

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Химия. Биология. Экология

2023

Том 23

Выпуск 2



IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY

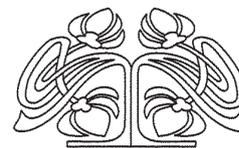


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

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
2023 Том 23

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Маркова Е. О., Дьяков М. Ю. Определение нитратов в сырых овощах и продуктах их переработки 128

Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В. Описание химического взаимодействия в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 138

Степухович М. С., Абрамова А. М., Бакал А. А., Горячева И. Ю. Новые деградируемые фотокатализаторы для очистки сточных вод 148

Рогов Д. А., Кривенько А. П. Циквалон в синтезе азот-, кислородсодержащих гетероциклов 159

Пиденко С. А., Ловцова Л. Г. Комплексные органоминеральные удобрения и мелиоранты – экологичный подход к утилизации фосфогипса 166

Борисова С. В., Сорокин В. В., Клочкова И. Н. Синтез спиropирролизидинов, содержащих хиноксалиновый и пиррольный фрагменты 175

Смирнов А. К., Шиповская А. Б. Синтез и свойства привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами 185

Биология

Пархоменко А. С., Кузьмина У. Ш., Мусин Х. Г., Ефименко С. Ф., Епифанов В. С., Кашин А. С. Предварительная оценка содержания ядерной ДНК в растениях *Chondrilla* (Asteraceae) Европейской России и Западного Казахстана с использованием проточной цитометрии 197

Черняева Е. В., Журавлева А. Е., Викторов В. П., Коничев В. С., Козленков Г. М. О значении хемосистематической корреляции при изучении аллелопатического потенциала аборигенных и чужеродных видов трав 209

Экология

Сажнев А. С. Антофильные жесткокрылые (Insecta: Coleoptera) ценопопуляций одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale*) в период его «весеннего» цветения в Ярославской области 219

Кулисева Ю. И., Мельников Е. Ю. Пространственное распределение гнезд врановых птиц (Corvidae) в компонентах урбанизированной среды (на примере Кировского района г. Саратова) 227

Приложение

Personalia

Уткин Д. В., Степанов С. А. История становления и развития микробиологии в Саратовском государственном университете 236

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 (категория К2, 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-каталоге 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.: +7(845-2)51-29-94, 51-45-49, 52-26-89
E-mail: publ@sgu.ru, izdat@sgu.ru

Подписано в печать 21.06.2023.
Подписано в свет 30.06.2023.
Формат 60 × 84 1/8.
Усл. печ. л. 14,42 (15,5).
Тираж 100 экз. Заказ 56-Т

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

© Саратовский университет, 2023



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/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, д. 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология». Website: <https://ichbe.sgu.ru>

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

Markova E. O., Dyakov M. Yu. Determination of nitrates in fresh vegetables and their processed products 128

Garkushin I. K., Lavrenteva O. V. Description of the chemical interaction in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 138

Stepukhovich M. S., Abramova A. M., Bakal A. A., Goryacheva I. Yu. Novel degradable photocatalysts for wastewater treatment 148

Rogov D. A., Krivenko A. P. Cycvalone in the synthesis of nitrogen-, oxygen-containing heterocycles 159

Pidenko S. A., Lovtsova L. G. Complex organomineral fertilizers and meliorants – a new eco-friendly approach to phosphogypsum utilization 166

Borisova S. V., Sorokin V. V., Klochkova I. N. Synthesis of spiropyrrolizidines containing quinoxaline and pyrrole fragments 175

Smirnov A. K., Shipovskaya A. B. Synthesis and properties of grafted copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers 185

Biology

Parkhomenko A. S., Kuzmina U. Sh., Musin Kh. G., Efimenko S. F., Epifanov V. S., Kashin A. S. Preliminary assessment of nuclear DNA content in *Chondrilla* (Asteraceae) plants of European Russia and Western Kazakhstan using flow cytometry 197

Chernyaeva E. V., Zhuravleva A. E., Viktorov V. P., Konichev V. S., Kozlenkov G. M. On the importance of chemosystematic correlation in the study of the allelopathic potential of congeneric native and exotic species of herbs 209

Ecology

Sazhnev A. S. Anthophilous beetles (Insecta: Coleoptera) of dandelion cenopopulations (*Taraxacum officinale*) during its "spring" flowering period in the Yaroslavl Region 219

Kuliseva Yu. I., Mel'nikov E. Yu. The spatial distribution of corvid nests in the urbanized environmental components (using the example of the Kirovsky district of Saratov) 227

Appendices

Personalia

Utkin D. V., Stepanov S. A. The history of the formation and development of microbiology at Saratov State University 236



**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, ведущий научный сотрудник (Москва, Россия)

Дубатов Владимир Викторович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник

(Новосибирск, Россия)

Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (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, заслуженный деятель науки

Республики Башкортостан, академик РАЕН (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, ведущий научный сотрудник (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, академик Международной

академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности, академик РАЕН, член-корреспондент РАЕ (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. Glinskaya (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)

Michail L. Oparin (Saratov, Russia)

Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

Anna B. Shipovskaya (Saratov, Russia)

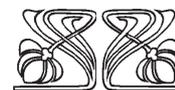
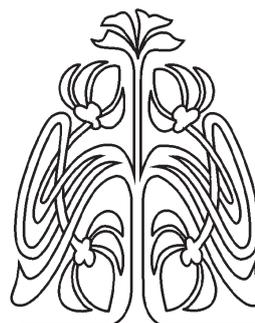
Khidmet S. Shikhaliev (Voronezh, Russia)

Gennady V. Shlyakhtin (Saratov, Russia)

Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)

Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





ХИМИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 128–137

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 128–137

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-128-137>

EDN: IISZJX

Научная статья

УДК 546.175+546.173:613.262

Определение нитратов в сырых овощах и продуктах их переработки

Е. О. Маркова , М. Ю. Дьяков

Смоленский государственный медицинский университет, Россия, 214019, г. Смоленск, ул. Крупской, д. 28

Маркова Екатерина Олеговна, кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и медицинской химии, smeshik-kate@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4361-0824>

Дьяков Михаил Юрьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и медицинской химии, dyakov.mikhail@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2615-7674>

Аннотация. Количество нитросоединений техногенного происхождения в общем круговороте азота устойчиво возрастает, что приводит к увеличению нитратов в продуктах и увеличивает нитрат-нитритную нагрузку на организм человека. Целью исследования было определение содержания нитратов в сырых овощах и продуктах их переработки. В качестве объектов исследования были выбраны овощи с высоким (свекла, кинза, редис, лук зеленый), средним (кабачок, морковь, огурец) и низким содержанием нитратов (картофель, томат, лук репчатый). Для качественного определения нитратов проводили реакции с дифениламином, для количественного – ионометрическое определение рН-метром-иономером Экотест 2000 с использованием ионселективного электрода ЭКОМ-NO₃. В ходе исследования установлено, что содержание нитратов в овощах, поступающих в торговую сеть «Магнит», не превышает ПДК, за исключением редиса и кабачка. При приготовлении овощей в СВЧ-печи количество нитратов резко возрастает. При варке «до готовности» количество нитратов уменьшается, но увеличивается их количество в бульонах. При длительной термической обработке количество нитратов увеличивается, как в овощах, так и в бульонах. При замораживании и разморозке овощей в закрытой посуде наблюдается снижение нитратов, а при размораживании в открытой посуде уровень нитратов резко растет. Рекомендуется не использовать в процессе приготовления овощей СВЧ-печи; во время варки сливать воду и после этого проварить до готовности; готовые овощи в бульоне не оставлять из-за обратной адсорбции ионов; размораживать овощи в закрытой посуде.

Ключевые слова: нитраты, предельно допустимая концентрация

Для цитирования: Маркова Е. О., Дьяков М. Ю. Определение нитратов в сырых овощах и продуктах их переработки // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 128–137. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-128-137>, EDN: IISZJX

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

Article

Determination of nitrates in fresh vegetables and their processed products

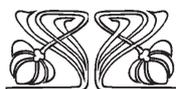
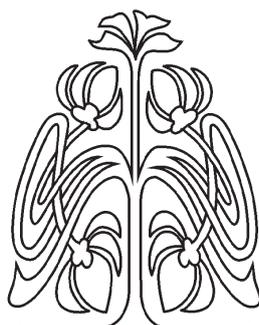
Е. О. Markova , М. Yu. Dyakov

Smolensk State Medical Academy of the Ministry of Health of the Russian Federation, 28 Krupskaya St., Smolensk 214019, Russia

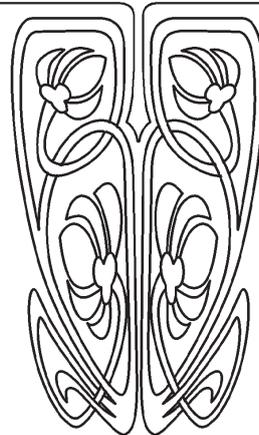
Ekaterina O. Markova, smeshik-kate@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4361-0824>

Michael Yu. Dyakov, dyakov.mikhail@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2615-7674>

© Маркова Е. О., Дьяков М. Ю., 2023



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Abstract. The number of nitro compounds of the anthropogenic origin in the general nitrogen cycle is steadily increasing, which leads to an increase in nitrates in products and increases the nitrate-nitrite load on the human body. The aim of the study was to determine the amount of nitrates in raw vegetables and their processed products. Vegetables with high (beetroot, cilantro, radish, green onion), medium (zucchini, carrot, cucumber) and low nitrate content (potato, tomato, onion) have been selected as the objects of the study. For the qualitative determination of nitrates the reactions with diphenylamine have been carried out. For quantitative determination, the ionometric determination of the pH-meter-ionomer Ecotest 2000 has been carried out using an ion-selective electrode ECOM-NO₃. In the course of the study, it has been found out that the vegetables entering the Magnit retail chain do not exceed the MPC in terms of nitrate content, with the exception of the radish and zucchini. When cooking in a microwave oven the amount of nitrates increases dramatically. When cooking vegetables «until ready», the amount of nitrates in vegetables decreases, but their amount in broths increases. With prolonged heat treatment the amount of nitrates increases both in vegetables and in the broth. When freezing and defrosting vegetables in a closed container, a decrease in nitrates is observed, and when defrosting in an open container, the level of nitrates increases sharply. Thus it is recommended not to use a microwave oven during the cooking process. During boiling first drain the water, then pour in new one and boil until ready. Ready-made vegetables should not be left in the broth due to the reverse adsorption of ions. Vegetables should be defrosted in a closed container.

Keywords: nitrates, maximum permissible concentration

For citation: Markova E. O., Dyakov M. Yu. Determination of nitrates in fresh vegetables and their processed products. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 128–137 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-128-137>, EDN: IISZJX

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

Введение

Обеспечение химической безопасности пищи является одним из приоритетных направлений каждого государства. В основу создания Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору Таможенного союза ЕАЭС, вступивших в действие в 2010 г., а также для технических регламентов Таможенного союза и Евразийской экономической комиссии легли следующие нормативные документы: СанПиН 2.3.2.1078-01, СанПиН 2.3.2.1293-03, ГН 1.2.1323-03, ГН 2.3.3.972-00 [1]. К приоритетным загрязнителям относятся токсичные элементы (свинец, кадмий, мышьяк, ртуть, никель и др.), микотоксины, пестициды, нитраты, нитриты и т.д. [2]. Существующие в РФ гигиенические нормативы по содержанию нитратов в овощах значительно ниже допустимой суточной дозы нитратов, установленной Объединенным комитетом экспертов Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН и ВОЗ. Так, например, ПДК нитратов для столовой свеклы составляет в Чехии 3500 мг, в Австрии – 3500 мг, в США – 3600 мг, в Голландии – 4000 мг при норме в РФ 1400 мг на 1 кг сырой массы [3]. В минимальном количестве нитраты существуют практически в каждом продукте. Нитраты широко используются в сельском хозяйстве как компоненты минеральных удобрений [4], что может приводить к их избыточному накоплению в почве, воде и растительной продукции [5]. В пищевой промышленности нитраты и нитриты используются в качестве консервантов и стабилизаторов окраски при изготовлении ряда пищевых продуктов, чаще всего мясных [6]. Нитраты обладают достаточно низкой токсично-

стью (LD_{50} для мышей составляет 2500–5250 мг на 1 кг массы тела, для крыс – 3300–9000 мг на 1 кг массы тела, для кроликов – 1900–2680 мг на 1 кг массы тела). Нитриты приблизительно в 10 раз более токсичны, чем нитраты, кроме того, имеются экспериментальные доказательства канцерогенности нитритов, особенно в комбинации с аминсоединениями [7, 8]. Нитраты под воздействием фермента нитратредуктазы восстанавливаются до нитритов, которые взаимодействуют с гемоглобином крови. В результате образуется метгемоглобин, не способный переносить кислород, развивается тканевая гипоксия, накапливается молочная кислота, холестерин, и резко падает количество белка. Нитраты способствуют развитию патогенной кишечной микрофлоры, которая выделяет в организм человека токсины, в результате чего идет интоксикация. При длительном поступлении нитратов в организм человека уменьшается количество йода, что приводит к увеличению щитовидной железы. Установлено, что нитраты влияют на возникновение раковых опухолей в желудочно-кишечном тракте у человека. Нитраты способны вызывать резкое расширение сосудов, в результате чего понижается кровяное давление [9]. Особенно чувствительны к нитритам и нитратам дети, лица преклонных лет, беременные женщины, больные, страдающие заболеваниями дыхательной и сердечно-сосудистой систем [10, 11]. Таким образом, риски, связанные с повышенным содержанием нитратов и нитритов, требуют оценки их поступления из всех возможных источников.

Для определения нитратов используются различные аналитические методы: химические (гравиметрические и титриметрические); физико-химические (оптические, хроматографиче-



ские, электрохимические). Гравиметрические методы исследования используются редко. Примером является определение нитратов нитроном в кислой среде. Предел обнаружения нитрата в данной реакции – 0,4 мкг/мл, но определению мешают ионы Br^- , I^- , CrO_4^{2-} и др. Титриметрические методы определения нитрата основаны на его восстановлении до NH_3 , NO , NO_2 или гидроксилamina. Применяют методы косвенного и обратного титрования.

Фотометрический метод определения нитратов основан на экстрагировании их водой, очистке экстракта, количественном восстановлении нитратов в нитриты на кадмиевой колонке с последующим фотометрическим измерением интенсивности окраски азосоединения. Нижний предел обнаружения нитрат-иона в колориметрируемом растворе – 0,03 мг/мл, нижний предел надежного определения в анализируемой пробе – 1,5 мг/кг [12, 13]. Спектрофотометрические методы определения нитратов можно разделить на 4 группы: 1) нитрование ароматических органических соединений (особенно фенолов); 2) окисление органических соединений; 3) восстановление нитрат-ионов до нитрит-ионов; 4) поглощении нитратов в УФ-области спектра [14, 15]. Определение нитратов в питьевой воде проводят спектрофотометрически с 2,6-диметилфенолом, сульфосалициловой кислотой, хромотроповой кислотой, кадмиево-медной колонкой. Для пищевых продуктов широко применяется метод определения нитратов с предварительным восстановлением их до нитритов на кадмиевой колонке, стандартизированный в международных стандартах для молока, мяса, фруктов, овощей и продуктов их переработки. Но данный подход требует значительных затрат времени, использования токсичного металлического кадмия и контроля эффективности его восстанавливающей способности. При спектрофотометрическом определении нитрат-ионов в овощах с применением салицилата натрия в качестве нитрующего реагента с применением метода твердофазной экстракции на ионообменном картридже SAX предел обнаружения нитратов составил 18 мкг с линейным диапазоном до 1 мг при использовании объема пробы 5–10 мл [16].

Сущность ионометрического метода состоит в извлечении нитратов из анализируемого материала раствором алюмокалиевых квасцов и последующем измерении концентрации нитратов в полученной вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Метод непригоден, если содержание хлоридов в анализируемом материале более чем в 25 раз превышает содер-

жание нитратов. Нижний предел обнаружения нитратов – 6 мг/л анализируемого раствора. Предел надежного определения нитратов в анализируемой пробе – 30 мг/кг. В последнее время разрабатываются электроды с более чувствительными мембранами, на потенциал которых не влияют фторид-, нитрит-, гидрокарбонат-, дигидрофосфат-, сульфат-ионы [17].

Хроматографический метод определения нитратов обладает высокой чувствительностью и достаточной точностью. Недостатком газохроматографического метода является влияние на результаты анализа сопутствующих веществ. Наличие галогенидов приводит к занижению результатов анализа, а загрязненность серной кислотой – к их завышению, причем оба влияния значимы и не поддаются оценке. Метод жидкостной хроматографии нашел широкое распространение в странах ЕС [18, 19]. Он не требует использования дополнительных реактивов для подготовки пробы, прост и удобен в применении [20]. Находит применение метод ионохроматографического анализа [21–23].

Среди перечисленных методов для определения нитратов в пищевых продуктах чаще всего применяются фотометрический и ионометрический методы. Фотометрический метод распространяется на все виды свежей и кулинарно-обработанной продукции, плодоовощные и растительно-мясные консервированные продукты, на все виды зерна и зернопродуктов, а также на все виды молока и молочных продуктов. Ионометрический метод является унифицированным количественным методом определения нитратов, предназначенный для серийных анализов свежей продукции растениеводства. В связи с этим мы использовали ионометрический метод определения нитратов.

Цель исследования: определение количества нитратов в сырых овощах, продуктах их переработки и разработка рекомендаций по характеру обработки овощей, приводящей к снижению содержания токсикантов.

Материалы и методы

По способности накапливать нитраты овощи делятся на 3 группы: 1) с высоким содержанием (до 5 000 мг/кг сырой массы): салат кочанный, шпинат, свекла, укроп, кинза, листовая капуста, редис, зеленый лук; 2) со средним содержанием (300–600 мг/кг): цветная капуста, кабачки, тыква, репа, редька, белокочанная капуста, хрен, морковь, огурцы; 3) с низким содержанием (10–80 мг/кг): брюссельская капуста, горох, щавель, фасоль, картофель, томаты, репчатый лук [24].



Для исследования были взяты несколько представителей овощей каждой группы, поставляемых фирмами в торговую сеть магазинов «Магнит» города Смоленска: 1-я группа – свекла, кинза, редис, лук зеленый; 2-я группа – кабачок, морковь, огурец; 3-я группа – картофель, томат, лук репчатый.

Определение нитратов проводилось:

1) в сырых овощах. Овощи промывали водой, вытирали чистой тканью, у корнеплодов срезали шейку и тонкий конец корня, у луковичных растений удаляли чешуи, срезали и отбрасывали основания корня и сухую шейку, у томатов, огурцов, кабачков удаляли плодоножки, у зеленых овощей отбрасывали несъедобные части растений. Подготовленные овощи разрезали крестообразно вдоль на 4 равные части, брали ¼ часть для анализа. Пробы для анализа сырых овощей измельчали с помощью механической терки, зеленые культуры резали ножом до частиц размером 0,5–1,0 см. 10,0 г измельченного материала взвешивали с точностью до 0,01 г, помещали в стакан измельчителя, приливали 50 мл раствора алюмокалиевых квасцов и гомогенизировали в течение 1 мин при частоте вращения 6000 мин (ГОСТ 34570-2019). В суспензии измеряли концентрацию NO_3^- ;

2) в овощах, приготовленных в СВЧ-печи. Сырые овощи доводили до состояния готовности прогреванием в закрытой посуде в микроволновой печи при средней мощности (500–600 Вт) в течение 5 мин. Из запеченных овощей готовили пробы для анализа по ГОСТ 34570-2019;

3) в овощах, подвергшихся термообработке «до готовности» и в овощах, прошедших термообработку в течение трех часов. После термообработки из овощей готовили пробы для анализа по ГОСТ 34570-2019, а также анализировали полученные бульоны. Кинзу, лук-перо, редис, огурец ошпаривали кипятком;

4) в овощах после заморозки и размораживания в открытой посуде и закрытой посуде. Сырые овощи замораживали в морозильной камере в течение 24 ч. Разморозку проводили в закрытой и открытой посуде. Из размороженных овощей готовили пробы для анализа по ГОСТ 34570-2019.

Для качественного определения NO_3^- использовали дифениламин в среде концентрированной серной кислоты [25]. Все реактивы готовили на дистиллированной воде по ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987). Для количественного определения использовали ионометрическое определение NO_3^- (ГОСТ 34570-2019). Используемые реагенты и аппаратура (страна изготовитель Россия) представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

**Реагенты и аппаратура
Reagents and equipment**

Название, содержание основного компонента, % Name, content of the main component, %	Характеристика Characteristic
Дифениламин / Diphenylamine (99,2)	чда p.a.
Кислота серная концентрированная / Concentrated sulfuric acid (93,6–95,6)	хч puriss
Квасцы алюмокалиевые / Aluminum-potassium alum (98,0–100)	чда p.a.
Калий азотнокислый / Potassium nitric acid (99,8)	хч puriss
Калий хлористый / Potassium chloride (99,8)	хч puriss
Название Name	Диапазон измерений (моль/л) Measuring range (mol/l)
pH-метра-иономер Экотест 2000 / pH meter-ionomer Ecotest 2000	$10^{-3} - 10^{-4}$
Ионоселективный электрод ЭКОМ- NO_3^- / Ion-selective electrode ECOM- NO_3^-	$10^{-5} - 10^{-1}$

Статистическую обработку данных проводили с помощью пакетов прикладных программ Microsoft Excel 2019 и Statistica 7. Различия между сравниваемыми параметрами считали достоверными при $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение

В ходе качественного исследования сырых продуктов (количество измерений 10) обнаружили нитраты во всех овощах: свекла, кинза, редис, лук зеленый, кабачок, морковь, огурец, картофель, томат, лук репчатый.

