, С – medium. The graphs include daily average, maximum and minimum temperatures by days and the amount of precipitation, mm

за предыдущий год, на количество листьев в текущем году. Так, было обнаружено, что у *T. sylvestris* превышение суммы температур 500 °С и наименьшее количество солнечных дней в предыдущем году приводит к появлению в последующих (2016 и 2017) годах особей с четырьмя листьями.

В 2015 и 2017 гг. причинами увеличения размеров листьев стали показатели за текущий год, где сумма температур была выше 550 °С и сумма солнечных дней 26–29. Показания суммы солнечных дней выше 30 становится причиной

увеличения высоты генеративного побега. Высокая сумма температур в 2020 г. привела к низким показателям размеров листьев. Высота бокала зависит от суммы солнечных дней: чем их меньше тем выше бокал.

Высокие показатели размеров тычинок в 2018 г. (длительный период цветения) соотносятся с высокой суммой осадков и низкими суммами температур и солнечных дней. Низкий показатель суммы осадков и высокая сумма температур и солнечных дней уменьшают размеры пыльников в 2019 г.

Таблица 4 / Table 4

Влияние некоторых экологических факторов на морфометрические параметры генеративного побега у *Tulipa sylvestris*
The influence of some environmental factors on the morphometric parameters of the generative shoot in *Tulipa sylvestris*

Параметры / Parameters	Год (учитывались дни с 01.04 по 20.10) Year (days from 01.04 to 20.10 were taken into account)							
А. Экологические / Ecological	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
$\sum T^{\circ} > 0$ (*)	2486 (478)	2683 (574)	2706 (539)	2568 (557)	2472 (346)	2564 (451)	2829 (741)	2560 (559)
\sum с. д. (*)	104 (31)	82 (29)	80 (16)	73 (26)	86 (21)	92 (35)	73 (31)	86 (37)
\sum осад. (*)	322 (72)	380 (84)	261 (66)	350 (53)	333 (103)	298 (55)	349 (62)	225 (36)
Б. Морфометрические / Morphometric	2015**	2016	2017	2018	2019	2020	2021	
Высота растения, см Plant height, cm	41,0–60,3	–	20,5–37,5	23,4–36,3	23,0–52,5	38,0–46,5	23,0–30,0	
Длина цветоноса, см Flower stalk length, cm	31,5–47,5	–	10,0–19,4	12,2–16,7	17,2–40,5	26,3–34,2	12,5–16,5	
Длина верхнего листа, см Upper leaf length, cm	13,5–17,0	–	10,6–17,2	9,0–16,3	10,0–17,8	9,5–14,5	11,5–15,0	
Ширина верхнего листа, см Upper leaf width, cm	0,7–1,4	–	0,6–1,5	0,6–0,9	0,5–1,5	0,5–1,5	1,0–1,4	
Длина среднего листа, см Middle leaf length, cm	16,3–22,0	–	15,5–23,5	17,5–19,7	17,0–21,5	14,0–16,0		
Ширина среднего листа, см Middle leaf width, cm	1,3–2,5	–	1,5–2,0	1,3–1,9	1,5–2,0	1,2–1,3		
Длина нижнего листа, см Bottom leaf length, cm	19,5–28,4	–	13,2–24,5	13,0–28,8	12,0–24,3	13,6–19,0	13,5–17,5	
Ширина нижнего листа, см Bottom leaf width, cm	2,0–2,5	–	1,7–3,0	1,6–2,6	1,5–2,7	1,9–2	1,7–2,1	
Число листьев Number of leaf	2–3	–	3–4	2–4	2–3	2–3	2	
Высота бокала, см Goblet height, cm	–	–	3,1–4,6	3,0–4,2	2,8–3,8	3,1–3,3	3,2–3,9	
Длина тычиночной нити, см Staminate thread length, cm	–	–	0,8–1,3	0,7–1,4	0,7–1,3	0,7–1,5	0,7–1,0	
Длина тычинки, см Stamen length, cm	–	–	1,1–1,9	1,7–2,6	0,9–1,9	0,7–1,6	1,0–1,3	
Длина пыльника, см Anther length, cm	–	–	0,3–0,6	1,0–1,2	0,2–0,6	0,4	0,3	

Примечание. $\sum T^{\circ} > 0$ – сумма температур выше нуля $^{\circ}\text{C}$; \sum с. д. – сумма солнечных дней; \sum осад. – сумма осадков. * – в скобках указано количество за время вегетации (апрель – май); ** – метрические показатели с отцветших растений.
 Note. $\sum T^{\circ} > 0$ – sum of temperatures above 0°C ; \sum с. д. – sum of sunny days; \sum осад. – amount of precipitation. * – in brackets is the amount during the growing season (April – May); ** – metric values from plants after flowering.

Вышеизложенное нашло отражение в корреляционном анализе связи между морфометрическими параметрами генеративного побега и некоторыми экологическими факторами (табл. 5). Так, сумма температур и сумма солнечных дней оказывают значительное влияние на параметры

вегетативных органов. Длина тычиночной нити и высота бокала одинаково зависят от суммы солнечных дней.

Сравнение особей *T. sylvestris* разных регионов (табл. 6) приводит к выводу о пластичности реализации генотипа в фенотипе. У особей



Таблица 5 / Table 5

Корреляционный анализ связи между морфометрическими параметрами генеративного побега и некоторых экологических факторов у *Tulipa sylvestris*
Correlation analysis of the relationship between the morphometric parameters of the generative shoot and some environmental factors for *Tulipa sylvestris*

Параметры / Parameters	$\Sigma T^{\circ} > 0$	Σ с. д.	Σ осад.
Высота растения / Plant height	0,5	0,3	0,0
Длина верхнего листа / Upper leaf length	-0,4	0,3	-0,5
Ширина верхнего листа / Upper leaf width	0,5	0,9	-1,0
Длина среднего листа / Middle leaf length	-0,8	-0,2	0,0
Ширина среднего листа / Middle leaf width	-0,6	0,0	-0,2
Длина нижнего листа / Bottom leaf length	-0,8	-0,9	0,8
Ширина нижнего листа / Bottom leaf width	-0,2	-0,6	0,1
Высота бокала / Goblet height	-0,3	-0,4	-0,2
Длина тычиночной нити / Staminate thread length	0,0	-0,8	0,7
Длина тычинки / Stamen length	-0,7	-0,9	0,9
Длина пыльника / Anther length	-0,7	-0,9	1,0
Число листьев / Number of leaves	-0,2	-0,8	0,4

Примечание. $\Sigma T^{\circ} > 0$ – сумма температур выше нуля $^{\circ}\text{C}$; Σ с. д. – сумма солнечных дней; Σ осад. – сумма осадков.

Note. $\Sigma T^{\circ} > 0$ – sum of temperatures above 0°C ; Σ с. д. – sum of sunny days; Σ осад. – amount of precipitation.

Таблица 6 / Table 6

Сравнение морфометрических данных у *Tulipa sylvestris* из разных регионов
Comparison of morphometric data for *Tulipa sylvestris* from different regions

Параметры / Parameters	<i>ex situ</i> *	<i>ex situ</i> **	<i>in situ</i> ***
Высота растения, см / Plant height, cm	до 46,0	20,0–53,0	20,0–40,0
Длина цветоноса, см / Flower stalk length, cm	–	10,0–40,5	–
Длина верхнего листа, см / Upper leaf length, cm	до 18,5	9,0–18,0	–
Ширина верхнего листа, см / Upper leaf width, cm	до 1,0	0,5–1,5	–
Длина среднего листа, см / Middle leaf length, cm	–	14,0–23,5	–
Ширина среднего листа, см / Middle leaf width, cm	–	1,2–2,5	–
Длина нижнего листа, см / Bottom leaf length, cm	до 24,0	12,0–29,0	–
Ширина нижнего листа, см / Bottom leaf width, cm	до 2,4	1,5–2,6	1,2–2,0
Число листьев / Number of leaf	3	2–4	2–4
Высота бокала, см / Goblet height, cm	до 5,5	2,8–4,6	4,0–5,5
Длина тычиночной нити, см / Staminate thread length, cm	до 1,4	0,7–1,5	0,8–1,3
Длина пыльника, см / Stamen length, cm	до 0,9	0,2–1,2	0,8–1,3
Длина тычинки, см / Anther length, cm	до 2,3	0,9–2,6	1,6–2,6
Длина плода, см / Boll length, cm	–	2,3–3	3,0
Ширина плода, см / Boll width, cm	–	1,5–1,8	1,5

Примечание. * – Ташкент, по данным З. П. Бочанцевой (1962); ** ЦСБС, по данным автора; *** – Европа (Фл. СССР).

Note. * – Tashkent, according to Z. P. Bochantseva (1962); ** – CSBG according to the author; *** – Europe (Fl. USSR).



ex situ наблюдается увеличение вегетативной части побегов. Например, высота побега увеличилась на 13 см, ширина нижнего листа на 0,6 см. В генеративной части годичного побега увеличились ширина плода и длина тычиночной нити. Вследствие уменьшения длины пыльников уменьшилась и длина тычинки в целом.

Итогом можно считать оценку успешности интродукции, которая для особей вида *T. sylvestris* составила шесть баллов из семи. Оценка интродукционной устойчивости показала, что растения данного вида можно считать высоко устойчивыми в культуре.

Заключение

Растения вида *T. sylvestris* обильно цветут и имеют коэффициент размножения дочерними луковицами 1–2. Растения образуют плоды и семена, всхожесть которых в открытом грунте равна нулю, так как семенное возобновление у представителей данного вида в условиях ЦСБС отсутствует.

Можно предположить, что низкий процент семинификации является результатом отсутствия необходимых климатических условий для полноценного развития пыльников и созревания пыльцы.

Следует отметить, что для короткой фазы цветения характерны плавные перепады температур, для длительного периода – наиболее резкие колебания данного фактора. Также нами установлена прямая зависимость продолжительности периода цветения от количества осадков в течение данного периода, коэффициент корреляции составил 0,7.

В условиях ЦСБС интродуценты вида *T. sylvestris* увеличивают параметры морфометрических признаков и уменьшают показатели важного декоративного признака – высоты бокала.

Сумма температур выше нуля и сумма солнечных дней оказывают значительное влияние на параметры вегетативных органов. Сумма осадков положительно влияет на длину пыльника. Длина тычиночной нити и высота бокала одинаково зависят от суммы солнечных дней: чем они меньше, тем больше их размеры.

Из всего вышеизложенного, делаем вывод, что представители вида *T. sylvestris* успешно адаптировались к условиям *ex situ* и могут рекомендоваться к использованию в декоративном садоводстве.

Список литературы

1. L'Obelius M. *Plantarum seu stirpium historia*. Antwerpiae : Ex officina Christophori Plantin, 1576. 631 p. <https://doi.org/10.5962/bhl.titl.7094>
2. Linnaeus C. *Species Plantarum*. Impensis Laurentii Salvii, Holmiae, 1753 : in 2 vols. (vol 1 : p. 1–560 ; vol. 2 : p. 561–1200). <https://doi.org/10.5962/bhl.titl.669>
3. GBIF Secretariat: GBIF Backbone Taxonomy. URL: <https://www.gbif.org/species/5299536> (дата обращения: 09.11.2020). <https://doi.org/10.15468/39omei>
4. Злыгостев А. С. Тюльпан лесной // Статьи и книги о растениях. 2001–2019. URL: <http://plantlife.ru/books/item/f00/s00/z0000010/st085.shtml> (дата обращения: 09.11.2020).
5. Kowarik I., Wohlgemuth J. O. *Tulipa sylvestris* (Liliaceae) in Northwestern Germany: A non-indigenous species as an indicator of previous horticulture // Polish Botanical Studies. 2006. Vol. 22. P. 317–331.
6. Wohlgemuth J. O., Kaiser T. Die Wilde Tulpe (*Tulipa sylvestris* L.) im Raum Celle – Biotopbindung und Verbreitungsbild eines Neophytem // Braunschweiger Geobotanische Arbeiten. 2008. № 9. P. 491–497.
7. Бочанцева З. П. Тюльпаны. Ташкент : Изд-во Академии наук УзССР, 1962. 408 с.
8. Бейдемман И. Н. Методика изучения фенологии растений в растительных сообществах. Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1974. 256 с.
9. Данилова Н. С. Интродукционное изучение растений природной флоры Якутии : метод. пособие по учебно-производственной практике. Якутск : ЯГУ, 2002. 39 с.
10. Миронова Л. Н., Реут И. Е., Анищенко И. Е., Зайнетдинова Г. С., Царева Ю. А. Итоги интродукции и селекции декоративных травянистых растений в Республике Башкортостан : в 2 ч. Ч. 2: Класс однодольные. М. : Наука, 2007. 126 с.
11. Вайнагий И. В. О методике изучения семенной продуктивности растений // Ботанический журнал. 1974. Т. 59, № 6. С. 826–831.
12. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М. : Агропромиздат, 1985. 351 с.
13. Введенский А. И. Род *Tulipa* L. // Флора СССР. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1935. Т. 4. С. 320–364.

References

1. L'Obelius M. *Plantarum seu stirpium historia*. Antwerpiae, Ex officina Christophori Plantin, 1576. 631 p. <https://doi.org/10.5962/bhl.titl.7094>
2. Linnaeus Carl. *Species Plantarum*. Impensis Laurentii Salvii, Holmiae, 1753: in 2 vols. (vol. 1, pp. 1–560, vol. 2, pp. 561–1200). <https://doi.org/10.5962/bhl.titl.669>
3. GBIF Secretariat: GBIF Backbone Taxonomy. <https://doi.org/10.15468/39omei>. Available at: <https://www.gbif.org/species/5299536> (accessed November 9, 2020).
4. Zlygostev A. S. Tyul'pan lesnoj [Tulip forest]. In: *Stat'i i knigi o rasteniyah* [Articles and books about plants].



- 2001–2019. Available at: <http://plantlife.ru/books/item/f00/s00/z00000010/st085.shtml> (accessed November 9, 2020) (in Russian).
5. Kowarik I., Wohlgemuth J. O. *Tulipa sylvestris* (Liliaceae) in Northwestern Germany: A non-indigenous species as an indicator of previous horticulture. *Polish Botanical Studies*, 2006, vol. 22, pp. 317–331.
 6. Wohlgemuth J. O., Kaiser T. Die Wilde Tulpe (*Tulipa sylvestris* L.) im Raum Celle – Biotopbindung und Verbreitungsbild eines Neophytem. *Braunschweiger Geobotanische Arbeiten*, 2008, no. 9, pp. 491–497.
 7. Botschantzeva Z. P., Varekamp H. Q. *Tulips: Taxonomy, morphology, cytology, phytogeography and physiology*. Bakelma, Rotterdam, 1982. 230 p.
 8. Bejdeman I. N. *Metodika izucheniya fenologii rastenij v rastitel'nyh soobshchestvah* [Methods for Studying Plant Phenology in Plant Communities]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sibirskoe otdelenie, 1974. 256 p. (in Russian).
 9. Danilova N. S. *Introdukcionnoe izuchenie rastenij prirodnoj flory Yakutii : metod. posobie po uchebno-proizvodstvennoj praktike* [Introduction study of plants of the natural flora of Yakutia: A methodological guide for educational and industrial practice]. Yakutsk, YaGU Publ., 2002. 39 p. (in Russian).
 10. Mironova L. N., Reut I. E., Anishchenko I. E., Zajnetdinova G. S., Tsareva Yu. A. *Itogi introdukcii i selekcii dekorativnyh travyanistykh rastenij v Respublike Bashkortostan: v 2 ch. Ch. 2: Klass odnodol'nye* [The results of the introduction and selection of ornamental herbaceous plants in the Republic of Bashkortostan: from 2 parts. Part 2: Class monocotyledonous]. Moscow, Nauka Publ., 2007. 126 p. (in Russian).
 11. Vajnegij I. V. On the method of studying seed productivity of plants. *Botanicheskij Zhurnal* [Botanical Journal], 1974, vol. 59, no. 6, pp. 826–831 (in Russian).
 12. Dospekhov B. A. *Metodika polevogo opyta (s osnovami statisticheskoy obrabotki rezul'tatov issledovanij)* [Field experiment technique (with the basics of statistical processing of research results)]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 351 p. (in Russian).
 13. Vvedenskii A. I. Genus *Tulipa* L. In: *Flora SSSR* [Flora of the USSR]. Moscow, Leningrad, Izd-vo Akademii Nauk SSSR, 1935, vol. 4, pp. 320–364.

Поступила в редакцию 15.11.2020; одобрена после рецензирования 03.03.2022; принята к публикации 26.03.2022
The article was submitted 15.11.2020; approved after reviewing 03.03.2022; accepted for publication 26.03.2022

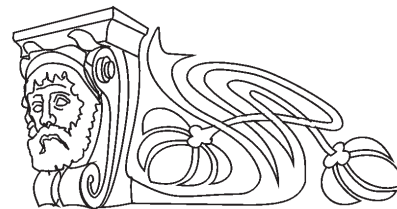


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 187–192
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 187–192
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-187-192>

Научная статья
УДК 633.15

Комбинационная способность линий кукурузы и генетический контроль морфометрических параметров



О. В. Гуторова¹✉, С. А. Зайцев²

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

²Российский научно-исследовательский и проектно-технологический институт сорго и кукурузы «Россорго», Россия, 410050, г. Саратов, ул. 1-й Институтский проезд, д. 4

Гуторова Ольга Валентиновна, старший преподаватель кафедры генетики, olga.gutorova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6975-8675>

Зайцев Сергей Александрович, кандидат сельскохозяйственных наук, главный научный сотрудник, zea_mays@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6829-1970>

Аннотация. Приведены результаты изучения комбинационной способности новых дигаметоидных линий кукурузы, созданных путем диплоидизации гаплоидных растений, полученных при использовании линии-гаплоиндуктора. В эксперименте участвовали простые гибриды (30 комбинаций), полученные по полной диаллельной схеме 6 гомозиготных линий. Выявлены эффекты ОКС и дисперсии СКС линий, а также компоненты генетической дисперсии по основным морфометрическим параметрам растения (длина стебля, высота заложения початка, длина метелки, диаметр стебля, площадь листовой поверхности растения). Выделены линии с высокой оценкой ОКС и дисперсией СКС, которые целесообразно использовать в селекционном процессе на высокорослость, устойчивость к полеганию, технологичность. Отмечено влияние сверхдоминирования при проявлении длины метелки и диаметра стебля и преобладания аддитивных эффектов в формировании высоты заложения початка. Анализ компонентов позволил выявить количество генов или групп генов, оказавших влияние на проявление признаков в 2021 г. (длина стебля – 1–2, высота заложения початка – 2–3, длина метелки – 1–2, диаметр стебля – 2–3, площадь листовой поверхности – 1–2). Доминирование по изучаемым параметрам направлено в сторону родительских форм с большей выраженностью признака. Отмечено существенное влияние условий возделывания на проявление длины стебля, высоты заложения початка, длины метелки, диаметра стебля.

Ключевые слова: кукуруза, линия, гибриды, урожайность, изменчивость, ОКС, СКС, диаллельный анализ

Для цитирования: Гуторова О. В., Зайцев С. А. Комбинационная способность линий кукурузы и генетический контроль морфометрических параметров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 187–192. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-187-192>

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

Article

Combination ability of corn lines and genetic control of morphometric parameters

O. V. Gutorova¹✉, S. A. Zaitsev²

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

²Russian Research Institute for Sorghum and Maize "Rossorgo", 4 1st Institute Passage, Saratov 410050, Russia

Olga V. Gutorova, olga.gutorova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6975-8675>

Sergey A. Zaitsev, zea_mays@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6829-1970>

Abstract. The article presents the results of studying the combination ability of new dihaploid maize lines created by diploidization of haploid plants obtained using a haploinducer line. The experiment involved simple hybrids (30 combinations) obtained according to the complete diallel scheme of 6 homozygous lines. The effects of GCA and variance of SCA lines, as well as the components of genetic variance in terms of the main morphometric parameters of the plant (stem length, ear height, panicle length, stem diameter, plant leaf surface area) were revealed. Lines with a high GCA score and a dispersion of SCA have been identified, which are advisable to use in the breeding process for tall stature, resistance to lodging, and manufacturability. The influence of overdominance in the manifestation of the length of the panicle and the diameter of the stem and the predominance of additive effects in the formation of the height of the cob were noted. Analysis of the components made it possible to identify the number of genes or groups of genes that influenced the manifestation of traits in 2021 (stem length – 1–2, ear height – 2–3,



panicle length – 1–2, stem diameter – 2–3, area of leaf surface – 1–2). Dominance according to the studied parameters is directed towards parental forms with a greater severity of the trait. A significant influence of cultivation conditions on the manifestation of the length of the stem, the height of the cob, the length of the panicle, and the diameter of the stem was noted.

Keywords: corn, line, hybrids, productivity, variability, GCA, SCA, diallel analysis

For citation: Gutorova O. V., Zaitsev S. A. Combination ability of corn lines and genetic control of morphometric parameters. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 187–192 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-187-192>

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

Введение

Эффективность подбора родительских компонентов для рекомбинационной селекции и отбор высокопродуктивных генотипов определяет характер изменчивости признаков. Поскольку изменчивость и наследование зависят от генотипа и условий внешней среды, наибольшую ценность представляет информация о наследовании отдельных элементов хозяйственно-ценных признаков у гибридов и их родительских форм, полученная в конкретных условиях [1]. Неотъемлемым условием селекции на гетерозис является оценка исходного материала не только по хозяйственно ценным признакам самих линий, но и по их комбинационной ценности [2]. Анализ результатов комбинационной способности позволяет оптимизировать работу с селекционным материалом, подобрать лучшие компоненты для получения новых высокогетерозисных гибридов. Наиболее полную информацию о комбинационной способности селекционных форм получают в системе диаллельных скрещиваний [1, 3].

Длина стебля определяет направление использования гибрида, технологичность его возделывания. При создании гибрида силосного направления желательно использовать высокорослые формы, что будет способствовать повышению урожая за счет увеличения листостебельной массы. Модель гибрида зернового направления предполагает использовать относительно низкорослые растения, пригодные для прямой комбайновой уборки [4]. Высота заложения початка также является важным морфологическим признаком, определяющим технологичность уборки кукурузы. Пороговой высотой заложения початка при уборке кукурузы с минимальными потерями считается 50 см. Однако слишком высокое заложение початка также нежелательно, поскольку увеличиваются потери из-за конструктивных особенностей кукурузоуборочных комбайнов [5]. Параметры идиотипа зернового гибрида предполагают формирование низкорослых растений с относительно высоким заложением початка и малым размером метелки [6]. Кроме того, при получении гибридов, выращиваемых на фертильной основе с обрыванием метелок, приобретает значение длины метелки,

которая в определенной степени влияет на уровень среза, а значит и на качество завязываемых семян.

Целью исследований является установление на новом исходном материале (дигиплоидные линии кукурузы) проявления эффектов комбинационной способности, а также некоторых компонентов генетической дисперсии по морфометрическим параметрам.

Материалы и методы

Полевые опыты проводили в 2021 г. в пригороде г. Саратова на опытном поле ФГБНУ РосНИИСК «Россорго» в соответствии с методикой [7]. Климат региона характеризуется как резко континентальный. Почва опытного участка – чернозем южный малогумусный средне-мощный тяжелосуглинистый. В пахотном слое содержание гумуса (по Тюрину) составляет 3,80–4,60%, общего азота – 0,17–0,22%, валового фосфора – 0,11–0,14%, калия – 1,10–1,38%. Плотность почвы составляет 1,20 – 1,32 г/см³, наименьшая влагоемкость (НВ) слоя 0–30 см – 101,1 мм, слоя 0–100 см – 295,6 мм. В эксперимент включены простые гибриды (30 комбинаций), полученные по полной диаллельной схеме 6 гомозиготных линий по методу 1 В. Griffing [8, 9]. Повторность – трехкратная. Учетная площадь делянки 7,7 м². Густота стояния растений (55 тыс. растений/га). Агротехника в опыте – зональная, разработанная в ФГНУ РосНИИСК «Россорго». Для проведения учетов и обработки данных использовались соответствующие методики [10, 1]. Комбинационную способность образцов определяли по первому методу В. Griffing [9]. Генетический анализ компонентов генетической дисперсии проводили по В. I. Nauman [11].

Результаты и их обсуждение

Анализ данных позволил выявить значение морфометрических параметров новых дигиплоидных линий и среднegrupповые показатели гибридов (табл. 1). При этом выявлено варьирование признаков у линий в следующих пределах: длина стебля – 126,6–186,0 см; высота заложения початка – 34,0–84,0 см; длина метелки – 31,7–52,0 см; диаметр стебля – 1,37–1,90 см; площадь листовой поверхности растения – 2122,4–3383,4 см².



Таблица 1 / Table 1

Морфометрические параметры дигамплоидных линий кукурузы и среднегрупповые значения гибридов, 2021 г.
Morphometric parameters of dihaploid maize lines and average group values of hybrids, 2021

Линия / Line	Длина стебля, см / Stem length, sm		Высота заложения початка, см / Cob height, sm		Длина метелки, см / Panicle length, sm		Диаметр стебля, см / Stem diameter, sm		Площадь листовой поверхности растения, см ² / Plant leaf area, cm ²	
	P*	F*	P*	F*	P*	F*	P*	F*	P*	F*
ОГ 1 / OG 1	126,6	176,9	34,0	67,5	45,9	51,8	1,46	1,81	2595,9	3922,8
ОГ 2 / OG 2	165,6	204,0	74,0	88,2	48,4	53,4	1,76	2,10	3343,1	4161,0
ОГ 3 / OG 3	186,0	198,5	76,4	86,1	42,5	46,3	1,90	1,87	3383,4	3996,9
ОГ 4 / OG 4	158,0	202,6	84,0	88,3	31,7	48,5	1,64	1,87	2908,5	3900,2
ОГ 5 / OG 5	167,0	203,4	59,2	80,6	38,0	49,3	1,37	1,94	2122,4	4108,8
ОГ 6 / OG 6	178,2	191,1	62,8	71,4	52,0	56,1	1,66	1,96	2874,4	3832,5
Среднее значение / Average	163,6	196,1	65,1	80,3	43,1	50,9	1,63	1,92	2871,3	3970,4

Примечание. P – среднее значение линии, F – среднегрупповое значение гибридов.

Note. P – is the average value of the line, F – is the average group value of hybrids.

Изменчивость среднегрупповых показателей гибридов колебалась в пределах: 176,9–204,0 см по длине стебля, 67,5–88,3 см по высоте заложения початка, 46,3–56,1 см по длине метелки, 1,81–2,10 см по диаметру стебля, 3832,5–4161,0 см² по площади листовой поверхности растения.

Общая комбинационная способность (ОКС) выражает среднюю ценность линии в гибридных

комбинациях с ее использованием и измеряется средним значением отклонения признака у всех ее гибридов F₁ от общего среднего по всем формам диаллельной схемы. Результаты анализа ОКС самоопыленных линий кукурузы, указывают на высокие эффекты ОКС по длине стебля у линий ОГ 2, ОГ 3, ОГ 4, ОГ 5 (табл. 2). При этом линия ОГ 5 характеризовалась низким

Таблица 2 / Table 2

Эффекты ОКС и дисперсия СКС по морфометрическим параметрам дигамплоидных линий кукурузы
Effects of GCA and dispersion of SCA by morphometric parameters of dihaploid maize lines

Линия / Line	Длина стебля / Stem length		Высота заложения початка / Cob height		Длина метелки / Panicle length		Диаметр стебля / Stem diameter		Площадь листовой поверхности растения / Plant leaf area	
	ОКС / GCA	СКС / SCA	ОКС / GCA	СКС / SCA	ОКС / GCA	СКС / SCA	ОКС / GCA	СКС / SCA	ОКС / GCA	СКС / SCA
ОГ 1 / OG 1	-16,3	156,4	-14,0	14,0	2,4	5,5	-0,10	0,008	-30,3	105298,7
ОГ 2 / OG 2	3,7	155,2	6,8	46,6	2,4	22,5	0,13	0,010	149,9	234389,7
ОГ 3 / OG 3	6,9	110,2	5,6	59,7	-3,2	12,7	0,04	0,007	145,9	134160,0
ОГ 4 / OG 4	4,1	244,0	9,5	24,1	-3,8	6,8	-0,05	0,005	-69,7	195936,8
ОГ 5 / OG 5	7,3	96,0	-0,6	13,3	-2,6	10,0	-0,04	0,011	-41,2	172405,1
ОГ 6 / OG 6	-5,7	103,3	-7,3	23,4	4,7	17,7	0,01	0,014	-154,6	70900,4
F	140,9*	89,8*	396,9*	55,2*	44,5*	13,0*	8,13*	5,16*	5,47*	20,81*
HCP _{0,05} / LSD _{0,05}	3,10		1,82		2,16		0,11		208,7	

Примечание. F – среднегрупповое значение гибридов.

Note. F – is the average group value of hybrids.



значением дисперсии СКС, это указывает на то, что гибриды с участием данной линии имеют примерно одинаковое выражение признака. Высокий уровень эффекта ОКС у линий ОГ 2, ОГ 4 сочетается со значительным вкладом дисперсии СКС, из чего можно заключить, что высокая ОКС данных линий – результат существования отдельных комбинаций, значительно превосходящих среднее значение и гибридов с низким значением длины стебля.

Различия изучаемого материала по общей и специфической комбинационной способности оказались высокосignификантны по высоте заложения початка, длине метелки, диаметру стебля. Высокий эффект ОКС отмечен у линий ОГ 2, ОГ 3, ОГ 4 по высоте заложения початка, линий ОГ 1, ОГ 2, ОГ 6 по длине метелки, линии ОГ 2 по диаметру стебля. Низкие показатели эффекта ОКС и дисперсии СКС линий ОГ 1, ОГ 6 по высоте заложения початка указывают на то, что данные линии нежелательно использовать в селекции на повышение признака. Так как показатели толщины стебля могут указывать на устойчи-

вость растений к полеганию, особое внимание следует уделить линии ОГ 2, характеризующейся высоким эффектом ОКС и средним значением дисперсии СКС. Показатель $НСР_{0,05}$ по площади листьев на растении не позволяет группировать линии по эффектам ОКС на высокие и низкие.