При количественном определении нитратов в сырых овощах было обнаружено превышение ПДК в редисе (в 1,3 раза) и кабачке (в 1,6 раза). Следует обратить внимание, что для взрослого человека безопасная доза нитратов составляет 325 мг в сутки. В день человек употребляет примерно 1–1,5 л жидкости (чай, первые и третьи блюда), где содержится до 45 мг/л нитратов. Таким образом, с жидкостью в организм поступает около 68 мг нитратов и на еду остается около 250 мг. Токсическое действие нитратов в воде сильнее, нежели в пище. Фактически безопасно с пищевыми продуктами можно потреблять до 320 мг нитратов в день [3]. Исходя из этого безопасные количества нитратов содержатся в луке зеленом, луке репчатом, моркови, огурце, картофеле, томате (табл. 2).



Таблица 2 / Table 2

Содержание нитрат-ионов в сырых овощах (количество измерений – 10)
The content of nitrate ions in raw vegetables (number of measurements – 10)

Продукция / Products	Содержание нитрат-ионов, мг/л / Nitrate ion content, mg/l	ПДК нитратов в продуктах, мг/л / MPC of nitrates in products, mg/l
Свекла / Beet	1240 ± 12	1400
Кинза / Cilantro	1300 ± 13*	2000
Редис / Radish	1560 ± 15*	1200
Лук зеленый / Green onion	133 ± 6	600
Кабачок / Zucchini	620 ± 6*	400
Морковь / Carrot	128 ± 4	250
Огурец / Cucumber	200 ± 4	400
Картофель / Potato	56,5 ± 1,2	250
Томат / Tomato	114 ± 5	300
Лук репчатый / Onion	79,6 ± 3,5	80

Примечание. * – $p < 0,05$ – превышение по отношению к ПДК.

Note. * – $p < 0,05$ – excess in relation to MPC.

После приготовления овощей в СВЧ-печи уровень нитратов увеличился у всех овощей. Это может быть связано с потерей значительной доли воды, а также с разрушением азотсодержащих соединений (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Содержание нитрат-ионов в овощах после СВЧ-печи (количество измерений – 10)
The content of nitrate ions in vegetables after a microwave oven (number of measurements – 10)

Продукция / Products	Содержание нитрат-ионов, мг/л / Nitrate ion content, mg/l
Свекла / Beet	2150 ± 25* ^Δ
Редис / Radish	2500 ± 30* ^Δ
Кабачок / Zucchini	760 ± 12* ^Δ
Морковь / Carrot	440 ± 8* ^Δ
Огурец / Cucumber	900 ± 10* ^Δ
Картофель / Potato	120 ± 6 ^Δ
Томат / Tomato	230 ± 7 ^Δ
Лук репчатый / Onion	165 ± 4* ^Δ

Примечание. * – $p < 0,05$ – превышение по отношению к ПДК; ^Δ – $p < 0,05$ – изменение по отношению к сырым овощам.

Note. * – $p < 0,05$ – excess in relation to MPC; ^Δ – $p < 0,05$ – change in relation to raw vegetables.

У кабачка уровень нитратов увеличился в 1,2 раза; у свеклы – в 1,7; у редиса, картофеля, томата и лука репчатого – примерно в 2; у морко-

ви – в 3,4, у огурца – в 4,5 раза. У свеклы и редиса показатель нитратов после запекания превысил ПДК примерно в 1,5 раза, а у кабачка, моркови, лука репчатого, огурца – в 2 раза.

У овощей, подвергшихся варке до готовности, наблюдалось достоверное снижение уровня нитратов в овощах и появление нитратов в бульонах. Зелень и редис потеряли около 9% нитратов, а отваренные овощи – от 60 до 70% (картофель – 69%; свекла, морковь – 65; кабачок, огурец – 61; томат – 59, лук репчатый – 64%). В бульон перешло от 4 до 13% нитратов (свекла, морковь, картофель, лук репчатый – 13%, огурец, томат – 7, кабачок – 4%) (табл. 4).

При термообработке в течение трех часов оказалось, что резкого падения нитратов не происходит. При этом в кинзе, редисе (1,3 ПДК), луке зеленом, которые ошпаривали кипятком и хранили в этом растворе три часа, а также в отарном репчатом луке уровень нитратов увеличился на 10% по сравнению с опытом без длительного выдерживания. Длительная термическая обработка по сравнению с варкой до готовности повысила содержание нитратов и в других овощах: в моркови и томате – на 27%, в свекле – на 44, в огурце – на 114, в кабачке – на 160 (1,6 ПДК), в картофеле – на 206%. Увеличилось при этом содержание нитратов и в бульонах: в свекольном, в бульоне лука репчатого – примерно в 1,1 раза; в морковном бульоне – в 1,4; в картофельном и томатном бульонах – в 2,8 и 2,6 раза соответственно, в огуречном бульоне – в 4,7; в кабачковом – в 10 раз (табл. 5).



Таблица 4 / Table 4

Содержание нитрат-ионов в овощах при варке до готовности (количество измерений –10)
The content of nitrate ions in vegetables when cooked until tender (number of measurements – 10)

Продукция Products	Содержание нитрат-ионов, мг/л Nitrate ion content, mg/l
Свекла вареная / Boiled beetroot	434 ± 10 ^Δ
Свекольный бульон / Beetroot broth	155 ± 9 ^Δ
Кинза, обработанная кипятком / Coriander treated with boiling water	1130 ± 24 ^Δ
Редис, обработанный кипятком / Radish treated with boiling water	1420 ± 15* ^Δ
Лук зеленый, обработанный кипятком / Green onion, treated with boiling water	121 ± 5 ^Δ
Огурец, обработанный кипятком / Cucumber treated with boiling water	78,8 ± 1,4 ^Δ
Огуречный бульон / Cucumber broth	14,5 ± 1,2 ^Δ
Кабачок вареный / Boiled squash	242 ± 7 ^Δ
Кабачковый бульон / Squash broth	25,2 ± 1,2 ^Δ
Морковь вареная / Boiled carrots	44,2 ± 1,8 ^Δ
Морковный бульон / Carrot broth	16,1 ± 1,5 ^Δ
Картофель отварной / Boiled potatoes	17,2 ± 1,2 ^Δ
Картофельный бульон / Potato broth	7,2 ± 1,2 ^Δ
Томат отварной / Boiled tomato	46,4 ± 1,6 ^Δ
Томатный бульон / Tomato broth	7,6 ± 1,2 ^Δ
Лук репчатый отварной / Boiled onion	29,5 ± 1,4 ^Δ
Луковичный бульон / Onion broth	10,1 ± 1,2 ^Δ

Примечание. См. в табл. 3 / Note. See Table 3.

Таблица 5 / Table 5

Содержание нитрат-ионов в овощах после варки в течение трех часов (количество измерений –10)
The content of nitrate ions in vegetables after cooking for three hours (number of measurements – 10)

Продукция / Products	Содержание нитрат-ионов, мг/л Nitrate ion content, mg/l
Свекла вареная / Boiled beetroot	627 ± 35 ^Δ
Свекольный бульон / beetroot broth	169 ± 11 ^Δ
Кинза, обработанная кипятком / Coriander treated with boiling water	1240 ± 22 ^Δ
Редис, обработанный кипятком / Radish treated with boiling water	1560 ± 40*
Лук зеленый, обработанный кипятком / Green onion, treated with boiling water	133 ± 13
Огурец, обработанный кипятком / Cucumber treated with boiling water	169 ± 13 ^Δ
Огуречный бульон / Cucumber broth	67,9 ± 3,2 ^Δ
Кабачок вареный / Boiled squash	628 ± 13*
Кабачковый бульон / Squash broth	250 ± 13 ^Δ
Морковь вареная / Boiled carrots	56,3 ± 1,2 ^Δ
Морковный бульон / Carrot broth	22,8 ± 1,5 ^Δ
Картофель отварной / Boiled potatoes	52,6 ± 1,3 ^Δ
Картофельный бульон / Potato broth	20,1 ± 1,3 ^Δ
Томат отварной / Boiled tomato	59,0 ± 1,2 ^Δ
Томатный бульон / Tomato broth	19,5 ± 1,2 ^Δ
Лук репчатый отварной / Boiled onion	32,5 ± 1,4 ^Δ
Луковичный бульон / Onion broth	11,5 ± 1,3 ^Δ

Примечание. См. табл. 3 / Note. See Table 3.



На основании полученных результатов можно предположить, что оставлять готовые овощи в воде на длительное время нежелательно, так как часть нитратов адсорбируется обратно. Уровень нитратов стал близок по содержанию в

сырых овощах у редиса, лука зеленого и кабачка.

При замораживании овощей, а потом их последующей разморозке обнаружили, что при размораживании в закрытой посуде происходит снижение уровня нитратов в овощах (табл. 6).

Таблица 6 / Table 6

Содержание нитрат-ионов в овощах, подвергшихся замораживанию и разморозке в закрытой посуде (количество измерений – 10)

The content of nitrate ions in vegetables that have been frozen and defrosted in a closed container (number of measurements – 10)

Продукция / Products	Содержание нитрат-ионов, мг/л Nitrate ion content, mg/l
Свекла замороженная / Frozen beets	617 ± 17 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	96,2 ± 1,2 ^Δ
Кинза замороженная / Frozen cilantro	534 ± 22 ^Δ
Редис замороженный / Frozen radish	250 ± 15 ^Δ
Лук зеленый замороженный / Frozen green onion	20,8 ± 1,1 ^Δ
Огурец замороженный / Frozen cucumber	52,1 ± 1,4 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	3,64 ± 0,90 ^Δ
Кабачок замороженный / Frozen zucchini	98,8 ± 1,2 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	92,4 ± 1,3 ^Δ
Морковь замороженная / Frozen carrots	63,6 ± 1,2 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	34,1 ± 1,2 ^Δ
Картофель замороженный / Frozen potatoes	8,88 ± 1,21 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	2,52 ± 0,73 ^Δ
Томат замороженный / Frozen tomato	41,4 ± 1,2 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	12,3 ± 0,5 ^Δ
Лук репчатый замороженный / Frozen onion	13,1 ± 0,6 ^Δ

Примечание. См. табл. 3 / Note. See Table 3.

Так, у моркови и свеклы разрушается примерно 50% нитратов; у кинзы – 59, томата – 64, у огурца – 74, у редиса, кабачка, лука репчатого, лука зеленого и картофеля – 84% нитратов по сравнению с сырыми овощами. Можно отметить, что при замораживании и разморозке овощей в закрытой посуде наблюдается более эффективное снижение нитратов, чем при варке. Таким образом, наши исследования показывают, что замораживание является более эффективным способом снижения количества нитратов. К тому же при варке теряются многие витамины, содержащиеся в овощах, чего не происходит при замораживании.

Однако при размораживании овощей в открытых емкостях уровень нитратов повышается, что, вероятно, происходит из-за интенсивного развития микроорганизмов. Так, при размора-

живании в открытой посуде содержание нитратов значительно увеличилось, по сравнению с сырыми овощами: в кинзе и томате – в 1,2 раза; в кабачке – 1,3 (2 ПДК); в моркови и редисе – 1,4 (у редиса показатель составляет 1,8 ПДК); в картофеле – в 1,6; в луке репчатом и свекле – в 1,7 (у свеклы показатель составляет 1,5 ПДК); в луке зеленом – в 3,4; в огурце – в 4,2 раза (2,1 ПДК) (табл. 7).

Таким образом, при разморозке важно ограничить доступ микроорганизмов.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о том, что поступающие в торговую сеть «Магнит» овощи не превышают по содержанию нитратов ПДК, за исключением редиса и кабачка. Практически избавиться от нитратов в



Таблица 7 / Table 7

Содержание нитрат-ионов в овощах, подвергшихся замораживанию и разморозке в открытой посуде (количество измерений –10)
The content of nitrate ions in vegetables that have been frozen and defrosted in open dishes (number of measurements – 10)

Продукция / Products	Содержание нитрат-ионов, мг/л Nitrate ion content, mg/l
Свекла замороженная / Frozen beets	2050 ± 51* ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	890 ± 11 ^Δ
Кинза замороженная / Frozen cilantro	1550 ± 33 ^Δ
Редис замороженный / Frozen radish	2150 ± 45* ^Δ
Лук зеленый замороженный / Frozen green onion	453 ± 45 ^Δ
Огурец замороженный / Frozen cucumber	830 ± 18* ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	374 ± 12 ^Δ
Кабачок замороженный / Frozen zucchini	799 ± 15* ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	592 ± 16* ^Δ
Морковь замороженная / Frozen carrots	178 ± 16 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	74,5 ± 12 ^Δ
Картофель замороженный / Frozen potatoes	87,6 ± 11 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	20,1 ± 4 ^Δ
Томат замороженный / Frozen tomato	135 ± 5 ^Δ
Замороженный сок / Frozen juice	41,9 ± 2 ^Δ
Лук репчатый замороженный / Frozen onion	138 ± 4* ^Δ

Примечание. См. табл. 3 / Note. See Table 3.

ходе термообработки и заморозки невозможно, но можно снизить их количество в суточном рационе. При приготовлении пищи в СВЧ-печи количество нитратов резко возрастает, поэтому СВЧ-печи можно отнести к нежелательному способу получения готовой продукции. В случае использования овощей с высокой исходной концентрацией нитратов приготовление овощей в микроволновой печи может привести к получению вредных для здоровья человека готовых продуктов. Чтобы снизить количество нитратов зелень (петрушку, укроп, салат и др.) перед их употреблением на некоторое время необходимо поместить в воду. Свеклу, кабачки, капусту, тыкву и другие овощи перед приготовлением рекомендуется нарезать кубиками и 2–3 раза залить теплой водой, выдерживая по 5–10 мин, так как нитраты обладают способностью «переходить» в воду, но надолго оставлять овощи в воде нельзя, так как происходит обратная адсорбция нитратов. При проведении варки овощей «до готовности» количество нитратов уменьшается. Через 15–20 мин варки, необходимо слить воду и

залить новую и после этого проварить до готовности. Готовые овощи желательно не оставлять в бульоне из-за обратной адсорбции ионов. При длительной термической обработке количество нитратов увеличивается. При использовании размороженных овощей следует учитывать, что овощи должны размораживаться в закрытой посуде, так как в открытой посуде растёт количество нитратов и нитритов.

Список литературы

1. Елисеева Л. Г., Махотина И. А., Калачев С. Л. Обеспечение государственного контроля за безопасностью пищевой продукции в России // Национальная безопасность / nota bene. 2019. № 2. С. 1–14. <https://doi.org/10.7256/2454-0668.2019.2.29063>
2. Хотимченко С. А., Гмошинский И. В., Багрянцева О. В., Шatrov Г. Н. Химическая безопасность пищи: развитие методической и нормативной базы // Вопросы питания. 2020. Т. 89, № 4. С. 110–124. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2020-10047>
3. Зайцева Н. В., Тутельян В. А., Шур П. З., Хотимченко С. А., Шевелева С. А. Опыт обоснования гигиенических нормативов безопасности пищевых



- продуктов с использованием критериев риска здоровью населения // Гигиена и санитария. 2014. Т. 93, № 5. С. 70–74.
4. Литвинов С. С., Коломиец А. А. Удобрения кабачка и патиссона на аллювиально-луговых почвах Московской области // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20, № 3. С. 876–880.
 5. Степанова С. А., Симонова Г. В. Оценка динамики преобразования азотосодержащих удобрений в нитраты // Вестник СГУГиТ. 2022. Т. 27, № 1. С. 139–146. <https://doi.org/10.33764/2411-1759-2022-27-1-139-146>
 6. Калтович И. В., Савельева Т. А., Антипина А. Р. Технологические способы, способствующие снижению содержания (предотвращению образования) потенциально опасных веществ при производстве мясных продуктов // Актуальные вопросы переработки мясного и молочного сырья. 2020. № 15. С. 166–181. <https://doi.org/10.47612/2220-8755-2020-15-166-181>
 7. Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives // WHO Technical Report Series 859. Geneva, 1995. P. 29–35.
 8. Fomicheva M. A., Bychenkova V. V., Sevastyanova A. D., Safonova E. E. Study of plant products on presence of nitrites, nitrates and radioactivity // Современная наука и инновации. 2020. № 2 (30). С. 98–102. <https://doi.org/10.33236/2307-910X-2020-2-30-98-102>
 9. Бывалец О. А., Зуборева Е. Ю. Метаболизм нитратов в организме человека // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 2. С. 082–087.
 10. Parisa Ziarati. Potential health risks and concerns of high levels of nitrite and nitrate in food sources // SF Journal of Pharmaceutical and Analytical Chemistry. 2018. Vol. 3, № 1. P. 1–13.
 11. Тормозов И. В. Токсические соединения в продуктах питания и их влияние на организм человека // Образование и наука без границ: фундаментальные и прикладные исследования. 2019. № 9. С. 191–193.
 12. Лейтес Е. А., Егорова Л. С., Корниенко Н. Ю., Лыков П. В. Определение аскорбиновой кислоты и нитратов во фруктовых и овощных соках // Ползуновский вестник. 2018. № 3. С. 79–83.
 13. Никонов В. В., Левшина И. Н. Определение нитрат-ионов в жестких и сильноокрашенных водах // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2004. № 2. С. 077–084.
 14. 06.15-19Г.149 Автоматическое одновременное определение нитратов и нитритов в природных водах последовательной инъекционной спектрофотометрией // РЖ 19ГД. Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. 2006. № 15.
 15. 06.08-19Г.189 Одновременное проточно-инъекционное определение нитритов, нитратов и их смесей в объектах окружающей среды и биологических пробах, используя спектрофотометрию // РЖ 19ГД. Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. 2006. № 8.
 16. Глазков С. В., Якубик Д. С., Самойлов А. В. Спектрофотометрический метод определения нитратов в свежих овощах с применением салицилата натрия // Вестник КрасГАУ. 2021. № 11. С. 254–263. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2021-11-254-263>
 17. Матвейчук Ю. В. Нитрат-селективный электрод и его применение в анализе овощей и минеральных вод // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 9. С. 20–26. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.6004>
 18. Chou S. S., Chung J. C., Hwang D. F. A high performance liquid chromatography method for determining nitrate and nitrite levels in vegetables // J. Food Drug Anal. 2003. № 11. P. 233–238.
 19. Croitoru M. D. Nitrite and nitrate can be accurately measured in samples of vegetal and animal origin using an HPLC-UV/VIS technique // J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci. 2012. № 911. P. 154–161.
 20. Концев С. В., Глазков С. В. Сравнительный анализ содержания нитратов в продуктах переработки фруктов и овощей методом ВЭЖХ // Овощи России. 2019. № 6. С. 101–104. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-6-101-104>
 21. 06.07-19Г.132 Одновременное определение нитритов и нитратов нормально-фазовой ионпарной жидкостной хроматографией // РЖ 19ГД. Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. 2006. № 7.
 22. Колесников А. В., Ковалев Е. В., Ковалева А. Ю. Ионхроматографический анализ питьевых и сточных вод на содержание катионов и анионов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 9. С. 28–31.
 23. Капинус Е. Н., Ревельский И. А., Улогов В. О., Леликов Ю. А. Ионхроматографическое определение анионов F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻ в водных растворах на уровне 10⁻⁹–10⁻⁸% // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2004. Т. 45, № 4. С. 246–249.
 24. Очерет Н. П., Тугуз Ф. В. Содержание нитратов в пищевых продуктах и их влияние на здоровье человека // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно-математические и технические науки. 2018. Вып. 2 (221). С. 86–92.
 25. Трухина М. Д. Нитраты, нитрины и пути снижения их содержания в овощах. URL: <https://him.1sept.ru/article.php?id=200103101> (дата обращения: 14.06.2022).

References

1. Eliseeva L. G., Makhotina I. A., Kalachev S. L. Ensuring state control over food safety in Russia. *National Security / Nota Bene*, 2019, no. 2, pp. 1–14 (in Russian). <https://doi.org/10.7256/2454-0668.2019.2.29063>
2. Khotimchenko S. A., Gmshinskiy I. V., Bagryantseva O. V., Shatrov G. N. Chemical safety of food: Development of methodological and regulatory framework. *Problems of Nutrition*, 2020, vol. 89, no. 4, pp. 110–124 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2020-10047>



3. Zaytseva N. V., Tutelyan V. A., Shur P. Z., Khotimchenko S. A., Sheveleva S. A. Experience of substantiation of hygienic standards of food safety using criteria of public health risk. *Hygiene and Sanitation*, 2014, vol. 93, no. 5, pp. 70–74 (in Russian).
4. Litvinov S. S., Kolomiets A. A. Fertilizers of squash and squash on alluvial meadow soils of the Moscow region. *Vestnik Bashkir State University*, 2015, vol. 20, no. 3, pp. 876–880 (in Russian).
5. Stepanova S. A., Simonova G. V. Evaluation of the dynamics of conversion of nitrogen-containing fertilizers into nitrates. *Vestnik SSUGT*, 2022, vol. 27, no. 1, pp. 139–146 (in Russian). <https://doi.org/10.33764/2411-1759-2022-27-1-139-146>
6. Kaltovich I. V., Saveleva T. A., Antipina A. R. Technological methods that contribute to reducing the content (preventing the formation) of potentially hazardous substances in the production of meat products. *Topical Issues of Processing of Meat and Milk Raw Materials*, 2021, no. 15, pp. 166–181 (in Russian). <https://doi.org/10.47612/2220-8755-2020-15-166-181>
7. Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *WHO Technical Report Series 859*. Geneva, 1995, pp. 29–35.
8. Fomicheva M. A., Bychenkova V. V., Sevastyanova A. D., Safonova E. E. Study of plant products on presence of nitrites, nitrates and radioactivity. *Modern Science and Innovation*, 2020, no. 2 (30), pp. 98–102. <https://doi.org/10.33236/2307-910X-2020-2-30-90-94>
9. Byvalets O. A., Zuboreva E. Yu. Nitrate metabolism in the human body. *Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Southwest State University». Series: Physics and Chemistry*, 2013, no. 2, pp. 082–087 (in Russian).
10. Parisa Ziarati. Potential health risks and concerns of high levels of nitrite and nitrate in food sources. *SF Journal of Pharmaceutical and Analytical Chemistry*, 2018, vol. 3, no. 1, pp. 1–13.
11. Tormozov I. V. Toxic compounds in food and their effect on the human body. *Education and Science Without Borders: Fundamental and Applied Research*, 2019, no. 9, pp. 191–193 (in Russian).
12. Leytes E. A., Egorova L. S., Kornienko N. Yu., Lykov P. V. Determination of ascorbic acid and nitrates in fruit and vegetable juices. *Polzunovskiy Vestnik*, 2018, no. 3, pp. 79–83 (in Russian).
13. Nikonorov V. V., Levshina I. N. Determination of nitrate ions in hard and highly colored waters. *Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry*, 2004, no. 2, pp. 077–084 (in Russian).
14. 06.15-19Г.149 Automatic simultaneous determination of nitrates and nitrites in natural waters by sequential injection spectrophotometry. *RJ 19GD. Analytical chemistry. Laboratory equipment*, 2006, no. 15 (in Russian).
15. 06.08-19Г.189 Simultaneous flow-injection determination of nitrites, nitrates and their mixtures in environmental objects and biological samples using spectrophotometry. *RJ 19GD. Analytical chemistry. Laboratory equipment*, 2006, no. 8 (in Russian).
16. Glazkov S. V., Yakubik D. S., Samoylov A. V. Spectrophotometric method for the determination of nitrates in fresh vegetables using sodium salicylate. *Bulliten KrasSAU*, 2021, no. 11, pp. 254–263 (in Russian). <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2021-11-254-263>
17. Matveychuk Yu. V. Nitrate-selective electrode and its application in the analysis of vegetables and mineral waters. *ChemChemTech.*, 2019, vol. 62, no. 9, pp. 20–26 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.6004>
18. Chou S. S., Chung J. C., Hwang D. F. A high performance liquid chromatography method for determining nitrate and nitrite levels in vegetables. *J. Food Drug Anal.*, 2003, no. 11, pp. 233–238.
19. Croitoru M. D. Nitrite and nitrate can be accurately measured in samples of vegetal and animal origin using an HPLC-UV/VIS technique. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2012, no. 911, pp. 154–161.
20. Koptsev S. V., Glazkov S. V. Comparative analysis of nitrate content in fruit and vegetable processing products by HPLC. *Vegetable Crops of Russia*, 2019, no. 6, pp. 101–104 (in Russian). <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-6-101-104>
21. 06.07-19Г.132 Simultaneous determination of nitrites and nitrates by normal-phase ion-vapor liquid chromatography. *RJ 19GD. Analytical chemistry. Laboratory equipment*, 2006, no. 7 (in Russian).
22. Kolesnikov A. V., Kovalev E. V., Kovaleva A. Yu. Ionochromatographic analysis of drinking and wastewater for the content of cations and anions. *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*, 2015, vol. 81, no. 9, pp. 28–31 (in Russian).
23. Kapinus E. N., Revelskiy I. A., Ulogov V. O., Lelikov Yu. A. Ionochromatographic determination of F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} anions in aqueous solutions at the level of 10^{-9} – $10^{-8}\%$. *Vestnik MSU. Ser. 2. Chemistry*, 2004, vol. 45, no. 4, pp. 246–249 (in Russian).
24. Ocheret N. P., Tuguz F. V. The content of nitrates in food products and their impact on human health. *The Bulletin of the Adyghe State University. Series 4 “Natural-Mathematical and Technical Sciences”*, 2018, iss. 2 (221), pp. 86–92 (in Russian).
25. Trukhina M. D. *Nitrates, nitrites and ways to reduce their content in vegetables*. Available at: <https://him.1sept.ru/article.php?id=200103101> (accessed June 14, 2022) (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.22; одобрена после рецензирования 17.12.22; принята к публикации 01.02.23
 The article was submitted 21.06.22; approved after reviewing 17.12.22; accepted for publication 01.02.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 138–147

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 138–147

<https://ichbe.sgu.ru>

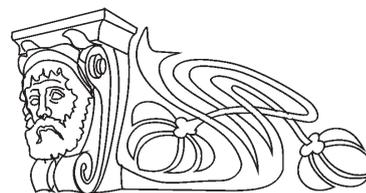
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-138-147>, EDN: KPYLJX

Научная статья

УДК 544.01+544.971+544.013

Описание химического взаимодействия в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

И. К. Гаркушин , О. В. Лаврентьева



Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия», gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Лаврентьева Ольга Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», olavolga1965@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Аннотация. Приводится построение древа фаз и описание химического взаимодействия для тройной оксидной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Особый интерес к системе, состоящей из оксидов кальция, алюминия и кремния, связан с получением высоко востребованных функциональных материалов с заданными свойствами. Расплавы системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеют большое теоретическое и прикладное значение. Это обусловлено значительной ролью расплавов этих оксидов и их смесей в металлургии, производстве керамики и других областях промышленности. Фазовые соотношения в системе при полном исчезновении жидкости в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ позволили построить древо фаз системы, которое включает линейную часть и два цикла. Построение древа фаз приводится с учетом образования четырех двойных соединений в системе CaO-SiO_2 , пяти двойных соединений в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, одного двойного соединения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и двух тройных соединений. Стабильный комплекс включает пятнадцать вторичных фазовых треугольников, соединяющихся между собой шестнадцатью стабильными секущими. Для смесей, отвечающих точками эквивалентности (точками пересечения нестабильных и стабильных секущих) описано химическое взаимодействие в соответствии с законом эквивалентов. Сделан вывод, что для всех смесей, отвечающих точкам эквивалентности, для стандартных условий термодинамически возможны взаимодействия. Выполнен прогноз кристаллизующихся фаз.

Ключевые слова: тройная система, древо фаз, кристаллизующиеся фазы, стабильные секущие, нестабильные секущие, химическое взаимодействие, оксид кальция, оксид алюминия, оксид кремния, реакции метатезиса

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Для цитирования: Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В. Описание химического взаимодействия в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 138–147. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-138-147>, EDN: KPYLJX

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

Article

Description of the chemical interaction in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

I. K. Garkushin , O. V. Lavrenteva

Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Olga V. Lavrenteva, olavolga1965@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Abstract. In this study the construction of a phase tree and the description of the chemical interaction for the ternary oxide system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ are given. Particular interest to a system consisting of oxides of calcium, aluminum and silicon is associated with the production of highly demanded functional materials with desired properties. Melts of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system are of great theoretical and applied importance. This is due to the significant role of melts of these oxides and their mixtures in metallurgy, ceramics production, and other industries. Phase relationships in the system with the complete disappearance of liquid in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system has made it possible to construct a phase tree of the system, which includes a linear part and two cycles. The construction of the phase tree is given taking into account the formation of four double compounds in the CaO-SiO_2 system, five double compounds in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system, one double compound in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, and two ternary compounds. The stable complex includes fifteen secondary phase triangles, interconnected by sixteen stable secants. For mixtures corresponding to equivalence points (points of intersection of unstable and stable secants), the chemical interaction is described in accordance with the law of equivalents. It is concluded that for all mixtures corresponding to equivalence points, interactions are thermodynamically possible under standard conditions. The prediction of crystallizing phases is made.



Keywords: ternary system, phases tree, crystallizing phases, stable secants, unstable secants, chemical interaction, calcium oxide, aluminum oxide, silicon oxide, metathesis reaction

Acknowledgments. The work has been carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation: Garkushin I. K., Lavrenteva O. V. Description of the chemical interaction in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 138–147 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-138-147>, EDN: KPYLJX

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

Введение

Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ изучалась длительное время [1–6]. Особый интерес к этой системе связан с получением востребованных функциональных материалов с заданными свойствами. В частности, оксидные расплавы данной системы входят в основной состав металлургических шлаков. Этот факт имеет большое теоретическое и прикладное значение, так как расплавы системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ играют существенную роль в металлургии, производстве керамики и других областях промышленности [7–11]. Система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ является базовой для получения и изучения цементов типа МТА, в составе которых присутствуют минералы ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) [9]. Анортитовый материал на основе системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ используется для получения износостойких керамических материалов повышенной прочности с относительно низкой температурой обжига [10]. Для современного металлургического производства большой интерес и распространение приобретают неорганические материалы на основе природных кремнеземсодержащих пород [12], являющихся основой теплоизолирующих смесей [13–17]. К таким материалам относят стеклообразующие оксидные смеси [18–20]. Входя в состав более сложных многокомпонентных систем, например, четырехкомпонентной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, оксидная система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ находит широкое применение в таких технологических процессах, как изготовление покрытий сварочных электродов, производство эмалей, стекло, огнеупоров, портландцемента, глиноземного цемента, известкового фарфора [21, 22]. Отмечается, что такие смеси образуются в качестве попутных продуктов при плавке и кристаллизации шлаковых расплавов, электрокорундов [20]. Анализ фазовых равновесий в четырехкомпонентной шлаковой системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$, содержащей в качестве составляющей трехкомпонентную систему $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, может быть использован для контроля неметаллических

включений, например, в раскисленной алюминием пружинной стали, изменение состава которой тесно связано с рафинированием шлаков и процессом раскисления [23].

Широкое применение системы оксидных расплавов $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ требует глубокого исследования физико-химических свойств. Исследованы вязкость и теплопроводность в жидкой и твердой фазах [12]. Особое внимание уделяется термодинамическим свойствам расплавов и соединений [24]. Термодинамические свойства неоднократно исследовались экспериментально [7]. Проводилось теоретическое моделирование термодинамических свойств различными методами [25–28].

В процессе плавления силикатных систем происходит ряд многообразных физико-химических и фазовых превращений [24]. Однако в литературе для тройной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ не приведено древо фаз и не описаны возможные химические взаимодействия, включающие как реакции присоединения, так и реакции обмена.

Целью данного исследования является построение древа фаз и описание на его основе химического взаимодействия для смесей, отвечающих точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих (точкам эквивалентности) и прогноз кристаллизующихся фаз.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели следует рассмотреть бинарные системы, входящие в состав $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Так, в системе CaO-SiO_2 образуется четыре двойных соединения (табл. 1). Два из этих соединений (Ca_3SiO_5 и CaSiO_3) являются соединениями конгруэнтного плавления, два (Ca_2SiO_4 и $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) – соединения инконгруэнтного типа плавления. Отмечено образование трех эвтектик, двух перетектик и одной монотектики вблизи SiO_2 [1].

В системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ образуется пять бинарных соединений (см. табл. 1), которые в литературе указываются как соединения инконгруэнтного, или конгруэнтного и инконгруэнтного типа плавления [1, 2].



Таблица 1 / Table 1

Термические и термодинамические характеристики исходных веществ и соединений [29–31]
Thermal and thermodynamic characteristics of starting substances and compounds [29–31]

Вещество / Substances	Стандартные значения / Standard values		Температуры фазовых переходов, °С / Phase transition temperatures, °С	
	Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль / Enthalpy of formation $\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol	Энергия Гиббса $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль / Gibbs energy $\Delta_f G^\circ_{298}$, kJ/mol	Температура плавления / Melting temperature	Температура полиморфного перехода / Polymorph transition temperature
Al ₂ O ₃	-1675.692	-1582.271	2053±4	–
CaO	-635.089±0.962	-603.475	2627±30	–
SiO ₂	-910.940±1.422	-856.669	1728	–
Ca ₃ SiO ₅ (3CaO·SiO ₂)	-2930.473±2.928	-2785.104	2070±20	–
Ca ₂ SiO ₄ (2CaO·SiO ₂)	-2316.680±4.184	-2200.018	2130±20	–
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (3CaO·2SiO ₂)	-3956.306±4.184	-3756.729	1464±5	–
CaSiO ₃ (CaO·SiO ₂)	-1635.232±1.673	-1549.598	1544±5	–
Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	-6819.920	-6436.448	1935±5	–
Ca ₃ Al ₂ O ₆ (3CaO·Al ₂ O ₃)	-3587.570±3.012	-3411.323	1535±5 к⇌ж+к ₁	–
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (12CaO·7Al ₂ O ₃)	-19010.422±19.246	-18465.021	1374 к ₂ ⇌ж+к ₁	к ₂ → к ₁ 1037±10
CaAl ₂ O ₄ (CaO·Al ₂ O ₃)	-2326.178±1.799	-2208.666	1602±5 к⇌ж+к ₁	–
CaAl ₄ O ₇ (CaO·2Al ₂ O ₃)	-3987.770±6.276	-3822.460	1762±5 к⇌ж+к ₁	–
CaAl ₁₂ O ₁₉ (CaO·6Al ₂ O ₃)	-10742.838±12.970	-10160.538±14.225	1903	к ₂ → к ₁ 1833
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	-4243.412±2.928	-4017.773	1550±20	–
Ca ₂ Al ₂ S ₂ O ₇ (2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	-4007.853±2.928	-3809.121	1590±20	к ₂ → к ₁ 300

В двойной системе Al₂O₃-SiO₂ образуется одно двойное соединение – муллит 3Al₂O₃·2SiO₂, плавящееся конгруэнтно (см. табл. 1).

Трехкомпонентная система исследована ранее авторами [1, 2]. На основе данных по двойным и тройным соединениям (см. табл. 1) проведено разбиение на вторичные фазовые треугольники. Однако химическое взаимодействие, построение фазового комплекса и прогноз кристаллизующихся фаз не рассмотрены.

Результаты и их обсуждение

Фазовые соотношения в системе при полном исчезновении жидкости в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ (рис. 1) позволили построить древо фаз системы, которое включает линейную часть и два цикла (рис. 2).

Стабильный комплекс включает пятнадцать вторичных фазовых треугольников, соединяющихся между собой шестнадцатью

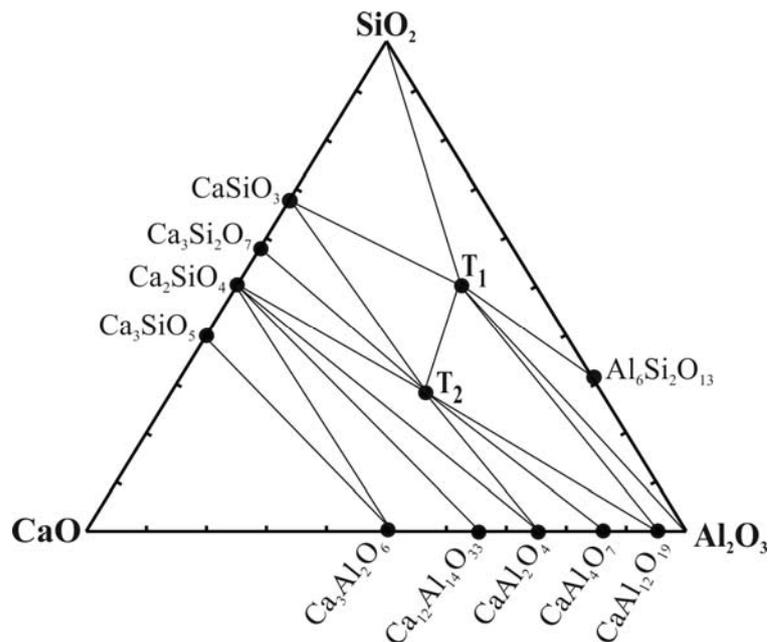


Рис. 1. Треугольник состава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: $T_1 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $T_2 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
 Fig. 1. Composition triangle of system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: $T_1 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $T_2 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

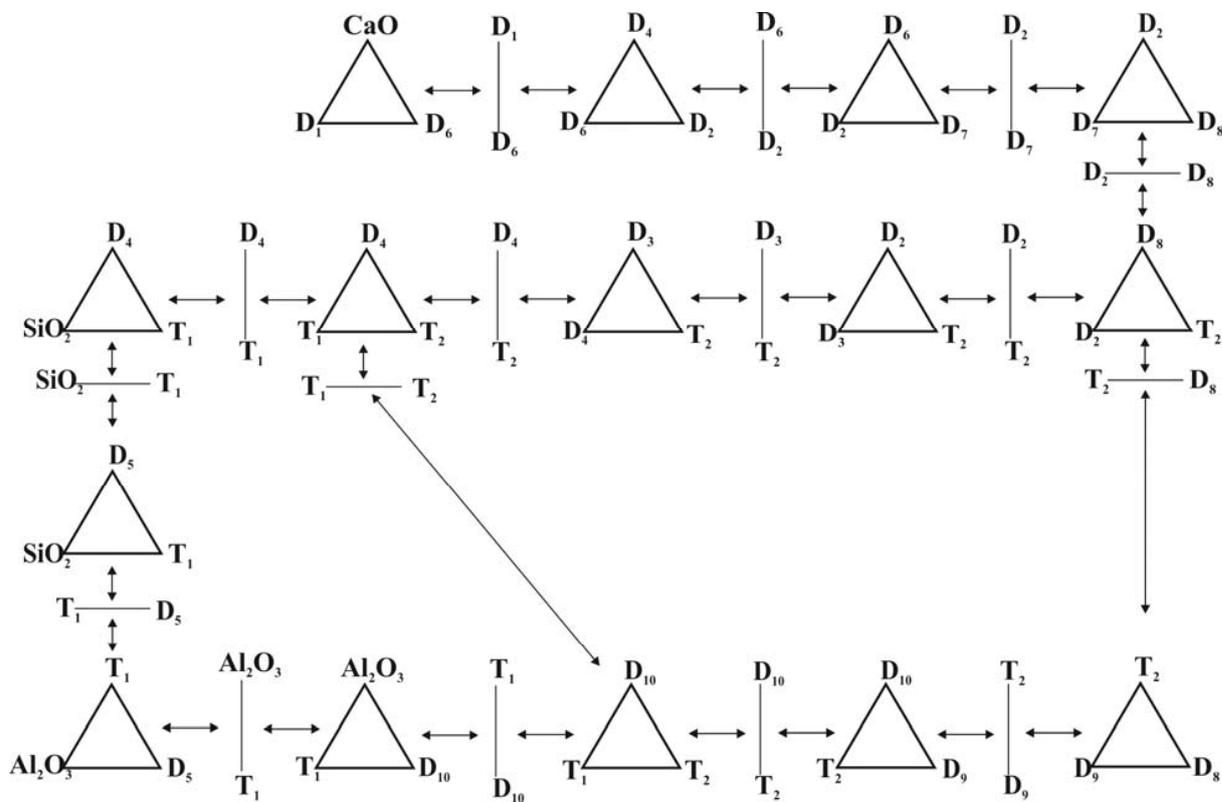


Рис. 2. Древо фаз системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
 Fig. 2. Phase tree of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



стабильными секущими. Кристаллизующиеся во вторичных треугольниках фазы отвечают веществам, расположенным в вершинах симплексов.

Для описания химического взаимодействия необходимы данные по индивидуальным веще-

ствам, двойным и тройным соединениям (см. табл. 1). Составы двойных и тройных соединений выражены в молярных концентрациях эквивалентов (табл. 2) и нанесены на треугольник состава (см. рис. 1).