Метод диаллельных скрещиваний также позволяет установить характер наследования количественных признаков, получить информацию о других генетических свойствах анализируемых форм (табл. 3). Глубина получаемых генетических выводов и сравнительно низкие требования к объему и структуре эксперимента позволяют методу Хеймана оставаться актуальным в селекционно-генетических исследованиях [12]. Дисперсионный анализ величин $Wr-Vr$ показал, что аддитивно-доминантная модель адекватна: по длине стебля – при исключении линий ОГ 1, ОГ 4, по высоте заложения початка – линии ОГ 2, площади листовой поверхности – линий ОГ 3, ОГ 5. Эпистатических эффектов генов не выявлено в детерминации длины метелки и диаметра стебля.

Таблица 3 / Table 3

Компоненты генетической дисперсии по морфометрическим параметрам дигаметоидных линий кукурузы, 2021
Components of genetic dispersion by morphometric parameters of dihaploid maize lines, 2021

Компонент / Component	Длина стебля / Stem length	Высота заложения початка / Cob height	Длина метелки / Panicle length	Диаметр стебля / Stem diameter	Площадь листовой поверхности растения / Plant leaf area
D	73,5	365,1*	49,8*	0,04*	70422,8
F	177,1	85,0	17,1	0,03	245072,3
H_1	2008,4*	307,3*	110,1*	0,13*	1660168,3*
H_2	1612,1*	253,6*	96,6*	0,11*	1440961,3*
h	1949,5*	561,7*	165,2*	0,22*	1642773,5*
E	19,3*	7,4*	9,1*	0,03*	75669,5
$m11-m10$	22,2	11,9	6,5	0,24	651,8
$\sqrt{H_1}/D$	5,23	0,90	1,49	1,87	4,85
$H_2/4H_1$	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22
h/H_2	1,21	2,22	1,71	2,09	1,14
r	-0,84	-0,90	-0,32	-0,79	-0,77

В опыте отмечается отрицательная корреляция между выраженностью признака и доминированием у родительских линий: -0,84 (длина стебля), -0,90 (высота заложения початка), -0,32 (длина метелки), -0,79 (диаметр стебля), -0,77 (площадь листовой поверхности). Существенно значимые показатели компонентов доминирования (H_1 , H_2), по абсолютной величине превышают значения компонента D , характеризующего аддитивное действие генов по длине стебля, длине метелки, диаметру стебля, площади листовой поверхности рас-

тения. Доминирование по изучаемым параметрам направлено в сторону родительских форм с большей выраженностью признака ($m11 - m10 > 0$). Отношение $\sqrt{H_1}/D$ по длине метелки, диаметру стебля больше 1, что свидетельствует о положительном влиянии сверхдоминирования в проявлении данных параметров. Существенное превышение значения компонента D над компонентами доминантного действия (H_1 , H_2), указывает на преобладание эффектов аддитивного действия при формировании высоты заложения початка.



Существенное влияние в 2021 г. на проявление таких параметров, как длина стебля, высота заложения початка, длина метелки, диаметр стебля оказывал паратипический компонент дисперсии условий возделывания (E). Значения отношения $H_2/4H_1$ меньше теоретического значения (0,25), что указывает на неравномерное распределение аллелей с положительными и отрицательными эффектами. Анализ компонентов показывает, что в условиях выращивания в 2021 г. на проявление длины стебля влияют 1–2 гена или группы генов, высоты заложения початка – 2–3, длины метелки – 1–2, диаметра стебля – 2–3, площадь листовой поверхности – 1–2.

Выводы

Оценка комбинационной способности дигаметоидных линий по морфометрическим параметрам позволяет предположить, что линии ОГ 2, ОГ 3, ОГ 4 возможно использовать при получении гибридов, формирующих длинный стебель и высокое расстояние от почвы до початка. Особое внимание следует уделить линии ОГ 2, характеризующейся высоким эффектом ОКС и средним значением дисперсии СКС по диаметру стебля, что возможно использовать в селекции на устойчивость к полеганию. Существенно значимые показатели компонентов доминирования (H_1 , H_2) по абсолютной величине превышают значения компонента D , характеризующего аддитивное действие генов по длине стебля, длине метелки, диаметру стебля, площади листовой поверхности растения. Доминирование по изучаемым параметрам направлено в сторону родительских форм с большей выраженностью признака. Существенное влияние в 2021 г. на проявление таких параметров, как длина стебля, высота заложения початка, длина метелки, диаметр стебля оказывал паратипический компонент дисперсии условий возделывания (E).

Список литературы

1. Турбин Н. В., Хотылева Л. В., Тарутина Л. А. Диаллельный анализ в селекции растений. Минск : Наука и техника, 1974. 184 с.
2. Кибальник О. П. Комбинационная способность цмс линий зернового сорго по элементам урожайности // Кукуруза и сорго. 2016. № 3. С. 10–13.
3. Лобачев Ю. В. Генетический анализ : учеб. пособие. Саратов : ФГОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2011. 104 с.
4. Панфилов А. Э., Казакова Н. И. Продуктивность кукурузы в лесостепи Зауралья как функция скороспелости гибридов // АПК России. 2018. Т. 25, № 5. С. 586–591.
5. Жужукин В. И., Зайцев С. А., Волков Д. П., Гудова Л. А. Оценка комбинационной способности линий кукурузы в диаллельных скрещиваниях по высоте прикрепления початка // Успехи современного естествознания. 2018. № 10. С. 50–55.
6. Видович И. В. Формирование урожая кукурузы // Формирование урожая основных сельскохозяйственных культур. М. : Колос, 1984. С. 175–196.
7. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. М. : Агропромиздат, 1985. 351 с.
8. Федин М. А., Силис Д. Я., Смирнов А. В. Статистические методы генетического анализа. М. : Колос, 1980. 208 с.
9. Griffing B. Concept of general and combining ability in relation to diallel crossing systems // J. Biol. Sci. 1956. № 9. P. 463–493.
10. Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур / Госагропром СССР. Государственная комиссия по сортоиспытанию сельскохозяйственных культур. Вып. 2. Зерновые, крупяные, зернобобовые, кукуруза и кормовые культуры. М. : Б.и., 1989. 194 с.
11. Hayman B. I. The theory and analysis of diallel crosses // Genetics. 1954. Vol. 10. P. 23–24.
12. Смирнов А. В., Кильчевский А. В. Генетика популяций и количественных признаков. М. : Колос, 2007. 272 с.

References

1. Turbin N. V., Khotyleva L. V., Tarutina L. A. *Diallel'nyi analiz v selektsii rastenii* [Diallel Analysis in Plant Breeding]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1974. 184 p. (in Russian).
2. Kibalnik O. P. Combining ability of CMS lines of grain sorghum by yield elements. *Corn and Sorghum*, 2016, no. 3, pp. 10–13 (in Russian).
3. Lobachev Yu. V. *Geneticheskii analiz: ucheb. posobie* [Genetic analysis: Tutorial]. Saratov, "Saratov State Agrarian University" Publ., 2011. 104 p. (in Russian).
4. Panfilov A. E., Kazakova N. I. Productivity of corn in the forest-steppe of the Trans-Urals as a function of the early maturity of hybrids. *APK of Russia*, 2018, vol. 25, no. 5. pp. 586–591 (in Russian).
5. Zhuzhukin V. I., Zaitsev S. A., Volkov D. P., Gudova L. A. Evaluation of the combination ability of maize lines in diallel crosses according to the height of attachment of the cob. *Advances in Current Natural Science*, 2018, no. 10, pp. 50–55 (in Russian).
6. Vidovich I. V. Formation of the corn crop. In: *Formirovanie urozhaya osnovnykh sel'skokhoziaistvennykh kul'tur*



- [Formation of the harvest of the main agricultural crops]. Moscow, Kolos Publ., 1984, pp. 175–196 (in Russian).
7. Dospechov B. A. *Metodika polevogo opyta* [Methods of field experience]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 351 p. (in Russian).
 8. Fedin M. A., Silis D. Ya., Smiryaev A. V. *Statisticheskie metody geneticheskogo analiza* [Statistical methods of genetic analysis]. Moscow, Kolos Publ., 1980. 208 p. (in Russian).
 9. Griffing B. Concept of general and combining ability in relation to diallel crossing systems. *J. Biol. Sci.*, 1956, no. 9, pp. 463–493.
 10. *Metodika gosudarstvennogo sortoispytaniia sel'sk Khoziaistvennykh kul'tur*. Gosagroprom SSSR. Gosudarstvennaia komissii po sortoispytaniu sel'sk Khoziaistvennykh kul'tur Vyp. 2. Zernovye, krupiane, zernobobovye, kukuruza i kormovye kul'tur [Methodology of state variety testing of agricultural crops. Gosagroprom USSR. State Commission for Variety Testing of Agricultural Crops. Iss. 2. Cereals, cereals, legumes, corn and fodder crops]. Moscow, 1989. 194 p. (in Russian).
 11. Hayman B. I. The theory and analysis of diallel crosses. *Genetics*, 1954, vol. 10, pp. 235–244.
 12. Smiryaev A. V., Kilchevsky A. V. *Genetika populiatsii i kolichestvennykh priznakov* [Genetics of Populations and Quantitative Traits]. Moscow, Kolos Publ., 2007. 272 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.01.2022; одобрена после рецензирования 08.03.2022; принята к публикации 09.03.2022
The article was submitted 29.01.2022; approved after reviewing 08.03.2022; accepted for publication 09.03.2022

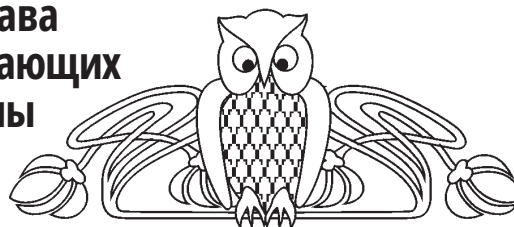


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 193–197
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 193–197
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-193-197>

Научная статья
УДК 574.589

Сравнительный анализ видового состава ихтиофауны зимовальных ям и прилегающих русловых участков Красноярской поймы Волгоградского водохранилища



В. В. Кияшко¹✉, И. А. Кияшко²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Саратовский филиал, Россия, 410002, г. Саратов, ул. Чернышевского, д. 152

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Кияшко Владимир Валентинович, старший научный сотрудник, coba80@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7376-5085>

Кияшко Ирина Анатольевна, аспирант, kiyashko_81@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4490-1452>

Аннотация. Волгоградское водохранилище представляет собой сложную гидрологическую систему, в которой в глубоководной русловой части давно определены местоположения зимовальных ям. В то же время в пойменных участках они также существуют, но их определение затруднено из-за относительно небольших размеров и глубин и не всегда возможно. Целью работы был сравнительный анализ видового состава уловов на ямах и на прилегающих русловых участках для использования полученных результатов в рыбном хозяйстве. Исследования были проведены в зимний период в 2019–2020 гг. в Красноярской пойме Волгоградского водохранилища. По продольному разрезу водохранилища она имеет длину 26 км, ширину от 4 до 10 км. Глубины колеблются от 0,1 до 10 м. Для уточнения глубин зимовальных ям была проведена батиметрия. В пойме периодически меняется направление течения, что связано с пропусками воды Саратовским или Волгоградским гидроузлами, последнее из-за расположения ям имеет различное влияние на формирование рельефа дна. Определение видового состава ихтиоценоза осуществляли на основе контрольных обловов и изучения уловов рыболовов-любителей. В Красноярской пойме в зимний период в совокупности всех орудий и способов лова было определено 19 видов рыб. Анализ значений индекса Шеннона на ямах и на участках, прилегающих к ним, позволяет подтвердить, что ямы являются рабочими и служат местами зимнего скопления рыб. Проведённые исследования позволяют разработать рекомендации по изучению акваторий водных объектов, на основании которых подтверждается или пересматривается статус зимовальных ям, что будет способствовать сохранению рыбных запасов.

Ключевые слова: зимовальные ямы, ихтиоценоз, видовой состав, Волгоградское водохранилище

Для цитирования: Кияшко В. В., Кияшко И. А. Сравнительный анализ видового состава ихтиофауны зимовальных ям и прилегающих русловых участков Красноярской поймы Волгоградского водохранилища // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 193–197. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-193-197>

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

Article

Comparative analysis of the species composition of ichthyofauna of fish watering holes and adjacent channel areas of the Krasnoyarsk floodplain of the Volgograd reservoir

V. V. Kiyashko¹✉, I. A. Kiyashko²

¹Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, Saratov branch, 152 Chernyshevskogo St., Saratov 410002, Russia

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politehnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

Vladimir V. Kiyashko, coba80@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7376-5085>

Irina A. Kiyashko, kiyashko_81@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4490-1452>

Abstract. The Volgograd reservoir is a highly complex hydrological system. The locations of fish watering holes, which are situated in an abyssal area of the Volgograd reservoir, have been well established for a long time. Meanwhile, fish watering holes exist in areas of the bed of the Volgograd reservoir as well. However, their determination is not always possible and is complicated due to the small size and shallow depth of the watering holes. The aim of this work was to carry out a comparative analysis of the species composition of fish caught in watering holes and adjacent channel areas. The results might find an application in fish farming. The studies were conducted in the 2019–2020 winter season within Krasnoyarsk floodplain of the Volgograd reservoir. Floodplain length stretches some 26 km. The width of the Krasnoyarsk floodplain is 4–10 km. The depth of the Krasnoyarsk floodplain ranges from 0.1 to 10 meters. A bathymetric survey was conducted in order to validate data concerning



the depths of fish watering holes. The current changes its direction periodically within the floodplain as a result of water passing by Saratov and Volgograd hydraulic structures, thus influencing the relief of the reservoir bed due to various locations of fish watering holes. The evaluation of the species composition of ichthyocoenosis was conducted using test fisheries and assessment of fish caught by recreational fishers. We assessed 19 fish species in the Krasnoyarsk floodplain of the Volgograd reservoir during the winter season using all fishing techniques. The conducted analysis of the Shannon diversity index within the watering holes and adjacent areas allows confirmation that all of the studied holes are active and serve as fish gathering places during the winter period. This study will allow the development of recommendations for the confirmation or revision of the status of fish watering holes in any subsequent study of bodies of water. That will facilitate the preservation of fish resources. .

Keywords: fish watering holes, ichthyocoenosis, species composition, the Volgograd reservoir

For citation: Kiyashko V. V., Kiyashko I. A. Comparative analysis of the species composition of ichthyofauna of fish watering holes and adjacent channel areas of the Krasnoyarsk floodplain of the Volgograd reservoir. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 193–197 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-193-197>

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

Введение

Зима – особое время в жизни водных обитателей. Лёд затрудняет насыщение воды атмосферным кислородом. Снежный покров уменьшает доступ солнечного света в подлёдное пространство. Резко уменьшается кормность водоема. Снижается температура воды, отчего большинство хладнокровных животных (рыб) становятся малоподвижными. Большинство рыб средней полосы переживают зимний период за счет запасенных в летний период питательных веществ. Их расход сопровождается снижением веса (массы) особей.

Многочисленными работами, проводимыми в позапрошлом и прошлом веке на водоемах разного типа, было показано, что неблагоприятные условия зимовки весьма успешно преодолеваются, при условии использования рыбами зимовальных ям.

Под зимовальными ямами понимаются природные места массовой зимовки рыб в реках и озерах, водохранилищах. В зимовальных скоплениях сосредотачиваются рыбы одного или нескольких видов. В проточных водоемах зимовальные ямы находятся в наиболее глубоких местах с замедленным течением. В озерах и водохранилищах они, как правило, располагаются в устьевой зоне впадающих рек и речек, в местах выхода подводных источников [1].

Термин «зимовальная яма» возник в XIX в. Запрет лова на ямах впервые был введен в 1865 г., когда в Правилах рыболовства появилась так называемая запретная береговая полоса, окаймляющая всю нижнюю часть дельты Волги.

Местоположения зимовальных ям определяются эмпирически по наличию в них массовых скоплений рыб. С годами местоположение той или иной ямы может меняться, что связано с изменением рельефа, поэтому указать точное место зимовальной ямы бывает затруднительно и указывается район ее нахождения.

В пойменных участках Волгоградского водохранилища, вследствие больших площадей и низкой проточности в зимний период, местами возникают сезонные заморы, поэтому зимовальные ямы играют особую роль.

Известно, что с понижением температуры воды речные рыбы (сазан, лещ, судак, сом, густера, чехонь, синец и др.) концентрируются на зимовальных ямах или в местах, пригодных для их зимовки [2].

В литературе часто нет сведений о структуре сообщества рыб в пойменных участках относительно крупного водоема в зимний период. Места зимовки рыб следует рассматривать как важное условие сохранения биоресурсного потенциала водоемов. Одним из таких мест в Волгоградском водохранилище является Красноярская пойма.

Красноярская пойма представляет собой участок левобережной поймы с массой проток, озер, заливов, стариц, с большим разнообразием биотопов. Кормовая база включает организмы фитопланктона, зоопланктона и зообентоса. По уровню развития указанных групп организмов пойма может быть отнесена к весьма продуктивным участкам, общей площадью около 20 тыс. га. Глубины колеблются от 0,1 до 10 м. Режим уровня воды, а также проточность определяются режимом работы гидроэлектростанций (Саратовской и Волгоградской).

Поскольку ямы поймы являются местами скопления производителей речных рыб (сазана, сома, леща, и др.), необходима оценка их концентраций и видового состава. В первую очередь рыбохозяйственные исследования нацелены на установлении различий в плотностях концентраций водных биоресурсов в яме и в прилегающей к ней акватории, а также оценку видового состава ихтиоценоза.

Цель данной работы – сравнительный анализ видового состава уловов на ямах и на прилегающих русловых участках для использования полученных результатов в рыбном хозяйстве.



Материалы и методы

Исследования по изучению ихтиофауны проводили в зимний период в 2019–2020 гг. на русловых ямах и прилегающих русловых участках в Красноярской пойме Волгоградского водохранилища. Местоположение зимовальных ям не приводится, так как еще не определен их охранно-правовой статус.

Батиметрические измерения проводили с использованием эхолота «Lawtence».

Определение видового состава ихтиоценоза осуществляли на основе контрольных обловов и изучения уловов рыболовов-любителей на акваториях ям и русле. Всего осуществлено 6 сетепостановок, опрошено 34 рыболова-любителя.

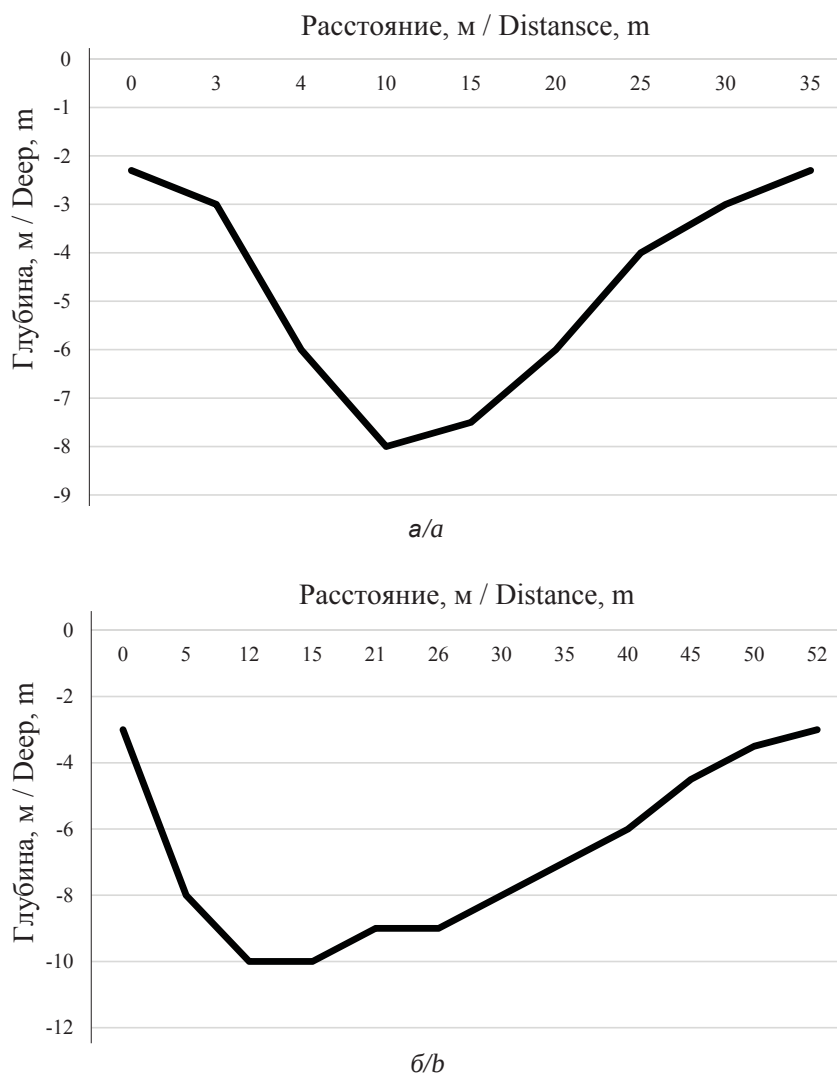
Относительная численность рыбы в уловах определена по шкале, предложенной В. П. Ермолиным [3].

Результаты и их обсуждение

В зимний период 2019–2020 гг. в Красноярской пойме ледовые явления начались после перехода температуры воздуха через 0 °С 21 ноября 2019 г. 25 ноября в заливах и озерах установился ледостав, в русловой части – 16 декабря 2019 г. Устойчивый ледяной покров удерживался в течение 114 дней.

Характерным батиметрическим критерием является перепад глубин по сравнению с прилегающим участком русла (рисунок).

Следует отметить, что в пойме периодически меняется направление течения, что связано с пропусками воды Саратовским или Волгоградским гидроузлами, последнее из-за расположения ям имеет различное влияние на формирование рельефа дна. Как видно из рисунка, ямы не имеют симметричный характер.



Батиметрия зимовальных ям: а – № 1; б – № 2
Bathymetry fish winter pits: a – no. 1; b – no. 2



Согласно литературным данным [4–6], в Красноярской пойме насчитывается 26 видов рыб, относящихся к 6 отрядам, 9 семействам. Наиболее многочисленны карповые (16 видов). На втором месте семейство окуневые – 3 вида. Остальные 7 семейств включают по 1 виду.

В совокупности всех орудий и способов лова в зимний период встречается 19 видов рыб (табл. 1).

В русловой части преобладают хищные виды, такие как щука и речной окунь. В Красноярской пойме согласно результатам уловов видовое разнообразие в зимний период ниже в русловой части исследуемой акватории, чем в зимовальных ямах (табл. 2). В то же время отмечается отсутствие преобладания какого-либо из видов в отличие от зимовальных скоплений в русле Волгоградского водохранилища.

Таблица 1 / Table 1

Встречаемость видов рыб в зимний период в Красноярской пойме
Frequency of fish species in winter in the Krasnoyarsk floodplain

Виды рыб / Fish species	Русловая часть / Over-water length	Зимовальная яма / Fish wintering pits	
		№ 1	№ 2
Лещ <i>Abramis brama</i> Linnaeus, 1758	–	+++	++++
Язь <i>Leuciscus idus</i> Linnaeus, 1758	–	++	+
Плотва <i>Rutilus rutilus</i> Linnaeus, 1758	+	+++++	++++
Красноперка <i>Scardinius erythrophthalmus</i> Linnaeus, 1758	+	+++	++++
Обыкновенный окунь <i>Perca fluviatilis</i> Linnaeus, 1758	+++++	++++	++++
Обыкновенная щука <i>Esox lucius</i> Linnaeus, 1758	+++++	+++++	+++++
Ротан-головёшка <i>Perccottus glenii</i> Dubowski, 1877	++++	+	+
Пухлощёкая рыба-игла <i>Syngnathus abaster</i> Risso, 1827	+++	+	+
Серебряный карась <i>Carassius auratus gibelio</i> Bloch	+	++++	+++++
Голавль <i>Squalius cephalus</i> Linnaeus, 1758	–	+	++
Линь <i>Tinca tinca</i> Linnaeus, 1758	+	+	+++
Густера <i>Blicca bjoerkna</i> Linnaeus, 1758	+	++++	+++
Обыкновенный жерех <i>Leuciscus aspius</i> Linnaeus, 1758	–	++	+
Обыкновенный (европейский) сом <i>Silurus glanis</i> Linnaeus, 1758	–	+	+
Синец <i>Ballerus ballerus</i> Linnaeus, 1758	–	+	–
Сазан <i>Cyprinus carpio</i> Linnaeus, 1758	–	+++	+++
Налим <i>Lota lota</i> Linnaeus, 1758	++	+	–
Верховка <i>Leucaspis delineatus</i> Heckel, 1843	–	+	+
Обыкновенный ёрш <i>Gymnocephalus cernuus</i> Linnaeus, 1758	+	–	–

Примечание. ОЧ – относительная численность; – вид в уловах отсутствовал, + – вид представлен единичными особями; ++ – вид с очень низкой численностью (0,01–0,10%); +++ – вид с низкой численностью (0,11–1,00%); ++++ – вид со средней численностью (1,1–4,0%); +++++ – вид с высокой численностью (4,1% и выше).

Note. ОЧ – relative abundance; – the species was absent in the catches, + – the species is represented by single individuals; ++ – species with very low abundance (0,01–0,10%); +++ – species with low abundance (0,11–1,00%); ++++ – species with average abundance (1,1–4,0%); +++++ – species with high abundance (4,1% and more).

Таблица 2 / Table 2

Разнообразие и выравнивание ихтиофауны Красноярской поймы в зимний период
Diversity and equalization of the ichthyofauna in winter in the Krasnoyarsk floodplain

Показатель / Parameter	Русловая часть / Over-water length	Зимовальная яма / Fish wintering pits	
		№ 1	№ 2
Индекс Шеннона / Shannon Index	1,67	2,26	2,25
Число видов / Number of species	11	18	16



Сравнительный анализ видового состава уловов на ямах и на участках, прилегающих к ним, позволяет подтвердить, что ямы являются рабочими и служат местами зимнего скопления рыб. Это также подтверждается схожими значениями индекса Шеннона в ямах и снижением его значения в русловой части акватории.

Заключение

Сегодня реки и водно-болотные угодья представляют собой наиболее уязвимые экосистемы во всем мире [7]. Современные наблюдения показывают, что в пойменных участках Волгоградского водохранилища постоянно происходят процессы изменения рельефа дна. Несмотря на то что поймы относятся к мелководным участкам, в них также формируются зимовальные скопления рыб.

Известно, что одной из особенностей зимовальных ям является их большая глубина и связанное с этим более спокойное течение воды у дна по сравнению с другими участками русла. В то же время ихтиологические исследования с высокой точностью позволяют сделать оценку соответствия их статусу зимовальных ям.

Таким образом, наши исследования позволяют разработать рекомендации по проведению современных исследований акваторий водных объектов, на основании которых подтверждается или пересматривается статус зимовальных ям, что будет способствовать сохранению рыбных запасов.

Список литературы

1. Шашуловский В. А., Ермолин В. П. Трансформация структуры ихтиоценоза р. Волги в экосистеме Волгоградского водохранилища // Поволжский экологический журнал. 2005. № 2. С. 185–190.
2. Чехомов С. П., Барабанов В. В. Методические решения по оценке пригодности глубоководного места водного объекта к зимовке водных биологических ресурсов и получения статуса рыбозимовальной ямы // Современное состояние водных биоресурсов : материалы V Междунар. конф. (г. Новосибирск, 27–29 ноября 2019 г.). Новосибирск, 2019. С. 250–253.
3. Yermolin V. P. Composition of the ichthyofauna of the Saratov reservoir // *Journal of Ichthyology*. 2010. Vol. 50, № 2. P. 211–215.
4. Небольсина Т. К. Общая характеристика мелководной зоны Волгоградского водохранилища // *Известия ГосНИОРХ*. 1974. Т. 89. С. 151–158.
5. Загора Л. П. Питание молоди рыб на мелководьях Волгоградского водохранилища // *Известия ГосНИОРХ*. 1974. Т. 89. С. 206–211.
6. Черепанов К. М. Особенности воспроизводства рыбных запасов на Волгоградском водохранилище // Результаты Волгоградского водохранилища в опытно-производственном режиме. Тр. ГосНИОРХ. Санкт-Петербург, 1995. Вып. 315. С. 47–60.
7. Cui N., Wu J., Zhong F., Yang L., Xiang D., Cheng S., Zhou Q. Seed banks and their implications of rivers with different trophic levels in Chaohu Lake Basin, China // *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22, iss. 3. P. 2247–2257.

References

1. Shashulovsky V. A., Ermolin V. P. Transformation of the ichthyocenosis structure of the Volga river in the Volgograd reservoir ecosystem. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2005, no. 2, pp. 185–190 (in Russian).
2. Chekhomov S. P., Barabanov V. V. Methodological solutions for assessing the suitability of a deep-sea place of a water body for wintering aquatic biological resources and obtaining the status of a wintering pit. In: *Current state of aquatic biological resources: materials of the V Intern. conf. (Novosibirsk, November 27–29, 2019)*. Novosibirsk, 2019, pp. 250–253 (in Russian).
3. Yermolin V. P. Composition of the ichthyofauna of the Saratov reservoir. *Journal of Ichthyology*, 2010, vol. 50, no. 2, pp. 211–215.
4. Nebolsina T. K. General characteristics of the shallow zone of the Volgograd reservoir. *Izv. GosNIORH*, 1974, vol. 89, pp. 151–158 (in Russian).
5. Zakora L. P. Feeding of juvenile fish in the shallow waters of the Volgograd reservoir. *Izv. GosNIORH*, 1974, vol. 89, pp. 206–211 (in Russian).
6. Cherepanov K. M. Features of the reproduction of fish stocks in the Volgograd reservoir. *Results of the Volgograd reservoir in a pilot production mode*. Tr. GosNIORH. St. Petersburg, 1995, iss. 315, pp. 47–60 (in Russian).
7. Cui N., Wu J., Zhong F., Yang L., Xiang D., Cheng S., Zhou Q. Seed banks and their implications of rivers with different trophic levels in Chaohu Lake Basin, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, iss. 3, pp. 2247–2257.