Таблица 2 / Table 2

Молярные концентрации эквивалентов
Molar concentrations of equivalents

Точка / Point	Соединение / Compound	Состав / Compound
D ₁	Ca ₃ SiO ₅ ≡ 3CaO·SiO ₂	60 % CaO + 40 % SiO ₂
D ₂	Ca ₂ SiO ₄ ≡ 2CaO·SiO ₂	50 % CaO + 50 % SiO ₂
D ₃	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ≡ 3CaO·2SiO ₂	42.85 % CaO + 57.15 % SiO ₂
D ₄	CaSiO ₃ ≡ CaO·SiO ₂	33.33 % CaO + 66.67 % SiO ₂
D ₅	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ ≡ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	69.23 % Al ₂ O ₃ + 30.77 % SiO ₂
D ₆	Ca ₃ Al ₂ O ₆ ≡ 3CaO·Al ₂ O ₃	50 % CaO + 50 % Al ₂ O ₃
D ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ ≡ 12CaO·7Al ₂ O ₃	36.36 % CaO + 63.64 % Al ₂ O ₃
D ₈	CaAl ₂ O ₄ ≡ CaO·Al ₂ O ₃	25 % CaO + 75 % Al ₂ O ₃
D ₉	CaAl ₄ O ₇ ≡ CaO·2Al ₂ O ₃	14.28 % CaO + 85.72 % Al ₂ O ₃
D ₁₀	CaAl ₁₂ O ₁₉ ≡ CaO·6Al ₂ O ₃	5.26 % CaO + 94.74 % Al ₂ O ₃
T ₁	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ≡ CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	12.50 % CaO + 37.50 % Al ₂ O ₃ + 50.00 % SiO ₂
T ₂	Ca ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇ ≡ 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	28.57 % CaO + 42.85 % Al ₂ O ₃ + 28.58 % SiO ₂

Для описания химического взаимодействия необходимо в соответствии с законом эквивалентов [32, 33] получить смеси, отвечающие точкам эквивалентности, т.е. точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих, аналогично тройным системам или тройным взаимным системам [34, 35]. Поэтому на треугольник состава (см. рис. 1), кроме стабильных (сплошные линии), нанесены (пунктиром) нестабильные секущие (рис. 3). В результате отмечено 100 пересечений со стабильными секущими. На рис. 3 нанесены только точки эквивалентности, в смесях которых термодинамически вероятны условия протекания реакций (табл. 3).

Как показывают данные табл. 3, энтальпии реакции для стандартных условий находятся в интервале от -11.087 кДж (точка 9) до -4912.480 кДж (точка 29). Энергии Гиббса реакций имеет интервал от -12.597 кДж (точка 40) до -4745.036 кДж (точка 29).

Заключение

Данные рис. 3 и табл. 3 показывают, что смеси различного состава на стабильных секущих могут быть получены из смесей, отвечающих

нескольким нестабильным секущим. Так, для секущей T₁-Al₂O₃ отмечено восемь нестабильных секущих (точки эквивалентности 31...33, 35...39), для стабильной секущей CaSiO₃-T₂ можно отметить семь нестабильных секущих (точки 5, 6, 8, 9, 10, 17, 18), для секущей Ca₂SiO₄-CaAl₂O₄ отмечается пять нестабильных секущих (точки 13, 14, 26, 27, 28), для секущей Ca₂SiO₄-Ca₃Al₂O₆ – четыре нестабильных секущих (точки 12, 16, 21, 22), для секущей T₂-CaSiO₃ (точки 1, 2, 3) и секущей Ca₂SiO₄-T₂ (точки 7, 13, 24) отмечается по три нестабильных секущих.

Тройное соединение T₂ (Ca₂Al₂SiO₇) может быть получено из смесей Ca₂SiO₄+Al₂O₃, Ca₃Al₂O₆+CaAl₂Si₂O₈, CaAl₂O₄+CaSiO₃, CaAl₄O₇+Ca₃Si₂O₇ в соотношениях 1:1. Максимальная энергия Гиббса реакции $\Delta_f G^\circ_{298} = -189.146$ кДж для исходной смеси Ca₃Al₂O₆ + CaAl₂Si₂O₈. Однако при проведении синтеза тройных соединений или стабильных смесей из нестабильных необходимо учитывать, какие реакции могут протекать вначале в соответствии с термодинамическими данными и возможным влиянием кинетики взаимодействия.

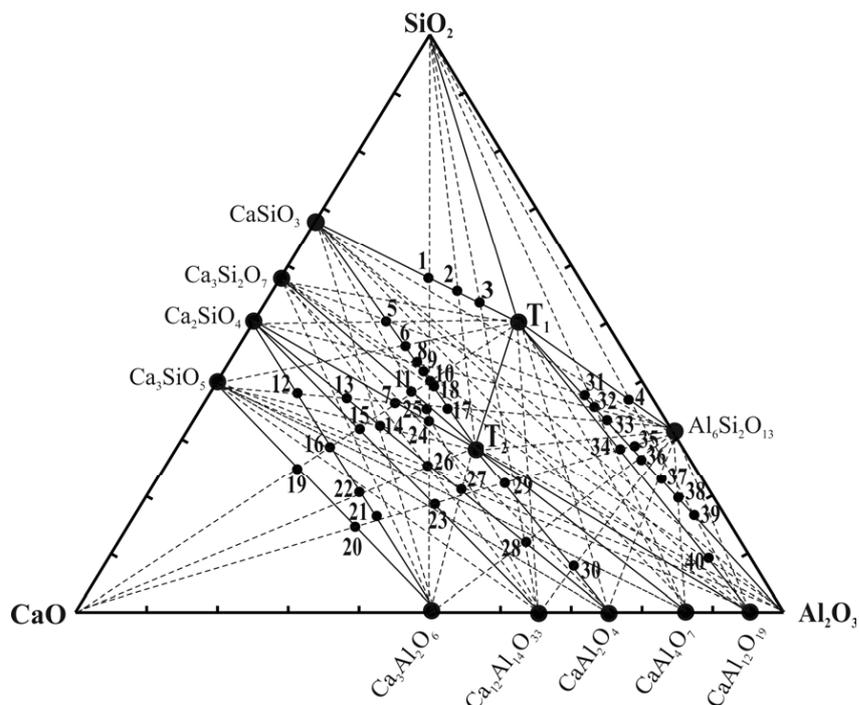


Рис. 3. Фазовый комплекс системы (составы – в молярных концентрациях эквивалентов)

Fig. 3. Phase complex of the system (compositions – in molar concentrations of equivalents)

Таблица 3 / Table 3

Уравнения реакций, тепловые эффекты и энергии Гиббса
Reaction equations, heat effects and Gibbs energy

Точка / Point	Уравнение реакции (точка на рис. 1) / Reaction equation (point on the Fig. 1)	Тепловой эффект реакций (-Δ _f H° ₂₉₈), кДж / Heat effect of reaction (-Δ _f H° ₂₉₈), kJ	Энергия Гиббса реакций (-Δ _f G° ₂₉₈), кДж / Gibbs energy of reaction (-Δ _f G° ₂₉₈), kJ
1	Ca ₃ Al ₂ O ₆ + 4SiO ₂ = 2CaSiO ₃ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈	282.546	278.970
2	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ + 2SiO ₂ = CaSiO ₃ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈	48.911	44.912
3	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ + 19SiO ₂ = 5CaSiO ₃ + 7CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1561.762	1130.690
4	3CaAl ₁₂ O ₁₉ + 16SiO ₂ = 5Al ₆ Si ₂ O ₁₃ + 3CaAl ₂ Si ₂ O ₈	26.282	47.241
5	2Ca ₂ SiO ₄ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈ = 3CaSiO ₃ + Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	36.777	40.106
6	Ca ₃ SiO ₅ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈ = 2CaSiO ₃ + Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	104.432	105.440
T ₂	Ca ₂ SiO ₄ + Al ₂ O ₃ = Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	15.481	26.832
T ₂	Ca ₃ Al ₂ O ₆ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈ = 2Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	184.724	189.146
T ₂	CaAl ₂ O ₄ + CaSiO ₃ = Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	46.443	50.857
T ₂	CaAl ₄ O ₇ + Ca ₃ Si ₂ O ₇ = 2Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	2274.631	1652.847
7a	4Ca ₃ SiO ₅ + Al ₆ Si ₂ O ₁₃ = 3Ca ₂ SiO ₄ + 2Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	431.787	450.553
7б	3CaO + CaAl ₂ Si ₂ O ₈ = Ca ₂ SiO ₄ + Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	175.854	180.941
7в	Ca ₃ Si ₂ O ₇ + CaAl ₂ O ₄ = Ca ₂ SiO ₄ + Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	42.049	43.744
8	5Ca ₂ SiO ₄ + Al ₆ Si ₂ O ₁₃ = 4CaSiO ₃ + 3Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	161.167	189.217
9	Ca ₃ Si ₂ O ₇ + Al ₂ O ₃ = CaSiO ₃ + Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	11.087	19.719



Окончание таблицы 3 / Continuation of the Table 3

Точка / Point	Уравнение реакции (точка на рис. 1) / Reaction equation (point on the Fig. 1)	Тепловой эффект реак- ций ($-\Delta_f H^\circ_{298}$), кДж / Heat effect of reaction ($-\Delta_f H^\circ_{298}$), kJ	Энергия Гиббса реакций ($-\Delta_f G^\circ_{298}$), кДж / Gibbs energy of reaction ($-\Delta_f G^\circ_{298}$), kJ
10	$2\text{CaO} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	129.495	133.996
11	$5\text{CaO} + 2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	309.743	322.050
12	$3\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = 4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	55.018	46.962
13	$2\text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaAl}_2\text{O}_4$	101.504	98.183
14	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaAl}_2\text{O}_4$	21.212	14.477
15	$33\text{CaO} + 7\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 14\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	782.121	1226.187
16	$6\text{CaO} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	166.976	172.736
17	$3\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = \text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 3\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{SiO}_7$	368.526	392.332
18	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{Al}_4\text{SiO}_7$	233.635	234.058
19	$8\text{CaO} + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	124.384	135.95
20	$15\text{CaO} + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	277.401	315.604
21	$13\text{CaO} + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 2\text{CaSiO}_4 + 3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	319.993	352.382
22	$3\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-88.700	-82.050
23a	$14\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 9\text{SiO}_2 = 9\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	446.521	1260.261
23б	$64\text{CaO} + 7\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 14\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 3\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	1079.650	2517.779
24	$3\text{SiO}_2 + 2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	424.426	425.607
25	$10\text{SiO}_2 + 5\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = 2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 6\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	4912.480	4745.036
26	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaAl}_2\text{O}_4$	144.348	140.692
27a	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 7\text{CaO} = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 3\text{CaAl}_2\text{O}_4$	346.351	365.261
27б	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaAl}_2\text{O}_4$	50.788	9.786
28	$2\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 5\text{SiO}_2 = 14\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 5\text{CaAl}_2\text{O}_4$	1488.866	630.195
29	$10\text{CaO} + 2\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 4\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 2\text{CaAl}_2\text{O}_4$	693.038	746.170
30	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 8\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	794.788	386.101
31	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	161.166	170.930
32	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	258.988	279.077
33	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 5\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 6\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 9\text{Al}_2\text{O}_3$	581.154	594.629
34	$4\text{CaO} + 3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	203.959	490.613
35	$\text{CaO} + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	139.787	142.392
36	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 7\text{Al}_2\text{O}_3$	412.750	408.549
37	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	124.390	119.472
86	$2\text{CaSiO}_3 + 7\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-14.058	3.218
38	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	138.490	87.949
39	$2\text{SiO}_4 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	57.154	55.252
40	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 13\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-11.214	12.597
41	$3\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	145.144	139.013



Список литературы

1. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев : Наук. думка, 1970. 543 с.
2. Пащенко А. А., Мясников А. А., Мясникова Е. А. Физическая химия силикатов / под ред. А. А. Пащенко. М. : Высш. шк., 1986. 368 с.
3. Филоненко Н. Е., Лавров Л. В. Условия равновесия в углу Al_2O_3 тройной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журн. прикл. хим. 1950. № 23. С. 1040–1046.
4. Koziol A. M., Newton R. C. Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet- Al_2SiO_5 -quartz geobarometer // Am. Mineral. 1988. Vol. 73. P. 216–223.
5. Longhi J., Hays J. F. Phase equilibria and solid solution along the join $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$ // Am. J. Sci. 1979. Vol. 279, iss 7. P. 876–890. <https://doi.org/10.2475/ajs.279.7.876>
6. Rankin G. A., Wright F. E. The ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Am. J. Sci. 1915. Vol. s4-39 (229). P. 1–79.
7. Працкова С. Е., Бурмистров В. А., Старикова А. А. Термодинамическое моделирование окисдных расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63, вып. 1. С. 45–50.
8. Кузьменков М. И., Сушкевич А. В., Манак Т. Н. Синтез клинкера для стоматологического цемента для пломбирования корневых каналов // Тр. БГТУ. Химия и технол. неорг. веществ. 2011. № 3. С. 79–83.
9. Сушкевич А. В., Кузьменков М. И., Шалухо Н. М., Манак Т. Н. Проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Тр. БГТУ. Химия и технол. неорг. веществ. 2012. № 3. С. 51–56.
10. Сергиевич О. А., Алексеенко И. А., Артемьев Е. А. Керамические материалы с повышенной износостойкостью для машиностроительной и легкой промышленности // Тр. Кольск. науч. центра РАН. 2017. Т. 8, № 5. С. 167–172.
11. Трибушевский Л. В., Немененок Б. М., Румянцева Г. А., Кулик М. А. Внепечная обработка стали отходами от переработки вторичного алюминия // Литье и металлургия. 2018. № 1 (90). С. 100–105.
12. Вильданов С. К. Расчет вязкости и теплопроводности стекол на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, где R – Na и K с добавками CaO, MgO, FeO при высокой температуре // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 3. С. 306–319.
13. Фукс Э., Савицки Й., Генералов А. В. Применение теплоизоляционных и экзотермических материалов фирмы «Foseco Steel» в ОАО «МЗ Камасталь» // Сталь. 2006. № 11. С. 46–51.
14. Шабловский В. А., Климов Ю. В., Онищенко Н. Ф. Специализированные смеси для сифонной разливки стали // Сталь. 2009. № 6. С. 21–24.
15. Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Разработка и внедрение энергосберегающих материалов для разливки стали // Новые огнеупоры. 2011. № 8. С. 3–6.
16. Ахметов А. Б. Разработка и освоение новых теплоизолирующих смесей для разливки стали // Сталь. 2008. № 8. С. 29–31.
17. Бабина И. А., Бабин А. О. Исследование свойств окисдных расплавов в модельном эксперименте // Расплавы. 2019. № 2. С. 133–141.
18. Топтыгин А. М., Полозов Е. Г., Айзин Ю. М. Совершенствование защитных шлакообразующих смесей для промежуточного ковша МНЛЗ // Сталь. 2007. № 3. С. 20–24.
19. Капитанов В. А., Куклев А. В., Полозов Е. Г. Исследование теплоизоляционных свойств шлаковых смесей для промежуточного ковша // Сталь. 2009. № 1. С. 28–31.
20. Вильданов С. К. Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии «ИзоTERM-1600» // Сталь. 2018. № 9. С. 17–22.
21. Проводова А. А., Якушевич Н. Ф., Козырев Н. А. Определение термодинамической активности компонентов жидкой фазы системы $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ в состоянии четырехфазного инвариантного равновесия // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2013. № 8. С. 27–32.
22. Байдерякова С. Молекулярно-динамическое исследование расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 37, № 5. С. 571–576.
23. Yao Z., Ma X.D., Lyu S. Phase equilibria of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ -(0%, 5%, 10%) MgO slag system for non-metallic inclusions control // CALPHAD. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2021. Vol. 72. Article № 102227. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102227>
24. Шорников С. И. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Электрон. науч.-информ. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН. 2007. Т. 25, № 1. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-48.pdf.
25. Волокитин О. Г., Скрипникова Н. К. Расчет кривых плавкости многокомпонентных силикатных систем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, вып. 11. С. 50–54.
26. Mao H. H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89, № 1. P. 298–308. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00698>
27. Fabrichnaya O. B., Nerad I. Thermodynamic properties of liquid phase in the $\text{CaO center dot SiO}_2\text{-CaO center dot Al}_2\text{O}_3\text{ center dot 2SiO}_2\text{-2CaO center dot Al}_2\text{O}_3\text{ center dot SiO}_2$ system // J. Am. Ceram. Soc. Vol. 20, № 4. P. 505–515. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00179-X)
28. Berman R. G., Brown T. H. A Thermodynamic model for multicomponent melts with application to the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48, № 4. P. 661–678. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90094-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90094-2)
29. Термические константы веществ. Вып. IV / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1970. 510 с.



30. Термические константы веществ. Вып. IX / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. 575 с.
31. Термические константы веществ. Вып. V / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1971. 530 с.
32. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Штеренберг А. М. Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе $KCl-CaCl_2-BaCl_2$ // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 282–291. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-282-291>
33. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Штеренберг А. М. Прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе $Al_2O_3-TiO_2-MgO$ // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48, № 2. С. 180–188.
34. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Т., Семенова Г. В., Зломанов В. П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем. М. : МФТИ, 2006. 332 с.
35. Гаркушин И. К., Сухаренко М. А., Бурчаков А. В. Теоретическое и экспериментальное исследование физико-химических систем. Самара : СамГТУ, 2019. 344 с.
1. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent Oxide Systems]. Kiyev, Naukova dumka, 1970. 543 p. (in Russian).
2. Pashchenko A. A., Myasnikov A. A., Myasnikova Ye. A. *Fizicheskaya khimiya silikatov. Pod red. A. A. Pashchenko* [Pashchenko A. A., ed. Physical Chemistry of Silicates]. Moscow, Vysshaya shkola, 1986. 368 p. (in Russian).
3. Filonenko N. Ye., Lavrov L. V. Conditions of the equilibrium in the corner Al_2O_3 of the ternary system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. *Russ. J. of Appl. Chem.*, 1950, vol. 23, pp. 1040–1046 (in Russian).
4. Koziol A. M., Newton R. C. Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet- Al_2SiO_5 -quartz geobarometer. *Am. Mineral.*, 1988, vol. 73, pp. 216–223.
5. Longhi J., Hays J. F. Phase equilibria and solid solution along the join $CaAl_2Si_2O_8-SiO_2$. *Am. J. Sci.*, 1979, vol. 279, iss. 7, pp. 876–890. <https://doi.org/10.2475/ajs.279.7.876>
6. Rankin G. A., Wright F. E. The ternary system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. *Am. J. Sci.*, 1915, vol. s4-39 (229), pp. 1–79.
7. Pratskova S. Ye., Burmistrov V. A., Starikova A. A. Thermodynamic modeling of oxide melts of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Izv. Universities. Chemistry and Chem. Technology*, 2020, vol. 63, iss. 1, pp. 45–50 (in Russian).
8. Kuzmenkov M. I., Sushkevich A. V., Manak T. N. Synthesis of clinker for dental cement for root canal filling. *Tr. BSTU. Chemistry and Technol. Inorg. Substances*, 2011, no. 3, pp. 79–83 (in Russian).
9. Sushkevich A. V., Kuzmenkov M. I., Shalukho N. M., Manak T. N. Manifestation of metastable paragenesis during solid-phase interaction in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Tr. BGTU. Chemistry and Technol. Inorg. Substances*, 2012, no. 3, pp. 51–56 (in Russian).
10. Sergievich O. A., Alekseenko I. A., Artem'ev E. A. Ceramic materials with increased wear resistance for machine-building and light industry. *Trudy Kolsk. Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2017, vol. 8, no. 5, pp. 167–172 (in Russian).
11. Tribushevsky L. V., Nemenenok B. M., Rumyantseva G. A., Kulik M. A. Out-of-furnace processing of steel by waste from secondary aluminum processing. *Casting and Metallurgy*, 2018, no. 1 (90), pp. 100–105 (in Russian).
12. Vildanov S. K. Calculation of viscosity and thermal conductivity of glasses based on the $SiO_2-Al_2O_3-R_2O$ system, where R is Na and K with CaO, MgO, FeO additives at high temperature. *Glass Phys.Chem.*, 2021, vol. 47, no. 3, pp. 306–319 (in Russian).
13. Fuks E., Savitskii I., Generalov A. V. Use of heat-insulating and exothermic materials made by Fosco Steel at the Kamastal Metallurgical Plant. *Stal*, 2006, no. 11, pp. 46–51 (in Russian).
14. Shablovsky V. A., Klimov Yu. V., Onishchenko N. F. Specialized mixtures for siphon casting of steel. *Stal*, 2009, no. 6, pp. 21–24 (in Russian).
15. Vildanov S. K., Likhodievskii A. V., Pyrikov A. N. Development and introduction of energy-saving materials for steel pouring. *New Refractories*, 2011, no. 8, pp. 3–6 (in Russian).
16. Akhmetov A. B. Development and development of new heat-insulating mixtures for steel casting. *Stal*, 2008, no. 8, pp. 29–31 (in Russian).
17. Babina I. A., Babin A. O. Research of properties of oxide melts in model experiment. *Journal Melts.*, 2019, no. 2, pp. 133–141 (in Russian).
18. Toptygin A. M., Polozov E. G., Aizin Y. M. Improving protective slag-forming mixtures for intermediate ladles of continuous-casting machines. *Stal*, 2007, no. 3, pp. 20–24 (in Russian).
19. Kapitanov V. A., Kuklev A. V., Polozov E. G. Research of heat-insulating properties of slag mixtures for tundish. *Stal*, 2009, no. 1, pp. 28–31 (in Russian).
20. Vildanov S. K. Development and implementation of heat-insulating and slag-forming materials of the Isotherm-1600 series. *Stal*, 2018, no. 9, pp. 17–22 (in Russian).
21. Provodova A. A., Yakushevich N. F., Kozyrev N. A. Determination of the thermodynamic activity of the components of the liquid phase of the $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ system in a state of four-phase invariant equilibrium. *Izvestiya Ferrous Metallurgy*, 2013, no. 8, pp. 27–32.
22. Baideryakova S. Molecular dynamics study of melts of the $CaO-Al_2O_3$ system. *Inorganic Materials*, 2001, vol. 37, no. 5, pp. 571–576 (in Russian).
23. Yao Z., Ma X. D., Lyu S. Phase equilibria of the $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ -(0%, 5%, 10%) MgO slag system for non-metallic inclusions control. *CALPHAD. Computer*



- Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2021, vol. 72, article no. 102227. [https://doi: 10.1016/j.calphad.2020.102227](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102227)
24. Shornikov S. I. Thermodynamic properties of melts of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Electronic Scientific Information Journal "Herald of the Department of Earth Sciences RAS"*, 2007, vol. 25, no. 1. Available at: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-48.pdf.
25. Volokitin O. G., Skripnikova N. K. Calculation of melting curves of multicomponent silicate systems. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2016, vol. 59, iss. 11, pp. 50–54 (in Russian).
26. Mao H. H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89, no. 1, pp. 298–308. [https://doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00698](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00698)
27. Fabrichnaya O. B., Nerad I. Thermodynamic properties of liquid phase in the CaO center dot SiO₂-CaO center dot Al₂O₃ center dot 2SiO₂-2CaO center dot Al₂O₃ center dot SiO₂ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 20, no. 4, pp. 505–515. [https://doi:10.1016/S0955-2219\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00179-X)
28. Berman R. G., Brown T. H. A Thermodynamic model for multicomponent melts with application to the system CaO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, vol. 48, no. 4, pp. 661–678. [https://doi:10.1016/0016-7037\(84\)90094-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90094-2)
29. *Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. IV* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue IV]. Moscow, VINITI Publ., 1970. 510 p. (in Russian).
30. *Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. IX* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue IX]. Moscow, VINITI Publ., 1979. 575 p. (in Russian).
31. *Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. V* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue IX]. Moscow, VINITI Publ. 1971. 530 p. (in Russian).
32. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Sterenberg A. M. Phase tree, forecast of crystallizing phases and description of chemical interaction in the system KCl-CaCl₂-BaCl₂. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 282–291 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-282-291>
33. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Sterenberg A. M. Forecast of crystallizing phases and description of the chemical interaction in the Al₂O₃-TiO₂-MgO. *Glass Phys.Chem.*, 2021, vol. 47, no. 6, pp. 622–629.
34. Afinogenov Yu. P., Goncharov E. T., Semenova G. V., Zlomanov V. P. *Fiziko-khimicheskiy analiz mnogokomponentnykh sistem* [Physical and Chemical Analysis of Multicomponent Systems]. Moscow, MIPT Publ., 2006. 332 p.
35. Garkushin I. K., Sukhareno M. A., Burchakov A. V. *Teoreticheskoye i eksperimental'noye issledovaniye fiziko-khimicheskikh sistem* [Theoretical and Experimental Study of Physical and Chemical Systems]. Samara, SamGTU Publ., 2019. 344 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.12.22; одобрена после рецензирования 09.01.23; принята к публикации 10.01.23
The article was submitted 29.12.22; approved after reviewing 09.01.23; accepted for publication 10.01.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 148–158

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 148–158

<https://ichbe.sgu.ru>

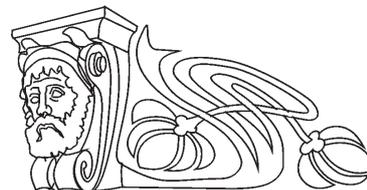
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-148-158>, EDN: FJKTY

Научная статья

УДК 54.061

Новые деградируемые фотокатализаторы для очистки сточных вод

М. С. Степухович, А. М. Абрамова, А. А. Бакал , И. Ю. Горячева



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

Степухович Мария Сергеевна, студент кафедры общей и неорганической химии Института химии, stepuhovitch@yandex.ru

Абрамова Анна Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, vostrikova2401@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0666-7685>

Бакал Артём Алексеевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института химии, artembakal95@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3260-4744>

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, директор Института химии, goryachevaiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1781-6180>

Аннотация. Ослабление техногенной нагрузки на природную среду стало глобальной задачей человечества. Накопление токсичных веществ в природных водах может вызывать ускорение загрязнения водосборных бассейнов планеты, что приведёт к загрязнению биоты. Для решения данной проблемы необходимо создание фотокатализаторов, которые способны функционировать самопроизвольно под действием солнечного света. Также важными параметрами фотокатализаторов являются простота синтеза и низкая стоимость. В данной статье продемонстрирован одностадийный подход к синтезу углеродных наноструктур (УНС), обладающих фотокаталитической активностью. Для этой цели применен метод «зеленой химии» – гидротермальная обработка различных полисахаридов (декстран сульфат натрия, крахмал, пектин), открывающий возможность использования вторичного сырья. Осуществлено комплексное изучение свойств синтезированных УНС. Для изучения их оптических свойств использовали абсорбционную и люминесцентную спектроскопии, а также ИК-спектроскопию. Полученные УНС успешно продемонстрировали фотокаталитическую активность на модельном органическом красителе тартразине, широко используемом в пищевой и текстильной промышленности.

Ключевые слова: зелёная химия, безотходные технологии, углеродные наноструктуры, система химической очистки, фотокатализаторы

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № ФСРР-2020-0002).

Для цитирования: Степухович М. С., Абрамова А. М., Бакал А. А., Горячева И. Ю. Новые деградируемые фотокатализаторы для очистки сточных вод // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 148–158. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-148-158>, EDN: FJKTY

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

Article

Novel degradable photocatalysts for wastewater treatment

M. S. Stepukhovich, A. M. Abramova, A. A. Bakal , I. Yu. Goryacheva

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

Mariya S. Stepukhovich, stepuhovitch@yandex.ru

Anna M. Abramova, vostrikova2401@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0666-7685>

Artem A. Bakal, artembakal95@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3260-4744>

Irina Yu. Goryacheva, goryachevaiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1781-6180>

Abstract. The weakening of the manmade load on the environment has become a global goal of humanity. The accumulation of toxic substances in effluents can increase the acceleration of pollution of the planet's watersheds, resulting in biota pollution. To solve this problem, it is necessary to create photocatalysts that cause self-excitation under the ignition of light. Also, important parameters of photocatalysts are simple synthesis and low cost. This article demonstrates a one-step approach to the synthesis of carbon nanostructures (CNS) with photocatalytic activity. For this purpose, the "green chemistry" method is used – hydrothermal treatment of various polysaccharides (sodium dextran sulfate (SDS), starch, pectin), which opens up the possibility of recycling products. A comprehensive study of the properties of the synthesized CNS has been carried out. To study the optical properties of CNS, absorption and luminescence spectroscopy, and IR spectroscopy, have been used. The CNS obtained have



been successfully used in the processes of photocatalytic destruction of a model of the organic dye tartrazine, which is widely used in the fiber and textile industries. The effect of lyophilization on the photocatalytic properties of CNS has been studied, and cytotoxicity has been evaluated.

Keywords: green chemistry, waste-free technologies, carbon nanostructures, chemical purification system, photocatalysts

Acknowledgments: The work has been carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSRR-2020-0002).

For citation: Stepukhovich M. S., Abramova A. M., Bakal A. A., Goryacheva I. Yu. Novel degradable photocatalysts for wastewater treatment. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 148–158 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-148-158>, EDN: FJKTY

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

Введение

На сегодняшний день не уходят с повестки вопросы загрязнения органическими, неорганическими, биоактивными веществами и микроорганизмами важнейшего ресурса Земли – воды. Значительную роль в загрязнении водоемов играют органические красители, тяжело поддающиеся разложению. За последнее десятилетие было разработано несколько физико-химических и биологических методов для удаления загрязняющих веществ из сточных вод, но наибольший практический интерес представляют процессы фотокаталитического разложения поллюантов с использованием энергии солнца.

Одним из подходов к очистке сточных вод от органических загрязнителей является метод гомогенного фотокатализа [1]. Механизмы гомогенного фотокатализа крайне сложны. Многокомпонентность системы представляет собой существенный недостаток, так как молекулярные компоненты, выполняющие различные функции, не связаны между собой и конкурируют друг с другом. Процессы фотосенсибилизации, нашедшие широкое применение в фотодинамической терапии рака [2], также описываются в некоторых работах по методам обеззараживания воды, но практическое применение они нашли лишь при очистке балластных вод [3].

Наиболее полно современным требованиям к обеспечению безопасности экологических объектов соответствуют методы гетерогенного фотокатализа с использованием полупроводниковых материалов [4]. Активно применяются фотокатализаторы на основе диоксида титана, оксида висмута, оксидов ванадия и композитов на их основе [5–7]. Существенным недостатком существующих катализаторов является то, что они создают риск вторичного загрязнения водных объектов в результате деградации и требуют удаления отработавших катализаторов, загрязняющих веществ. Несмотря на стабильность оксидов в водном растворе и их низкую стоимость, они являются токсичными [4], поэтому актуальна разработка нетоксичных, стабильных и эффективных фотокатализаторов.

Хорошую альтернативу представляют наноматериалы на основе органических соединений, которые формируются при гидротермальной обработке органических веществ. Преимуществом является возможность синтеза из вторичного сырья и отходов. Углеродные наноструктуры (УНС), получаемые таким методом, поглощают солнечное излучение в широком диапазоне длин волн, обладают низкой токсичностью и могут быть удачным решением при вторичной очистке сточных вод до нормативных требований [8]. Было обнаружено, что УНС способны выполнять разнообразные роли в фотокатализе: они являются фотоэлектронными медиаторами и акцепторами, фотосенсибилизаторами, восстановителями [9,10].

Кроме того, УНС обладают и другими преимуществами, способными облегчить их применение в качестве фотокатализаторов или фотосенсибилизаторов. Во-первых, они хорошо диспергируют в воде, что позволяет повысить эффективность катализа за счет перевода всего процесса в водную фазу [11]. Также УНС нетоксичны, то есть они не будут являться вторичным загрязнителем воды или оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека [12].

Хотя некоторый прогресс в изучении фотокаталитических свойств УНС был достигнут [7], исследование возможности самостоятельного использования УНС без внедрения в композитные материалы все еще находится на стадии зарождения. Поэтому цель работы состояла в изучении фотокаталитических свойств углеродных наноструктур, полученных из различных полисахаридов, на примере модельного красителя тартразина, активно используемого в пищевой и текстильной промышленности.

Материалы и методы

Гидротермальный синтез УНС

УНС были синтезированы на основе полисахаридов: декстран сульфат натрия, пектин, крахмал («Sigma-Aldrich», США). Для этого готовили водные растворы полисахаридов с концентрацией 2 мг/мл, 4 мл раствора помещали в автоклав объемом 25 мл. Синтез проводили в течение



120 мин при 200 °С. После гидротермальной обработки, полученные УНС центрифугировали при 10000 об/мин в течение 5 мин для удаления крупных фрагментов.

Оценка цитотоксичности УНС

Клеточную линию L929 (мышинные фибробласты) культивировали в модифицированной Дульбеком среде Игла (ДМЕМ) («Gibco», США) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки и 1% антибиотика (стрептомицина и пенициллина) при 37 °С в инкубаторе с 5% содержанием CO₂ в течение 24 ч в 96-луночных планшетах (в 1 лунке ~ 1×10⁴ клеток, 80 мкл). Далее в лунки к клеткам добавляли 10 мкл образца, в 4 параллельных лунках. Оставляли инкубировать на 24 ч, после чего к клеткам добавляли реагент Alamar Blue («Invitrogen», США) (10 мкл). Измеряли значения интенсивности флуоресценции после 4-часового инкубационного периода при λ_{em} = 590 nm, λ_{ex} = 560 nm.

Изучение фотокаталитической активности УНС

Фотокаталитическую деградацию водных растворов тартразина проводили по методике, описанной в [13]. Для этого растворы в кварцевых кюветах при постоянном перемешивании облучали источником искусственного света мощностью 250 Вт (УФ-лампа-ДРШ-100, Россия) в течение 2 ч. Начальные растворы тартразина готовили с концентрациями 0,025, 0,5 и 0,1 моль/л после чего доводили растворами УНС до конечного объема 3 мл. Рабочая концентрация красителя составила 8,3 × 10⁻³, 1,6 × 10⁻¹, 3,3 × 10⁻² моль/л. Оценку остаточной концентрации красителя после фотодеградации про-

водили фотометрическим методом в максимуме поглощения 426 nm, а также визуально по изменению цвета раствора в ходе фотокаталитической реакции.

Результаты и их обсуждение

В качестве углеродного сырья использовались различные полисахариды: декстран сульфат натрия (ДСН), пектин, крахмал. Выбор был основан на том, что такого рода материалы являются основными компонентами отходов сельского хозяйства. Полученные УНС были изучены методами люминесценции и УФ-видимой спектроскопии.

Характеризация оптических свойств и морфологии УНС

В спектрах поглощения для всех полученных УНС наблюдали выраженный максимум поглощения в районе 285 nm (рис. 1). Известно, что для растворов полисахаридов до гидротермальной обработки характерно поглощение в области 275 nm: смещение пика может свидетельствовать об изменении в структуре исходных полимеров [14]. Из спектров эмиссии, полученных при различных длинах волн возбуждения, видно, что максимальная интенсивность испускания (в области 440 nm) всех УНС достигается при длине волны возбуждения около 350 nm (см. рис. 1). Также заметно смещение максимума испускания при изменении длины волны возбуждения, что характерно для структур, полученных гидротермальной обработкой органических материалов, и объясняется наличием различных хромофорных центров [15].

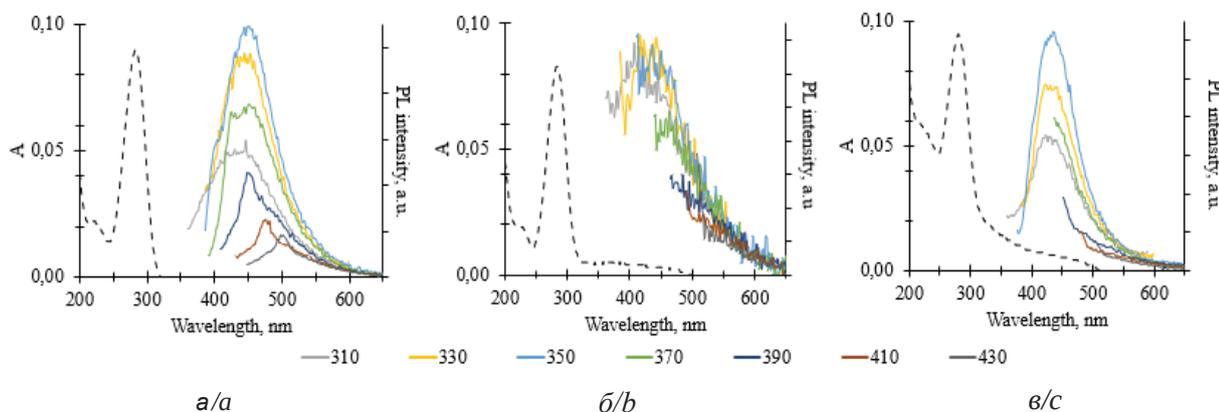


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктирная линия) и флуоресценции при разных длинах волн возбуждения водных растворов УНС, полученных из декстран сульфата натрия (а), крахмала (б) и пектина (в) (цвет онлайн)

Fig. 1. Absorption spectra (dotted line) and fluorescence at different excitation wavelengths of aqueous solutions of CNS based of dextran sulfate (a), starch (b), and pectin (c) (color online)



Для получения характеристики функциональных групп применяли инфракрасную (ИК) спектроскопию. На рис. 2, а представлен ИК-спектр УНС, полученных из ДСН. В спектре наблюдаются характеристичные пики пропускания от внутренних колебаний сульфогрупп ($S=O$ и $O-S-O$) в районе $900-1284\text{ см}^{-1}$ и $580-824\text{ см}^{-1}$ от симметричных и асимметричных колебаний соответственно. Широкая полоса пропускания в области $400-700\text{ см}^{-1}$ обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями гидроксильных групп. Полосы в области 833 и 768 см^{-1} относятся к колебаниям связей $C-C-O$, $O-C-O$, $C-O-C$. Пик в области 1700 см^{-1} соответствует валентным колебаниям группы $\nu(C=O)$, которая является частью углеводных фрагментов после термического разрушения $\alpha-1,3$ и $\alpha-1,6$ гликозидных связей в молекуле ДСН. В области $1170-1055\text{ см}^{-1}$ имеются полосы средней интенсивности, соответствующие колебаниям углеродного скелета.

В ИК-спектре УНС из крахмала (см. рис. 2, б) наблюдаются широкие полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$, а также ряд полос в низкочастотной области от 2000 до 500 см^{-1} . Небольшой пик в 2906 см^{-1} приписан к группе $C-H$. Частота валентных колебаний в области 1028 см^{-1} отно-

сится к колебаниям CH_2-O-CH_2 . Наблюдаемый в области 1400 см^{-1} пик относится к колебанию карбоксильной группы. Что касается пиков УНС из пектина (см. рис. 2, в), то в спектре присутствуют все колебания, соответствующие характеристическим полосам колебаний пектинов: $\sim 1750\text{ см}^{-1}$, что соответствует интервалу $1760-1700\text{ см}^{-1}$ и свидетельствует о наличии неэтерифицированных карбоксильных групп ($\nu C=O$), пик в области 1632 см^{-1} , соответствующий асимметричным валентным колебаниям группы $\nu_{as}(COO)$, а пик 1507 см^{-1} – симметричным колебаниям этой же группы. Пик пропускания вблизи 1368 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям метильной группы, пики 1141 и 1043 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связей $\nu(C-O-C)$ и $\nu(C-C)$ соответственно.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рис. 2) показали, что в результате гидротермального синтеза образуются преимущественно сферические структуры разного размера, также наблюдается образование агломератов, что особенно заметно для УНС из ДСН. Предположительно, размер структур составляет $40-70\text{ нм}$, тем не менее, наблюдаются структуры и меньшего размера (нескольких нанометров).

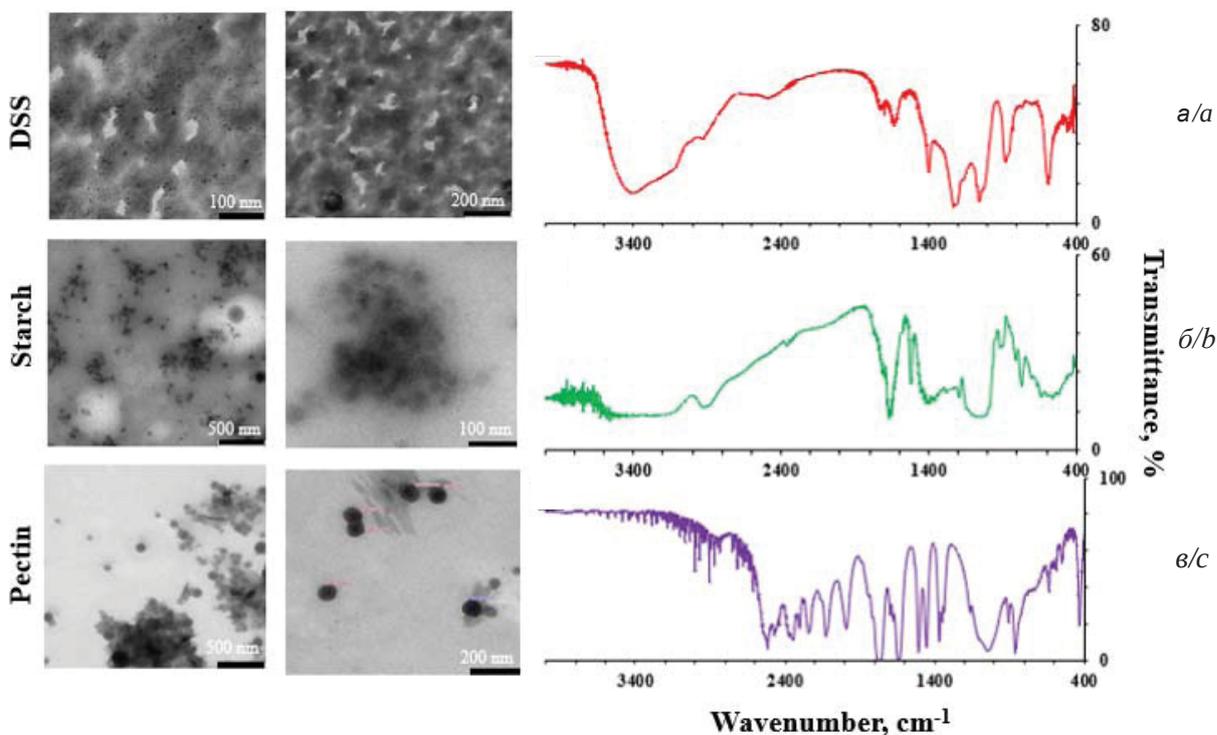


Рис. 2. ПЭМ изображения и ИК-спектры УНС, полученных из декстран сульфата натрия (а), крахмала (б) и пектина (в)
Fig. 2. TEM images and FTIR spectra of CNS based of sodium dextran sulfate (a), starch (b), and pectin (c)



Оценка цитотоксичности УНС

Для изучения возможного воздействия УНС на природные объекты была осуществлена оценка их цитотоксичности с помощью реагента Alamar Blue. Данный анализ основан на метаболическом восстановлении красителя резазурина, в ходе которого в присутствии окислительно-восстановительной среды метаболически активных клеток нефлуоресцирующая синяя форма красителя переходит в флуоресцентную – резорурфин. Поврежденные и нежизнеспособные клетки не могут поддерживать достаточную восстановительную активность, что приводит к пропорционально более низкому сигналу резорурфина.