Поступила в редакцию 09.02.2022; одобрена после рецензирования 25.02.2022; принята к публикации 26.02.2022
The article was submitted 09.02.2022; approved after reviewing 25.02.2022; accepted for publication 26.02.2022



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 198–204

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 198–204

<https://ichbe.sgu.ru>

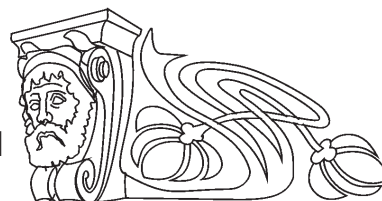
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-198-204>

Научная статья

УДК 581.9

К вопросу о распространении Iridaceae на территории юго-востока Восточной Европы

Е. А. Архипова , В. А. Болдырев, Р. Р. Феткуллина



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

Архипова Екатерина Александровна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии, arhipovaea@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Болдырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой ботаники и экологии, boldyrev52@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0322-3755>

Феткуллина Роза Равиловна, старший лаборант кафедры ботаники и экологии, evelor@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Аннотация. В статье приведены результаты обработки фондов, хранящихся в гербарии Саратовского государственного университета (SARAT), относящихся к семейству Iridaceae. Гербарий СГУ (SARAT) был основан в 1909 г., в настоящее время накоплен значительный материал, который еще до конца не обработан. Семейство Iridaceae содержит ряд видов, которые подлежат охране, в том числе и на федеральном уровне, является достаточно крупным (более 60 родов и 800 видов, распространенных по всему земному шару). По литературным данным на территории юго-востока Восточной Европы, на которой проводились сборы, хранящиеся в фондах гербария Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT), зарегистрировано два, возможно, три рода. По материалам гербария СГУ (SARAT) на исследованной территории выявлено 9 видов, относящихся к 2 родам семейства Iridaceae. В результате анализа выяснилось, что в фонде гербария СГУ (SARAT) хранится 326 гербарных листов, относящихся к исследованному семейству. Анализ распространения видов проводился по двум крупным сводкам «Флора европейской части СССР», «Флора Нижнего Поволжья» в соответствии с принятым в них районированием. В результате анализа фондов гербария СГУ (SARAT) и полученных полевых данных расширен ареал семейства Iridaceae, *Iris arenaria*, *I. ruthenica* и *I. sibirica* распространены более широко, чем это представлялось ранее. Кроме того, рассмотрен вопрос о нахождении в исследованном регионе *I. ruthenica* и *I. tenuifolia* на основании собственных полевых наблюдений. Для *I. tenuifolia* в гербарии СГУ (SARAT) отсутствуют гербарные листы, подтверждающие нахождение вида на территории Саратовской области. Предлагается включить *I. ruthenica* в конспект флоры Саратовской области и в состав Красной книги региона, поскольку это единственное местонахождение *I. ruthenica* в области, известное на сегодняшний день.

Ключевые слова: Iridaceae, гербарий СГУ (SARAT), флора юго-востока Восточной Европы, *Iris ruthenica*, *I. tenuifolia*

Благодарности. Выражаем благодарность Валерию Витальевичу Брехову – краеведу, заслуженному работнику культуры РФ, члену Русского ботанического общества за помощь в проведении описания ценопопуляции *I. ruthenica*.

Для цитирования: Архипова Е. А., Болдырев В. А., Феткуллина Р. Р. К вопросу о распространении Iridaceae на территории юго-востока Восточной Европы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 198–204. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-198-204>

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

Article

To the question of the distribution of Iridaceae in the territory of the south-east of Eastern Europe

Е. А. Arkhipova , V. A. Boldyrev, R. R. Fetkullina

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

Ekaterina A. Arkhipova, arhipovaea@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Vladimir A. Boldyrev, boldyrev52@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0322-3755>

Roza R. Fetkullina, evelor@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Abstract. The article presents the results of processing funds stored in the herbarium of the Saratov State University (SARAT), belonging to the Iridaceae family. The Herbarium of SSU (SARAT) was founded in 1909; at present, significant material has been accumulated, which has not yet been fully processed. The Iridaceae family contains a number of species that are subject to protection, including at the federal level. It is quite large (more than 60 genera and 800 species distributed throughout the globe). According to the literature data on the territory of the south-east of Eastern Europe, where collections were carried out, stored in the herbarium of the Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky



(SARAT), two, possibly three genera are registered. According to the SSU herbarium (SARAT), 9 species belonging to 2 genera of the Iridaceae family were identified in the study area. As a result of the analysis, it turned out that 326 herbarium samples belonging to the studied family are stored in the SSU herbarium fund (SARAT). An analysis of the distribution of species was carried out according to two large summaries "Flora of the European part of the USSR", and "Flora of the Lower Volga region" in accordance with the zoning adopted in them. As a result of the analysis of the collections of the SSU herbarium (SARAT) and the obtained field data, the range of the Iridaceae family was expanded, *Iris arenaria*, *I. ruthenica*, and *I. sibirica* are more widely distributed than previously thought. In addition, the question of the presence of *I. ruthenica* and *I. tenuifolia* in the studied region was considered based on our own field observations. There are no herbarium sheets for *I. tenuifolia* in the SSU herbarium (SARAT) confirming the presence of the species on the territory of the Saratov region. It is proposed to include *I. ruthenica* in the summary of the flora of the Saratov region and in the Red Book of the region, since this is the only locality of *I. ruthenica* in the region known to date.

Keywords: Iridaceae, herbarium of the National Research Saratov State University, flora of the south-east of Eastern Europe, *Iris ruthenica*, *I. tenuifolia*

Acknowledgements. We express our gratitude to Valery V. Brekhov, local historian, Honored Worker of Culture of the Russian Federation, member of the Russian Botanical Society, for his help in describing the cenopopulation of *I. ruthenica*.

For citation: Arkhipova E. A., Boldyrev V. A., Fetkullina R. R. To the question of the distribution of Iridaceae in the territory of the south-east of Eastern Europe. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 198–204 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-198-204>

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

Введение

В семействе Iridaceae более 60 родов, включающих около 800 видов, распространенных по всему земному шару, но особенно многочисленных в Африке. На территории юго-востока Восточной Европы, к которой относятся сборы, хранящиеся в гербарии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT), зарегистрировано два, возможно, три рода [1].

Цель работы – расширить представление о распространении видов Iridaceae на территории юго-востока Восточной Европы.

Материалы и методы

Сборы образцов, хранящихся в гербарии СГУ (SARAT), проводились с 1914 по 2018 годы. Номенклатура видов приведена по сводке [2]. В фонде гербария имеется 326 гербарных листов, относящихся к исследованному семейству. Анализ образцов проводился по сводкам «Флора европейской части СССР» [3], «Флора Нижнего Поволжья» в соответствии с принятым в них районированием [1]. К Волжско-Донскому региону относятся Пензенская область, территория Ульяновской, Самарской, Саратовской областей и Республики Татарстан, находящиеся западнее реки Волги. Нижне-Донской регион охватывает Волгоградскую область западнее реки Волги и Республику Калмыкия. Заволжский регион занимает Саратовскую, Самарскую, Ульяновскую области восточнее реки Волги; Республику Татарстан южнее реки Камы, Республику Башкортостан; западную часть Оренбургской области. К Нижне-Волжскому региону относятся территория Волгоградской области восточнее реки Волги; Уральская и Гурьевская области Казахстана западнее реки Урал и Астраханская область [3].

Соотношение между принятым в данной статье районированием Нижнего Поволжья и

административным районированием соответствующих областей следующее: Саратовская область С1: Аркадакский, западная половина Аткарского, Балашовский, Екатеринославский, Калининский, западная часть Петровского, Романовский, Ртищевский, Самойловский, Турковский районы (граница между С1 и С2 проходит по р. Медведице). С2: восточная часть Аткарского, Базарно-Карабулакский, Балтайский, западная часть Вольского, Красноармейский, Лысогорский, Новобураский, восточная часть Петровского, Саратовский, Татищевский районы (граница между С2 и С3 проходит по р. Терешке, между С2 и С5 по р. по Волге). С3: большая восточная часть Вольского, Хвалынский, Воскресенский районы (граница между С3 и С4, С5 проходит по Волге). С4: северная часть Балаковского, Духовницкий, северная половина Пугачевского, Ивантеевский районы (граница между С4 и С5 проходит по р. Большой Иргиз). С5: Александрово-Гайский, южная часть Балаковского, Ершовский, Дергачевский, Ровенский, Краснокутский, Краснопартизанский, Марковский, Новоузенский, Озинский, Перелюбский, Питерский, южная половина Пугачевского, Советский, Федоровский, Энгельсский районы.

Волгоградская область В1: юго-западная часть Алексеевского, Нехаевский, западная половина Кумылженского, восточная большая часть Урюпинского районов (граница между В1 и В2 проходит по р. Хопер). В2: восточная часть Алексеевского, восточная часть Даниловского, Еланский, небольшая западная часть Жирновского, Киквидзенский, северная (большая) часть Михайловского, Новоаннинский, Новониколаевский, восточная половина Кумылженского, Руднянский, западная (небольшая) часть Урюпинского районов (граница между В2 и В3 проходит по р. Медведице).



В3: Городищенский, г. Волгоград, западная часть Даниловского, Дубовский, Жирновский (кроме самой западной его части), северо-восточная часть Иловлинского, средняя часть Калачевского, Котовский, Камышинский, небольшая южная часть Михайловского, Ольховский, восточная часть Серафимовичского (Арчединско-Донские пески), Фроловский районы (граница между В3 и В4 проходит по р. Дон, между В3 и В6 по р. Волге). В4: юго-западная часть Иловлинского, северная часть Калачевского, Клетский, западная часть Серафимовичского, Суровикинский, Чернышковский районы (граница между В4 и В1, В2, В3, В5 проходит по р. Дон). В5: Котельниковский, Октябрьский, южная часть Калачевского, Светлоярский (кроме северной заволжской части) (граница между В3 и В5 проходит по Волго-Донскому каналу). В6: Быковский, Николаевский, Палласовский, Старополтавский районы, северные части Среднеахтубинского и Ленинского районов. В7 (Волго-Ахтубинская пойма): южные части Среднеахтубинского и Ленинского районов, северная часть Светлоярского района.

Астраханская область А1: Черноярский (кроме приволжской части) и северная половина Енотаевского района. А2: южная половина Енотаевского и Наримановский район (кроме самого южного участка Дельты и Заволжья). А3: Ахтубинский (кроме приволжской части), Красноярский, Харабалинский районы. А4 (Волго-Ахтубинская пойма): приволжские части Ахтубинского, Енотаевского, Красноярского, Наримановского, Черноярского, Харабалинского районов. А5 (Дельта Волги): Приволжский, Володарский, Икрянинский, Камызякский, Лиманский районы.

Калмыкия К1: Городовиковский, Яшалтинский, Приютненский районы. К2: западная часть Малодербетовского, западная часть Кетченеровского, Сарпинский, Целинный, Элиста, Ики-Бурульский районы (граница между К2 и К3 проходит по границе Ергеней). К3: восточная часть Малодербетовского, Лаганский, восточная часть Кетченеровского, Октябрьский, Черноземельский, Юстинский, Яшкульский районы [1].

Материалы коллекции, относящиеся к Саратовской области, были опубликованы ранее [4, 5]. Описание ценопопуляции *I. ruthenica* было проведено по стандартной методике [6].

Результаты и их обсуждение

По материалам гербария СГУ (SARAT) на исследованной территории выявлено 9 видов, относящихся к 2 родам семейства Iridaceae.

При сравнении числа сборов, сделанных из административных регионов территории исследования, выяснилось, что самое большое число листов было загербаризировано на территории Саратовской области (262). Второе место по числу найденных растений занимает Волгоградская область – 25 гербарных листов. Остальные территории представлены небольшим числом листов: Астраханская область – 14, Западно-Казахстанская – 11, Пензенская – 7, Атырауская – 2, Республика Калмыкия – 2 гербарных листа. Единичные сборы были сделаны в Ульяновской и Самарской областях, Республике Башкортостан.

Результаты анализа семейства ирисовые в фонде гербария (SARAT) по числу этикеток, принадлежности к административным регионам представлены в табл. 1.

Мы подтверждаем гербарными сборами следующие, указанные во «Флоре Нижнего Поволжья» лишь по литературным данным, районы, в которых найдены виды семейства:

G. tenuis – С3 (Воскресенский, Хвалынский), С4 (Ивантеевский), С5 (Перелюбский);

Iris aphylla – С1 (западная половина Аткарского), С2 (Базарно-Карабулакский, Балтайский, Новобурасский, западная часть Петровского, Татищевский), С3 (Хвалынский), К2 (Сарпинский (хотя сбор и очень старый));

I. halophila – С2 (Красноармейский, Новобурасский, Саратовский, Татищевский, восточная часть Аткарского), В2 (восточная часть Кумылженского), В5 (южная часть Калачевского);

I. arenaria – С1 (западная половина Аткарского), С2 (восточная часть Аткарского, Базарно-Карабулакский, Лысогорский), С5 (Новоузенский, Озинский), В6 (Палласовский), А5 (Икрянинский);

I. pseudacorus – С1 (Аркадакский, Балашовский, западная половина Аткарского, Ртищевский, Турковский), С2 (восточная часть Аткарского, Красноармейский, Лысогорский, Саратовский, Татищевский), С3 (Вольский, Хвалынский, Воскресенский), С4 (Балаковский), С5 (Марковский, Энгельсский), В2 (восточная часть Алексеевского), В6 (Старополтавский);

I. pumila – С1 (западная половина Аткарского, Калининский, Самойловский), С4 (северная часть Балаковского), С5 (южная половина Пугачевского), В6 (Старополтавский, Палласовский), А5 (Лиманский, Икрянинский, Приволжский), К3 (Лаганский);

I. sibirica – С1 (Балашовский), С5 (Энгельсский, Ровенский, Марковский).



Таблица 1 / Table 1

Iridaceae в фонде гербария Саратовского государственного университета (SARAT)
Iridaceae in the Saratov State University Herbarium Collection (SARAT)

Название вида / Species name	Всего листов / Total samples	Область, республика / Region, Republic	Число листов / Number of samples
<i>Gladiolus tenuis</i>	60	Саратовская / Saratov	58
		Волгоградская / Volgograd	1
		Башкортостан / Bashkortostan	1
<i>Iris aphylla</i>	19	Саратовская / Saratov	17
		Пензенская / Penza	1
		Калмыкия / Kalmykia	1
<i>I. arenaria</i>	14	Саратовская / Saratov	12
		Волгоградская / Volgograd	1
		Астраханская / Astrakhan	1
<i>I. halophila</i>	26	Саратовская / Saratov	18
		Волгоградская / Volgograd	6
		Пензенская / Penza	1
		Ульяновская / Ulyanovsk	1
<i>I. pseudacorus</i>	76	Саратовская / Saratov	52
		Астраханская / Astrakhan	7
		Волгоградская / Volgograd	6
		Западно-Казахстанская / West Kazakhstan	6
		Пензенская / Penza	5
<i>I. pumila</i>	102	Саратовская / Saratov	83
		Волгоградская / Volgograd	11
		Астраханская / Astrakhan	5
		Западно-Казахстанская / West Kazakhstan	2
		Калмыкия / Kalmykia	1
<i>I. ruthenica</i>	2	Саратовская / Saratov	2
<i>I. sibirica</i>	21	Саратовская / Saratov	20
		Самарская / Samara	1
<i>I. tenuifolia</i>	6	Западно-Казахстанская / West Kazakhstan	3
		Атырауская / Atyrau	2
		Астраханская / Astrakhan	1

Для *I. ruthenica* и *I. tenuifolia* хотелось бы отметить следующее. *I. ruthenica* указывается во «Флоре европейской части СССР» для Нижнего Поволжья по единственному экземпляру из окрестностей г. Волгограда – «Sarepta») [3]. По мнению В. А. Сагалаева и И. А. Шанцера, обитание этого вида на территории Нижнего Поволжья крайне сомнительно, поскольку ареал его – Дальний Восток, Центральная Азия и юг Сибири с изолированными местонахождениями в Румынии [1].

При посещении Вольского краеведческого музея (Вольский район, Саратовская область) выяснилось, что там хранится гербарный лист, собранный в 1984 г. и названный в конспекте флоры Саратовской области как *I. tenuifolia* («найден В. В. Бреховым в Вольском районе (сухой овраг, пески) (Герб. Вольского краеведческого музея)») [7, 8] (рис. 1). Однако у растения имеются все признаки, которые позволяют его отнести к *I. ruthenica*. 26 мая 2018 г. нами



Рис. 1. Гербарный лист *Iris ruthenica*, собранный В. В. Бреховым
Fig. 1. Herbarium sample of *Iris ruthenica*, collected by V. V. Brekhov

был описан парциальный куст *I. ruthenica* в урочище «Сухой овраг», на западной окраине г. Вольска. Длина и ширина парциального куста составляют соответственно 134 и 120 см, число побегов 137 шт. Средняя длина листа составляет $31,7 \pm 6,8$ см, ширина $5,2 \pm 1,3$, что соответствует описанию этого вида в литературных источниках [1]. Цветки на момент посещения отсутствовали (рис. 2).

Особь *I. ruthenica* входят в сообщество, относящееся к ассоциации дубравы разнотравной. Средняя высота древостоя 18 м. В подросте присутствует *Acer platanoides*, подлесок представлен *Euonymus verrucosus*, *Acer tataricum*, *Corylus avellana*. Травяной ярус включает *Stellaria holostea*, *Viola mirabilis*, *Platanthera bifolia*, *Agrimonia eupatoria*, *Glechoma hederacea*, *Pulmonaria obscura*, *Corydalis solida*, *Lathyrus vernus*, *Aegopodium podagraria*, *Veronica chamaedrys*, *Campanula trachelium*, *Fragaria viridis*, *Lathyrus pisiformis*.

Гербарные экземпляры хранятся в коллекции СГУ (SARAT) с номерами SARAT-V-SE-18108 и SARAT-V-SE-18109. Мы согласны с мнением Н. Н. Цвелева, что поскольку вид встречается западнее – в Румынии, он может присутствовать в Волгоградской, а по нашим данным, и в Саратовской областях. Предлагаем включить вид в конспект флоры Саратовской области и в состав Красной книги региона, поскольку это единственное местонахождение *I. ruthenica* в области, известное на сегодняшний день.

Все листья, хранящиеся в гербарии СГУ (SARAT) и относящиеся к *I. tenuifolia*, собраны на территории Астраханской области и Западного Казахстана. Следовательно, сомнительно нахождение этого вида в Вольском районе Саратовской области, так же, как и в районах, указанных во «Флоре Нижнего Поволжья» как С1 и С2 (практически все Правобережье Саратовской области, кроме Хвалынского, Воскресенского и большей части Вольского района). По нашему



Рис. 2. *Iris ruthenica* в сообществе
Fig. 2. *Iris ruthenica* in community



мнению, существование его в Саратовской области возможно, поскольку она граничит с Западно-Казахстанской областью, однако, скорее всего, в районах, указанных во «Флоре Нижнего Поволжья» как С5.

Ниже приводим информацию с этикеток на гербарных листах *I. tenuifolia*.

Астраханская область

Красноярский район: Досанг, 19.04.1960, Шишаина, SARAT-V-SE-4345.

Казахстан

Западно-Казахстанская область

Джангалинский район: пос. Мухорский, ок. Узень, пески с редкой растит., 05.05.1928, Legit

Земляниченко, Determ Буланый Ю. И., SARAT-V-SE-4346; **Лбищенский район:** песчаная степь, 02.05.1931, Костина А., SARAT-V-SE-4348; песчаная степь в окр. аула №1, 02.05.1931, Костина А., SARAT-V-SE-4347;

Атырауская область

Курмангазинский район: Новый Уштаган, песчаная степь, 13.05.1935, Худяков И. И., SARAT-V-SE-4838, SARAT-V-SE-4839.

Распространение видов семейства ирисовые на территории юго-востока Восточной Европы, по данным гербария СГУ (SARAT), в целом соответствует таковому, указанному в сводке [3] (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Характеристика распространения видов Iridaceae на территории юго-востока Восточной Европы (по данным гербария SARAT)
Characteristics of the distribution of Iridaceae species in the territory of the southeast of Eastern Europe (according to the SARAT herbarium)

Название вида / Species name	Регион / Region							
	Волжско-Донской / Volga-Donskoy		Нижне-Донской / Nizhne-Donskoy		Заволжский / Zavolzhsky		Нижне-Волжский / Nizhne-Volzhsky	
	Флора* / Flora	SARAT	Флора / Flora	SARAT	Флора / Flora	SARAT	Флора / Flora	SARAT
<i>Gladiolus tenuis</i>	+	+	+	+	+	+	—	—
<i>Iris aphylla</i>	+	+	+	+	+	—	—	—
<i>I. arenaria</i>	+	+	+	—	—	+	—	+
<i>I. halophila</i>	+	+	+	+	+	—	+	+
<i>I. pseudacorus</i>	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>I. pumila</i>	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>I. ruthenica</i>	—	+	+	—	—	—	—	—
<i>I. sibirica</i>	—	+	+	—	+	+	—	—
<i>I. tenuifolia</i>	—	—	+	—	+	—	+	+

Примечание. *Флора – «Флора европейской части СССР» [3].

Note. *«Flora of the European part of the USSR» [3].

Как следует из табл. 2, ареал *I. arenaria*, *I. ruthenica* и *I. sibirica* более широкий, чем это представлялось ранее.

Заключение

В результате анализа 326 листов, хранящихся в фондах гербария СГУ (SARAT), и полученных полевых данных расширен ареал *I. arenaria*, *I. ruthenica* и *I. sibirica*. В коллекции отсутствуют гербарные листы, относящиеся к *I. tenuifolia*, которые подтверждали бы нахождение вида на территории Саратовской области. Предлагается включить *I. ruthenica* в конспект флоры Саратовской области и в очередное издание Красной книги Саратовской области.

Список литературы

1. Флора Нижнего Поволжья / отв. ред. А. К. Скворцов. Т. 1. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2006. 435 с.
2. The World Checklist of Vascular Plants (WCVP) [Электронный ресурс]. URL: / <https://wcvp.science.kew.org> (дата обращения: 11.01.2022).
3. Флора европейской части СССР / отв. ред. Ан. А. Федоров, ред. тома Ю. Д. Гусев. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. Т. 4. 355 с.
4. Архипова Е. А., Степанов М. В., Козырева Е. А., Щукина А. В., Минжал М. III. Материалы по видам рода *Iris* L. (секция *Arodon*) в Саратовской области (на основании фондов гербария СГУ (SARAT)) // Экология и география растений и растительных сообществ : материалы IV междунар. науч. конф.



(г. Екатеринбург, 16–19 апреля 2018 г.). Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та ; Гуманитарный ун-т, 2018. С. 63–66.

5. Архипова Е. А., Степанов М. В., Козырева Е. А., Щукина А. В., Минжал М. Ш. Материалы по видам рода *Iris* L. (секция *Pogoniris*) в Саратовской области (на основании фондов гербария СГУ (SARAT)) // Научный альманах. Тамбов, 2018. № 1–2 (39). С. 116–120.
6. Корчагин А. А. Строение растительных сообществ : в 5 т. Т. 5. Полевая геоботаника. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1976. 320 с.
7. Еленевский А. Г. Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
8. Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные / Министерство природных ресурсов и экологии Саратовской области. Саратов : Папирус, 2021. 496 с.

References

1. *Flora Nizhnego Povolzh'ya. Otv. red. A. K. Skvortsov* [Skvortsov A. K., ed. Flora of the Lower Volga region]. Vol. 1. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK Publ., 2006. 435 p. (in Russian).
2. *The World Checklist of Vascular Plants (WCVP)*. Available at: <https://wcvp.science.kew.org> (accessed 11 January 2022).
3. *Flora evropejskoj chasti SSSR. Otv. red. An. A. Fedorov, red. toma Yu. D. Gusev* [Fedorov An. A. resp. ed., Gusev Yu. D., ed. volumes. Flora of the European part

of the USSR]. Vol. 4. Leningrad, Nauka, Leningradskoe otdelenie Publ., 1979. 355 p. (in Russian).

4. Arkhipova E. A., Stepanov M. V., Kozyreva E. A., Shchukina A. V., Minjal M. Sh. Materials on the species of the genus *Iris* L. (section *Apogon*) in the Saratov region (based on the funds of the SSU herbarium (SARAT)). *Ekologiya i geografiya rasteniy i rastitel'nykh soobshchestv: materialy IV mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (16–19 aprelya, 2018)* [Ecology and geography of plants and plant communities: Materials of the IV international scientific conference on April 16–19, 2018]. Ekaterinburg, Izd-vo Ural un-ta, Humanitarian University, 2018, pp. 63–66 (in Russian).
5. Arkhipova E. A., Stepanov M. V., Kozyreva E. A., Shchukina A. V., Minjal M. Sh. Materials on the species of the genus *Iris* L. (section *Pogoniris*) in the Saratov region (based on the funds of the SSU herbarium (SARAT)). *Scientific Almanac*. Tambov, 2018, no. 1–2 (39), pp. 116–120 (in Russian).
6. Korchagin A. A. *Stroenie rastitel'nykh soobshchestv: v 5 t. T. 5. Polevaya geobotanika* [The Structure of Plant Communities: in 5 vols. Vol. 5. Field geobotany]. Leningrad, Nauka, Leningradskoe otdelenie Publ., 1976. 320 p. (in Russian).
7. Yelenevsky A. G., Bulany Yu. I., Radygina V. I. *Konspekt flory Saratovskoj oblasti* [Abstract of the flora of the Saratov region]. Saratov, ITs “Nauka”, 2008. 232 p. (in Russian).
8. *Krasnaya kniga Saratovskoj oblasti. Griby. Lishajniki. Rasteniya. Zhivotnye* [Red Book of the Saratov region. Mushrooms. Lichens. Plants. Animals]. Ministry of Natural Resources and Ecology of the Saratov Region. Saratov, Papyrus Publ., 2021. 496 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 01.02.2022; одобрена после рецензирования 28.02.2022; принята к публикации 01.03.2022
The article was submitted 01.02.2022; approved after reviewing 28.02.2022; accepted for publication 01.03.2022



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 205–214

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 205–214

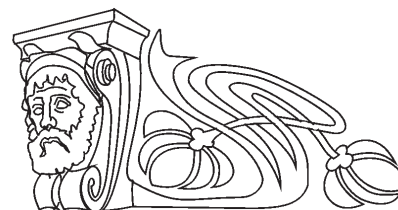
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-205-214>

Научная статья

УДК 581.144+547.786.1

Влияние гетероциклических соединений ряда изоксазолона на рост и развитие проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.)



А. К. Смирнов, Н. В. Пчелинцева, В. В. Коробко ✉, Я. Г. Крылатова, Э. Г. Хачатуров

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

Смирнов Антон Константинович, магистрант 2-го года обучения Института химии, anton.smirnov.98@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4759-3432>

Пчелинцева Нина Васильевна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, pchelinzevanv555@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5830-9807>

Коробко Валерия Валерьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, v.v.korobko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>

Крылатова Яна Георгиевна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, yana.krylatova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9486-6774>

Хачатуров Эдуард Гариевич, инженер кафедры микробиологии и физиологии растений, sitnikov.edick@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4391-8909>

Аннотация. Арилиденизоксазолы известны со второй половины XX в. и до сих пор сохраняют свою актуальность как биологически активные соединения и основа для дальнейших преобразований. Проведено биологическое тестирование синтетических гетероциклических соединений – 4-арилиден-3-метилизоксазол-5-онов, которые отличаются по природе, положению и количеству заместителей в арильном фрагменте: 4-(4-метоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-он, 4-(4-хлорбензилиден)-3-метилизоксазол-5-он, 4-(4-диметиламинобензилиден)-3-метилизоксазол-5-он, 4-(4-гидроокси-3-метоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-он, 4-(3,4-диметоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-он. Соединения получены на кафедре органической и биоорганической химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского с целью выявления взаимосвязи строения – биологическое действие. В работе представлены характеристики испытываемых соединений и модифицированная методика синтеза арилиденизоксазолов. Тест-объектом служили проростки яровой мягкой пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская 36. Для оценки физиологической активности испытываемых соединений использовали показатель всхожести семян, анализ морфометрических данных проростка, значение корневого индекса и показателя корнеобеспеченности проростка. Установлено ингибирующее действие некоторых соединений на всхожесть семян. Максимально выраженный эффект проявился при проращивании семян на растворе 4-(4-гидроокси-3-метоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-она в концентрации 10^{-7} М. Существенного влияния производных изоксазолона на рост первого листа тест-объекта не выявлено. Все испытываемые 4-арилиден-3-метилизоксазол-5-оны оказали стимулирующее действие на рост корневой системы в длину. Определен прямой характер зависимости данного эффекта от концентрации раствора 4-(4-хлорбензилиден)-3-метилизоксазол-5-она и 4-(3,4-диметоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-она. Выявлено положительное влияние испытываемых соединений на показатель корнеобеспеченности проростков (за исключением 4-(4-диметиламинобензилиден)-3-метилизоксазол-5-она). Определен корневой индекс проростков и установлено, что наличие метоксильных групп оказывает ингибирующее действие на значение данного показателя. На основании полученных данных можно заключить, что 4-(4-диметиламинобензилиден)-3-метилизоксазол-5-он и 4-(4-хлорбензилиден)-3-метилизоксазол-5-он являются перспективными соединениями для дальнейших исследований.

Ключевые слова: фитотестирование, гетероциклические соединения, производные изоксазола, арилиденизоксазолы, *Triticum aestivum* L.

Для цитирования: Смирнов А. К., Пчелинцева Н. В., Коробко В. В., Крылатова Я. Г., Хачатуров Э. Г. Влияние гетероциклических соединений ряда изоксазолона на рост и развитие проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 205–214. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-205-214>

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

Article

The effect of heterocyclic compounds of isoxazolone series on the growth and development of wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.)