На рис. 3 показаны результаты исследования жизнеспособности клеточной линии L929, при инкубации с УНС, полученных из ДСН, крахмала и пектина разной концентрации (1, 2, 5 и 10 мг/мл) в течение 24 ч. Инкубация клеток с УНС не оказывала значительного влияния на жизнеспособность клеток. Для УНС на основе ДСН и крахмала наблюдается незначительное увеличение жизнеспособности клеток при понижении концентрации образца. Данные результаты могут быть связаны с приростом числа клеток под действием полисахаридов, присутствующих в образцах УНС.

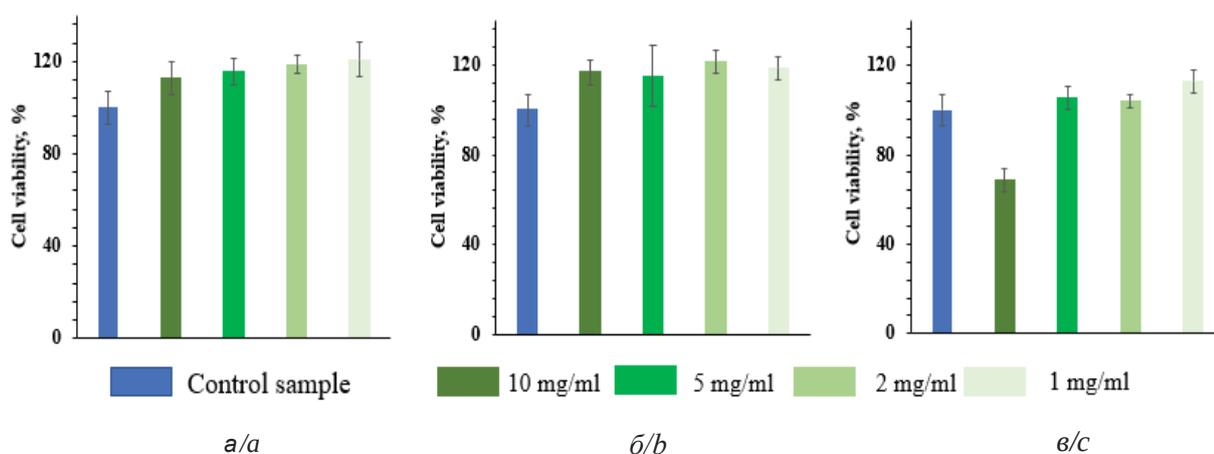


Рис. 3. Жизнеспособность клеточной линии L929, инкубированной с УНС, полученных из декстран сульфата натрия (а), крахмала (б) и пектина (в), различной концентрации (цвет онлайн)

Fig. 3. Viability of L929 cell line incubated with CNS based of dextran sulfate (a), starch (b), and pectin (c) (color online)

Таким образом, показатель жизнеспособности клеток, инкубированных с УНС, превышает 75%, что имеет решающее значение для возможности использования УНС в качестве фотокатализаторов в биологически активных средах.

УФ-облучение водных суспензий УНС, полученных из ДСН

Для установления возможности использования УНС, полученных из ДСН, в качестве соединений, обладающих фотокаталитической активностью, было изучено влияние УФ-облучения на оптические свойства УНС во времени (рис. 4). В качестве источника излучения выступала ртутная лампа (УФ-лампа-ДРШ-100, Россия) короткодугового разряда (яркость 850 Мкд/м²). Как видно из изменения спектров поглощения со временем облучения, УНС не являются устойчивыми к световому воздействию (см. рис. 4). Эта особенность имеет решающее значение для

применения на природных объектах, так как они не представляют собой вторичные загрязнители, что свойственно для классических фотокатализаторов. Тем самым устраняется необходимость в извлечении УНС из ввозных сред.

УФ-облучение водных растворов тартразина

С целью изучения фотокаталитической активности УНС в качестве модельного загрязнителя был выбран краситель тартразин, нашедший широкое применение в пищевой и текстильной промышленности (добавка E102). Была оценена фотостабильность тартразина во времени и изучено изменение его структуры под действием УФ-света с помощью ИК-спектроскопии. Основные инфракрасные пики необлученного тартразина (рис. 5, а) связаны с наличием различных функциональных групп и колебаний связей N=N, C=O, C=C, C-H, N-H и S=O. ИК-спектр тартразина

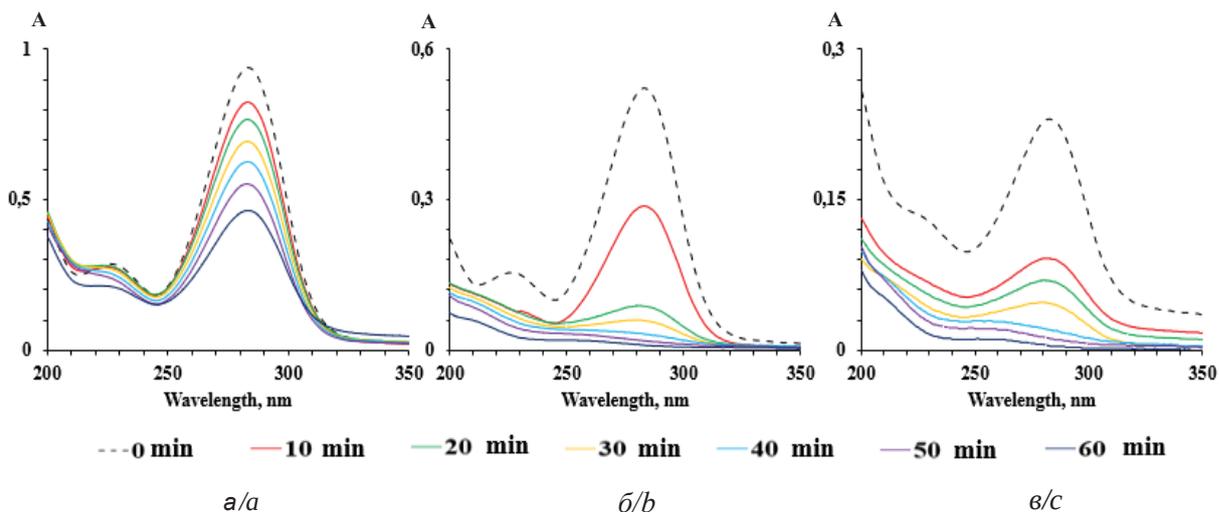


Рис. 4. Спектры поглощения УНС, полученных из декстран сульфата натрия с концентрациями, моль/л: а – 0,1; б – 0,05; в – 0,025 (цвет онлайн)

Fig. 4. Absorption spectra of CNS obtained from sodium dextran sulfate with concentrations, mol/l: a – 0,1; b – 0,05; c – 0,025 (color online)

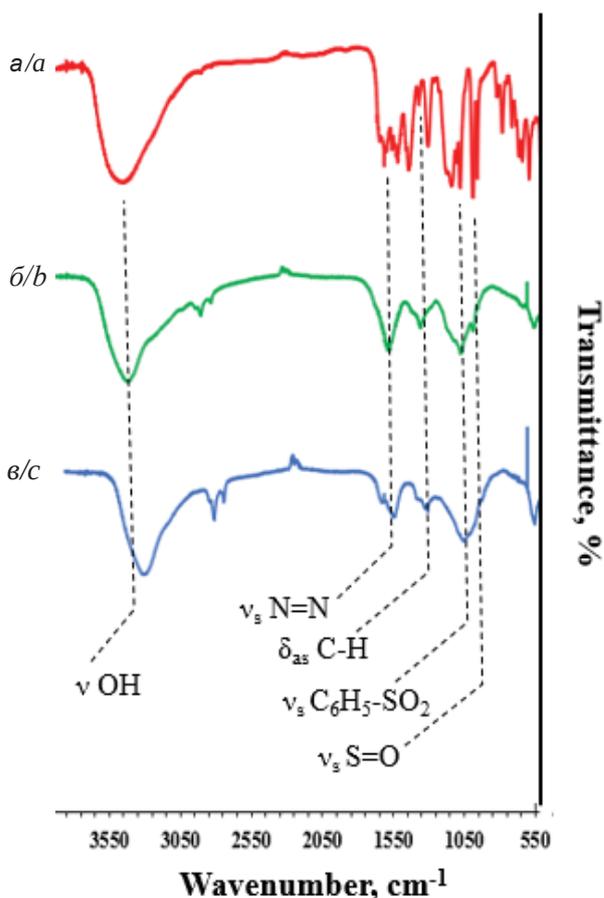


Рис. 5. ИК-спектр пропускания тартразина до (а), после 1 ч (б) и после 2 ч (в) УФ-облучения

Fig. 5. FTIR spectrum of before (a), after 1 h (b), and after 2 h (c) of UV-irradiation

показывает сильные, интенсивные полосы при 648, 697, 770, 840, 1007, 1036, 1127, 1182, 1410, 1497, 1558, 1635 cm^{-1} , а также широкую полосу поглощения при 3440 cm^{-1} ; они соответствуют различным полосам ароматических колец и функциональных групп, присутствующих в тартразине.

Для изучения влияния времени УФ-облучения на структуру тартразина водные растворы красителя с концентрацией 0,1 моль/л подвергались УФ-облучению в течение 1 и 2 ч. ИК-спектры красителя, облученного 1 и 2 ч, представлены на рис. 5, б, в. Отмечено резкое уменьшение количества пиков у образцов, подвергшихся облучению, что может свидетельствовать о том, что некоторые связи разрушились. Тем не менее, в спектрах образцов, полученных после облучения, по-прежнему присутствуют пики в области 1123 cm^{-1} , обусловленные наличием фрагмента $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2^-$. Что касается пика связи -S=O при 1037 cm^{-1} , то он отчетливо наблюдается у образца, подвергшегося облучению в течение 1 ч (см. рис. 5, б), но практически не заметен в структуре красителя, пробывшего под УФ-лампой 2 ч (см. рис. 5, в). Что касается пиков, отвечающих за $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}$ -группировку и наблюдаемых в спектре исходного красителя в области 1482 и 769 cm^{-1} , то в спектрах образцов после световой обработки эти пики не прослеживаются. Тем не менее, пик, свидетельствующий о наличии -N=N- связи при 1635 cm^{-1} у образцов, присутствует.



Таким образом, было установлено, что тартразин под действием УФ-облучения изменяет свою структуру, происходит разрыв некоторых связей. При этом сохраняются фрагменты молекулы, которые требуют дальнейшей утилизации.

УФ-облучение водного раствора тартразина в присутствии УНС, полученных из различных полисахаридов

Было изучено влияние УНС, полученных из различных полисахаридов, на процесс деградации тартразина при УФ-облучении во времени. Для этого были использованы УНС на основе ДСН, крахмала и пектина и краситель в различных концентрациях (0,025 и

0,05 моль/л). Полученные зависимости имеют схожий характер. Экспериментальные данные, полученные в результате разложения тартразина, хорошо аппроксимируются прямой (рис. 6, пунктирная линия), в то время как присутствие в растворе УНС приводит к отклонению от линейности. После 60 мин УФ-облучения растворов тартразина с исходными концентрациями 0,025 и 0,05 моль/л количество разложившегося красителя было одинаково для всех типов УНС и составляло 97 и 95% соответственно (см. рис. 6). Таким образом, более доступные полисахариды, крахмал и пектин, ничуть не уступают более дорогостоящему аналогу ДСН.

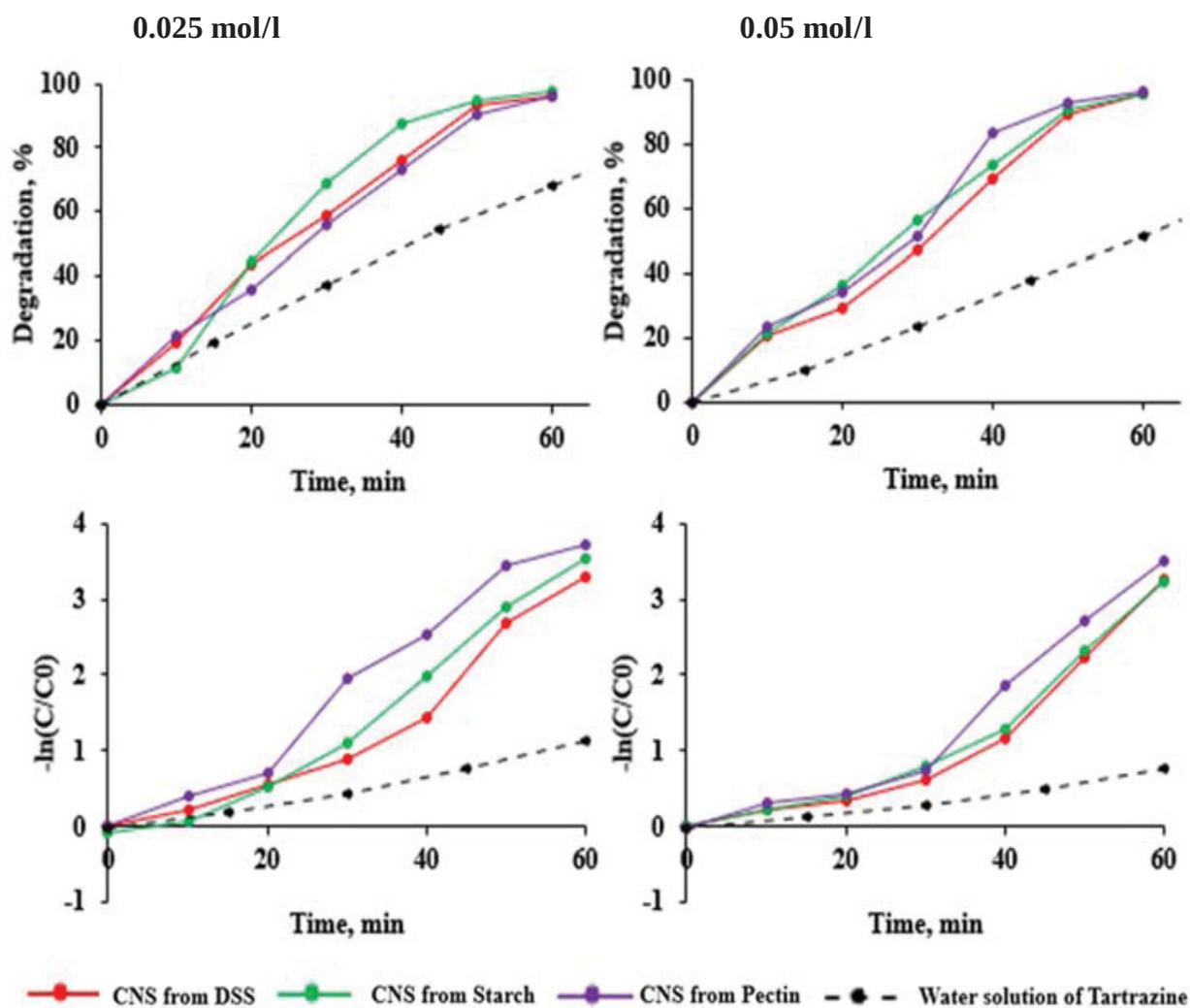


Рис. 6. Изменение концентрации тартразина под действием УФ-облучения без и в присутствии УНС, полученных из декстран сульфата натрия, крахмала и пектина, а также зависимость $-\ln(C/C_0)$ от времени при исходных концентрациях тартразина 0,025 и 0,05 моль/л (цвет онлайн)

Fig. 6. Change in the concentration of tartrazine under the action of UV irradiation without and in the presence of CNS obtained from sodium dextran sulfate, starch, and pectin, as well as the dependence of $-\ln(C/C_0)$ on time at initial concentrations of tartrazine 0.025 and 0.05 mol/l (color online)



Кинетика разложения красителя в водном растворе при его низкой концентрации может быть представлена в виде зависимости $-\ln(C/C_0)$ от времени УФ-облучения, представляющей уравнение кинетической реакции первого порядка [16, 17]. Аппроксимируя данные прямой, которая подразумевает псевдопервый

порядок кинетики разложения красителя, были получены константы скорости реакции. На рис. 7 показано сравнение констант скоростей реакций для чистого тартразина (с концентрациями исходных растворов 0,025 и 0,05 моль/л) без и в присутствии УНС, полученных из декстран сульфата натрия, крахмала и пектина.

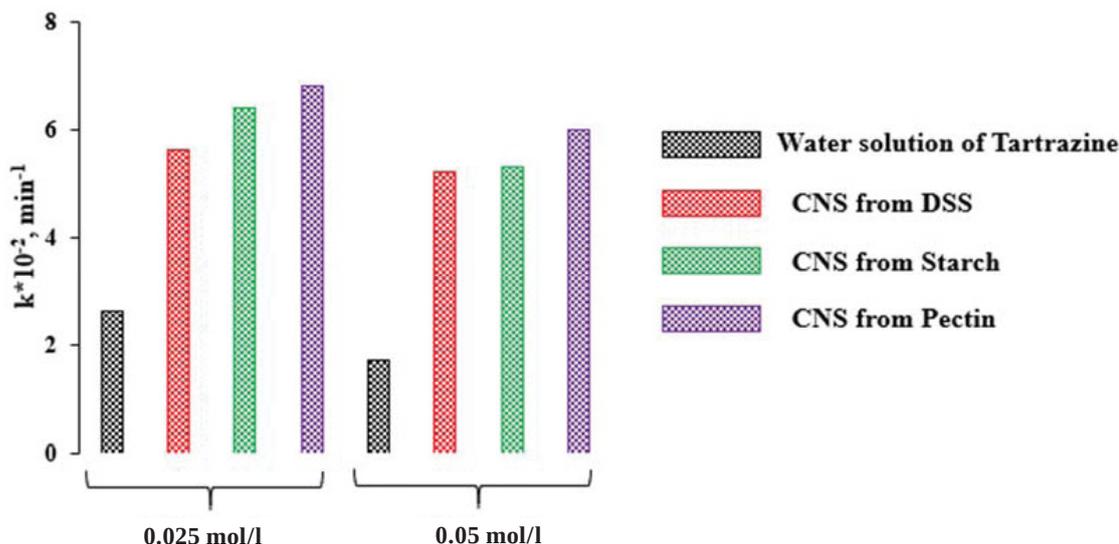


Рис. 7. Рассчитанные константы скорости реакции для различных концентраций тартразина (0,025 и 0,05 моль/л) без и в присутствии УНС, полученных из декстран сульфата натрия, крахмала и пектина (цвет онлайн)

Fig. 7. Reaction rate constants for rate constants for various concentrations of tartrazine (0.025 and 0.05 mol/l) without and in the presence of CNS obtained from sodium dextran sulfate, starch, and pectin (color online)

Значения, представленные на диаграмме (см. рис. 7), наглядно показывают, что присутствие УНС значительно увеличивает скорость реакции фотодегградации тартразина.

Учитывая низкую фотостабильность УНС, данные структуры не могут расцениваться как фотокатализаторы в классическом понимании. Существует предположение, что при воздействии излучения УНС разрушаются с образованием каких-либо активных фрагментов, вступающих во взаимодействие с красителем подобно фотоинициаторам.

Для получения информации об изменении структуры красителя в присутствии УНС под действием УФ-излучения были получены ИК-спектры красителя и УНС, полученных из ДСН, подвергшихся облучению в течение 30 и 60 мин (рис. 8). В спектрах исследуемых образцов наблюдаются все основные полосы пропускания, связанные с различными колебаниями сульфогрупп ДСН. Что касается характеристичных полос тартразина, связанных с колебаниями

азотсодержащих связей, то наблюдается лишь одна малоинтенсивная полоса при 1653 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что под действием УНС происходит эффективное разложение красителя тартразина.

Заключение

Продемонстрирован простой, одностадийный, «зеленый» синтез УНС на основе полисахаридов (пектин, крахмал, ДСН), открывающих возможность использования вторичного сырья в качестве фотокатализаторов для очистки сточных вод. Осуществлено комплексное исследование УНС методами спектроскопии. Полученные УНС проявляют фотокаталитическую активность в реакциях деградации синтетического азокрасителя тартразина, широко используемого в промышленности. Определены оптимальные параметры реакции, при которых по истечении 60 мин достигается изменение концентрации тартразина под действием УФ-облучения порядка 97% для УНС на основе ДСН. Установлено,

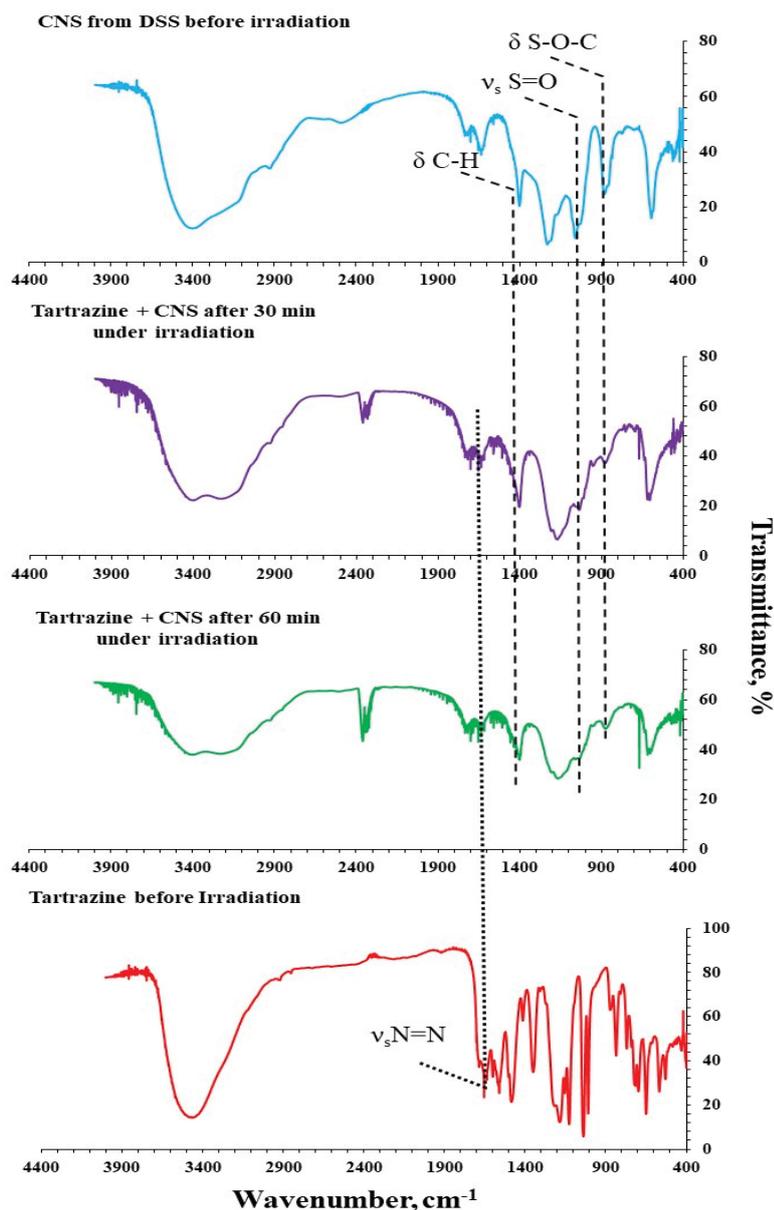


Рис. 8. ИК-спектры пропускания тартразина и УНС, полученных из декстран сульфата натрия, до и после УФ-облучения (цвет онлайн)

Fig. 8. FTIR transmission spectra of tartrazine and UNS obtained from dextran sodium sulfate before and after UV irradiation (color online)

что УНС обладают слабой фотостабильностью и способны «самоуничтожаться» из зоны реакции, избавляя от необходимости их извлечения для предотвращения вторичного загрязнения. Эти результаты указывают на возможность потенциального использования УНС в качестве фотокатализаторов.

Список литературы

1. Hennig H. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 1999. Vol. 182, № 1. P. 101–123.
2. Gonçalves A. A., Gagnon G. A. Recent technologies for ballast water treatment // *Ozone: Science & Engineering*. 2012. Vol. 34, № 3. P. 174–195.
3. Lathasree S., Rao A. N., SivaSankar B., Sadasivam V., Rengaraj K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. Vol. 223, № 1-2. P. 101–105.
4. Ola O., Maroto-Valer M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015. Vol. 24. P. 16–42.



5. Zhao H., Tian F., Wang R., Chen R. A review on bismuth-related nanomaterials for photocatalysis // *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*. 2014. Vol. 3, № 1. P. 3–27.
6. Gonçalves J. M., da Silva M. I., Angnes L., Araki K. Vanadium-containing electro and photocatalysts for the oxygen evolution reaction: A review // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, № 5. P. 2171–2206.
7. Yang P., Zhao J., Zhang L., Li L., Zhu Z. Intramolecular hydrogen bonds quench photoluminescence and enhance photocatalytic activity of carbon nanodots // *Chemistry-A European Journal*. 2015. № 21 (23). P. 8561–8568
8. Wang R., Lu K. Q., Tang Z. R., Xu Y. J. Recent progress in carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalysis // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5, № 8. P. 3717–3734.
9. Zhang H., Ming H., Lian S., Huang H., Li H., Zhang L., Lee S. T. Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light // *Dalton Transactions*. 2011. Vol. 40, № 41. P. 10822–10825.
10. Wang W., Serp P., Kalck P., Faria J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 235. № 1-2. P. 194–199.
11. Zhou Y., Zahran E. M., Quiroga B. A., Perez J., Mintz K. J., Peng Z., Leblanc R. M. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 248. P. 157–166.
12. Ma Z., Ming H., Huang H., Liu Y., Kang Z. One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability // *New Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 36, № 4. P. 861–864.
13. Aoudjit L., Martins P. M., Madjene F., Petrovykh D. Y., Lanceros-Mendez S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344. P. 408–416.
14. Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono- and polysaccharides: synthesis, properties and applications // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 13, № 1. P. 675–693.
15. Xiong Y., Schneider J., Ushakova E. V., Rogach A. L. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots // *Nano Today*. 2018. Vol. 23. P. 124–139.
16. Behnajady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 133, № 1–3. P. 226–232.
17. Demina P. A., Voronin D. V., Lengert E. V., Abramova A. M., Atkin V. S., Nabatov B. V., Bukreeva T. V. Freezing-induced loading of TiO₂ into porous vaterite microparticles: Preparation of CaCO₃/TiO₂ composites as templates to assemble UV-responsive microcapsules for wastewater treatment // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, № 8. P. 4115–4124.

References

1. Hennig H. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, vol. 182, no. 1, pp. 101–123.
2. Gonçalves A. A., Gagnon G. A. Recent technologies for ballast water treatment. *Ozone: Science & Engineering*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 174–195.
3. Lathasree S., Rao A. N., SivaSankar B., Sadasivam V., Rengaraj K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol. 223, no. 1-2, pp. 101–105.
4. Ola O., Maroto-Valer M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, vol. 24, pp. 16–42.
5. Zhao H., Tian F., Wang R., Chen R. A review on bismuth-related nanomaterials for photocatalysis. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2014, vol. 3, no. 1, pp. 3–27.
6. Gonçalves J. M., da Silva M. I., Angnes L., Araki K. Vanadium-containing electro and photocatalysts for the oxygen evolution reaction: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, vol. 8, no. 5, pp. 2171–2206.
7. Yang P., Zhao J., Zhang L., Li L., Zhu Z. Intramolecular hydrogen bonds quench photoluminescence and enhance photocatalytic activity of carbon nanodots. *Chemistry-A European Journal*, 2015, no. 21 (23), pp. 8561–8568
8. Wang R., Lu K. Q., Tang Z. R., Xu Y. J. Recent progress in carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, no. 8, pp. 3717–3734.
9. Zhang H., Ming H., Lian S., Huang H., Li H., Zhang L., Lee S. T. Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light. *Dalton Transactions*, 2011, vol. 40, no. 41, pp. 10822–10825.
10. Wang W., Serp P., Kalck P., Faria J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, vol. 235, no. 1-2, pp. 194–199.
11. Zhou Y., Zahran E. M., Quiroga B. A., Perez J., Mintz K. J., Peng Z., Leblanc R. M. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 248, pp. 157–166.
12. Ma Z., Ming H., Huang H., Liu Y., Kang Z. One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability. *New Journal of Chemistry*, 2012, vol. 36, no. 4, pp. 861–864.



13. Aoudjit L., Martins P. M., Madjene F., Petrovykh D. Y., Lanceros-Mendez S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 344, pp. 408–416.
14. Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono- and polysaccharides: synthesis, properties and applications. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol. 13, no. 1, pp. 675–693.
15. Xiong Y., Schneider J., Ushakova E. V., Rogach A. L. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots. *Nano Today*, 2018, vol. 23, pp. 124–139.
16. Behnajady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 133, no. 1–3, pp. 226–232.
17. Demina P. A., Voronin D. V., Lengert E. V., Abramova A. M., Atkin V. S., Nabatov B. V., Bukreeva T. V. Freezing-induced loading of TiO₂ into porous vaterite microparticles: Preparation of CaCO₃/TiO₂ composites as templates to assemble UV-responsive microcapsules for wastewater treatment. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 8, pp. 4115–4124.

Поступила в редакцию 09.01.23; одобрена после рецензирования 16.01.23; принята к публикации 18.01.23
The article was submitted 09.01.23; approved after reviewing 16.01.23; accepted for publication 18.01.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 159–165

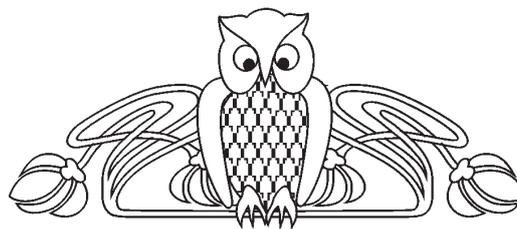
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 159–165

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-159-165>, EDN: BUMKGQ

УДК 547.875

Циквалон в синтезе азот-, кислородсодержащих гетероциклов



Д. А. Рогов ✉, А. П. Кривенько

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

Рогов Данила Александрович, магистр кафедры органической и биоорганической химии Института химии, danila_rogov_2015@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7395-0173>

Кривенько Аделъ Павловна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, krivenko@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3277-4556>

Аннотация. Циквалон является аналогом куркумина (ЕЕ-конформация), проявляет широкий спектр биологической активности (антиоксидантная, гепатопротекторная, мембраностабилизирующая, противоязвенная) и используется в медицинской практике как желчегонное средство. Известны многочисленные способы получения циквалона, в том числе промышленные, однако его реакции изучены намного меньше. Осуществлены некоторые реакции циквалона с N, C-нуклеофилами (гидразины, малонитрил). Совершенно не изученными оставались реакции с гетариламинами, которые могли привести к синтезу соединений, включающих фармакофорные фрагменты. Нами использован циквалон в качестве субстрата для синтеза азот-, кислородсодержащих гетеросистем ряда хроменопиримидина, аминокроменкарбонитрила, индазола, триазолохиназолина. Строение полученных новых веществ установлено спектральными методами (ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , НМВС, HSQC). Предложены схемы образования продуктов реакции.

Ключевые слова: циквалон, хроменпиримидиноны, 2-амино-4Н-хроменкарбонитрилы, азолахиназолины, конденсация, ацилирование, спектры

Для цитирования: Рогов Д. А., Кривенько А. П. Циквалон в синтезе азот-, кислородсодержащих гетероциклов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 159–165. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-159-165>, EDN: BUMKGQ

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

Article

Cycvalone in the synthesis of nitrogen-, oxygen-containing heterocycles

Д. А. Rogov ✉, А. P. Krivenko

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

Danila A. Rogov, danila_rogov_2015@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7395-0173>

Adel P. Krivenko, krivenko@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3277-4556>

Abstract. Cycvalone is an analogue of curcumin (EE conformation), exhibits a wide range of biological activity (antioxidant, hepatoprotective, membrane stabilizing, anti-ulcer) and is used in medical practice as a choleric. Numerous methods of producing cycvalone are known, including industrial ones, but its reactions have been studied much less. Some reactions of cycvalone with N, C-nucleophiles (hydrazines, malononitrile) have been carried out. Reactions with getarylamine that could lead to the synthesis of compounds including pharmacophore fragments remained completely unexplored. We have used cycvalone as a substrate for the synthesis of nitrogen-, oxygen-containing heterosystems of a number of chromenopyrimidine, aminochromencarbonitrile, indazole, triazoloquinazoline. The structure of the obtained new substances has been established by spectral methods (IR, NMR). Schemes of formation of reaction products have been proposed.

Keywords: cycvalone, chromenpyrimidinones, 2-amino-4H-chromencarbonitriles, azoloquinazolines, condensation, acylation, spectra

For citation: Rogov D. A., Krivenko A. P. Cycvalone in the synthesis of nitrogen-, oxygen-containing heterocycles. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 159–165 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-159-165>, EDN: BUMKGQ

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



Введение

Циквалон (Е,Е 2,6-ди-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)циклогексан-он) является структурным аналогом куркумина и применяется в медицинской практике как желчегонное и противовоспалительное средство [1–5]. Синтез циквалона основан на кротоновой конденсации циклогексанона и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида. Реакции циквалона с гетариламинами ранее не изучались. Известна единственная реакция циквалона с С-нуклеофильным реагентом (малононитрилом), которая осуществлялась при кипячении реагентов в ДМФА в условиях основного катализа (пиридин). Практическая значимость, препаративная доступность и наличие нескольких реакционных центров предопределяют постановку исследований по модификации циквалона. Нами осуществлено построение на его основе азот-, кислородсодержащих гетероциклов посредством взаимодействия по модифицированной методике с С- (малононитрил) и N- (3-амино-1,2,4-триазол) нуклеофильными реагентами и изучены реакции новых веществ.

Материалы и методы

Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Elementar Vario Micro cube (Elementar Analysensystem GmbH, Германия). Спектры ЯМР ^1H (400 МГц), ^{13}C (100 МГц), HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ и HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ регистрировались на спектрометре Varian 400 (Varian, США) в $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ для соед. 4 и в CD_3Cl для соед. 3, 6, 7, внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определяли в открытом капилляре. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ на пластинках FlukaSilicagel/TLC-cards 254 nm, проявляли в УФ-свете и парах йода; элюент – гексан : этилацетат : хлороформ = 2:2:1.

ИК-спектры сняты на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках КВг.

УЗ-ванна УЗВ-2.8 с ультразвуковой мощностью 230 Вт, мощностью нагрева 130 Вт, частотой ультразвукового сигнала 35 кГц.

2,6-Ди-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)циклогексанон (1) получен по методике [6].

4-(7-(4-Гидрокси-3-метоксибензилиден)-

3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазол-2-ил)-3-метоксифенол (2) получен по методике [7].

4-(7-(4-Гидрокси-3-метоксибензилиден)-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазол-2-ил)-4-оксобут-2-еновая кислота (3).

0,2 г (0,5 ммоль) 4-(7-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазол-2-ил)-3-метоксифенола (2) растворяют в 1 мл бензола, приливают раствор 0,3 г (3 ммоль) малеинового ангидрида в 1 мл бензола и выдерживают при комнатной температуре и постоянном перемешивании 30–40 мин. Полученную массу промывают изопропиловым спиртом, сушат на воздухе. Выход 0,09 г (40%). Кристаллы желтого цвета, $t_{\text{пл}}$ 185–187°C.

ЯМР ^1H спектр δ м.д.: 5.07–5.09 (д. H^3), 3.08–3.20 (м. $\text{H}^{3\text{a}}$), 1.58–1.64 (м. H^5), 1.96–2.00 (м. H^5), 1.73–1.85 (м. H^4), 2.19–2.27 (м. H^4), 2.51–2.58 (м. H^6), 3.84, 3.89 (с. OCH_3), 7.57, 7.93 (с. OH), 6.98 (с. $=\text{CH}$), 7.35 (с. COOH), 6.80–7.21 (м. C_6H_3), 6.33–6.37 (д. H^3), 7.49–7.53 (д. H^2).

ЯМР ^{13}C спектр δ м.д.: 68.26 (C^3), 57.30 ($\text{C}^{3\text{a}}$), 123.33 ($\text{C}=\text{CH}$), 134.66 (C^3), 129.31 (C^2), 163.56 (C^1), 164.11 (COOH), 55.36 (OCH_3).

HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ спектр δ м.д./м.д.: 5.07/68.26 (H^3/C^3), 3.17/55.36 ($\text{H}^{3\text{a}}/\text{C}^{3\text{a}}$), 6.33/134.66 (H^3/C^3), 7.51/129.31 (H^2/C^2).

HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ спектр δ м.д./м.д.: 6.33/164.19 (H^3/C^1), 7.51/164.19 (H^2/C^1).

Найдено, %: С 65,27; Н 5,44; N 5,86 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 64,88; Н 4,94; N 5,96.

4-(5-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*]хиназолин-9-ил)-2-метоксифенол (4)

0,37 г (1 ммоль) циквалона 1, 0,08 г (1 ммоль) 1,2,4-триазол-3-амин помещают в круглодонную колбу с обратным холодильником, приливают 5 мл диметилформамида и кипятят 13 ч. Полученную массу промывают спиртом, сушат на воздухе. Выход 0,18 г (40%). Кристаллы коричневого цвета, $t_{\text{пл}}$ 238–240°C.

ЯМР ^1H спектр δ м.д.: 5.76 (с. H^9), 8.26 (с. H^2), 8.92 (с. H^4), 3.89, 3.94 (с. OCH_3), 8.41, 8.55 (с. OH), 1.70–2.86 (м. $\text{CH}_{(\text{алиц})}$)

ЯМР ^{13}C спектр δ м.д.: 55.34, 55.41 (OCH_3), 63.67 (C^9), 122.97 (C^1), 114.04–123.74 (C_6H_3), 132.70 (C^2).



HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ спектр δ м.д./м.д.: 5.75/63.68 (H^9/C^9), 8.26/132.70 (H^2/C^2).

HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ спектр δ м.д./м.д.: 5.75/132.70 (H^9/C^2).

Найдено, %: С 66,34; Н 6,03; N 12,89 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$. Вычислено, %: С 65,79; Н 5,36; N 12,93.

2-Амино-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (5)

0,37 г (1 ммоль) циквалона **1**, 0,07 г (1 ммоль) малонитрила растворяют в 8 мл этилового спирта, добавляют 3 капли триэтиламина и выдерживают в ультразвуковой ванне при 60°C 4 ч. Выход 0,35 г (80%). Бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}}$ 169–171°C. Лит. данные: $t_{\text{пл}}$ 169–171 °C [7].

2-Ацетиламино-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (6)

0,22 г (0,5 ммоль) 2-амино-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила (5), 0,51 г (5 ммоль) уксусного ангидрида и 0,1 мл пиридина кипятят при перемешивании 7 ч. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и сушат на воздухе. Выход 0,06 г (28%). Кристаллы желтого цвета, $t_{\text{пл}}$ 125–127°C.

ЯМР ^1H спектр δ м.д.: 2.01–2.11 (м. H^7), 2.59–2.77 (м. H^6), 4.41 (с. H^4), 2.49 (с. H^2), 2.49 (с. H^2), 7.05 (с. NH).

ЯМР ^{13}C спектр δ м.д.: 24.97 (C^2), 128.64 (=C-N), 113.89 (CN), 169.18 (C^1).

Найдено, %: С 68,34; Н 5,52; N 5,90

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено, %: С 68,10; Н 5,23; N 5,42.

9-(4-Гидрокси-3-метоксибензилиден)-5-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-метил-3,5,6,7,8,9-гексагидро-4Н-хромен[2,3-d]пиримидин-4-он (7)

К 0,22 г (0,5 ммоль) 2-амино-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила (5), приливают 0,51 г (5 ммоль) уксусного ангидрида, добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и кипятят при перемешивании 30 мин. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,10 г (42%). Бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}}$ 247–249°C.

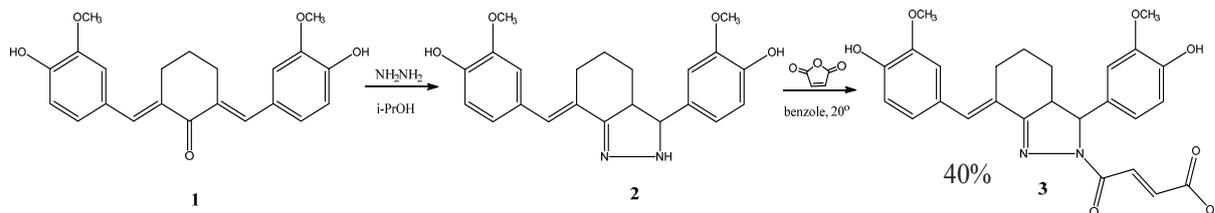
ЯМР ^1H спектр δ м.д.: 4.41 (с. H^5), 2.08–2.12 (м. H^6), 2.65–2.80 (м. H^7), 1.62–1.68 (м. H^8), 12.74 (с. H^3).

ЯМР ^{13}C спектр δ м.д.: 21.31 (CH_3), 27.59 (C^8), 27.13 (C^7), 22.36 (C^6), 41.23 (C^5), 157.82 (C^2), 129.65 (C^9), 165.18 (C^4).

Найдено, %: С 68,34; Н 5,52; N 5,90 $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено, %: С 68,14; Н 5,28; N 5,17.

Результаты и их обсуждение

Полученный ранее 4-(7-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазол-2-ил)-3-метоксифенол (2) [8] впервые был подвергнут ацилированию с использованием малеинового ангидрида (перемешивание реагентов в бензоле при комнатной температуре) для получения водорастворимой формы, что важно для изучения биоактивности. В результате была получена 4-(7-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2Н-индазол-2-ил)-4-оксобут-2-еновая кислота (3).