A. K. Smirnov, N. V. Pchelintseva, V. V. Korobko ✉, Ya. G. Krylatova, E. G. Hachaturov

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



Anton K. Smirnov, anton.smirnov.98@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4759-3432>

Nina V. Pchelintseva, pchelintzevanv555@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5830-9807>

Valeria V. Korobko, v.v.korobko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>

Yana G. Krylatova, yana.krylatova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9486-6774>

Eduard G. Hachaturov, sitnikov.edick@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4391-8909>

Abstract. Arylideneisoxazolones have been known since the second half of the 20th century and still retain their relevance as biologically active compounds and the basis for further transformations. Biological testing of synthetic heterocyclic compounds – 4-arylidene-3-methylisoxazol-5-ones, which differ in nature, position and number of substituents in the aryl fragment, was carried out: 4-(4-methoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one, 4-(4-chlorobenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one, 4-(4-dimethylaminobenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one, 4-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one, 4-(3,4-dimethoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one. The compounds were obtained at the Department of Organic and Bioorganic Chemistry of the Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky in order to identify the relationship between structure and biological action. The paper presents the characteristics of the tested compounds and a modified method for the synthesis of arylidenisoxazolones. Seedlings of spring soft wheat *Triticum aestivum* L. cv. Saratovskaya 36 served as test objects. To assess the physiological activity of the tested compounds, we used the seed germination index, analysis of the morphometric data of the seedling, the root-to-shoot ratio and the root index. The inhibitory effect of some compounds on seed germination has been established. The most pronounced effect was manifested during seed germination in a solution of 4-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one at a concentration of 10^{-7} M. No significant effect of isoxazolone derivatives on the growth of the first leaf of the test object was found. All tested 4-arylidene-3-methylisoxazol-5-ones had a stimulating effect on the growth of the root system in length. The direct nature of the dependence of this effect on the concentration of a solution of 4-(4-chlorobenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one and 4-(3,4-dimethoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one was determined. A positive effect of the tested compounds on the root-to-shoot ratio of seedlings was revealed (with the exception of 4-(4-dimethylaminobenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one). The root index of seedlings was determined and it was found that the presence of methoxyl groups has an inhibitory effect on the value of this indicator. Based on the data obtained, it can be concluded that 4-(4-dimethylaminobenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one and 4-(4-chlorobenzylidene)-3-methylisoxazol-5-one are promising compounds for further research.

Keywords: phytotesting, heterocyclic compounds, isoxazole derivatives, arylidenisoxazolones, *Triticum aestivum* L.

For citation: Smirnov A. K., Pchelintseva N. V., Korobko V. V., Krylatova Ya. G., Hachaturov E. G. The effect of heterocyclic compounds of isoxazolone series on the growth and development of wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 205–214 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-205-214>

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

Введение

Исследование свойств гетероциклических соединений как природного, так и синтетического происхождения, представляет научный и практический интерес [1–5], что связано не только с тем, что по разнообразию они занимают одно из первых мест среди органических соединений, но и с широким спектром биологических свойств этих веществ [3–6].

За последние десятилетия синтезировано много новых гетероциклических комплексов, характеризующихся высокой биологической активностью; на их основе созданы эффективные биопрепараты, обладающие свойством регуляции роста, иммуномодулирующими и антимикробными свойствами.

Изоксазольный цикл входит в состав природных соединений, таких как иботеновая кислота, некоторые антибиотики, а также лекарственных средств, включая ингибиторы ЦОГ-2, протеин-тирозинфосфатазы, антибиотики, устойчивые к бета-лактаме. Замещенные изоксазолы часто используют в различных синтетических схемах получения биологически активных веществ в качестве интермедиатов из-за возможности раскрытия изоксазольного цикла в мягких условиях. Известно [7–9], что замещенные изоксазолы об-

ладают широким спектром биологической активности: противогрибковой [7], противоопухолевой [8], противомикробной [9].

Так, изоксазол-5-оны – это пятичленные гетероциклы, способные принимать участие в различных превращениях вследствие высокой реакционной способности:

- представляют собой метилен-активные формы с сильно кислым C4-H;
- имеют 3 потенциальных нуклеофильных центра N2, C4 и экзоциклический атом карбонила O, но обычно наиболее реакционноспособны при N2 или C4, поэтому их иногда называют амбидентными нуклеофилами;
- имеют слабую связь N-O, которая при расщеплении служит внутренним окислителем;
- они могут легко исключить молекулу CO₂ из своей структуры, что может стать причиной дальнейших преобразований.

Широкий спектр потенциальных возможностей гетероциклических соединений, перспектива их использования в разных отраслях деятельности человека требуют всестороннего изучения их биологических свойств [10], включая влияние на растительные организмы, как в целях установления их влияния на процессы роста и развития растений, так и в целях экологической безопасности окружающей среды [11].



Цель работы – фитотестирование 4-арилиден-3-метилизоксазол-5-онов, которые отличаются по природе, положению и количеству заместителей в арильном фрагменте.

Материалы и методы

Исследования проводились на кафедре микробиологии и физиологии растений, объекты исследования получены на кафедре органической и биоорганической химии Саратовского национального исследовательского государст-

венного университета им. Н. Г. Чернышевского.

Проведено тестирование следующих соединений: 4-(4-метоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-он (МБИ), 4-(4-хлорбензилиден)-3-метилизоксазол-5-он (ХБИ), 4-(4-диметиламинобензилиден)-3-метилизоксазол-5-он (ДАБИ), 4-(4-гидроокси-3-метоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-он (ГМБИ), 4-(3,4-диметоксибензилиден)-3-метилизоксазол-5-он (ДМБИ). Характеристики испытуемых соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика арилиденизоксазолонов 4а–е
Characterization of arylideneisoxazolones 4a–e

№	Обозначение / The designation	Структура / The structure	Молекулярная масса, г/моль / The molecular mass, g/mol	Т пл., °С / T mel., °C	Цвет / The color
4a	МБИ / MBI		217	179–181	Ярко-жёлтый / Bright yellow
4b	ХБИ / CBI		222	126–127	Бледно- жёлтый / Pale yellow
4c	ДАБИ / DAVI		230	207–208	Тёмно- бардовый / Dark burgundy
4d	ГМБИ / HMBI		233	210–212	Оранжевый / Orange
4e	ДМБИ / DMBI		247	162–164	Оранжевый / Orange

Синтезированные 4-арилиден-3-метилизоксазол-5-оны 4а–е представляют собой кристаллические вещества, с четкими темпера-

турами плавления, хорошо растворимые в ацетоне, диметилсульфоксиде (ДМСО), хлороформе, плохо растворимые в воде и спиртах.



Следует отметить, что ранее арилиденизоксазол-5-оны относили к классу труднодоступных соединений и получали конденсацией Кновенагеля с использованием трёх веществ: гидроксилamina солянокислого, ацетоуксусного эфира и замещённого бензальдегида.

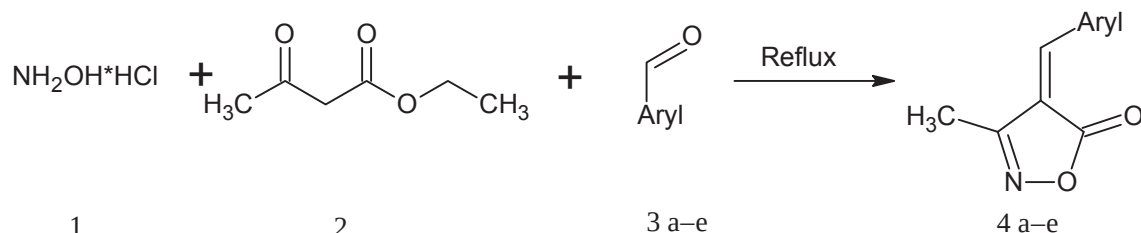
Впервые синтез 4-арилиденизоксазолонов описан ещё в 1976 г. Михаэлем Кокиверой [12].

Смесь 4 ммоль этилбензоилацетата, 4 ммоль гидроксилamina гидрохлорида и 4 ммоль пиридина в 10 мл этанола подвергают рефлюксу в течение 5 мин, затем добавляют 4 ммоль ароматического альдегида и далее смесь подвергают рефлюксу в течение 40–80 мин до завершения реакции (контролируют с помощью ТСХ). Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают и промывают водой, а затем перекристаллизовывают из EtOH (95%) [13].

Известно применение и наноматериалов как катализаторов подобной реакции [14]. Учёные использовали нано Fe_2O_3 , ацетат натрия, клиноптилолит и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Необходимые халконы они получали тремя способами, каждый из ко-

торых отличался природой катализатора. Так, в одном случае авторы использовали $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, в другом – клиноптилолит, а в третьем – нано Fe_2O_3 . Общая методика заключалась в смешивании гидроксилamina солянокислого, ацетата натрия, ацетоуксусного эфира, замещённого бензальдегида и катализатора. Далее смесь подвергалась облучению в микроволновой печи. По результатам исследования был сделан вывод, что применение нано Fe_2O_3 имеет преимущество, как по времени синтеза, так и по выходам продукта.

Достаточно простой способ предложен авторами статьи [15]. Реакцию проводят при комнатной температуре в воде при перемешивании смеси гидроксилamina солянокислого, ацетоуксусного эфира, замещённого бензальдегида в присутствии винной кислоты в качестве катализатора. Синтез 4-арилиден-3-метилизоксазол-5-онов 4 а–е осуществляли по модифицированной нами методике [15] при перемешивании эквимольных количеств гидрохлорида гидроксилamina (1), ацетоуксусного эфира (2) и арилальдегида (3а–е), при нагревании в этаноле. Схема получения арилиденизоксазолонов 4 а–е:



Указанные 4-арилиден-3-метилизоксазол-5-оны 4 а–е получены с целью выявления взаимосвязи строение–биологическое действие. Для этого в структуру изоксазолона введены различные по природе арильные фрагменты: 4-метокси-(МБИ)-, 4-хлор-(ХБИ)-, 4-диметиламино-(ДАБИ)-, 4-гидрокси-3-метокси-(ГМБИ)- и 3,4-диметокси-(ДМБИ) бензилиден-3-метилизоксазол-5-оны 4 а–е.

В качестве тест-объектов использовали яровую мягкую пшеницу *Triticum aestivum* L. (сорт Саратовская 36). Для проведения фитотестирования зерновки проращивали в чашках Петри на H_2O в течение 48 часов, затем культивировали в чашках Петри на водных растворах испытуемых веществ в концентрациях 10^{-7} , 10^{-10} и 10^{-13}M . В качестве контроля служили растения, культивированные на дистиллированной воде. Культивирование опытных и контрольных проростков осуществлялось в климатостате при температуре $+18^\circ\pm 1^\circ\text{C}$.

На седьмые сутки определяли всхожесть семян ($n = 100$) и проводили количественный

учет роста: определяли абсолютно сухую массу надземной части побега и корневой системы, длину наиболее длинного корня, суммарную длину корней и длину первого листа ($n = 20$). На основании полученных данных рассчитывали корневой индекс как среднее значение длины самых длинных корней, отнесенное к аналогичному значению в контроле. Корнеобеспеченность проростка определяли как отношение абсолютно сухой массы корневой системы к абсолютно сухой массе побега. Результаты исследований подвергались статистической обработке в табличном процессоре Excel пакета MS Office 2010.

Результаты и их обсуждение

Для определения эффекта, оказываемого на растительный организм как факторами окружающей среды, так и веществами, потенциально обладающими физиологической активностью, рекомендуется использовать различные тест-функции, к числу которых относят всхожесть, параметры развития корневой системы и побега. При проведении фитотестирования целесо-



образным является использование комплекса морфометрических показателей, сопоставление которых позволит выявить различные аспекты роста и развития проростка [16–18].

Всхожесть семян в контроле составила 98%. Некоторые из веществ оказали подавляющее действие на всхожесть семян. Наименьший показатель всхожести – $67 \pm 3\%$ – выявлен при культивировании объектов на растворе ГМБИ в наибольшей из опытных концентраций. Негативное влияние на всхожесть также оказали растворы ДМБИ и МБИ в концентрации 10^{-10} М (всхожесть составила $85 \pm 4\%$), ХБИ в концентрации 10^{-7} М (всхожесть составила $86 \pm 4\%$). В остальных вариантах опыта статистически значимых различий с контрольным значением не выявлено.

Определен показатель корнеобеспеченности контрольных и опытных растений. Относительное массовое соотношение корней и побега, называемое корнеобеспеченностью и используемое в качестве показателя стратегии адаптации к условиям роста и развития [17], в условиях эксперимента демонстрирует способность растений регулировать соотношение корень/побег в стрессовых условиях за счет перераспределения пластических веществ между надземными и подземными органами. Корнеобеспеченность проростков контрольных растений составила 0,94 отн.ед, тогда как у растений, культивированных на испытываемых растворах, значение этого показателя варьирует от 0,84 до 1,17 отн. ед. (рис. 1).

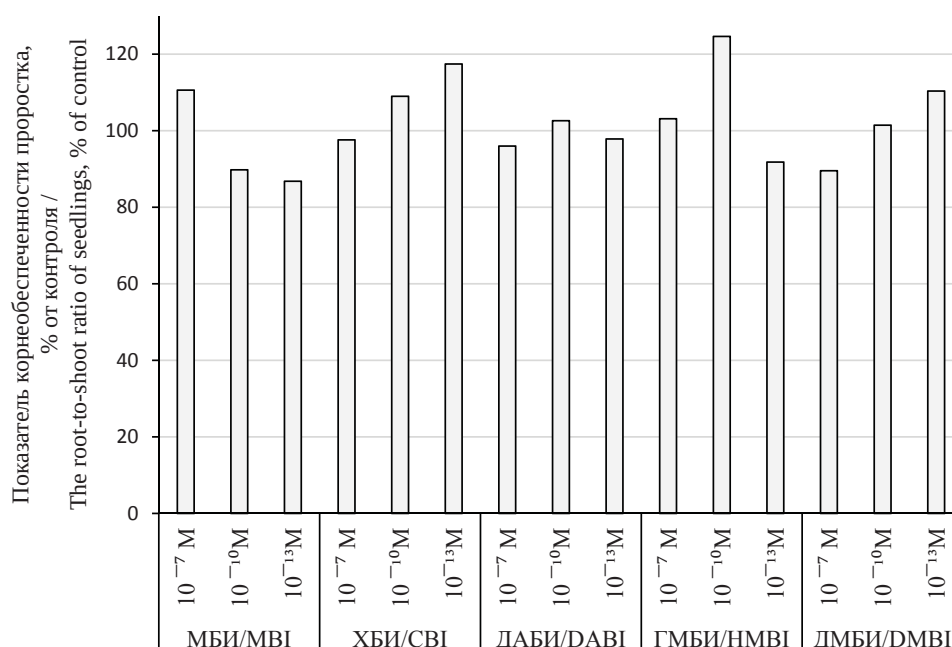


Рис. 1. Влияние производных изоксазолона на показатель корнеобеспеченности проростков яровой мягкой пшеницы сорта Саратовская 36

Fig. 1. Influence of isoxazolone derivatives on the root-to-shoot ratio of seedlings of spring soft wheat Saratovskaya 36

Установлено, что использование раствора ДАБИ не оказывает статистически значимого влияния на корнеобеспеченность проростков ($0,9–0,97$ отн. ед.). Другие испытываемые вещества в некоторых из использованных концентраций способствуют повышению корнеобеспеченности проростков, а именно: МБИ в наибольшей концентрации ($1,11$ отн. ед.), ХБИ в концентрациях 10^{-10} М и 10^{-13} М ($1,03$ и $1,11$ отн. ед. соответственно), ДМБИ – в наименьшей ($1,11$ отн. ед.), ГМБИ в концентрации 10^{-10} М ($1,17$ отн. ед.).

Следует отметить наличие обратной зависимости между концентрацией растворов ХБИ и

ДМБИ и величиной показателя корнеобеспеченности, тогда как при культивировании проростков на растворах МБИ и ГМБИ минимальное значение корнеобеспеченности характерно в варианте с использованием наименьшей концентрации, а максимального значения показатель корнеобеспеченности достигает при концентрации 10^{-10} М.

Длина первого листа семидневных проростков варьирует от 48 ± 15 мм (контроль) до 74 ± 13 мм (ГМБИ в наименьшей концентрации), при этом статистически значимых различий по длине первого листа проростков в контроле и вариантах эксперимента, не обнаружено (табл. 2).



Таблица 2 / Table 2

Влияние производных изоксазолона на рост проростка яровой мягкой пшеницы сорта Саратовская 36
The effect of isoxazolona derivatives on the growth of a seedling of spring soft wheat variety Saratovskaya 36

Вариант опыта / The option experience		Длина первого листа, мм / The length of the first leaf, mm	Длина корневой системы, мм / The root length system, mm	Количество зародышевых корней, шт. / Quantity germinal roots, pcs.
Контроль / Control		48±15	141±46	5±0,1
МБИ / MBI	10 ⁻⁷ М	50±11	199±46	4,6±0,4
	10 ⁻¹⁰ М	64±12	302±47*	5,1±0,2
	10 ⁻¹³ М	63±10	272±41*	4,4±0,2*
ХБИ / CBI	10 ⁻⁷ М	66±13	273±57*	4,9±0,2
	10 ⁻¹⁰ М	70±12	232±50	4,8±0,2
	10 ⁻¹³ М	53±10	209±42	4,7±0,3
ДАБИ / DABI	10 ⁻⁷ М	64±6	234±33*	4,4±0,2*
	10 ⁻¹⁰ М	68±6	275±27*	4,9±0,3
	10 ⁻¹³ М	70±12	249±45*	4,4±0,2*
ГМБИ / HMBI	10 ⁻⁷ М	48±15	176±64	4,3±0,3*
	10 ⁻¹⁰ М	73±10	284±53*	4,1±0,8
	10 ⁻¹³ М	74±13	266±50*	4,6±0,2*
ДМБИ / DMBI	10 ⁻⁷ М	63±9	212±34	4,9±0,1
	10 ⁻¹⁰ М	63±8	243±36*	4,2±0,6*
	10 ⁻¹³ М	66±12	196±51	4,9±0,1

Примечание. * – различия между контрольными и опытными значениями достоверны при $p \leq 0,05$.

Note. * – differences between control and experimental values are unreliable at $p \leq 0,05$.

Морфометрический анализ проростков показал, что испытуемые вещества оказывают стимулирующее действие на рост корневой системы в длину. Максимальной длины достигла корневая система проростков, культивированных на растворах ГМБИ и МБИ в концентрации 10⁻¹⁰ М – 284–302 мм, что в 2 раза больше, чем в контроле.

Выявлена зависимость между ростом побега и концентрацией ХБИ и ДМБИ: зависимость между длиной корневой системы опытных растений и концентрацией раствора имеет прямой характер. В других вариантах опыта корневая система проростков имеет максимальное значение при концентрации 10⁻¹⁰ М, минимальное – при концентрации 10⁻⁷ М.

Определен корневой индекс проростков: максимальное значение данного показателя выявлено у проростков, культивированных на растворе ГМБИ в концентрации 10⁻¹⁰ М – 1,54 отн. ед. (рис. 2). Несмотря на существенные различия по длине корневой системы у проростков, культивированных при разных концентрациях производных изоксазолона (см. табл. 2),

корневой индекс проростков, культивированных при различных концентрациях одноименных растворов, варьирует незначительно; коэффициент варьирования 1–7%. Исключение составили проростки, культивированные на растворах ГМБИ: корневой индекс которых варьировал от 0,9 при наибольшей концентрации раствора до 1,5 при концентрации 10⁻¹⁰ М; коэффициент варьирования 24%, что соответствует слабой степени варьирования признака.

Учет количества корней, сформированных в контроле и при культивировании на испытуемых растворах, показал, что у контрольных растений зародышевая корневая система представлена главным корнем, парой нижних придаточных корней и парой верхних придаточных корней. В некоторых вариантах опыта у ряда проростков в выборке отмечено отсутствие одного или двух корней верхнего яруса, одного или двух корней нижнего яруса, формирование дополнительного придаточного корня. Средние значения количества корней представлены в табл. 2.

При культивировании проростков на растворах МБИ, ХБИ, ДАБИ отмечена прямая за-

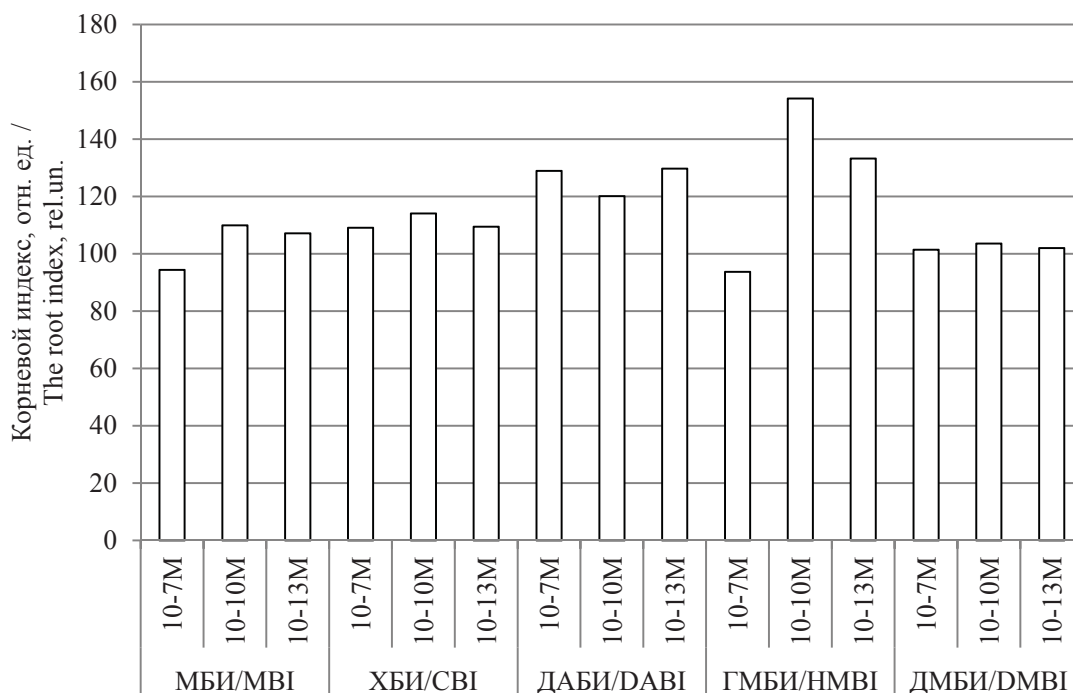


Рис. 2. Влияние производных изоксазолона на корневой индекс проростков яровой мягкой пшеницы сорта Саратовская 36

Fig. 2. The effect of isoxazolona derivatives on the root index of seedlings of spring soft wheat variety Saratovskaya 36

висимость между количеством корней и длиной корневой системы. У проростков, выращенных на растворах ДМБИ при наибольшей концентрации раствора, длина корневой системы увеличивается в 1,6 раз по сравнению с контролем, при этом по количеству корней существенных отличий от контрольных значений не наблюдается. При уменьшении концентрации раствора ДМБИ до 10^{-10} М наблюдается снижение суммарной длины корней, связанное с уменьшением их количества. Наименьшая длина корневой системы при культивировании растений на растворе ДМБИ отмечена при наименьшей из используемых в опыте концентраций, при этом количество корней проростка не имеет существенных отличий от контрольных значений.

На основании сопоставления данных морфометрического анализа проростков и того факта, что при существенном (в 1,3–2,1 раза) увеличении длины корневой системы количество придаточных корней во всех вариантах опыта (за исключением 10^{-10} М МБИ) не изменяется или уменьшается, можно предположить, что стимулирующее действие на рост корневой системы испытываемых веществ связано с влиянием на митотическую активность клеток в зоне деления точки роста корней или(и) процессом растяжения клеток.

Заклучение

На основании анализа данных, полученных при проведении фитотестирования 4-арилден-3-метилизоксазол-5-онов, сделаны следующие выводы.

Некоторые испытываемые вещества оказали подавляющее действие на всхожесть семян: наибольший ингибирующий эффект выявлен при культивировании объектов на растворе ГМБИ в концентрации 10^{-7} М, негативное влияние на всхожесть также оказали растворы ДМБИ и МБИ в концентрации 10^{-10} М, ХБИ – концентрации 10^{-7} М.

Существенного влияния производных изоксазолона на рост первого листа проростка не выявлено.

Все испытываемые растворы оказывают стимулирующее действие на рост корневой системы в длину, при этом выявлена прямая зависимость между ростом корневой системы и концентрацией ХБИ и ДМБИ, тогда как при культивировании проростков на других производных изоксазолона длина корневой системы максимальна при концентрации 10^{-10} М, минимальна – при концентрации 10^{-7} М.

Установлено влияние производных изоксазолона на показатель корнеобеспеченности проростков: ДАБИ не оказывает статистически



значимого влияния на корнеобеспеченность проростков, тогда как другие испытуемые вещества в некоторых из использованных концентраций способствуют повышению корнеобеспеченности проростков (МБИ в наибольшей концентрации, ХБИ в концентрациях 10^{-10} М и 10^{-13} М, ДМБИ – в наименьшей, ГМБИ в концентрации 10^{-10} М. Следует отметить наличие обратной зависимости между концентрацией растворов ХБИ и ДМБИ и величиной показателя корнеобеспеченности.

Максимальным значением корневого индекса характеризуются проростки, культивированные на растворе ГМБИ в концентрации 10^{-10} М. Наличие метоксильных групп снижает корневой индекс.

ДАБИ и ХБИ являются перспективными гетероциклическими соединениями для дальнейших исследований.

Список литературы

1. Sady M. A., Lagunin A. A., Filimonov D. A., Poroikov V. V. Internet system predicting the spectrum of biological activity of chemical compounds // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2002. Vol. 36, № 10. P. 538–543. <https://doi.org/10.1023/A:1022404245883>
2. Курлан С. А., Кантор Е. А., Соломина Т. С., Колбин А. М. Молекулярный дизайн гетероциклических соединений на основе закономерностей типа «структура–фармакологическая активность–токсичность» // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2010. Т. 53, № 5. С. 3–8.
3. Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Лунева М. А., Самсонова Е. А. Влияние 2,6-дифенил-3-хлорпиридина и 2,4,6-трифенил-3,5-дихлорпиридина на рост первичной корневой системы пшеницы // *Актуальные исследования в области биологии и смежных наук: материалы Всерос. науч. конф. (Саранск, 26–27 октября 2017 г.)*. Саранск: Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева, 2018. С. 86–91.
4. Пчелинцева Н. В., Крылатова Я. Г., Баталин С. Д., Коробко В. В., Миронова В. В. Химическое строение–биологическая активность: биотестирование карбо- и N-гетероциклических соединений // *Химия биологически активных веществ: межвузовский сборник научных трудов II Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, 90-летию Института Химии (химический факультет), 150-летию Периодического закона и Периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева*, Саратов, 21–25 октября 2019 г. Саратов: Саратовский источник, 2019. С. 144–146.
5. Raskil'dina G. Z., Borisova Y. G., Zlotskii S. S., Kuz'mina U. S., Vakhitova Y. V. Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals and their derivatives // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2020. Vol. 54, № 9. P. 909–913. <https://doi.org/10.1007/s11094-020-02295-8>
6. Галкина И. В., Тахавудинова Г. Л., Губайдуллин А. Т., Гнездилов О. И., Юсупова Л. М., Сахибуллина В. Г., Ильясов А. В., Галкин В. И. Синтез, строение и биологическая активность антимикробных соединений на основе дихлординитробензофуроксана и ароматических аминов // *Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки*. 2014. Т. 156, № 2. С. 24–36.
7. Santos M. M., Faria N., Iley J., Coles S., Hursthouse M. B., Martins M. L., Moreira R. Reaction of Naphthoquinones with Substituted Nitromethanes, Facile Synthesis and antifungal activity of Naphtho[2,3-d]isoxazole-4,9-diones // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2010. Vol. 20. P. 193–195.
8. Patrizia D., Carbone A., Barraja P., Kelter G., Fiebig H. H., Cirrincione G. Synthesis and antitumor activity of 2,5-bis(3'-indolyl)-furans and 3,5-bis(3'-indolyl)-isoxazoles, nortopsentin analogues // *Bioorg. Med. Chem.* 2010. Vol. 18. P. 4524–4529.
9. Giovannoni M. P., Vergelli C., Ghelardini C., Galeotti N., Bartolini A., Piaz V. D. [(3-Chlorophenyl) piperazinylpropyl]-pyridazinones and analogues as potent antinociceptive agents // *J. Med. Chem.* 2003. Vol. 46. P. 1055–1059.
10. Курлан С. А., Рольник Л. З. Связь «структура – активность – токсичность» гетероциклических соединений с фунгицидными и инсектицидными свойствами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2010. Т. 53, № 12. С. 112–116.
11. Губина Т. И., Ухова А. А., Исаева С. В., Тумский Р. С., Аниськов А. А., Ключкова И. Н. Определение характера биологического действия новых полигетероциклических соединений на растения и оценка экологической безопасности их применения // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 267–273. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-3-267-273>
12. Cocivera M., Effio A., Chen H. E., Vaish S. Reaction of hydroxylamine with ethyl acetoacetate. Details of the addition and cyclization steps studied by flow nuclear magnetic resonance // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98, iss. 23. P. 7362–7366.
13. Saini R. K., Joshi Y. C., Joshi P. Synthesis of novel isoxazole derivatives from 1,3-diketone derivatives // *Heterocyclic Communications*. 2007. Vol. 13, № 4. P. 219–222.
14. Fozooni S., Hosseinzadeh N. G., Hamidian H., Akhgar M. R. Nano Fe₂O₃, clinoptilolite and H₃PW₁₂O₄₀ as efficient catalysts for solvent-free synthesis of 5(4H)-isoxazolone under microwave irradiation conditions // *J. Braz. Chem. Soc.* 2013. Vol. 24, № 10. P. 1649–1655.
15. Khandebharad Amol U., Sarda Swapnil R., Gill Charansingh H., Agrawal Brijmohan R. Synthesis of 3-Methyl-4-arylmethylene-isoxazol-5(4H)-ones catalyzed by Tartaric acid in aqueous media // *Research Journal of Chemical Sciences*. 2015. Vol. 5, iss. 5. P. 27–32.



16. Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Миронова Н. В., Крылатова Я. Г., Жестовская Е. С. Влияние (тио)семикарбазонов 2,4-диарилбидицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-онов на рост проростков *Triticum aestivum* L. // Бюллетень ботанического сада Саратовского государственного университета. 2019. Т. 17, № 1. С. 55–64. <https://doi.org/10.18500/1682-1637-2019-17-1-55-64>
17. Ledo A., Burslem D. F. R. P., Paul K. I., Battaglia M., England J. R., Pinkard E., Roxburgh S., Ewel J. J., Barton C., Brooksbank K., Carter J., Eid T. H., Fitzgerald A., Jonson J., Mencuccini M., Montagu K. D., Montero G., Ruizpeinado R., Mugasha W. A., Ryan C. M., Sochacki S., Specht A., Wildy D., Wirth C., Zerihun A., Chave J. Tree size and climatic water deficit control root to shoot ratio in individual trees globally // *New Phytologist*. 2018. Vol. 217, № 1. P. 8–11. <https://doi.org/10.1111/nph.14863>
18. Шапошников А. И., Моргунов А. И., Акин Б., Макарова Н. М., Белимов А. А., Тихонович И. А. Сравнительные характеристики корневых систем и корневой экссудации у синтетического, примитивного и современного сортов пшеницы // *Сельскохозяйственная биология*. 2016. Т. 51, № 1. С. 68–78. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2016.1.68rus>
1. Sadyam A. V., Lagunin A. A., Filimonov D. A., Porokov V. V. Internet system predicting the spectrum of biological activity of chemical compounds. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2002, vol. 36, no. 10, pp. 538–543. <https://doi.org/10.1023/A:1022402425883>
2. Kirlan S. A., Kantor E. A., Solominova T. S., Kolbin A. M. Molecular design of heterocyclic compounds on the basis of regularities such as “structure–pharmaceutical activity–toxicity”. *News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2010, vol. 53, no. 5, pp. 3–8 (in Russian).
3. Korobko V. V., Pchelintseva N. V., Luneva M. A., Samsonova E. A. Influence of 2,6-diphenyl-3-chloropyridine and 2,4,6-triphenyl-3,5-dichloropyridine on the growth of the primary root system of wheat. In: *Aktual'nyye issledovaniya v oblasti biologii i smezhnykh nauk: Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii, Saransk, 26–27 oktyabrya 2017 g.* [Actual research in the field of biology and related sciences: Proceedings of the All-Russian Scientific Conference, Saransk, 26–27 October, 2017]. Saransk, Mordovia State Pedagogical Institute named after M. E. Evseyeva Publ., 2018, pp. 86–91 (in Russian).
4. Pchelintseva N. V., Krylatova Ya. G., Batalin S. D., Korobko V. V., Mironova V. V. Chemical structure – biological activity: biotesting of carbo- and N-heterocyclic compounds. In: *Khimiya biologicheskii aktivnykh veshchestv: Mezhdvuzovskiy sbornik nauchnykh trudov II Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem, posvyashchennoy 110-letiyu Saratovskogo natsional'nogo issledovatel'skogo gosudarstvennogo universiteta imeni N.G. Chernyshevskogo, 90-letiyu Instituta Khimii (khimicheskii fakul'tet), 150-letiyu Periodicheskogo zakona i Periodicheskoy tablitsy khimicheskikh elementov D. I. Mendeleeva, Saratov, 21–25 oktyabrya 2019 g.* [Chemistry of biologically active substances: Interuniversity collection of scientific papers of the II All-Russian conference with international participation, dedicated to the 110th anniversary of the Saratov National Research State University named after N. G. Chernyshevsky, the 90th anniversary of the Institute of Chemistry (Department of Chemistry), the 150th anniversary of the Periodic Law and the Periodic Table of Chemical Elements of D. I. Mendeleev, Saratov, October 21–25, 2019]. Saratov, Saratovskiy istochnik Publ., 2019, pp. 144–146 (in Russian).
5. Raskil'dina G. Z., Borisova Y. G., Zlotskii S. S., Kuz'mina U. S., Vakhitova Y. V. Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals and their derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2020, vol. 54, no. 9, pp. 909–913. <https://doi.org/10.1007/s11094-020-02295-8>
6. Galkina I. V., Takhautdinova G. L., Gubaidullin A. T., Gnezdilov O. I., Yusupova L. M., Sakhibullina V. G., Ilyasov A. V., Galkin V. I. Synthesis, structure and biological activity of antimicrobial compounds based on dichlorodinitrobenzofuroxan and aromatic amines. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Series: Natural Sciences*, 2014, vol. 156, no. 2, pp. 24–36 (in Russian).
7. Santos M. M., Faria N., Iley J., Coles S., Hursthouse M. B., Martins M. L., Moreira R. Reaction of Naphthoquinones with Substituted Nitromethanes, Facile Synthesis and antifungal activity of Naphtho[2,3-d]isoxazole-4,9-diones. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, vol. 20, pp. 193–195.
8. Patrizia D., Carbone A., Barraja P., Kelter G., Fiebig H. H., Cirrincione G. Synthesis and antitumor activity of 2,5-bis(3'-indolyl)-furans and 3,5-bis(3'-indolyl)-isoxazoles, nortopsentin analogues. *Bioorg. Med. Chem.*, 2010, vol. 18, pp. 4524–4529.
9. Giovannoni M. P., Vergelli C., Ghelardini C., Galeotti N., Bartolini A., Piaz V. D. [(3-Chlorophenyl) piperazinylpropyl]-pyridazinones and analogues as potent antinociceptive agents. *J. Med. Chem.*, 2003, vol. 46, pp. 1055–1059.
10. Kirlan S. A., Rolnik L. Z. Relationship “structure – activity – toxicity” of heterocyclic compounds with fungicidal and insecticidal properties. *News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2010, vol. 53, no. 12, pp. 112–116 (in Russian).
11. Gubina T. I., Ukhova A. A., Isaeva S. V., Tumskiy R. S., Aniskov A. A., Klochkova I. N. The Determination of Biological Effects of New Heterocyclic Compounds on Plants and the Evaluation of Environmental Safety of Their Application. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 267–273 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-3-267-273>
12. Cocivera M., Effio A., Chen H. E., Vaish S. Reaction of hydroxylamine with ethyl acetoacetate. Details of the addition and cyclization steps studied by flow nuclear magnetic resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, iss. 23, pp. 7362–7366.



13. Saini R. K., Joshi Y. C., Joshi P. Synthesis of novel isoxazole derivatives from 1,3-diketone derivatives. *Heterocyclic Communications*, 2007, vol. 13, no. 4, pp. 219–222.
14. Fozooni S., Hosseinzadeh N. G., Hamidian H., Akhgar M. R. Nano Fe_2O_3 , clinoptilolite and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as efficient catalysts for solvent-free synthesis of 5(4H)-isoxazolone under microwave irradiation conditions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2013, vol. 24, no. 10, pp. 1649–1655.
15. Khandebharad Amol U., Sarda Swapnil R., Gill Chhansingh H., Agrawal Brijmohan R. Synthesis of 3-Methyl-4-arylmethylene-isoxazol-5(4H)-ones catalyzed by Tartaric acid in aqueous media. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2015, vol. 5, iss. 5, pp. 27–32.
16. Korobko V. V., Pchelintseva N. V., Mironova N. V., Krylatova Ya. G., Zhestovskaya E. S. Effect of (thio) semicarbazones 2,4-diarylbi-cyclo[3.3.1]non-2-en-9-ones on the growth of seedlings of *Triticum aestivum* L. *Bulletin of the Botanical Garden of the Saratov State University*, 2019, vol. 17, no. 1, pp. 55–64 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1682-1637-2019-17-1-55-64>
17. Ledo A., Burslem D. F. R. P., Paul K. I., Battaglia M., England J. R., Pinkard E., Roxburgh S., Ewel J. J., Barton C., Brooksbank K., Carter J., Eid T. H., Fitzgerald A., Jonson J., Mencuccini M., Montagu K. D., Montero G., Ruizpeinado R., Mugasha W. A., Ryan C. M., Sochacki S., Specht A., Wildy D., Wirth C., Zerihun A., Chave J. Tree size and climatic water deficit control root to shoot ratio in individual trees globally. *New Phytologist*, 2018, vol. 217, no. 1, pp. 8–11. <https://doi.org/10.1111/nph.14863>
18. Shaposhnikov A. I., Morgunov A. I., Akin B., Makarova N. M., Belimov A. A., Tikhonovich I. A. Comparative characteristics of root systems and root exudation in synthetic, primitive and modern wheat varieties. *Agricultural Biology*, 2016, vol. 51, no. 1, pp. 68–78 (in Russian). <https://doi.org/10.15389/agrobiol.2016.1.68rus>

Поступила в редакцию 03.03.2022; одобрена после рецензирования 07.03.2022; принята к публикации 09.03.2022
The article was submitted 03.03.2022; approved after reviewing 07.03.2022; accepted for publication 09.03.2022



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 215–225
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 215–225
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-215-225>

Научная статья
УДК 579.222+579.262

Изменение физико-химических и культуральных свойств бактерий *Azospirillum baldaniorum* Sp245 под влиянием некоторых синтетических кумаринов



М. В. Каневский¹✉, В. О. Менухов², И. С. Кошелева³, А. Ю. Кострицкий¹, И. В. Каневская¹, С. А. Коннова^{1,4}

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

²Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Россия, 142290, г. Пущино Московской обл., ул. Институтская, д. 3

³Саратовский медицинский научный центр гигиены федерального бюджетного учреждения науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 410022, г. Саратов, ул. Заречная, здание 1А, строение 1

⁴Саратовский научный центр Российской академии наук (ИБФРМ РАН) Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Россия, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, д. 13

Каневский Матвей Владимирович, кандидат биологических наук, доцент кафедры биохимии и биофизики, matvejkanev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5932-6748>

Менухов Владислав Олегович, магистрант, vladmen1609.ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8432-0890>

Кошелева Ирина Сергеевна, младший научный сотрудник, irishka-kosheleva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1992-5305>

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

Каневская Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, irinastrashilina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3981-8032>

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, ¹профессор, заведующий кафедрой биохимии и биофизики, ⁴ведущий научный сотрудник ИБФРМ РАН, konnovasa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9607-8173>

Аннотация. Ввиду малого числа исследований роли кумаринов в ассоциативных симбиотических отношениях, впервые были изучены некоторые аспекты влияния синтетических кумаринов на физико-химические и культуральные свойства *Azospirillum baldaniorum* Sp245.

Для выявления роли гидроксирования в положении 7 конденсированного ароматического кольца – 1-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-диона проведены сравнительные исследования влияния исходного и гидроксированного кумаринов на культуру модельного штамма азоспирилл. Исследовали выживаемость бактерий при добавлении кумаринов методом подсчета КОЕ на агаризованной среде. Оценивали активность формирования биопленок культурой с использованием кристаллического фиолетового. Изучали изменение поверхности бактерий под действием кумаринов по электрической поляризуемости бактериальных клеток на электрооптическом анализаторе ELUS ("EloSystemGbr", Germany). Исследовали выход и моносахаридный состав внеклеточных гликополимеров с использованием газожидкостной хроматографии. Впервые установлено, что гидроксированный препарат обладает более высокой антибактериальной активностью по сравнению с незамещённым. Выявлено снижение числа жизнеспособных клеток в планктонной культуре и торможение роста биоплёнок. Методом электрооптического анализа показано, что присутствие кумаринов в среде культивирования во всех исследуемых концентрациях приводит к изменению электрической поляризуемости клеток *A. baldaniorum* Sp245. Применение метода электрооптического анализа клеточных суспензий с использованием моноспецифических антител, полученных на липополисахарид данного штамма, позволило выявить отсутствие изменений в углеводных антигенных детерминантах на поверхности бактериальных клеток. Это согласуется с данными анализа состава экстраклеточных полисахаридов методом ГЖХ, в ходе которого не было выявлено отличий качественного состава и соотношения моносахаридов. Показано увеличение выхода ЭПС бактерий при росте в присутствии 1-(7-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-диона в 1,2 и 1,7 раз для концентраций 50 и 100 мкМ. Полученные результаты позволяют рассматривать произошедшие изменения как особенности адаптации бактерий к ассоциативным условиям существования.

Ключевые слова: *Azospirillum baldaniorum*, кумарины, экстраклеточные полисахариды, электрооптический анализ, биоплёнки

Для цитирования: Каневский М. В., Менухов В. О., Кошелева И. С., Кострицкий А. Ю., Каневская И. В., Коннова С. А. Изменение физико-химических и культуральных свойств бактерий *Azospirillum baldaniorum* Sp245 под влиянием некоторых синтетических кумаринов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 215–225. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-215-225>

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



Article

Changes in the physicochemical and cultural properties of the bacteria *Azospirillum baldaniorum* Sp245 under the influence of some synthetic coumarins

M. V. Kanevsky¹✉, V. O. Menukhov², I. S. Kosheleva³, A. Yu. Kostitsky¹, I. V. Kanevskaya¹, S. A. Konnova^{1,4}

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

²Federal State Budgetary Institution of Science, Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences, 3 Institutskaya St., Pushchino 142290, Moscow Region, Russia

³Saratov Medical Research Center for Hygiene of the "Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies" of the Federal Service for Surveillance in the Field of Consumer Rights Protection and Human Welfare, 1A Zarechnaya St., Saratov 410022, Russia

⁴Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

Matvey V. Kanevsky, matvejkanev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5932-6748>

Vladislav O. Menukhov, vladmen1609.ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8432-0890>

Irina S. Kosheleva, irishka-kosheleva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1992-5305>

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

Irina V. Kanevskaya, irinatrashilina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3981-8032>

Svetlana A. Konnova, konnovasa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9607-8173>

Abstract. Due to the small number of studies on the role of coumarins in associative symbiotic relationships, some aspects of the influence of synthetic coumarins on the physicochemical and cultural properties of *Azospirillum baldaniorum* Sp245 were studied for the first time. To reveal the role of hydroxylation in position 7 of the fused aromatic ring – 1-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)butan-1,3-dione, comparative studies of the effect of the original and hydroxylated coumarins on the culture of a model strain of azospirilla were carried out. The survival of bacteria after the addition of coumarins was studied by counting CFU on an agar medium. The biofilm formation activity of the culture was assessed using crystal violet. The change in the surface of bacteria under the action of coumarins was studied by the electrical polarizability of bacterial cells on an ELUS electrooptical analyzer (EloSystemGbR, Germany). The yield and monosaccharide composition of extracellular glycopolymers were studied using gas-liquid chromatography. For the first time, an increase in the yield of EPS of bacteria during growth in the presence of 1-(7-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)butan-1,3-dione by 1.2 and 1.7 times for concentrations of 50 and 100 µM respectively was observed. It has been established for the first time that the hydroxylated substance has a higher antibacterial activity compared to the unsubstituted one. A decrease in the number of viable cells in planktonic culture and inhibition of biofilm growth were revealed. It has been shown by electro-optical analysis that the presence of coumarins in the cultivation medium in all concentrations studied leads to a change in the electrical polarizability of *A. baldaniorum* Sp245 cells. The use of electrooptical analysis of cell suspensions using monospecific antibodies obtained against lipopolysaccharides of this strain made it possible to reveal the absence of changes in carbohydrate antigenic determinants on the surface of bacterial cells. This is consistent with the data of the analysis of the composition of extracellular polysaccharides by GLC, during which no differences were found in the qualitative composition and ratio of monosaccharides. An increase in the yield of bacterial EPS during growth in the presence of 1-(7-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)butan-1,3-dione by 1.2 and 1.7 times for concentrations of 50 and 100 µM was shown. The results obtained allow us to consider the changes that have occurred as features of the adaptation of bacteria to the associative conditions of existence.

Keywords: *Azospirillum baldaniorum*, coumarins, extracellular polysaccharides, electrooptical analysis, biofilms

For citation: Kanevsky M. V., Menukhov V. O., Kosheleva I. S., Kostitsky A. Yu., Kanevskaya I. V., Konnova S. A. Changes in the physicochemical and cultural properties of the bacteria *Azospirillum baldaniorum* Sp245 under the influence of some synthetic coumarins. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 215–225 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-215-225>
This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Сложный комплекс взаимодействий между растениями и ризосферными и почвенными микроорганизмами опосредуется множеством продуцируемых ими химических сигналов, в том числе вторичных метаболитов. Корневые экссудаты растений содержат в себе широкий спектр соединений, каждое из которых выполняет определённую функцию [1, 2]. Среди вторичных метаболитов растений, выделяемых в окружающую среду, вещества фенольной природы (флавоноиды, антоцианы, феноловые кислоты, кумарины и др.) занимают особое место в связи с их разноплановым влиянием на организмы в ризосфере. Более 1300 кумаринов были иденти-

фицированы как вторичные метаболиты растений. Известно, что эти соединения присутствуют в растениях, относящихся к 30 различным семействам, в том числе Rosaceae, Caprifoliaceae, Oleaceae, Apiaceae, Asteraceae, Papilionaceae, Rosaceae и др. [1–4]. При этом роль кумаринов в растительно-бактериальных взаимодействиях до конца не выяснена, несмотря на широкий спектр исследований их биологической активности [3, 4]. Связано это в том числе с многообразием и сложностью как фенольных метаболитов, так и реализуемых ими стратегий воздействия на растительно-микробные сообщества в условиях формирования симбиотических отношений. Более исследован вопрос, связанный с кумари-



нами бобовых растений, благодаря упрощению системы за счет использования модельных экспериментов с участием растений арабидопсиса и некоторых ризобактерий из группы PGPR (Plant Growth-Promoting Rhizobacteria) [5, 6].

В последние годы выявлено, что фенилпропаноиды кумаринового ряда могут действовать как фитоалексины, они накапливаются на поверхности листьев, плодов и семян, подавляют рост и спорообразование грибковых патогенов растений. Также многие растительные кумарины обладают антимикробной активностью [7–9], которая может проявляться в угнетении роста и формирования биоплёнок. Однако для кумаринов, в отличие от флавоноидов, механизм торможения роста биоплёнок до сих пор остаётся неизученным [10, 11].

Установлено, что антибактериальная активность кумаринов зависит от количества и полярности кислородсодержащих заместителей в бензольном кольце [12], поэтому нами были выбраны однократно замещённый гидроксильной группой и для сравнения незамещённый в бензольном кольце представители [13, 14], относящиеся к группе простых кумаринов [3]. К этой группе также относятся такие хорошо изученные кумарины, как умбеллиферон и скополетин [9, 15, 16].

Поскольку особый интерес представляет выяснение характера воздействия кумаринов на ассоциативные микроорганизмы, влияние их на реализацию начальных стадий формирования ассоциативного симбиоза, цель данной работы состояла в выявлении влияния соединений – представителей класса кумаринов на физико-химические и культуральные свойства ассоциативных азотфиксирующих бактерий *Azospirillum baldaniorum* Sp245.

Материалы и методы

В работе использован штамм *A. baldaniorum* Sp245 [17, 18], любезно предоставленный коллекцией микроорганизмов Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ «Саратовский научный центр РАН» (ИБФРМ РАН) (г. Саратов).

Культуру бактерий выращивали в жидкой синтетической малатно-солевой среде [19] без добавления солей железа при постоянном перемешивании на вибростенде в течение 24 часов и температуре 30°C.

В работе использовали 2 синтетических кумарина: 1-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-дион (кумарин 1) и 1-(7-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-дион (кумарин 2), которые были любезно предоставлены сотрудниками

кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Кумарины были синтезированы в соответствии с известными методиками [13, 14].

Исследуемые вещества добавляли в виде раствора в диметилсульфоксиде (ДМСО) в среду после стерилизации перед внесением инокулята до исследуемой концентрации. В контрольный образец добавляли только ДМСО, содержание которого в среде составляло 1% (об/об). Инокулят вносили в среду до оптической плотности $OD_{600nm} = 0,09–0,11$, что соответствовало показателю КОЕ $2,1 \times 10^4$. Измерение OD суспензии выполняли на Specord 40 (Analytik Jena, Германия).

Для подсчета количества колониеобразующих единиц (КОЕ), формирующихся из отдельных жизнеспособных клеток после выращивания в присутствии кумаринов, использовали стандартный метод посева на поверхность плотной питательной среды, как описано [20].

Подготовку образцов и измерение электрической поляризуемости выполняли на электрооптическом (ЭО) анализаторе ELUS (“EloSystemGbR”, Germany). Параметры измерения: напряженность электрического поля 89,4 В/см, длина волны света 670 нм (относительно вакуума), время приложения электрического поля 4,5 с [21, 22].

Моноспецифические антитела были получены на обработанные глутаровым альдегидом клетки *A. baldaniorum* Sp245 по известной методике [23]. Антитела добавляли к суспензии клеток до итоговой концентрации 6 мкг/мл, 5 мин инкубировали при комнатной температуре, после чего проводили анализ электрической поляризуемости суспензии.

Продукцию экстраклеточных полисахаридов азоспирилл проводили, оценивая отношение количества полисахаридов в культуральной жидкости бактерий, определённое по методу Дюбуа [24], к массе высушенных до постоянного веса клеток.

Выделение экстраклеточных полисахаридов (ЭПС) проводили путём добавления 3 объемов охлажденного этанола к холодной бесклеточной культуральной жидкости и выдерживания в течение 24 ч при 4°C с последующим центрифугированием, диализом и лиофилизацией [25].

Моносахаридный состав ЭПС исследовали методом ГЖХ ацетатов полиолов на хроматографе Shimadzu GC-2014. Образцы предварительно гидролизovali 2М CF_3COOH (120°C, 2 ч) с последующим восстановлением $NaBH_4$ и ацетилированием [26].



Определение активности роста биоплёнок проводили в 96-луночных плоскодонных микропланшетах после 6 суток культивирования с использованием кристаллического фиолетового красителя по методике [27].

Для каждой серии экспериментов проводили не менее пяти повторов опытов. Анализ и представление данных осуществляли при помощи программы Microsoft Excel 2010 и стандартных методов статистической обработки.

Результаты и их обсуждение

Для исследования активности кумаринов в отношении бактерий – ассоциативных азотфиксаторов – были взяты 2 синтетических кумарина: кумарин 1 и далее кумарин 2 (см. выше). Кумарины для экспериментов были подобраны исходя из вопроса корреляции структуры этих веществ и их биологических свойств. Отличие между ними заключается в присутствии гидроксильной группы в конденсированном ароматическом кольце (положение 7) (рис. 1). Поскольку известно, что наличие в структуре органических веществ гидроксильных групп обуславливает значительное увеличение биологической активности [12], исследуемые вещества представляют значительный научный интерес как удобная модель оценки влияния заместителя на активность кумаринов.

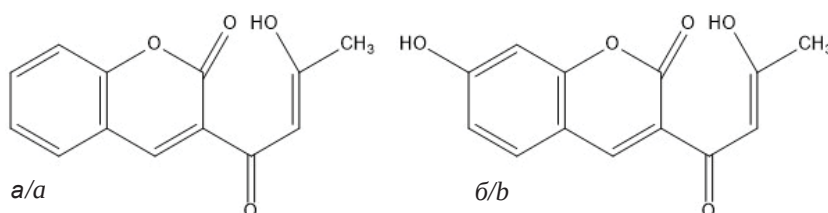


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых кумаринов: а – 1-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-дион, б – 1-(7-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-дион
Fig. 1. Structural formulas of the studied coumarins: а – 1-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)butane-1,3-dione, б – 1-(7-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)butane-1,3-dione

Поскольку для фенольных соединений известна зависящая от концентрации метаболита антибактериальная активность [1, 3, 4], на первом этапе было рассмотрено влияние выбранных кумаринов на рост бактерий. Результаты исследования показали, что КОЕ бактерий, выращенных на среде с кумарином 1 при всех исследуемых концентрациях, достоверно не отличались от

контрольных значений ($2,4 \times 10^8$) (рис. 2), что согласуется с литературными данными об антибактериальной активности незамещённых кумаринов [2, 6].

Действие кумарина 2 проявлялось в достоверном зависимом от концентрации препарата существенном подавлении роста культуры, о чём свидетельствовало понижение числа КОЕ.

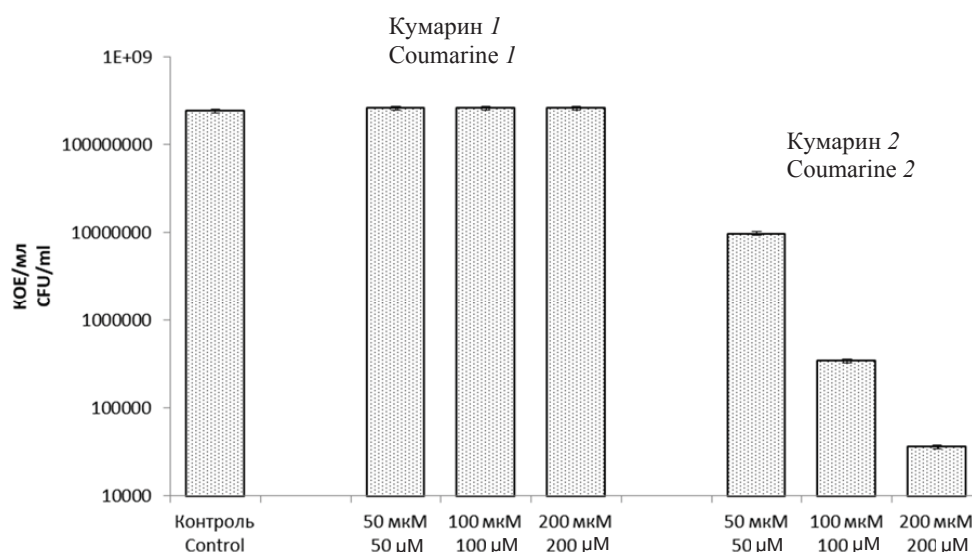


Рис. 2. Показатели КОЕ *A. baldaniorum* Sp245, выращенных в присутствии кумаринов
Fig. 2. CFU of *A. baldaniorum* Sp245 grown in the presence of coumarins



Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, касающимися активности гидроксированных кумаринов [12, 28]. Для концентраций 50, 100 и 200 мкМ было зарегистрировано число КОЕ, равное $9,8 \times 10^6$, $3,4 \times 10^6$, $3,6 \times 10^4$ соответственно. Нарастания биомассы азоспирилл в присутствии кумарина 2 в концентрации 200 мкМ не наблюдалось, о чем свидетельствовали незначительные изменения оптической плотности культуры за 24 ч, при сохранении жизнеспособности с числом КОЕ, соответствующим таковому до начала роста. Это позволяет констатировать бактериостатический эффект кумарина 2, в отличие от кумарина 1. Таким образом, 200 мкМ кумарина 2 – это минимальная концентрация, ингибирующая рост *A. baldaniorum* Sp245.

Важной характеристикой колонизационного потенциала ассоциативных бактерий по отношению к растениям является их способность

формировать биопленки на различных поверхностях. Изменения в активности образования бактериями биоплёнок, как правило, отражают изменения спектра свойств компонентов их поверхности [29, 30]. Добавление в среду выращивания обоих кумаринов приводило к снижению активности роста биоплёнок азоспирилл. Наименьший рост биоплёнок наблюдался при действии кумарина 2 в концентрации 200 мкМ, снижение показателя составило 55% (рис. 3). Для кумарина 1 во всех рассмотренных концентрациях данный параметр не превышал 20%. Полученные результаты подтверждают бактериостатический эффект кумарина 2. Полученные данные позволяют сделать предположение, что экскреция кумаринов может использоваться растением для контроля численности микроорганизмов, в том числе и патогенных, что согласуется с данными литературы [6, 10, 11].

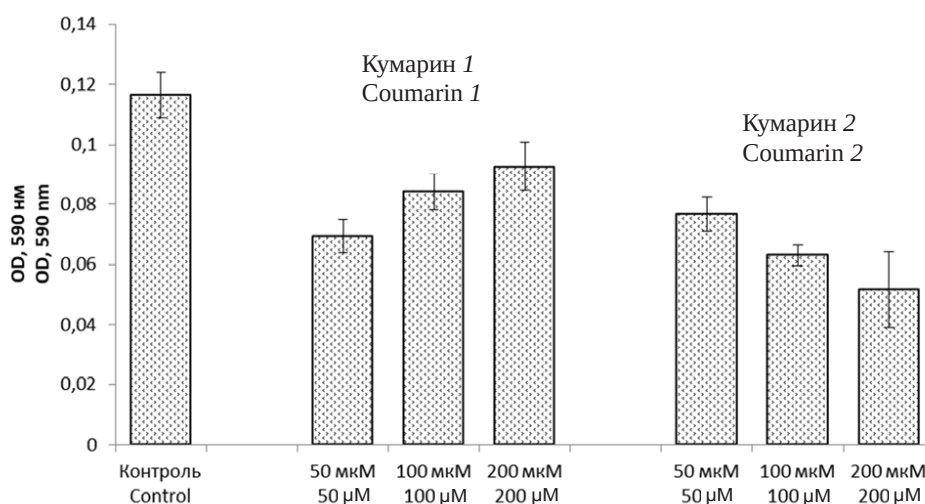


Рис. 3. Сравнение роста биоплёнок *A. baldaniorum* Sp245, выращенных в присутствии кумаринов

Fig. 3. Comparison of the *A. baldaniorum* Sp245 biofilms growth in the presence of coumarins

Удобным и быстрым методом оценки влияния различных веществ на бактерии служит метод электрооптического анализа. Наложение ориентирующего электрического поля приводит к приобретению клеткой индуцированного дипольного момента, который влияет на расположение клеток в пространстве. Это отражается на величине ЭО-сигнала. Любые изменения ЭО-спектров могут свидетельствовать о происходящих с бактериальными клетками изменениях [21, 22].

Было установлено, что введение в культуральную среду бактерий исследуемых веществ приводило к изменениям в ЭО-спектрах опытных клеток по сравнению с контрольными. Так,

показано, что кумарин 1 обуславливает только снижение ЭО-сигнала суспензий клеток, выращенных в его присутствии, во всём диапазоне частот (рис. 4, а).

Действие кумарина 2 в концентрации 200 мкМ проявлялось в увеличении показателя ЭО-сигнала, в то время как более низкие концентрации давали только снижение данного параметра (см. рис. 4, б). Кумарин 1 в самой высокой концентрации (200 мкМ) приводил к уменьшению ЭО-сигнала в области высоких частот на 20%, а в концентрации 50 и 100 мкМ снижение сигнала на 15 и 30% соответственно наблюдалось в диапазоне низких частот.

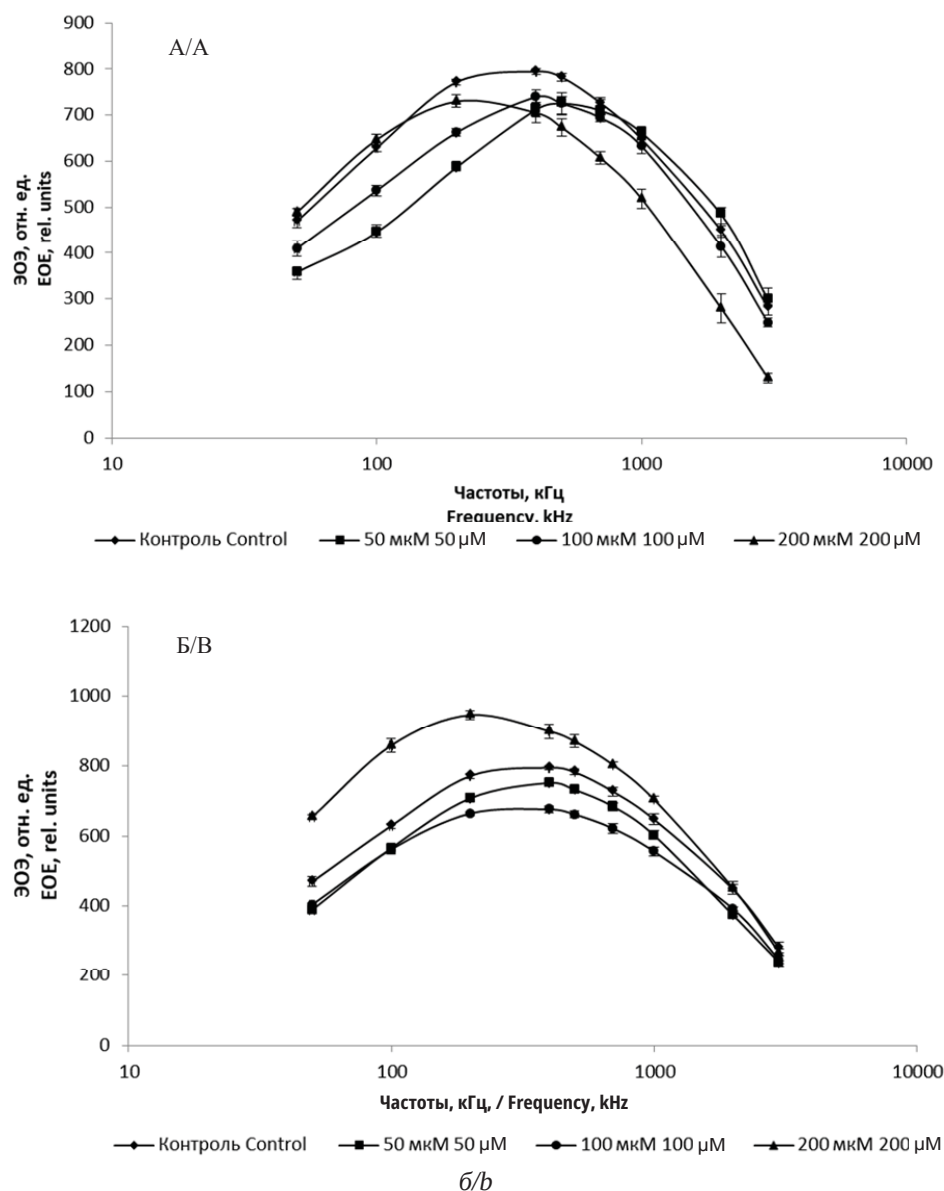


Рис. 4. ЭО-спектры клеток *A. baldaniorum* Sp245, выращенных в присутствии различных концентраций кумарина 1 (а) и кумарина 2 (б)

Fig. 4. EO spectra of *A. baldaniorum* Sp245 cells grown in the presence of various concentrations of coumarin 1 (a) and coumarin 2 (b)

Изменения в диапазонах средних (400–700 кГц) и высоких (1000–3000 кГц) частот свидетельствуют об изменениях в составе мембран и цитоплазмы [21].

Выявленные отличия ЭО-спектров опытных образцов в низкочастотной области свидетельствуют об изменении в молекулах, представленных на поверхности бактериальных клеток [21]. Мажорным компонентом внешней мембраны азоспирилл, как грамотрицательных бактерий, является липополисахарид (ЛПС) [31], структура которого может претерпевать изменения под влиянием фенольных соединений [32, 33], поэтому

было проведено исследование взаимодействия бактериальных клеток с моноспецифическими антителами к ЛПС данного штамма методом ЭО-анализа. Такое тестирование направлено на выявление изменений в структуре антигенных детерминант в составе ЛПС.

Судя по результатам, представленным на рис. 5, было выявлено сохранение характера изменения ЭО-сигнала в реакции антител на бактериальные клетки, выращенные в присутствии кумаринов, и интактные клетки.

Немаловажным показателем специфичности является количественная характеристика взаи-

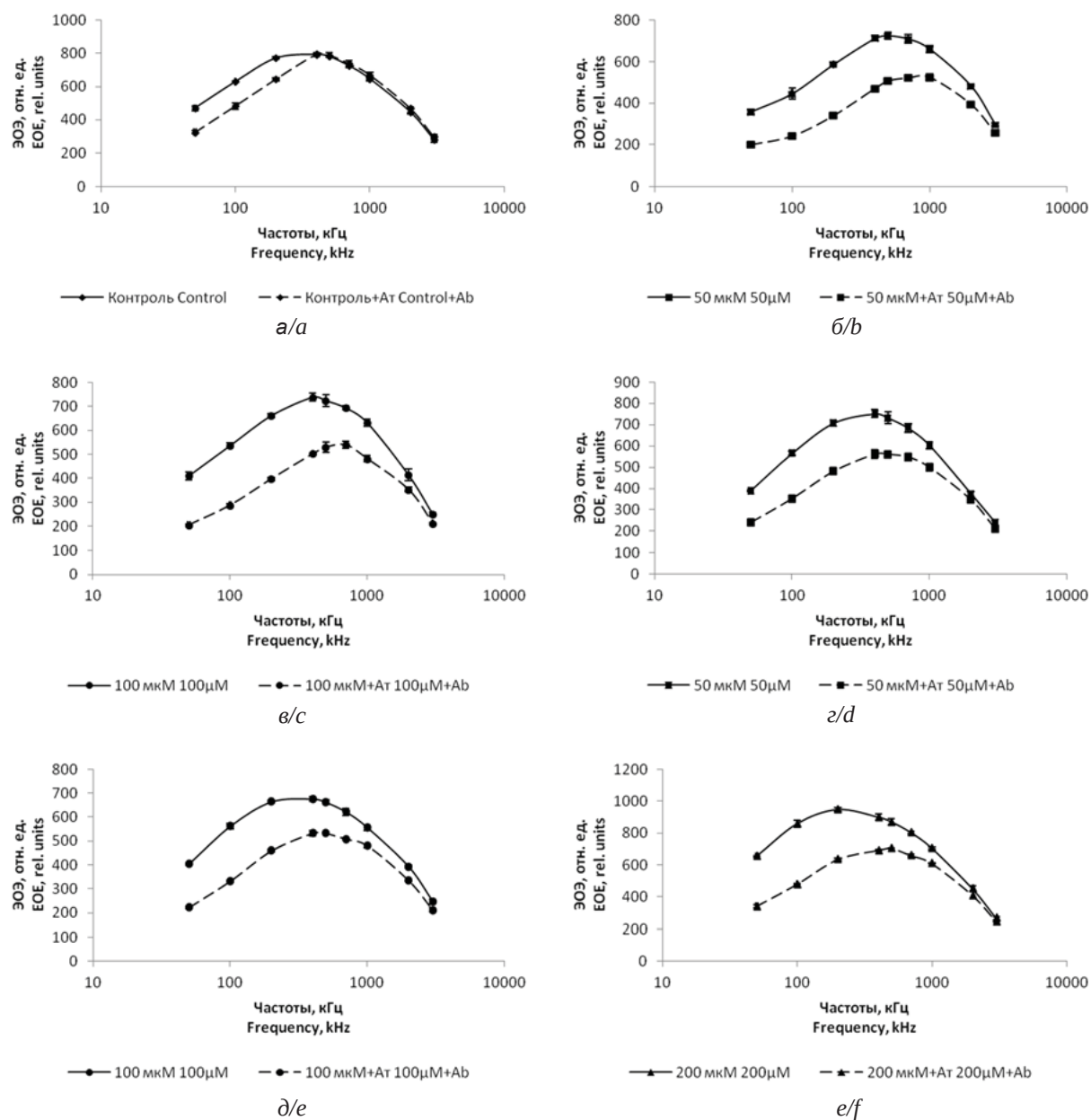


Рис. 5. ЭО-спектры клеток *A. baldaniorum* Sp245 при взаимодействии с Ab_{Sp245} : а – контроль; б, в – кумарин 1, г–е – кумарин 2

Fig. 5. EO spectra of *A. baldaniorum* Sp245 cells during interaction with Ab_{Sp245} : a – control; b, c – coumarin 1, d–f – coumarin 2

модействия. Если две суспензии клеток не отличаются по количеству клеток и содержанию антител, то ЭО-сигнал будет неизменен при одинаковом уровне взаимодействия [22]. Отличия между ЭО-сигналами суспензии клеток без добавления антител и содержащей антитела составляли 30% для контроля и 30–45% для опытных вариантов. Снижения показателя, которое характеризовало бы уменьшение сродства, не наблюдалось, что свидетельствует о сохранении уровня взаимодействия антител с клетками. Этот факт указывает на то, что структуры углеводных антигенных детерминант остались неизменными.

Однако, учитывая широкий спектр гликополимеров, присутствующий на поверхности азоспирилл, и имеющиеся в литературе данные об изменении продукции и состава ЭПС под действием экстрактов корней пшеницы и отдельных фенольных соединений [32, 33], были выполнены анализы гликанов поверхности бактерий химическими методами.

Для выявления влияния исследуемых кумаринов на продукцию внеклеточных гликополимеров были проведены процедуры преципитации гликанов спиртом из культуральной среды бактерий с последующим исследованием выхода их на



единицу веса бактериальных клеток. Установлено, что присутствие кумарина 1 в среде, вне зависимости от концентрации, не приводило к достоверному изменению выхода экзополисахаридов. Действие кумарина 2 проявлялось в увеличении продукции ЭПС в 1,2 и 1,7 раз для

концентраций 50 и 100 мкМ соответственно. Исследования состава и соотношения моносахаридов в гликополимерах, проведенные методом ГЖХ, выявили, что изменения состава ЭПС *A. baldaniorum* Sp245 как результата действия кумаринов не происходило (таблица).

Состав и соотношение моносахаридов ЭПС *A. baldaniorum* Sp245, выращенных в присутствии кумаринов
Composition and ratio of monosaccharides of *A. baldaniorum* Sp245 EPS, grown in the presence of coumarins

Исследуемые образцы / Samples under study	Содержание в % от суммы пиков ацетатов полиолов / Content in % of the sum of peaks of polyol acetates	
	Rha	Glc
Контроль / Control	84±5	16±3
Кумарин 1, 50 мкМ / Coumarin 1, 50 μM /	87±4	13±2
Кумарин 2, 50 мкМ / Coumarin 2, 50 μM	91±6	9±3

Эти данные коррелируют с результатами, полученными при анализе взаимодействия моноспецифических антител с клетками в ходе ЭО-анализа.

Закключение

Выявлено, что из двух исследуемых кумаринов активность в отношении *A. baldaniorum* Sp245 проявляет только замещённый в бензольном кольце 1-(7-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-дион. Для данного фенилпропаноида установлено, что из исследуемых концентраций 200 мкМ является минимальной ингибирующей рост бактерий. Также при наличии обоих кумаринов в среде культивирования наблюдается торможение роста биоплёнок.

Присутствие кумаринов в среде культивирования приводит к достоверному изменению ЭО-спектров всех опытных образцов по сравнению с контрольным. Однако уровень взаимодействия клеток с моноспецифичными антителами не снижался по сравнению с контрольными значениями, что свидетельствовало о сохранении структуры антигенных детерминант ЛПС. Отсутствие качественных изменений было выявлено методом ГЖХ при анализе ЭПС бактериальных культур. Однако в присутствии 1-(7-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-диона выход ЭПС возрастал до 1,7 раз по сравнению с контролем. Полученные эффекты могут быть рассмотрены как особенности адаптации бактериальных клеток к существованию в условиях ассоциативных симбиотических отношений с растениями, продуцирующими разнообразные вторичные метаболиты фенольной природы.

Показана важная роль гидроксильной группы в положении 7 конденсированного ароматического кольца в активизации эффекта кумарина в отношении ассоциативных ризобактерий рода *Azospirillum*.

Список литературы

1. Venugopala K. N., Rashmi V., Odhav B. Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity // BioMed Research International. 2013. Vol. 2013, № 6. Art. № 963248.
2. Zhang J., Subramanian S., Stacey G., Yu O. Flavones and flavonols play distinct critical roles during nodulation of *Medicago truncatula* by *Sinorhizobium meliloti* // The Plant Journal. 2008. Vol. 5, № 1. P. 171–183.
3. Matos M. J., Santana L., Uriarte E., Abreu O. A., Molina E., Yordi E. G. Coumarins – an important class of phytochemicals // Comprehensive Natural Products Chemistry. 2015. Vol. 45, № 5. P. 113–140.
4. Wang X., Mao Z. G., Song B. B., Chen C. H., Xiao W. W., Hu B., Wang J.-W., Jiang X.-B., Zhu Y.-H., Wang H. J. Advances in the study of the structures and bioactivities of metabolites isolated from mangrove derived fungi in the South China Sea // Marine Drugs. 2013. Vol. 11, № 6. P. 601–3616.
5. Yu K., Stringlis I. A., Van Bentum S., De Jonge R., Snoek B. L., Pieterse C., Bakker P., Berendsen R. L. Transcriptome signatures in *Pseudomonas simiae* WCS417 shed light on role of root-secreted coumarins in Arabidopsis-mutualist communication // Microorganisms. 2021. Vol. 9, № 3. P. 575–590.
6. Rolfe S. A., Griffiths J., Ton J. Crying out for help with root exudates: Adaptive mechanisms by which stressed plants assemble health-promoting soil microbiomes // Current Opinion in Microbiology. 2019. Vol. 49. P. 73–82.



7. Stringlis I. A., Yu K., Feussner K., De Jonge R., Van Bentum S., Van Verk M. C., Berendsen R. L., Bakker P. A. H. M., Feussner I., Pieterse C. M. J. MYB72-dependent coumarin exudation shapes root microbiome assembly to promote plant health // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2018. Vol. 115. P. E5213–E5222.
8. Gnonlonfin G. J. B., Sanni A., Brimer L. Review. Scopoletin – A coumarin phytoalexin with medicinal properties // *Critical Review in Plant Sciences*. 2012. Vol. 31. P. 47–56.
9. Beyer S. F., Beesley A., Rohmann P. F., Schultheiss H., Conrath U., Langenbach C. J. The Arabidopsis non-host defence-associated coumarin scopoletin protects soybean from Asian soybean rust // *The Plant Journal*. 2019. Vol. 99. P. 397–413.
10. Reen F. J., Gutiérrez-Barranquero J. A., Parages M. L., O'Gara F. Coumarin : A novel player in microbial quorum sensing and biofilm formation inhibition // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2018. Vol. 102, № 5. P. 2063–2073.
11. Roy R., Tiwari M., Donelli G., Tiwari V. Strategies for combating bacterial biofilms : A focus on anti-biofilm agents and their mechanisms of action // *Virulence*. 2018. Vol. 9, № 1. P. 522–554.
12. Kayser O., Kolodziej H. Antibacterial activity of simple coumarins : Tructural requirements for biological activity // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1999. Vol. 54, № 3-4. P. 169–174.
13. Makhloufi-Chebli M., Hamdi M., Silva A. M. S., Balegroune F. Translactonisation intramoléculaire assistée par micro-ondes. Synthèse des coumarines // *Journal of the Algerian Chemical Society*. 2008. Vol. 18, № 1. P. 91–101.
14. De March P. Moreno-Manas M., Roca J. L. The reactions of 4-hydroxy-2-pyrones with 2-hydroxybenzaldehydes. A Note of Warning // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1984. Vol. 21, № 5. P. 1371–1372.
15. Kostova I. Synthetic and natural coumarins as anti-oxidants // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2006. Vol. 6, № 4. P. 365–374.
16. Lin Y., Sun X., Yuan Q., Yan Y. Combinatorial biosynthesis of plant-specific coumarins in bacteria // *Metabolic Engineering*. 2013. Vol. 18, № 12. P. 69–77.
17. Baldani V. L. D., Baldani J. I., Döbereiner J. Effect of *Azospirillum* inoculation on root infection and nitrogen incorporation in wheat // *Canadian Journal of Microbiology*. 1983. Vol. 29. P. 924–929.
18. Santos Ferreira N. dos, Hayashi Sant'Anna F., Massena Reis V., Ambrosini A., Gazolla Volpiano C., Rothballer M., Schwab S., Baura V. A., Balsanelli E., Oliveira Pedrosa F. de, Passaglia L. M. P., Souza E. M. de, Hartmann A., Cassan F., Zilli J. E. Genome-based reclassification of *Azospirillum brasilense* Sp245 as the type strain of *Azospirillum baldaniorum* sp. nov // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2020. Vol. 70, № 12. P. 6203–6212.
19. Konnova S. A., Skvortsov I. M., Makarov O. E., Ignatov V. V. Characteristics of polysaccharide complexes produced by *Azospirillum brasilense* and of the polysaccharides derived from them // *Microbiology*. 1994. Vol. 63. P. 1020–1030.
20. Методы общей бактериологии : в 3 т. / под ред. Ф. Герхардта. М. : Мир, 1983. Т. 1. 420 с.
21. Guliy O. I., Velichko N. S., Fedonenko Y. P., Bunin V. D. Use of an electro-optical sensor and phage antibodies for immunodetection of *Herbaspirillum* // *Talanta*. 2019. Vol. 202. P. 362–368.
22. Guliy O. I., Bunin V. D. Electro-optical analysis as sensing system for detection and diagnostics of bacterial cells // *Biointerface Engineering: Prospects in Medical Diagnostics and Drug Delivery*. Singapore : Springer, 2020. P. 233–254.
23. Gulii O. I., Matora L. Y., Burygin G. L., Dykman L. A., Ignatov V. V., Ignatov O. V. Electrooptical properties of the microbial suspensions during a cell's interaction with the antibodies of a different specificity // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2010. Vol. 46, № 1. P. 61–64.
24. Dubois M., Gilles K. A., Gamillor J. K., Rebers P. Q., Smitli F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // *Analytical Chemistry* 1956. Vol. 28, № 3. P. 350–356.
25. Del Gallo M., Haegi A. Characterization and quantification of exocellular polysaccharides in *Azospirillum brasilense* and *Azospirillum lipoferum* // *Symbiosis*. 1990. Vol. 9. P. 155–161.
26. Sawadecker J. S., Sloneker J. H., Jeanes A. Quantative determination of monosaccharides as their alditol acetates by gas liquid chromatography // *Analytical Chemistry*. 1965. Vol. 37. P. 1602–1603.
27. O'Toole G. A. Kolter R. Initiation of biofilm formation in *Pseudomonas fluorescens* WCS365 proceeds via multiple, convergent signalling pathways : A genetic analysis // *Molecular Microbiology*. 1998. Vol. 28, № 3. P. 449–461.
28. Smyth T., Ramachandran V. N., Smyth W. F. A study of the antimicrobial activity of selected naturally occurring and synthetic coumarins // *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2009. Vol. 33, № 5. P. 421–426.
29. Shelud'ko A. V., Filip'echeva Yu. A., Telesheva E. M., Burov A. M., Evstigneeva S. S., Burygin G. L., Petrova L. P. Characterization of carbohydrate-containing components of *Azospirillum brasilense* Sp245 biofilms // *Microbiology*. 2018. Vol. 87, № 5. P. 610–620.
30. Burdman S., Jurkevitch E., Soria-Díaz M. E., Serrano A. M. G., Okon Y. Extracellular polysaccharide composition of *Azospirillum brasilense* and its relation with cell aggregation // *FEMS Microbiology Letters*. 2000. Vol. 189, № 2. P. 259–264.
31. Fraysse N., Couderc F., Poinot V. Surface polysaccharides involvement in establishing the rhizobium-legume symbiosis // *European Journal of Biochemistry*. 2003. Vol. 270. P. 1365–1380.
32. Fischer S. E., Miguel M. J., Morri G. B. Effect of root exudates on the polysaccharide composition and the lipopolysaccharide profile of *Azospirillum brasilense* Cd under saline stress // *FEMS Microbiology Letters*. 2003. Vol. 219. P. 53–62.



33. Kanevskiy M. V., Konnova S. A., Boyko A. S., Fedonenko Y. P., Sigida E. N., Ignatov V. V. Effect of flavonoids on the composition of surface glycopolymers of *Azospirillum lipoferum* Sp59b // *Microbiology*. 2014. Vol. 83, № 1. P. 15–22.

Reference

1. Venugopala K. N., Rashmi V., Odhav B. Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity. *BioMed Research International*, 2013, vol. 2013, no. 6, art. no. 963248.
2. Zhang J., Subramanian S., Stacey G., Yu O. Flavones and flavonols play distinct critical roles during nodulation of *Medicago truncatula* by *Sinorhizobium meliloti*. *The Plant Journal*, 2008, vol. 5, no. 1, pp. 171–183.
3. Matos M. J., Santana L., Uriarte E., Abreu O. A., Molina E., Yordi E. G. Coumarins – an important class of phytochemicals. *Comprehensive Natural Products Chemistry*, 2015, vol. 45, no. 5, pp. 113–140.
4. Wang X., Mao Z. G., Song B. B., Chen C. H., Xiao W. W., Hu B., Wang J.-W., Jiang X.-B., Zhu Y.-H., Wang H. J. Advances in the study of the structures and bioactivities of metabolites isolated from mangrove derived fungi in the South China Sea. *Marine Drugs*, 2013, vol. 11, no. 6, pp. 601–616.
5. Yu K., Stringlis I. A., Van Bentum S., De Jonge R., Snoek B. L., Pieterse C., Bakker P., Berendsen R. L. Transcriptome signatures in *Pseudomonas simiae* WCS417 shed light on role of root-secreted coumarins in Arabidopsis-mutualist communication. *Microorganisms*, 2021, vol. 9, no. 3, pp. 575–590.
6. Rolfe S. A., Griffiths J., Ton J. Crying out for help with root exudates: Adaptive mechanisms by which stressed plants assemble health-promoting soil microbiomes. *Current Opinion in Microbiology*, 2019, vol. 49, pp. 73–82.
7. Stringlis I. A., Yu K., Feussner K., De Jonge R., Van Bentum S., Van Verk M. C., Berendsen R. L., Bakker P. A. H. M., Feussner I., Pieterse C. M. J. MYB72-dependent coumarin exudation shapes root microbiome assembly to promote plant health. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, vol. 115, pp. E5213–E5222.
8. Gnonlonfin G. J. B., Sanni A., Brimer L. Review. Scopoletin – A coumarin phytoalexin with medicinal properties. *Critical Review in Plant Sciences*, 2012, vol. 31, pp. 47–56.
9. Beyer S. F., Beesley A., Rohmann P. F., Schultheiss H., Conrath U., Langenbach C. J. The Arabidopsis non-host defence-associated coumarin scopoletin protects soybean from Asian soybean rust. *The Plant Journal*, 2019, vol. 99, pp. 397–413.
10. Reen F. J., Gutiérrez-Barranquero J. A., Parages M. L., O’Gara F. Coumarin: A novel player in microbial quorum sensing and biofilm formation inhibition. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, vol. 102, no. 5, pp. 2063–2073.
11. Roy R., Tiwari M., Donelli G., Tiwari V. Strategies for combating bacterial biofilms: A focus on anti-biofilm agents and their mechanisms of action. *Virulence*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 522–554.
12. Kayser O., Kolodziej H. Antibacterial activity of simple coumarins: Structural requirements for biological activity. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1999, vol. 54, no. 3–4, pp. 169–174.
13. Makhloufi-Chebli M., Hamdi M., Silva A. M. S., Balegroune F. Translactonisation intramoléculaire assistée par micro-ondes. Synthèse des coumarines. *Journal of the Algerian Chemical Society*, 2008, vol. 18, no. 1, pp. 91–101.
14. De March P., Moreno-Manas M., Roca J. L. The reactions of 4-hydroxy-2-pyrones with 2-hydroxybenzaldehydes. A Note of Warning. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1984, vol. 21, no. 5, pp. 1371–1372.
15. Kostova I. Synthetic and natural coumarins as anti-oxidants. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2006, vol. 6, no. 4, pp. 365–374.
16. Lin Y., Sun X., Yuan Q., Yan Y. Combinatorial biosynthesis of plant-specific coumarins in bacteria. *Metabolic Engineering*, 2013, vol. 18, no. 12, pp. 69–77.
17. Baldani V. L. D., Baldani J. I., Döbereiner J. Effect of *Azospirillum* inoculation on root infection and nitrogen incorporation in wheat. *Canadian Journal of Microbiology*, 1983, vol. 29, pp. 924–929.
18. Santos Ferreira N. dos, Hayashi Sant’Anna F., Massena Reis V., Ambrosini A., Gazolla Volpiano C., Rothballer M., Schwab S., Baura V. A., Balsanelli E., Oliveira Pedrosa F. de, Passaglia L. M. P., Souza E. M. de, Hartmann A., Cassan F., Zilli J. E. Genome-based reclassification of *Azospirillum brasilense* Sp245 as the type strain of *Azospirillum baldaniorum* sp. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2020, vol. 70, no. 12, pp. 6203–6212.
19. Konnova S. A., Skvortsov I. M., Makarov O. E., Ignatov V. V. Characteristics of polysaccharide complexes produced by *Azospirillum brasilense* and of the polysaccharides derived from them. *Microbiology*, 1994, vol. 63, pp. 1020–1030.
20. *Metody obshchei bakteriologii: v 3 t. Pod red. F. Gerkhardta* [Gerkhardt F., ed. Methods of General Bacteriology]. Moscow, Mir Publ., 1983. Vol. 1. 420 p. (in Russian).
21. Guliy O. I., Velichko N. S., Fedonenko Y. P., Bunin V. D. Use of an electro-optical sensor and phage antibodies for immunodetection of *Herbaspirillum*. *Talanta*, 2019, vol. 202, pp. 362–368.
22. Guliy O. I., Bunin V. D. Electro-optical analysis as sensing system for detection and diagnostics of bacterial cells. In: *Biointerface Engineering: Prospects in Medical Diagnostics and Drug Delivery*. Singapore, Springer, 2020, pp. 233–254.
23. Guliy O. I., Matora L. Y., Burygin G. L., Dykman L. A., Ignatov V. V., Ignatov O. V. Electrooptical properties of the microbial suspensions during a cell’s interaction with the antibodies of a different specificity. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2010, vol. 46, no. 1, pp. 61–64.



24. Dubois M., Gilles K. A., Gamillor J. K., Rebers P. Q., Smitli F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 1956, vol. 28, no. 3, pp. 350–356.
25. Del Gallo M., Haegi A. Characterization and quantification of exocellular polysaccharides in *Azospirillum brasilense* and *Azospirillum lipoferum*. *Symbiosis*, 1990, vol. 9, pp. 155–161.
26. Sawadecker J. S., Sloneker J. H., Jeanes A. Quantative determination of monosaccharides as their alditol acetates by gas liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 1965, vol. 37, pp. 1602–1603.
27. O'Toole G. A. Kolter R. Initiation of biofilm formation in *Pseudomonas fluorescens* WCS365 proceeds via multiple, convergent signalling pathways: A genetic analysis. *Molecular Microbiology*, 1998, vol. 28, no. 3, pp. 449–461.
28. Smyth T., Ramachandran V. N., Smyth W. F. A study of the antimicrobial activity of selected naturally occurring and synthetic coumarins. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2009, vol. 33, no. 5, pp. 421–426.
29. Shelud'ko A. V., Filip'echeva Yu. A., Telesheva E. M., Burov A. M., Evstigneeva S. S., Burygin G. L., Petrova L. P. Characterization of carbohydrate-containing components of *Azospirillum brasilense* Sp245 biofilms. *Microbiology*, 2018, vol. 87, no. 5, pp. 610–620.
30. Burdman S., Jurkevitch E., Soria-Díaz M. E., Serrano A. M. G., Okon Y. Extracellular polysaccharide composition of *Azospirillum brasilense* and its relation with cell aggregation. *FEMS Microbiology Letters*, 2000, vol. 189, no. 2, pp. 259–264.
31. Frayse N., Couderc F., Poinot V. Surface polysaccharides involvement in establishing the rhizobium-legume symbiosis. *European Journal of Biochemistry*, 2003, vol. 270, pp. 1365–1380.
32. Fischer S. E., Miguel M. J., Morri G. B. Effect of root exudates on the polysaccharide composition and the lipopolysaccharide profile of *Azospirillum brasilense* Cd under saline stress. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, vol. 219, pp. 53–62.
33. Kanevskiy M. V., Konnova S. A., Boyko A. S., Fedonenko Y. P., Sigida E. N., Ignatov V. V. Effect of flavonoids on the composition of surface glycopolymers of *Azospirillum lipoferum* Sp59b. *Microbiology*, 2014, vol. 83, no. 1, pp. 15–22.

Поступила в редакцию 31.01.2022; одобрена после рецензирования 05.02.2022; принята к публикации 07.02.2022
The article was submitted 31.01.2022; approved after reviewing 05.02.2022; accepted for publication 07.02.2022



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 226–240

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 226–240

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-226-240>

Научная статья

УДК 581.9 (470.44)

Анализ распространения и структуры популяций *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) в южной части Приволжской возвышенности

М. В. Лаврентьев^{1,2}✉, В. А. Болдырев¹

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

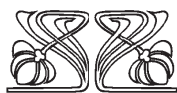
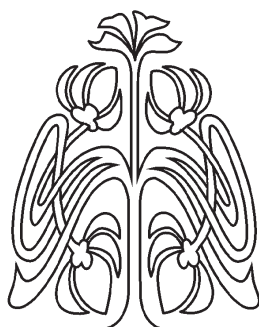
²Национальный парк «Хвалынский», Россия, 412787, Саратовская область, г. Хвалынский, ул. Октябрьская, д. 2Б

Лаврентьев Михаил Васильевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии, научный сотрудник научного отдела, mihaillavrentev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8674-6887>

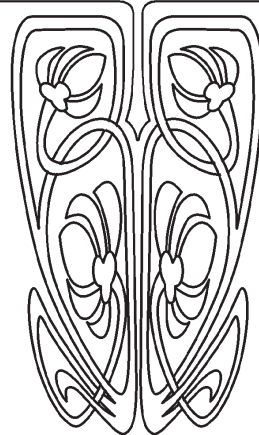
Болдырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой ботаники и экологии, boldyrev52@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0322-3755>

Аннотация. Впервые в южной части Приволжской возвышенности проведено подробное изучение распространения и структуры популяций редкого и охраняемого вида копеечника крупноцветкового (*Hedysarum grandiflorum* Pall.), занесённого в Красные книги Российской Федерации (2008) и Саратовской области (2021). Исследование проводилось в 2007–2021 гг. Для выявления распространения использовались данные маршрутных наблюдений и информация с гербарных образцов, литературные данные и устные сообщения. Определение численности и плотности проводилось во всех встреченных ценопопуляциях (ЦП), а для подробного описания структуры было изучено 23 ЦП с заложением более 600 учётных площадок и с описанием более 3600 особей копеечника среднего генеративного состояния. Выявлено, что все ЦП в районе исследования занимают общую площадь около 30,8 га, на которых располагается не менее 2,068 млн особей копеечника, из которых генеративных – около 1,305 млн. Средняя плотность особей колеблется от 4,6 до 18,4, а генеративных – от 2,8 до 11,4 ос./м². От северо-востока к юго-западу южной части Приволжской возвышенности численность особей и плотность ЦП копеечника снижаются, а площади их уменьшаются. Базовый онтогенетический спектр ЦП в районе исследования одновёршинный, центрированный, с максимумом на зрелом генеративном состоянии, но из-за небольших временных сдвигов онтогенетических спектров влево тип динамики возрастного состава флюктуационный. ЦП являются, как правило, нормальными полночленными, переходными и зрелыми, среднего уровня жизненности и находятся в устойчивом состоянии. Приводится сравнение с данными из других регионов. Полученные результаты могут быть востребованы при организации и ведении ООПТ, составлении флористических списков, интродукции и реинтродукции *H. grandiflorum* и схожих видов, отборе исходного материала при введении в культуру.

Ключевые слова: *Hedysarum grandiflorum*, Приволжская возвышенность, Саратовская область, кальцефил, редкий вид, распространение, структура ценопопуляций



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Для цитирования: Лаврентьев М. В., Болдырев В. А. Анализ распространения и структуры популяций *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) в южной части Приволжской возвышенности // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 226–240. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-226-240>

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

Article

Analysis of the distribution and populations structure of *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) in the southern part of the Volga Upland

M. V. Lavrentiev^{1,2} ✉, V. A. Boldyrev¹

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

²National Park «Khvalynsky», 2b Oktyabrskaya St., Saratov region, Khvalynsk 412787, Russia

Michail V. Lavrentiev, mihaillavrentev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8674-6887>

Vladimir A. Boldyrev, boldyrev52@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0322-3755>

Abstract. For the first time in the southern part of the Volga Upland, a detailed study of the population distribution and structure of rare and protected species *Hedysarum grandiflorum* Pall., listed in the Red Books of the Russian Federation (2008) and the Saratov Region (2021), was carried out. The study was conducted in 2007–2021. To identify the distribution, data from routine observations and information from herbarium specimens, literary data and oral reports were used. The determination of the abundance and density was carried out in all encountered cenopopulations (CP), and for a detailed description of structure, 23 CP were studied with the laying of more than 600 discount areas and with a description of more than 3600 individuals of the average generative state of the sweetvetch. It was revealed that all CP in study area occupy a total area of about 30.8 ha, on which there are at least 2.068 million individuals of the sweetvetch, of which about 1.305 million are generative. The average density of individuals ranges from 4.6 to 18.4, and of generative from 2.8 to 11.4 ind./m². From the northeast to the southwest of the southern part of the Volga Upland, the number of individuals and the density of CP of the sweetvetch decrease, and the areas of CP decrease. The basic ontogenetic spectrum of CP in the study area is unimodal, centred, with a maximum at the mature generative state, but due to small temporal shifts of the ontogenetic spectra to the left, the type of dynamics of the age composition is fluctuating. CP are, as a rule, normal complete, transitional and mature, with an average level of vitality and are in a stable state. A comparison is made with data from other regions. The results obtained can be used in organizing and maintaining SPNR, compiling floristic lists, introducing and reintroducing *H. grandiflorum* and similar species, and selecting initial material when introduced into culture.

Keywords: *Hedysarum grandiflorum*, Volga Upland, Saratov Region, calciphil, rare species, distribution, cenopopulations structure

For citation: Lavrentiev M. V., Boldyrev V. A. Analysis of the distribution and populations structure of *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) in the southern part of the Volga Upland. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 226–240 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-226-240>

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

Введение

В настоящее время популяционный метод исследований в ботанике и экологии завоевывает все большее признание, а в исследовании биологии видов особое значение приобретают изучение и мониторинг пространственной, онтогенетической и виталитетной структуры популяций растений. Данный подход является актуальным для прогнозирования состояния, рационального использования, восстановления естественных и создания искусственных популяций видов растений, особенно редких и охраняемых [1–3]. В их число входит копеечник крупноцветковый (*Hedysarum grandiflorum* Pall.) – кальцефильный многолетний стержнекорневой каудексовый поликарпик, занесённый в Красные книги Российской Федерации [4] и Саратовской области [5] с категорией 3 и статусом «редкий вид». Однако в литературе приводятся отрывочные сведения о распро-

странении и структурных особенностях популяций *H. grandiflorum* в разных регионах [6–21]. Необходимость исследования определялась, кроме того, разнообразием природной среды территории (сложность рельефа, пестрота почв и почвообразующих пород, засушливость климата с известной степенью континентальности, изменчивость погоды от года к году и др.) [22].

Целью данной работы являлось выявление особенностей распространения копеечника крупноцветкового, определение площади и плотности популяций, исследование пространственной, онтогенетической и виталитетной структуры его ценопопуляций (ЦП) в южной части Приволжской возвышенности в административных границах Саратовской области.

Территория района исследования расположена в междуречье Волги и Медведицы и тянется до южной границы области. Приволжская



возвышенность характеризуется сильно расчленённым рельефом и изрезанностью долинами малых рек, оврагами и балками. Коренные породы иногда выходят на дневную поверхность и создают большую пестроту почвообразующих пород. Пересеченный рельеф формирует разнообразие микроклиматических условий и местообитаний. Климат умеренно континентальный, причём этот показатель существенно возрастает с севера на юг. Район исследования относится к степной зоне с господствующим чернозёмным типом почвообразования. Однако, в силу многообразия местных физико-географических условий почвообразования, почвенный покров отличается большим разнообразием, что является одной из причин флористического разнообразия и богатства травяной растительности района исследования [22]. Согласно ботанико-географическому районированию северная часть Саратовского правобережья относится к Среднерусской

(Верхнедонской) подпровинции Восточно-европейской лесостепной провинции Евразийской степной области. Зональными типами растительности являются широколиственные леса и луговые степи. Южная часть правобережья отнесена к Среднедонской провинции Причерноморской (Понтической) степной провинции Евразийской степной области. Зональными типами растительности являются подзоны разнотравно-типчаково-ковыльных степей [22–24]. Кроме того, в районе исследования имеются значительные площади обнажений карбонатных пород, на которых развилась кальцефильная растительность [25].

Материалы и методы

Объектом исследования являлись ЦП копеечника крупноцветкового (*Hedysarum grandiflorum* Pall.), находящиеся в южной части Приволжской возвышенности в административных границах Саратовской области (рис. 1).

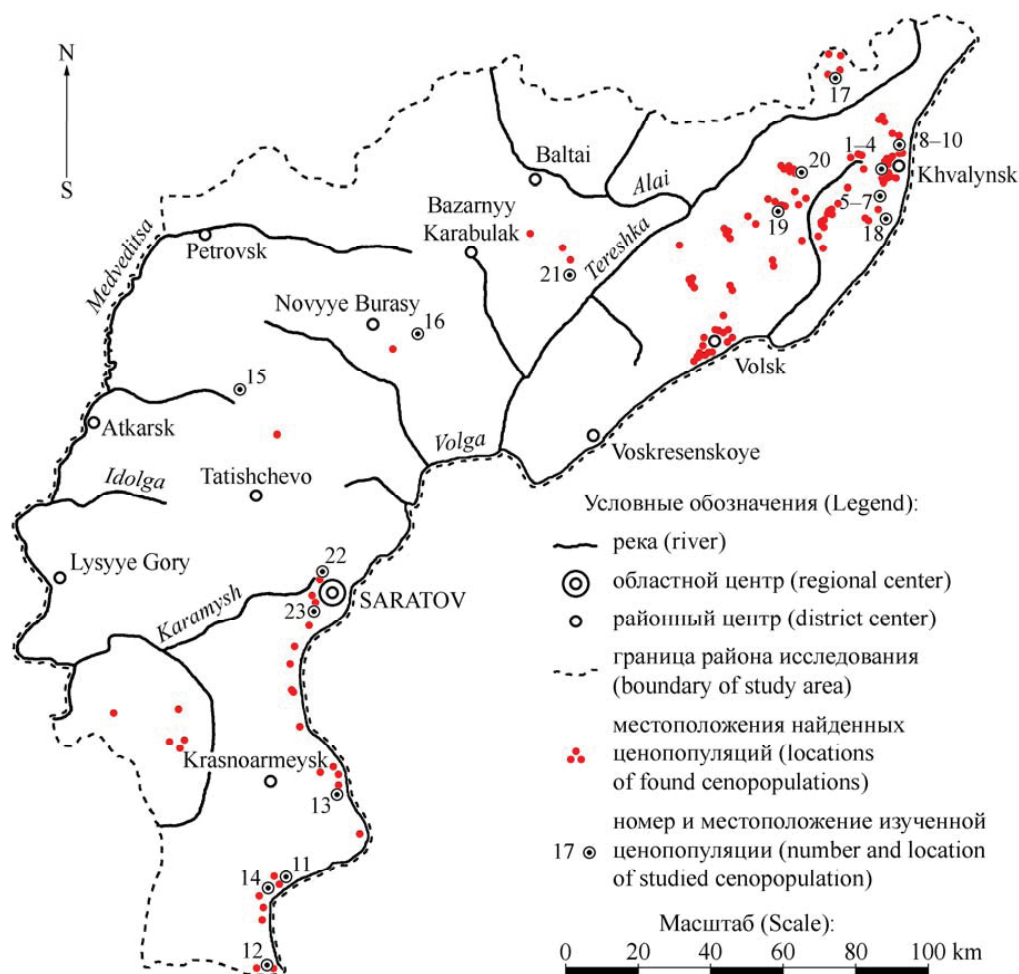


Рис. 1. Карта-схема района исследования
Fig. 1. Quick map of the study area



Исследование проводилось в 2007–2021 гг. Для выявления распространения копеечника использовались в основном данные маршрутных наблюдений, кроме того, учитывалась информация с гербарных образцов Гербариев СГУ (SARAT, SARP), МГУ (MW) и ИЭВБ РАН (PVB), литературные данные и устные сообщения. Нахождение ЦП *H. grandiflorum* и сообществ с его участием осуществлялось обследованием подходящих для него местообитаний с учётом разнообразия особенностей геологического строения, рельефа, почв, растительности и флоры района исследования [22–25] и, кроме того, с применением спутниковых карт с сайтов Wikimapia [26], Google [27] и Яндекс [28]. Особи всех встреченных ЦП копеечника учитывались при подсчёте общей численности и плотности популяций.

Было подробно изучено 23 ЦП копеечника крупноцветкового в местообитаниях с различными экологическими условиями, в которых было заложено более 600 учётных площадок (по 25–30 в каждом фитоценозе). При исследовании использовались стандартные методики описания ЦП [29] с заложением учётных площадок в 1 м² и описанием каждой особи копеечника среднего генеративного онтогенетического состояния. Для определения жизненности ЦП была разработана и применялась авторская пятибалльная шкала критериев [30]. Описание пространственной структуры ЦП осуществлялось с зарисовкой каждой учётной площадки. Онтогенетическое состояние особей копеечника определялось по методике, разработанной В. Н. Ильиной [31]. Типы ЦП и виталитетное состояние определялись с применением индексов восстановления (I_v), замещения (I_z), старения (I_c), возрастности (Δ) и эффективности (ω) [32–35]. Статистическая обработка результатов исследования проводилась общепринятыми методами с применением интегрированной системы «Statistica» версии 10.0 и Microsoft Office Excel 2003. Всего за период изучения было описано более 3600 особей вида. С рекогносцировочными исследованиями пройдено более 1200 км.

Краткая характеристика изученных местообитаний и ЦП приводится в Приложении.

Результаты и их обсуждение

Распространение популяций копеечника показано на карте-схеме (см. рис. 1). Все популяции в районе исследования занимают общую площадь около 30,8 га, на которых располагается не менее 2,068 млн особей копеечника, из которых генеративных – около 1,305 млн. Сред-

няя плотность особей колеблется от 4,6 до 18,4, а генеративных – от 2,8 до 11,4 ос./м². В некоторых местах из-за трансформации фитоценозов в сторону зональных сообществ и разрушения мест обитания жизненность копеечника низка. Естественно, распространение данного вида связано со специфическими местообитаниями, но встречаемость его в этих местах носит вероятностный характер, т. к. в большинстве случаев в типичных местах даже отдельные особи вида не встречаются [36]. В целом, от петрофитных степей северо-востока к типчаково-ковыльным степям юго-западной части района исследования численность особей, площадь и плотность ценопопуляций снижаются.

Относительно распространения, численности и плотности *H. grandiflorum* в других областях сведения скудные и характеризуют отдельные ЦП, редко целые популяции, при этом континуально подробный анализ распространения и численности популяций с больших территорий даётся в известной степени редко. Есть данные из республик Башкортостан (средняя плотность 3,3–20,6 ос./м²) и Татарстан (около 15 популяций), а также Белгородской (около 10 популяций), Волгоградской (более 25 популяций, средняя плотность 2,2 ос./м², численность высокая), Ростовской (около 20 популяций, средняя плотность 0,1–4,8 ос./м², численность высокая) и Самарской (подробно описано распространение, средняя плотность 2,6–8,3 ос./м²) областей [4, 6–8, 10–14, 17, 19, 37–40], в совокупности заметно некоторое снижение плотности ценопопуляций от северных частей ареала к южным.

Пространственная структура ЦП копеечника характеризуется агрегированным типом размещения особей. Схему группового размещения особей приводим на примере типичной ЦП номер два, находящейся в верхней части склона южной экспозиции в окр. Хвалынска (рис. 2).

Как видно из рис. 2, встречаются места полного отсутствия особей и скопления до 25–30 и более ос./м², при этом оптимальным является 5–7 взрослых особей на м². Также нестабильно и проективное покрытие, например, наибольшее покрытие копеечника встретилось в фитоценозе 19 (14,47%), а наименьшее – в 18 (0,23%). В пределах фитоценозов на отдельных учётных площадках проективное покрытие может быть намного больше (например, во втором сообществе встретилось максимальное покрытие 57%, в 17-м – 41%), причиной этого является присутствие в большинстве изученных фитоценозов сильно выраженного микро-

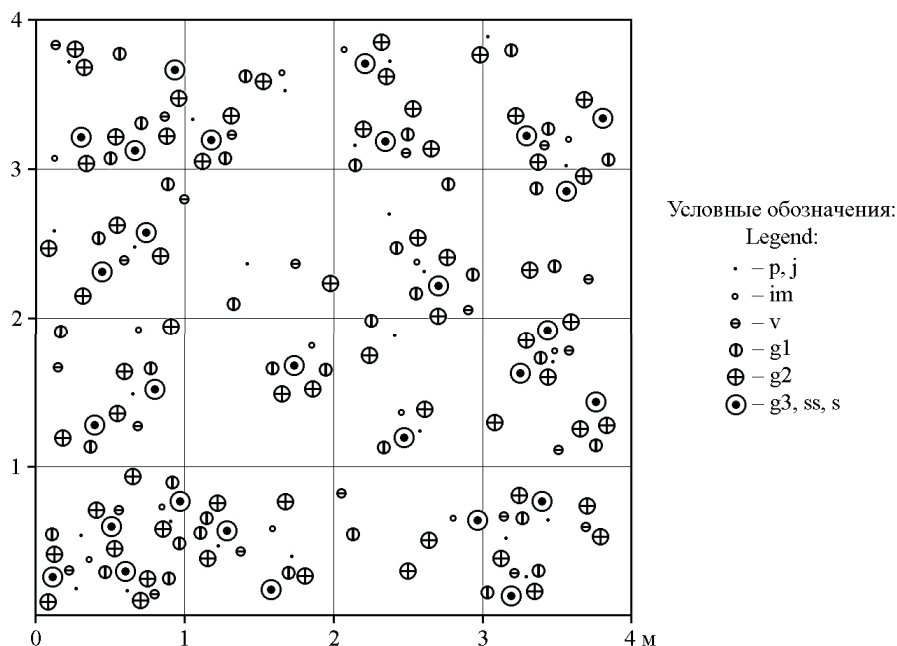


Рис. 2. Схема группового размещения особей в ЦП *H. grandiflorum*
Fig. 2. Scheme of group placement of individuals in the cenopopulations of *H. grandiflorum*

рельефа и агрегированное размещение особей копеечника. В ЦП с низкой плотностью особей размеры и плотность группировок снижаются, а расстояния между ними увеличиваются.

Между группировками обычно единичные молодые особи копеечника. При анализе структуры ЦП выделяются три уровня скоплений (рис. 3).

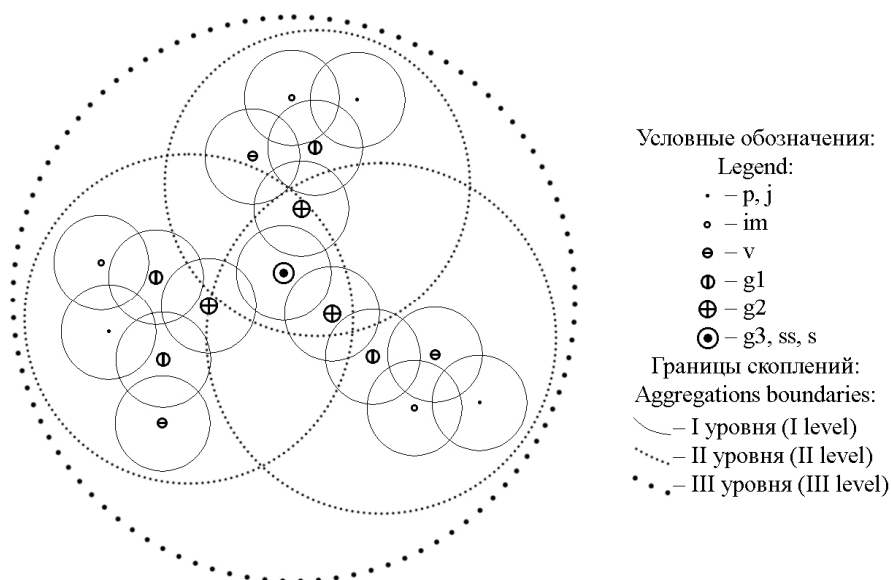


Рис. 3. Схема формирования скоплений разного уровня в ЦП *H. grandiflorum*
Fig. 3. Scheme of formation aggregations of different levels in the cenopopulations of *H. grandiflorum*

Скопления первого уровня характеризуются малым размером и состоят в основном из прегенеративных особей. Когда такие особи группируются вокруг генеративных, формируются

агрегации второго уровня. Большие группировки третьего уровня состоят из особей всех онтогенетических периодов, при этом прегенеративные и генеративные особи скапливаются вокруг старых



генеративных и постгенеративных. Формирование группировок в ЦП копеечника связаны с эндогенными (характер распространения семян, особенности роста и развития особей, возрастное развитие ценопопуляционных локусов) и экзогенными (неоднородность среды, воздействие человека и животных) причинами, как и в других частях ареала [41].

Изученные популяции являются, как правило, нормальными полночленными, редко не-

полночленными. Возрастные спектры одно- и редко двухвершинные, в основном с максимумом на особях генеративного периода. Генеративные растения обычно преобладают над пре- и постгенеративными. Базовый онтогенетический спектр изученного вида полночленный, одновершинный, центрированный, с максимумом на зрелом генеративном состоянии, что характерно для стержнекорневых каудексовых поликарпиков, особенно бобовых [29] (рис. 4).

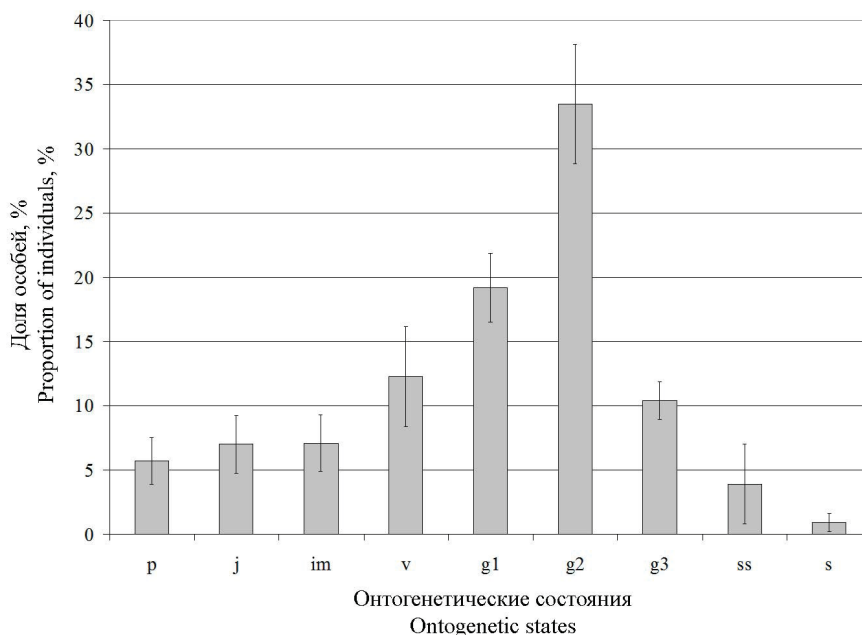


Рис. 4. Базовый онтогенетический спектр *H. grandiflorum*
Fig. 4. Basic ontogenetic spectrum of *H. grandiflorum*

Тип динамики возрастного состава флуктуационный, так как соотношение онтогенетических состояний непостоянно из-за изменения числа прегенеративных особей, поэтому иногда происходит небольшой временный сдвиг онтогенетических спектров влево. Подобные тенденции распределения прослеживаются и в других регионах [41]. При отрицательном воздействии различных факторов, в том числе антропогенных, ЦП достаточно быстро становятся неполночленными, одновершинными, правосторонними с максимумом на старом генеративном состоянии [42]. Такие ЦП вытесняются из фитоценоза другими видами, что отмечается и в других частях ареала [39, 43].

В Волгоградской, Ростовской и Самарской областях ЦП нормальные, полночленные и по соотношению онтогенетических групп похожи на изученные ЦП, при этом из Башкирского Предуралья описываются нормальные неполночленные ЦП с максимумом на молодом генеративном

или даже на виргинильном состоянии [4, 7, 8, 15, 16, 18, 20, 21, 39], что, возможно, является следствием более благоприятных условий в северных территориях.

Индекс восстановления (I_v) колеблется от 12.8 до 103.7% и в среднем равен 53.9%, что показывает достаточную численность молодых растений. Индекс замещения (I_z) варьирует в пределах 10.6–103.7%, в среднем 50.5%, что также указывает на благоприятные условия для возобновления особей и устойчивое состояние популяций. Индекс старения (I_c) меняется в пределах от 0 до 18.1%, в среднем равен 5.2%. Индекс возрастности (Δ) меняется в пределах от 0.29 до 0.56. Индекс эффективности (ω) популяций, характеризующий среднюю энергетическую нагрузку на среду, колеблется от 0.38 до 0.69. По классификации «дельта-омега» преобладающая часть популяций являются переходными и зрелыми, но есть и молодые, зреющие и стареющие (рис. 5).

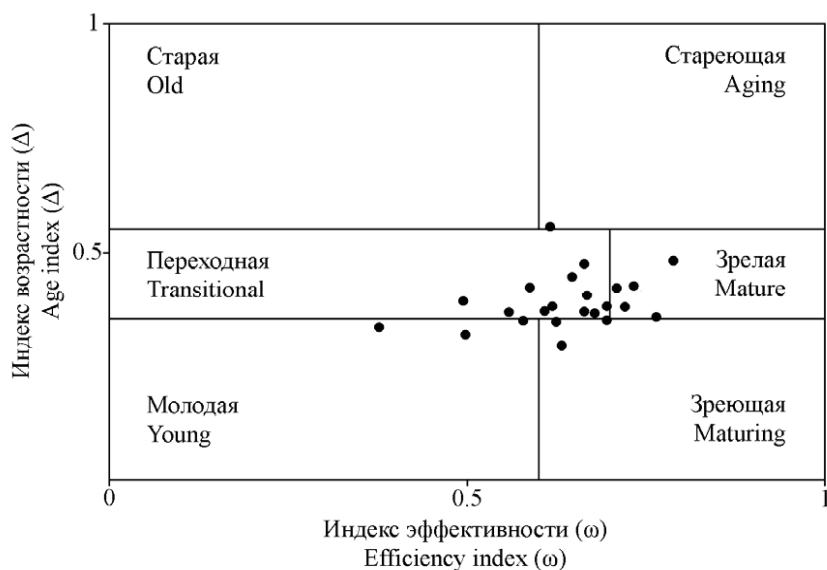


Рис. 5. Распределение популяций *H. grandiflorum* по классификации Л. А. Животовского [35]

Fig. 5. Distribution populations of *H. grandiflorum* according to the classification of L. A. Zhivotovskii [35]

Как показали результаты исследования, большинство ЦП характеризуется средним уровнем жизненности, при этом максимум

жизненности соответствует средней глубине залегания почвообразующей породы (около 8 см) [36] (рис. 6).

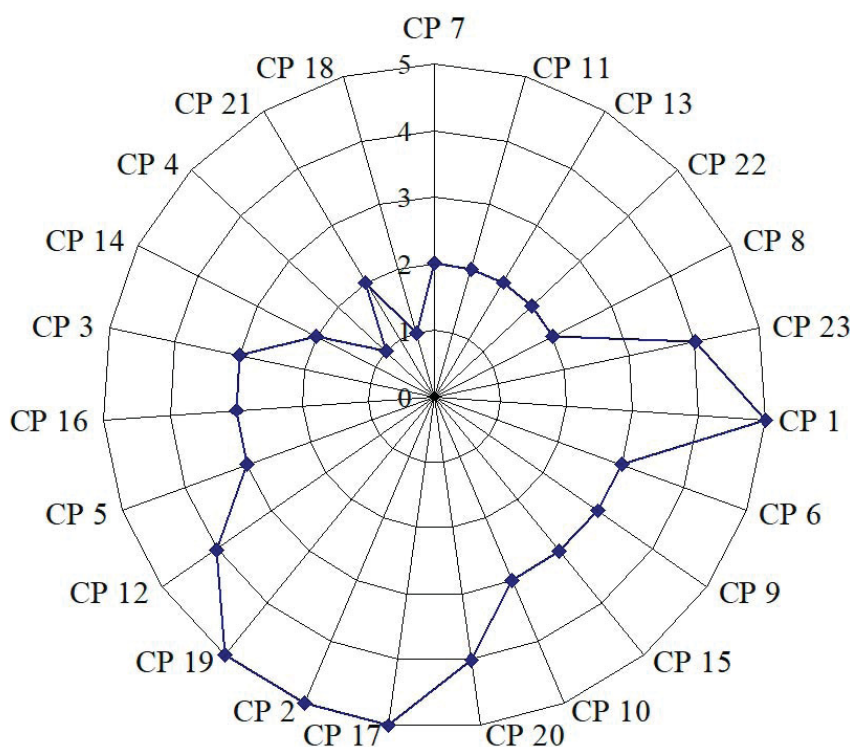


Рис. 6. Соотношение уровней жизненности исследованных ЦП *H. grandiflorum* (1–5 – уровни жизненности) (по мере увеличения глубины залегания почвообразующей породы от CP (ЦП) 7 к CP (ЦП) 18)

Fig. 6. The ratio of vitality levels of the studied cenopopulations (CP) of *H. grandiflorum* (1–5 – vitality levels (as the depth of the native rock increases from CP 7 to CP 18)



В ЦП преобладают особи среднего жизненного состояния, но в некоторых местах из-за трансформации фитоценозов в сторону зональных сообществ и разрушения мест обитания жизненность копеечника низкая. ЦП из Волгоградской, Ростовской и Самарской областей, как и изученные, характеризуются высокой жизненностью и устойчивым состоянием, а из Башкирского Предуралья – являются молодыми, находящимися при этом в депрессивном и в процветающем состоянии [4, 7, 8, 39, 44].

Заключение

Таким образом, все популяции в районе исследования занимают общую площадь около 30,8 га, на которых располагается не менее 2,068 млн особей копеечника, из которых генеративных – около 1,305 млн. Средняя плотность особей колеблется от 4,6 до 18,4, а генеративных – от 2,8 до 11,4 ос./м². От северо-востока к юго-западу южной части Приволжской возвышенности численность особей и плотность ЦП копеечника снижаются, а их площади уменьшаются. Базовый онтогенетический спектр ЦП в районе исследования одновышинный, центрированный, с максимумом на зрелом генеративном состоянии, но из-за небольших временных сдвигов онтогенетических спектров влево тип динамики возрастного состава флуктуационный. Популяции являются, как правило, нормальными полночленными, переходными и зрелыми, среднего уровня жизненности и находятся в устойчивом состоянии.

По совокупности критериев популяции копеечника крупноцветкового в районе исследования находятся в нормальном и устойчивом состоянии. Но, несмотря на это, возникает вопрос о необходимости и корректности охраны *H. grandiflorum* [45]. Главное ограничение в распространении этого вида – его стенобионтность относительно большинства экологических режимов. Поэтому даже в местах с высокой плотностью его побегов, этот вид необходимо оберегать, и главным мероприятием по его охране является сохранение конкретных мест обитания, подходящих по амплитуде экологических факторов. К подобным выводам пришли исследователи из соседних областей при изучении проблемы охраны копеечников [46, 47].

Список литературы

1. Strassburg B. B. N., Iribarrem A., Beyer H. L., Cordeiro C. L., Crouzeilles R., Jakovac C. C., Junqueira A. B., Lacerda E., Latawiec A. E., Balmford A., Brooks T. M., Butchart S. H. M., Chazdon R. L., Erb K.-H., Brancalion P., Buchanan G., Cooper D., Díaz S., Donald P. F., Kapos V., Leclère D., Miles L., Obersteiner M., Plutzer C., Scaramuzza C. A. de M., Scarano F. R., Visconti P. Global priority areas for ecosystem restoration // *Nature*. 2020. Vol. 586, № 7831. P. 724–729. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2784-9>
2. Corlett R. T. Safeguarding our future by protecting biodiversity // *Plant Diversity*. 2020. Vol. 42, № 4. P. 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.pld.2020.04.002>
3. Selyutina I. Y., Konichenko E. S., Zibzeev E. G., Kuban I. N. Genetic diversity of the endangered endemic species *Hedysarum sangilense* Krasnoborov et Timokhina (Fabaceae) // *Botanica Pacifica: A Journal of Plant Science and Conservation*. 2021. Vol. 10, № 1. P. 29–35. <https://doi.org/10.17581/bp.2021.10109>
4. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы) / Министерство природных ресурсов и экологии РФ и Росприроднадзор. М., 2008. 855 с.
5. Красная книга Саратовской области: Грибы. Лишайники. Растения. Животные / Министерство природных ресурсов и экологии Саратовской области. Саратов : Папирус, 2021. 496 с.
6. Лаврентьев М. В., Архипова Е. А., Болдырев В. А. Род *Hedysarum* L. в гербарии Саратовского государственного университета (SARAT, SARP) // *Известия Саратовского университета*. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 70–74.
7. Мулдашев А. А., Маслова Н. В., Елизарьева О. А., Галеева А. Х. Характеристика возрастного состава популяций *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) в Башкирском Предуралье // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2013. № 10 (159). С. 198–201.
8. Сынпун Н. А. Структура популяций *Hedysarum grandiflorum* Pall. в Волгоградской области // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2013. Т. 15, № 3-1. С. 346–351.
9. Ильина В. Н. Структура и состояние популяций средневожских видов рода *Hedysarum* L. (Fabaceae) // *Самарский научный вестник*. 2014. № 2 (7). С. 37–40.
10. Abramova L. M., Karimova O. A., Mustafina A. N. Characteristic of coenopopulations of a rare species *Hedysarum grandiflorum* Pall. in stony steppes of the Cis-Urals // *Italian Science Review*. 2014. № 2 (11). P. 241–244.
11. Ильина В. Н., Митрошенкова А. Е. Распространение *Hedysarum gmelinii* Ledeb., *H. grandiflorum* Pall. и *H. razoumovianum* Fisch. et Helm (Fabaceae) в Самарской области // *Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии*. 2017. Т. 26, № 3. С. 204–213.
12. Сенатор С. А., Саксонов С. В., Васюков В. М., Иванова А. В., Калмыкова О. Г., Кин Н. О., Князев М. С., Письмаркина Е. В. XVI экспедиция-конференция лаборатории проблем фиторазнообразия Института экологии Волжского бассейна РАН // *Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии*. 2018. Т. 27, № 3. С. 67–97. <https://doi.org/10.24411/2073-1035-2018-10051>



13. Лысенко Т. М., Иванова А. В., Трантина Е. В., Васюков В. М. Новые флористические находки в Самарской, Саратовской и Ульяновской областях // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 3. С. 71–77.
14. Голованов Я. М., Князев М. С., Ямалов С. М., Королюк А. Ю., Лебедева М. В. Флористические находки на территории Оренбургской области и некоторых сопредельных территориях (по материалам экспедиций 2016–2017 гг.) // Turczaninowia. 2018. Т. 21, № 1. С. 131–143. <https://doi.org/10.14258/turczaninowia.21.1.12>
15. Зенкина Т. Е., Ильина В. Н. Характеристика структуры ценопопуляций копеечника крупноцветкового (*Hedysarum grandiflorum* Pall., Fabaceae) с использованием методов пространственной статистики // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2019. Т. 28, № 1. С. 55–62. <https://doi.org/10.24411/2073-1035-2018-10181>
16. Абрамова Л. М., Мустафина А. Н., Каримова О. А., Шигапов З. Х. Структура и состояние популяций трех редких видов рода *Hedysarum* (Fabaceae) на южном Урале // Ботанический журнал. 2019. Т. 104, № 5. С. 729–740. <https://doi.org/10.1134/S0006813619040021>
17. Васюков В. М., Сенатор С. А., Зибзеев Е. Г., Королюк А. Ю., Саксонов С. В. Материалы к флоре Предволжья Самарской, Ульяновской областей и Республики Татарстан // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2019. Т. 13, № 3. С. 276–289. <https://doi.org/10.24411/2072-8816-2019-10053>
18. Maslova N. V., Muldashev A. A., Elizaryeva O. A. Creating rare species artificial populations of the genus *Hedysarum* L. (Fabaceae) // IOP Conference Series : Earth and Environmental Science. 2019. № 022200. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/272/2/022200>
19. Ермолаева О. Ю., Карасёва Т. А., Федяева В. В. Итоги мониторинга редких видов растений, грибов и лишайников в Аксайском районе Ростовской области // Разнообразие растительного мира. 2020. № 2 (5). С. 51–61. <https://doi.org/10.22281/2686-9713-2020-2-51-61>
20. Супрун Н. А. Современное состояние ценопопуляций *Hedysarum grandiflorum* Pall. на территории Среднего Дона Волгоградской области // Растительный мир азиатской России : Вестник Центрального сибирского ботанического сада СО РАН. 2021. № 2 (42). С. 105–111. <https://doi.org/10.15372/RMAR20210201>
21. Ilyina V. N., Atadzhanov I. R., Vlasenko N. V. On ontogenetic consortia of *Hedysarum grandiflorum* L. in specially protected natural territories of the Samara region // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2021. Т. 30, № 2. С. 59–60. <https://doi.org/10.24412/2073-1035-2021-10391>
22. Учебно-краеведческий атлас Саратовской области / В. В. Аникин [и др.]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2013. 144 с.
23. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
24. Энциклопедия Саратовского края (в очерках, событиях, фактах, именах) / под ред. В. И. Вардугина. Саратов : Приволжское издательство, 2011. 444 с.
25. Гришин П. Н., Кравченко В. В., Болдырев В. А. Почвы Саратовской области, их происхождение, состав и агрохимические свойства: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение». Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 176 с.
26. Wikimapia [Электронный ресурс]. URL: <http://wikimapia.org/> (дата обращения: 16.08.2021).
27. Google [Электронный ресурс]. URL: <https://www.google.ru/maps/> (дата обращения: 16.08.2021).
28. Яндекс [Электронный ресурс]. URL: <https://yandex.ru/maps/> (дата обращения: 16.08.2021).
29. Ценопопуляции растений. М. : Наука, 1976. 217 с. ; 1977. 184 с. ; 1988. 199 с.
30. Лаврентьев М. В. Ботанико-экологическая характеристика *Hedysarum grandiflorum* Pall. и фитоценозов с его участием в южной части Приволжской возвышенности : дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2018. 197 с.
31. Ильина В. Н. Онтогенез копеечника крупноцветкового (*Hedysarum grandiflorum* Pall.) // Онтогенетический атлас растений. Йошкар-Ола : МарГУ, 2007. Т. V. С. 126–132.
32. Уранов А. А. Возрастной спектр фитоценопопуляций как функция времени и энергетических волновых процессов // Научные доклады высшей школы. Биологические науки. 1975. № 2. С. 7–34.
33. Жукова Л. А. Динамика ценопопуляций луговых растений в естественных фитоценозах // Динамика ценопопуляций травянистых растений. Киев : Наукова думка, 1987. С. 9–19.
34. Глотов Н. В. Об оценке параметров возрастной структуры популяций растений // Жизнь популяций в гетерогенной среде. Йошкар-Ола : Периодика Марий Эл, 1998. Ч. I. С. 146–149.
35. Животовский Л. А. Онтогенетические состояния, эффективная плотность и классификация популяций растений // Экология. 2001. № 1. С. 3–7.
36. Лаврентьев М. В., Болдырев В. А. Характеристика местообитаний и адаптации к ним *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae, Dicotyledones) в южной части Приволжской возвышенности // Поволжский экологический журнал. 2017. № 1. С. 54–61. <https://doi.org/10.18500/1684-7318-2017-1-54-61>
37. Ильина В. Н. Современное состояние популяций копеечников в бассейне средней Волги // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2007. Т. 16, № 1–2 (19–20). С. 235–240.
38. Копылов-Гуськов Ю. О. Новые находки видов Красной книги Ростовской области // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2015. Т. IX, № 3. С. 129–134.



39. Абрамова Л. М., Ильина В. Н., Каримова О. А., Мустафина А. Н. Сравнительный анализ структуры популяций *Hedysarum grandiflorum* (Fabaceae) в Самарской области и Республике Башкортостан // Растительные ресурсы. 2016. Т. 52, № 2. С. 225–239.
40. Письмаркина Е. В., Силаева Т. Б. Флористические материалы для ведения Красной книги Ульяновской области за 2015 год // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. № 1. С. 87–91.
41. Ильина В. Н. Эколого-биологические особенности и структура популяций редких видов рода *Hedysarum* L. в условия бассейна Средней Волги : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тольятти, 2006. 19 с.
42. Лаврентьев М. В. Особенности адаптации *Hedysarum grandiflorum* Pall. в различных условиях окружающей среды // Живые системы – 2019 : сборник научных статей. Саратов : Амирит, 2019. С. 111–113.
43. Ильина В. Н. Изменения базовых онтогенетических спектров популяций некоторых редких видов растений Самарской области при антропогенной нагрузке на местообитания // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2015. Т. 24, № 3. С. 144–170.
44. Мулдашев А. А., Елизарьева О. А., Маслова Н. В., Галеева А. Х. Оценка жизнестойкости популяций *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) в Республике Башкортостан // Вестник Оренбургского государственного университета. 2014. № 6 (167). С. 36–40.
45. Лаврентьев М. В. Особенности охраны *Hedysarum grandiflorum* Pall. // Экобиотех. 2019. Т. 2, № 4. С. 515–519. <https://doi.org/10.31163/2618-964X-2019-2-4-515-519>
46. Родионова Г. Н., Ильина В. Н. Состояние и охрана популяций редких бобовых растений каменистых степей Самарского Заволжья // Биотехнология, экология, охрана окружающей среды : сб. науч. тр. М. : ООО «Графикон-принт», 2005. С. 222–224.
47. Супрун Н. А. Проблемы охраны природных популяций редких видов растений Волгоградской области (на примере видов рода *Hedysarum* L.) // Изучение, сохранение и восстановление естественных ландшафтов : сб. ст. VII Всерос. с междунар. участием науч.-практ. конф. М. : Планета, 2017. С. 123–126.
3. Selyutina I. Y., Konichenko E. S., Zibzeev E. G., Kuban I. N. Genetic diversity of the endangered endemic species *Hedysarum sangilense* Krasnoborov et Timokhina (Fabaceae). *Botanica Pacifica: a Journal of Plant Science and Conservation*, 2021, vol. 10, iss. 1, pp. 29–35. <https://doi.org/10.17581/bp.2021.10109>
4. *Krasnaia kniga Rossiiskoi Federatsii (rasteniia i griby)* [Red Book of the Russian Federation (plants and fungi)]. Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation and Rospotrebnadzor. Moscow, 2008. 855 p. (in Russian).
5. *Krasnaia kniga Saratovskoi oblasti: Griby. Lishainiki. Rasteniia. Zhivotnye* [Red Book of the Saratov Region: Mushrooms. Lichens. Plants. Animals]. Ministry of Natural Resources and Ecology of the Saratov Region. Saratov, Papyrus Publ., 2021. 496 p. (in Russian).
6. Lavrentyev M. V., Arkhipova E. A., Boldyrev V. A. Genus *Hedysarum* L. in herbarium of Saratov State University (SARAT, SARP). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2013, vol. 13, iss. 2, pp. 70–74. (in Russian).
7. Muldashev A. A., Maslova N. V., Elizaryeva O. A., Galeeva A. Ch. Characteristic of age structure of populations *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) in the Pre-Urals of Bashkortostan Republic. *Vestnik of the Orenburg State University*, 2013, no. 10 (159), pp. 198–201 (in Russian).
8. Suprun N. A. The *Hedysarum grandiflorum* Pall. population structure in the Volgograd region. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2013, vol. 15, no. 3-1, pp. 346–351 (in Russian).
9. Ilyina V. N. Structure and population condition of the Middle Volga species of *Hedysarum* L. (Fabaceae). *Samara Journal of Science*, 2014, no. 2 (7), pp. 37–40 (in Russian).
10. Abramova L. M., Karimova O. A., Mustafina A. N. Characteristic of coenopopulations of a rare species *Hedysarum grandiflorum* Pall. in stony steppes of the Cis-Urals. *Italian Science Review*, 2014, no. 2 (11), pp. 241–244.
11. Ilina V. N., Mitroshenkova A. E. Distribution of *Hedysarum gmelinii* Ledeb., *H. grandiflorum* Pall. and *H. razoumovianum* Fisch. et Helm (Fabaceae) in the Samara region. *Samarskaya Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2017, vol. 16, no. 3, pp. 204–213 (in Russian).
12. Senator S. A., Saksonov S. V., Vasiukov V. M., Ivanova A. V., Kalmykova O. G., Kin N. O., Kniazev M. S., Pis'markina E. V. XVI expedition-conference of the laboratory for problems of phytodiversity at the Institute of Ecology of the Volga river basin of RAS. *Samarskaya Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2018, vol. 27, no. 3, pp. 67–97 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/2073-1035-2018-10051>
13. Lysenko T. M., Ivanova A. V., Trantina E. V., Vasjukov V. M. New floristic findings in Samara, Saratov and Ulyanovsk regions. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2018, no. 3, pp. 71–77 (in Russian).

References

1. Strassburg B. B. N., Iribarrem A., Beyer H. L., Cordeiro C. L., Crouzeilles R., Jakovac C. C., Junqueira A. B., Lacerda E., Latawiec A. E., Balmford A., Brooks T. M., Butchart S. H. M., Chazdon R. L., Erb K.-H., Brancalion P., Buchanan G., Cooper D., Díaz S., Donald P. F., Kapos V., Leclère D., Miles L., Obersteiner M., Plutzer C., Scaramuzza C. A. de M., Scarano F. R., Visconti P. Global priority areas for ecosystem restoration. *Nature*, 2020, vol. 586, iss. 7831, pp. 724–729. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2784-9>
2. Corlett R. T. Safeguarding our future by protecting biodiversity. *Plant Diversity*, 2020, vol. 42, iss. 4, pp. 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.pld.2020.04.002>



14. Golovanov Ya. M., Knyazev M. S., Yamalov S. M., Korolyuk A. Yu., Lebedeva M. V. New floristic records from the Orenburg region and some adjacent regions of Russia (the materials of seasons 2016–2017 expeditions). *Turczaninowia*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 131–143 (in Russian). <https://doi.org/10.14258/turczaninowia.21.1.12>
15. Zenkina T. E., Ilyina V. N. Characteristics of the structure of coenopopulation *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) using spatial statistics methods. *Samarskaya Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2019, vol. 28, no. 1, pp. 55–62 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/2073-1035-2018-10181>
16. Abramova L. M., Mustafina A. N., Karimova O. A., Shigapov Z. H. Structure and state of populations of three rare species of the genus *Hedysarum* (Fabaceae) in the south Urals. *Botanicheskii Zhurnal*, 2019, vol. 104, no. 5, pp. 729–740 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0006813619040021>
17. Vasjukov V. M., Senator S. A., Zibzeev E. G., Korolyuk A. Y., Saksonov S. V. Materials for the flora of Samara, Ulyanovsk regions and the Republic of Tatarstan. *Phytodiversity of Eastern Europe*, 2019, vol. 13, no. 3, pp. 276–289 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/2072-8816-2019-10053>
18. Maslova N. V., Muldashev A. A., Elizaryeva O. A. Creating rare species artificial populations of the genus *Hedysarum* L. (Fabaceae). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, no. 022200. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/272/2/022200>
19. Ermolaeva O. Yu., Karaseva T. A., Fedyaeva V. V. Results of monitoring of rare species of plants, fungi and lichens in the Aksai district of the Rostov region. *Diversity of Plant World*, 2020, no. 2, pp. 51–61 (in Russian). <https://doi.org/10.22281/2686-9713-2020-2-51-61>
20. Suprun N. A. Current condition of coenopopulations of *Hedysarum grandiflorum* Pall. in the territory of the Middle Don of the Volgograd region. *Flora and Vegetation of Asian Russia*, 2021, no. 2 (42), pp. 105–111 (in Russian). <https://doi.org/10.15372/RMAR20210201>
21. Ilyina V. N., Atadzhyanov I. R., Vlasenko N. V. On ontogenetic consortia of *Hedysarum grandiflorum* L. in specially protected natural territories of the Samara region. *Samarskaya Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2021, vol. 30, no. 2, pp. 59–60. <https://doi.org/10.24412/2073-1035-2021-10391>
22. Anikin V. V. [et al.]. *Uchebno-kraevedcheskii atlas Saratovskoi oblasti* [Educational and Local History Atlas of the Saratov Region]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2013. 144 p. (in Russian).
23. Elenevskii A. G., Bulanyi Iu. I., Radygina V. I. *Konspekt flory Saratovskoi oblasti* [Synopsis Flora of the Saratov Region]. Saratov, ITs “Nauka” Publ., 2008. 232 p. (in Russian).
24. *Entsiklopediia Saratovskogo kraia (v ocherkakh, sobytiakh, faktakh, imenakh). Pod red. V. I. Vardugina* [Vardugin V. I., ed. Encyclopedia of the Saratov Territory (in essays, events, facts, names)]. Saratov, Privolzhskoe izdatel'stvo, 2011. 444 p. (in Russian).
25. Grishin P. N., Kravchenko V. V., Boldyrev V. A. *Pochvy Saratovskoi oblasti, ikh proiskhozhdenie, sostav i agrokhimicheskie svoistva: uchebnoe posobie dlia studentov vysshikh uchebnykh zavedenii, obuchaiushchikhsia po napravleniiu «Agrokhiimiia i agropochvovedenie»* [Soils of the Saratov region, their origin, composition and agrochemical properties: a textbook for students of higher educational institutions studying in the field of “Agrochemistry and agrosoil science”]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2011. 176 p. (in Russian).
26. *Wikimapia* [Electronic resource]. Available at: <http://wikimapia.org/> (accessed 16 August 2021).
27. *Google* [Electronic resource]. Available at: <https://www.google.ru/maps/> (accessed 16 August 2021).
28. *Yandex* [Electronic resource]. Available at: <https://yandex.ru/maps/> (accessed 16 August 2021).
29. *Tsenopoliatsii rastenii* [Plant Cenopopulations]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 217 p.; 1977. 199 p.; 1988. 181 p. (in Russian).
30. Lavrentiev M. V. *Botanical and ecological characteristics of Hedysarum grandiflorum* Pall. and phytocenoses with its participation in southern part of the Volga Upland. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Saratov, 2018. 197 p. (in Russian).
31. Ilina V. N. Ontogeny of *Hedysarum grandiflorum* Pall. In: *Ontogeneticheskii atlas rastenii* [Ontogenetic Atlas of Plants]. Yoshkar-Ola, MarSU Publ., 2007, vol. V, pp. 126–132 (in Russian).
32. Uranov A. A. Age spectrum of phytocoenopopulation as a function of time and energy wave processes. *Nauchnye doklady vysshei shkoly. Biologicheskie nauki* [Scientific Reports of Higher School. Biological Sciences], 1975, no. 2, pp. 7–34 (in Russian).
33. Zhukova L. A. Dynamics of cenopopulations of meadow plants in natural phytocenoses. In: *Dinamika tsenopoliatsii travianistykh rastenii* [Dynamics of cenopopulations of herbaceous plants]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987, pp. 9–19 (in Russian).
34. Glotov N. V. On the estimation of the parameters of the age structure of plant populations. In: *Zhizn' populiatsii v geterogennoi srede* [Life of populations in a heterogeneous environment]. Yoshkar-Ola, Mari El Periodicals Publ., 1998, part I, pp. 146–149 (in Russian).
35. Zhivotovskii L. A. Ontogenetic states, effective density and classification of plant populations. *Ecology*, 2001, no. 1, pp. 3–7 (in Russian).
36. Lavrentiev M. V., Boldyrev V. A. Habitat and adaptation characterization of *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae, Dicotyledones) in the southern Volga Upland. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2017, no. 1, pp. 54–61 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1684-7318-2017-1-54-61>



37. Ilina V. N. The current state of the populations sweet-vetchs in basin of the middle Volga. *Samarskaya Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2007, vol. 16, no. 1-2 (19-20), pp. 235–240 (in Russian).
38. Kopylov-Guskov Yu. O. New finds of species from the Red Book of the Rostov Region. *Phytodiversity of Eastern Europe*, 2015, vol. IX, no. 3, pp. 129–134 (in Russian).
39. Abramova L. M., Iljina V. N., Karimova O. A., Mustafina A. N. Comparative analysis of population structure of *Hedysarum grandiflorum* (Fabaceae) in Samara region and Bashkortostan Republic. *Rastitel'nye Resursy*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 225–239 (in Russian).
40. Pismarkina E. V., Silaeva T. B. Floral materials for the Red data Book of the Ulyanovsk Region over 2015. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*, 2016, no. 1, pp. 87–91 (in Russian).
41. Ilina V. N. *Ecological and biological features and structure of populations of rare species of the genus Hedysarum L. in the conditions of the Middle Volga basin*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Tolyatti, 2006. 19 p. (in Russian).
42. Lavrentiev M. V. Features of adaptation of *Hedysarum grandiflorum* Pall. in various environmental conditions. In: *Zhivye sistemy – 2019: sbornik nauchnykh statey* [Living Systems – 2019: collection of scientific articles]. Saratov, Amirit Publ., 2019, pp. 111–113 (in Russian).
43. Ilina V. N. Changing basic ontogenetic spectrum of populations of some rare species of plants Samara region in anthropogenic pressures on habitats. *Samarskaya Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2015, vol. 24, no. 3, pp. 144–170 (in Russian).
44. Muldashev A. A., Elizaryeva O. A., Maslova N. V., Galeeva A. Kh. Vitality structure of populations *Hedysarum grandiflorum* Pall. (Fabaceae) of Bashkortostan Republic. *Vestnik of the Orenburg State University*, 2014, no. 6 (167), pp. 36–40 (in Russian).
45. Lavrentiev M. V. Features of protection of *Hedysarum grandiflorum* Pall. *Ecobiotech*, 2019, vol. 2, iss. 4, pp. 515–519 (in Russian). <https://doi.org/10.31163/2618-964X-2019-2-4-515-519>
46. Rodionova G. N., Ilina V. N. Status and protection of populations of rare leguminous plants in the stony steppes of the Samara Trans-Volga. In: *Biotehnologiya, ekologiya, okhrana okruzhaiushchei sredy: sb. nauch. tr.* [Biotechnology, Ecology, Environmental Protection: coll. sci. arts]. Moscow, Grafikon-print Publ., 2005, pp. 222–224 (in Russian).
47. Suprun N. A. Problems of protection of natural populations of rare plant species in the Volgograd region (on the example of species of the genus *Hedysarum* L.). In: *Izucheniye, sokhraneniye i vosstanovleniye estestvennykh landshaftov; sb. st. VII vseros. s mezhdunar. uchastiem nauch.-prakt. konf.* [Study, Conservation and Restoration of Natural Landscapes: coll. arts. VII All-Russ. sci.-pract. conf. with intern. participation]. Moscow, Planeta Publ., 2017, pp. 123–126 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.02.2022; одобрена после рецензирования 02.03.2022; принята к публикации 04.03.2022
The article was submitted 06.02.2022; approved after reviewing 02.03.2022; accepted for publication 04.03.2022



Сведения об изученных местообитаниях и ценопопуляциях
Information about the studied habitats and cenopopulations

Местоположение ЦП / Location CP	Почва, почвообразующая порода / Soil, native rock	Глубина залегания почвообразующей породы, см / Depth occurrence of native rock, cm	Фитоценоз и доминирующие виды / Phytocenosis and dominant species	Площадь, м ² / Area, m ²	Проективное покрытие / копеечника, % Projective cover of sweetvetch, %	Численность особей копеечника, сот. шт. / Number individuals of sweetvetch, hundred pcs.
1	2	3	4	5	6	7
1. Окр. Хвалынского, северо-восточнее лагеря «Лесная поляна» в нижней трети склона южной экспозиции меловой горы	Литосоль карбонатная, мел	2–11	Петрофитная степь, <i>Hedysarum grandiflorum</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	540	12.4	6.9
2. Там же, в средней части склона южной экспозиции	То же	0–13	Петрофитная степь, <i>Pimpinella tragium</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	625	13.0	10.1
3. Там же, на вершине склона южной экспозиции	Дерново-карбонатная, мел	15–21	Петрофитная степь, <i>Hedysarum grandiflorum</i> , <i>Gypsophila altissima</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	470	3.2	4.4
4. Там же, на вершине склона северо-восточной экспозиции	То же	21–33	Типчаково-ковыльная степь, <i>Onosma volgensis</i> , <i>Bromopsis riparia</i>	635	1.0	1.2
5. Юго-западнее Хвалынского в средней части склона южной экспозиции	То же	11–17	Петрофитная степь, <i>Onosma volgensis</i> , <i>Calamagrostis epigeios</i>	315	2.4	3.3
6. Там же, в верхней трети склона южной экспозиции	Литосоль карбонатная, мел	0–6	Петрофитная степь, <i>Onosma volgensis</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	430	1.9	7.9
7. Там же, в верхней трети склона юго-западной экспозиции	То же	0–1	Петрофитная степь, <i>Scabiosa isetensis</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	285	1.3	2.4
8. На горе Богданиха Хвалынского района, на юго-восточном склоне вдоль сосновых посадок	То же	0–3	Петрофитная степь, <i>Astragalus testiculatus</i> , <i>Hedysarum grandiflorum</i>	135	1.2	1.1



Продолжение приложения / Continuation of the Appendix

1	2	3	4	5	6	7
9. Там же, на склоне юго-восточной экспозиции на опушке сосновых посадок	То же	0–6	Петрофитная степь, <i>Helianthemum cretaceum</i> , <i>Pimpinella tragium</i>	270	3.5	2.8
10. Там же, на юго-восточном склоне вершины горы Богданиха на окраине сосновых посадок	То же	0–9	Петрофитная степь, <i>Helianthemum cretaceum</i> , <i>Astragalus albicaulis</i> , <i>Hedysarum grandiflorum</i>	685	3.3	8.4
11. В окр. с. Меловое Красноармейского района, на склоне осыпи юго-восточной экспозиции	Меловая осыпь	0	Петрофитная степь, <i>Hedysarum grandiflorum</i> , <i>Artemisia salsoloides</i>	520	1.9	6.7
12. В окр. с. Даниловка Красноармейского района, в верхней трети склона южной экспозиции северного берега залива Даниловка	Дерново-карбонатная, карбонатная глина	9–18	Типчаково-ковыльная степь, <i>Stipa capillata</i> , <i>Ephedra distachya</i> , <i>Artemisia nutans</i>	1120	9.2	16.0
13. В окр. с. Садовое Красноармейского района, в овраге Нижняя Студенка на юго-восточном меловом склоне	Поверхностные выходы мергеля и карбонатной глины	0	Петрофитная степь, <i>Hedysarum grandiflorum</i> , <i>Centaurea carbonata</i>	160	1.1	0.8
14. В окр. с. Меловое Красноармейского района, в овраге Пустой Меловой на юго-западном склоне горы	Дерново-карбонатная, мел	18–22	типчаково-ковыльная степь, <i>Kochia prostrate</i> , <i>Artemisia salsoloides</i>	965	2.0	9.5
15. Северо-восточнее с. Марфино Аткарского района, на вершине холма	Литосоль карбонатная, карбонатная глина	3–5	Типчаково-ковыльная степь, <i>Festuca valesiaca</i> , <i>Stipa lessingiana</i>	220	2.7	2.0
16. Восточнее с. Нецаевка Базарно-Карабулакского района, в верхней части северного склона оврага	Дерново-карбонатная, карбонатная глина	13–17	Разнотравно-типчаково-ковыльная степь, <i>Festuca rupicola</i> , <i>Stipa lessingiana</i>	355	3.2	2.6



1	2	3	4	5	6	7
17. Восточнее с. Ерёмкино Хвалынского района, на средней ступени склона южной экспозиции горы Пиче-Пандра	Литосоль карбонатная, мел	3–11	Петрофитная степь, <i>Festuca valesiaca</i> , <i>Stipa lessingiana</i>	320	12.7	3.2
18. Северо-западнее с. Алексеевка Хвалынского района, на вершине степного холма	Дерново-карбонатная, мел и щебень	35–47	Разнотравно-типчаково-ковыльная степь, <i>Stipa capillata</i>	955	0.1	0.1
19. Южнее с. Белогорное Вольского района, у подножья склона южной экспозиции меловой горы	Литосоль карбонатная, мел	4–14	Петрофитная степь, <i>Bromopsis riparia</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	570	14.5	6.3
20. Севернее с. Акатная Маза Хвалынского района, в верхней части склона южной экспозиции мелового оврага	То же	0–9	Петрофитная степь, <i>Asperula exasperata</i> , <i>Gypsophila altissima</i> , <i>Thymus cimicinus</i>	455	3.6	4.0
21. Севернее с. Вязовка Базарно-Карабулакского района, у южного склона оврага	Дерново-карбонатная, глинистая	29–31	Разнотравно-типчаково-ковыльная степь, <i>Kochia prostrata</i> , <i>Festuca rupicola</i>	120	1.6	0.6
22. На горе Лысая в Саратове, в нижней части склона юго-восточной экспозиции	Поверхностный выход мергеля	0	Разнотравно-типчаково-ковыльная степь, <i>Festuca rupicola</i>	345	1.2	1.6
23. Юго-западнее с. Багаевка Саратовского района, на юго-восточном склоне холма	Литосоль карбонатная, мел	0–8	Типчаково-ковыльная степь, <i>Galatella villosa</i> , <i>Euphorbia volgensis</i>	870	8.6	14.4