В ИК-спектре соединения **3** присутствуют полосы валентных колебаний групп OH (3500–3300 cm^{-1}), связанная OH (2925–2852 cm^{-1}),

C=C-COOH (1715 cm^{-1}), N-C=O (1509 cm^{-1}), C=N (1621 cm^{-1}); в спектре ЯМР ^1H обнаруживаются сигналы протонов -CH(a)=CH(b) малеинового

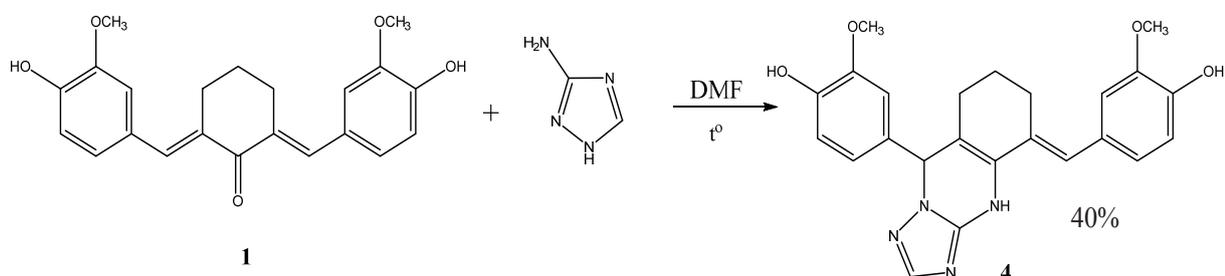


фрагмента (д. 6.33–6.37 (а), д. 7.49–7.53 (б) м.д.) и карбоксильной группы (с. 7.35 м.д.); в спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы атомов углерода малиевого фрагмента (123.33, 129.31, 134.66 м.д.), карбонильной (163.56 м.д.), карбоксильной (164.11 м.д.) групп. В двумерном спектре HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ключевыми являются корреляции протонов $-\text{CH}(\text{a})=\text{CH}(\text{b})$ с атомами углерода малиевого фрагмента (6.33 м.д./134.66 (а), 7.51 м.д./129.31 м.д. (б)), а HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ – корреляции протонов фрагмента $-\text{CH}(\text{a})=\text{CH}(\text{b})$ с атомом углерода карбоксильной группы (6.33 м.д./164.19 м.д. (а), 7.51 м.д./164.19 м.д. (б)).

Наличие сигналов ОН-группы в ИК- (3500–3300 cm^{-1}) и ЯМР ^1H (с. 7.57, 7.93 м.д.) спектрах

свидетельствует об избирательном малиенировании NH-группы пиразольного цикла, не затрагивая гидроксильной группы бензольного фрагмента, что можно объяснить мягкими условиями реакции (комнатная температура) и более высокой нуклеофильностью атома азота.

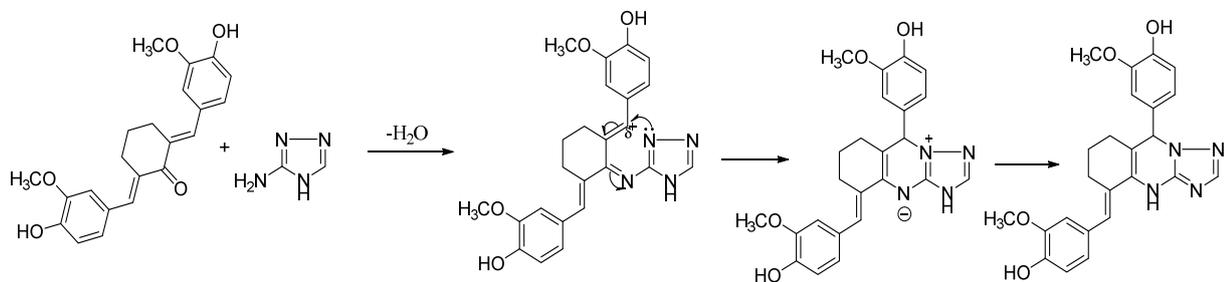
Полагая провести модификацию субстрата **1** посредством введения фармакофорного триазольного фрагмента, мы впервые провели конденсацию циквалона с 3-амино-1,2,4-триазолом (кипячение реагентов в диметилформамиде). При этом получен 4-(5-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-*b*]хиназолин-9-ил)-2-метоксифенол (**4**).



В ИК-спектре соединения **4** присутствуют полосы валентных колебаний триазольного фрагмента (1590, 1511 cm^{-1}); в ЯМР ^1H спектре ключевым сигналами являются протоны H_9 (с. 5,75 м.д.), H_2 (с. 8,22 м.д.); в ЯМР ^{13}C спектре атомы углерода C_9 (63,68 м.д.) и sp^2 -гибридный C_2 (132,70 м.д.). В двумерном спектре HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ корреляции протона H_9 с атомом углерода C_9 (5,75/63,68 м.д./м.д.) и протона H_2 с атомом углерода C_2 (8,26/132,70 м.д./м.д.), в HMBC

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ корреляция протона H_9 с атомом углерода триазольного цикла C_2 (5,75/132,70 м.д./м.д.).

Формирование пиримидинового кольца, как ключевого фрагмента, образующегося триазолохинолина, вероятно, протекает как нуклеофильное замещение оксо-группы при первичной нуклеофильной атаке NH_2 -группы реагента по карбонильному атому углерода с последующей азоциклизацией и изомеризацией.



Реакции циквалона с C-нуклеофилами описаны на примере синтеза 2-амино-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-

хромен-3-карбонитрила (**5**) [8] (ДМФА, пиперидин, 24 ч, выход 40%).

Мы осуществили синтез этого соединения по модифицированной методике при ультра-



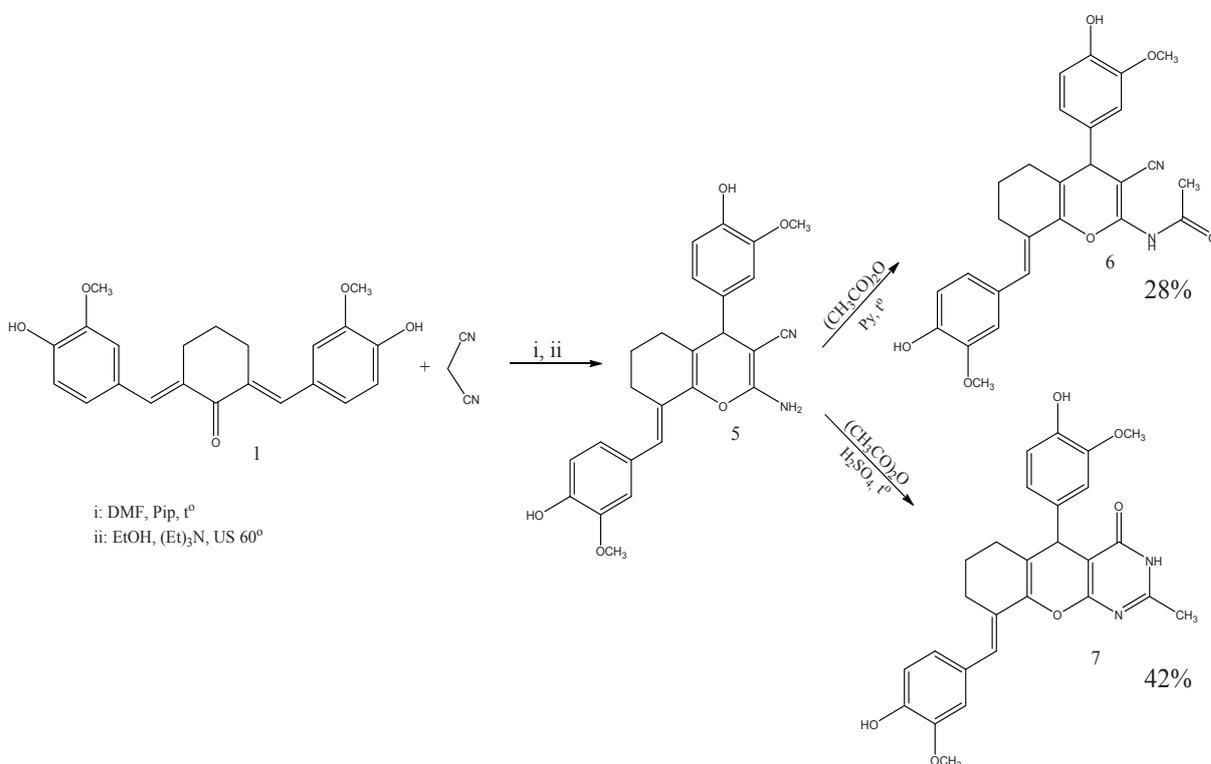
звуковой активации в этаноле в условиях основного катализа (триэтиламин), что позволило повысить выход продукта в 2 раза (с 40 до 80%) и резко сократить время реакции с 24 ч до 4. Константы полученного соединения полностью совпали с литературными [7].

Наличие в продукте **5** циано- и аминогруппы предполагает проведение реакций с их участием. Нами осуществлено избирательное N-ацетилирование и аннелирование пиримидинового цикла.

При использовании уксусного ангидрида в условиях основного катализа (пири-

дин) получен 2-ацетиламино-8-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (**6**).

В ИК-спектрах соединения **6** присутствуют полосы валентных колебаний амида I (1605 см^{-1}) и амида II (1636 см^{-1}); в ЯМР ^1H спектре отмечены синглеты протонов NH (7.05 м.д.), H^4 (4.41 м.д.), в спектре ЯМР ^{13}C содержатся сигналы атомов углерода C=O (169.18 м.д.) и метильной группы (24.97 м.д.). В выбранных условиях гидроксильные группы бензольного кольца не затрагиваются.

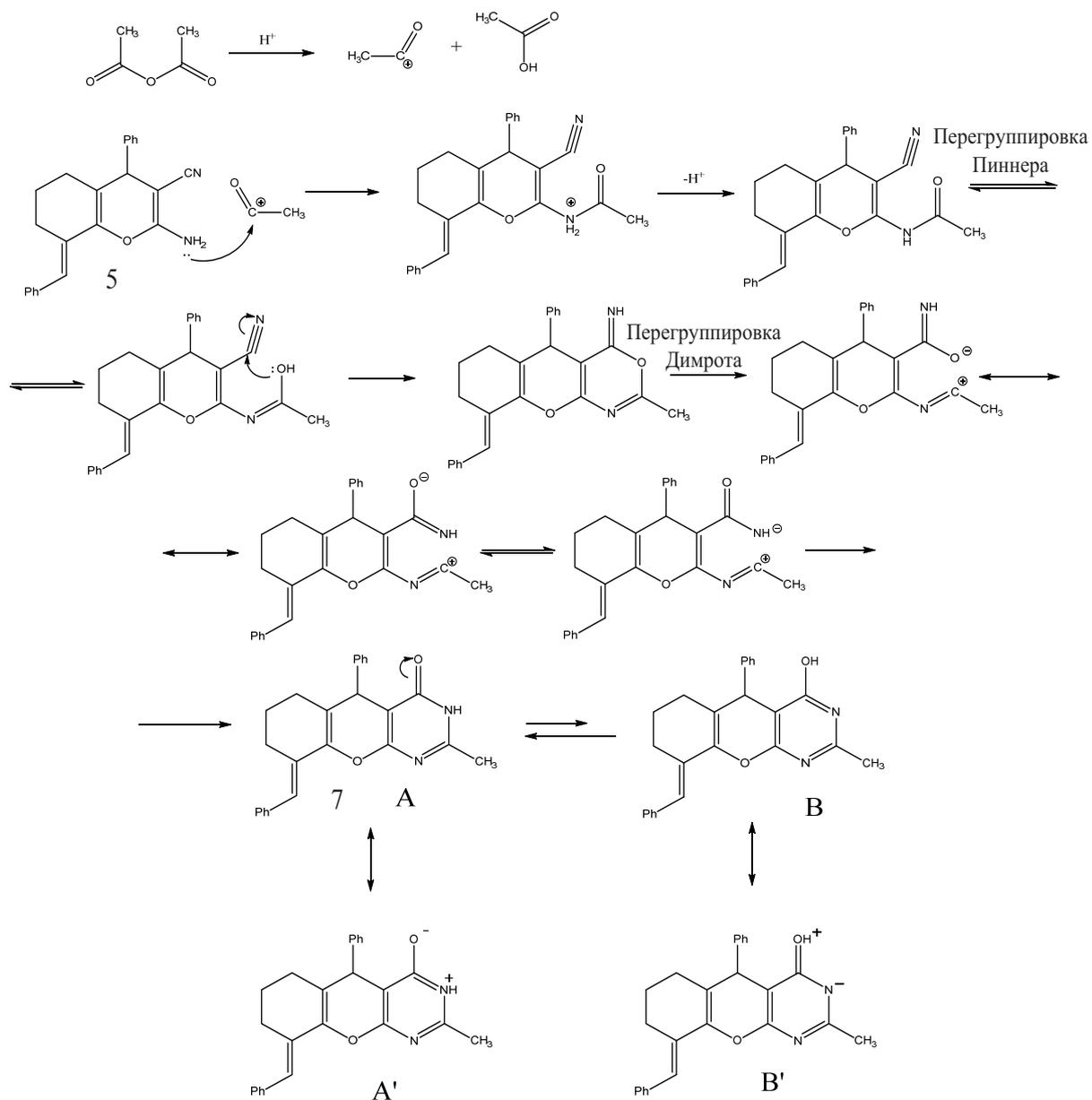


Аннелирование пиримидинового цикла осуществлено с использованием уксусного ангидрида, который выполнял роль циклизующего реагента и растворителя, в условиях кислотного катализа (концентрированная серная кислота) с образованием ранее неопisanного 9-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-метил-3,5,6,7,8,9-гексагидро-4Н-хромен[2,3-d]пиримидин-4-она (**6**).

В ИК-спектре соединения **7** присутствуют полосы валентных колебаний амидного фрагмента (1603 см^{-1}), при отсутствии полосы

поглощения цианогруппы, характерной для исходного соединения **5**; в спектре ЯМР ^1H присутствуют синглеты протона NH (12.74 м.д.) и метинового протона пиранового цикла H^5 (4.41 м.д.); в спектре ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода метильной группы (21.31 м.д.), C=O группы (165.18 м.д.).

С учетом литературных аналогий [8–10] схема аннелирования пиримидинового цикла предполагает первоначальное N-ацетилирование (**6**) с последующей гетероциклизацией, кетиминенаминной таутомерией, внутримолекулярной перегруппировкой Пиннера/Димрота.



Спектральные данные свидетельствуют об образовании продукта **7** в лактамной форме **A** по наличию в спектре ЯМР ^1H сигнала протона NH (12.74 м.д.), а в спектре ЯМР ^{13}C сигнала карбонильного атома углерода (165.18 м.д.). Из возможных таутомерных форм **A** (лактимная) и **B** (лактимная) реализуется термодинамически стабильная форма **A'**, в которой отрицательный заряд локализуется на наиболее электроотрицательном атоме кислорода.

Полученные новые соединения содержат в своем составе фармакофорные фрагменты и группы, что предопределяет постановку дальнейших исследований по изучению их биоактивности.

Список литературы

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства : в 2 т. М. : Медицина, 1986. Т. 1. 624 с.
2. Dinkova-Kostova A. T., Abeygunawardana C., Talalay P. Chemoprotective properties of phenylpropenoids, bis (benzylidene) cycloalkanones, and related Michael reaction acceptors: Correlation of potencies as phase 2 enzyme inducers and radical scavengers // J. Med. Chem. 1998. Vol. 41, № 26. P. 5287–5296. <https://doi.org/10.1021/jm980424s>
3. Carlson G. L., Hall I. H., Abernethy G. S., Piantadosi C. Cycloalkanones. Antifertility activity // J. Med. Chem. 1973. Vol. 17, № 12. P. 154–159. <https://doi.org/10.1021/jm00258a004>
4. Gafner S., Lee S. K., Cuendet M., Barthelemy S., Vergnes L., Labidalle S. Biologic evaluation of curcumin



- and structural derivatives in cancer chemoprevention model // *Phytochemistry*. 2004. Vol. 65, № 21. P. 2849–2859. [https://doi.org/ 10.1016/j.phytochem.2004.08.008](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.08.008)
5. Симонян М. А., Диб Х., Пашков А. Н., Симонян А. В., Мячина О. В., Островский О. В. Синтез, антирадикальная и антиоксидантная активность циквалона и его аналогов // *Хим. фарм. журнал*. 2007. Т. 41, № 8. С. 7–10. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2007-41-8-7-10>
 6. Патент 2088569 Российская Федерация, МПК C07C49/743, C07C49/747 (2006.01) тема: №94033536: заявл. 12.09.1994: опубл. 27.08.1997 / Симонян А. В. – 1 с. : ил. – Текст: непосредственный
 7. Bayomi S. M., El-Kashef H. A., El-Ashmawy M. B. Synthesis and biological evaluation of new curcumin derivatives as antioxidant and antitumor agents // *Med. Chem. Res.* 2013. Vol. 22, № 3. P. 1147–1162. [https://doi.org/ 10.1016/j.ejmech.2015.07.014](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.014)
 8. Moutafa A. H., Mohammed S. M., Abd El-Salam E. A., El-Sayed H. A. Synthesis and Antimicrobial Activity of New 3H-Chromeno[2,3-d]pyrimidines Derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90, № 8. P. 1566–1672. [https://doi.org/ 10.1134/S1070363220080277](https://doi.org/10.1134/S1070363220080277)
 9. Fayed A. A., El-Manawaty M. A., Yousif N. M. Synthesis and cytotoxic evaluation of novel chromenes and chromene(2,3-d)pyrimidines // *J. Appl. Pharm. Science*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 35–43. [https://doi.org/ 10.7324/JAPS.2020.101205](https://doi.org/10.7324/JAPS.2020.101205)
 10. Karimi N., Davoodnia A. Synthesis of new 3H-chromeno[2,3-d]pyrimidine-4,6(5H,7H)-diones via the tandem intramolecular Pinner/Dimroth rearrangement // *Heterocyclic Communications*. 2018. Vol. 24, № 1. P. 31–35. <https://doi.org/10.1515/hc-2017-0228>
 3. Carlson G. L., Hall I. H., Abernethy G. S., Piantadosi C. Cycloalkanones. Antifertility activity. *J. Med. Chem.*, 1973, vol. 17, no. 12, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1021/jm00258a004>
 4. Gafner S., Lee S. K., Cuendet M., Barthelemy S., Vergnes L., Labidalle S. Biologic evaluation of curcumin and structural derivatives in cancer chemoprevention model. *Phytochemistry*, 2004, vol. 65, no. 21, pp. 2849–2859. [https://doi.org/ 10.1016/j.phytochem.2004.08.008](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.08.008)
 5. Simonyan M. A., Dib H., Pashkov A. N., Simonyan A. V., Myachina O. V., Ostrovsky O. V. Synthesis, antiradical and antioxidant activity of cycvalone and its analogues. *Chem. Farm. Journal*, 2007, vol. 41, no. 8, pp. 7–10 (in Russian). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2007-41-8-7-10>
 6. Patent 2088569 Russian Federation, IPC C07C 49/743, C 07C 49/747 (2006.01) Subject: №94033536: application 12.09.1994: publ. 27.08.1997 / Simonyan A. V. – 1 p.: ill. – Text: direct.
 7. Bayomi S. M., El-Kashef H. A., El-Ashmawy M. B. Synthesis and biological evaluation of new curcumin derivatives as antioxidant and antitumor agents. *Med. Chem. Res.*, 2013, vol. 22, no. 3, pp. 1147–1162. [https://doi.org/ 10.1016/j.ejmech.2015.07.014](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.014)
 8. Moutafa A. H., Mohammed S. M., Abd El-Salam E. A., El-Sayed H. A. Synthesis and Antimicrobial Activity of New 3H-Chromeno[2,3-d]pyrimidines Derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 8, pp. 1566–1672. [https://doi.org/ 10.1134/S1070363220080277](https://doi.org/10.1134/S1070363220080277)
 9. Fayed A. A., El-Manawaty M. A., Yousif N. M. Synthesis and cytotoxic evaluation of novel chromenes and chromene(2,3-d)pyrimidines. *J. Appl. Pharm. Science*, 2020, vol. 10, no. 12, pp. 35–43. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2020.101205>
 10. Karimi N., Davoodnia A. Synthesis of new 3H-chromeno[2,3-d]pyrimidine-4,6(5H,7H)-diones via the tandem intramolecular Pinner/Dimroth rearrangement. *Heterocyclic Communications*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1515/hc-2017-0228>

References

1. Mashkovsky M. D. *Lekarstvennye sredstva: v 2 t.* [Medicines: in 2 vols.]. Moscow, Publishing House of Medicine, 1986. 624 p. (in Russian).
2. Dinkova-Kostova A. T., Abeygunawardana C., Talalay P. Chemoprotective properties of phenylpropenoids, bis (benzylidene) cycloalkanones, and related Michael

Поступила в редакцию 22.02.23; одобрена после рецензирования 02.03.23; принята к публикации 07.03.23
The article was submitted 22.02.23; approved after reviewing 02.03.23; accepted for publication 07.03.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 166–174

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 166–174

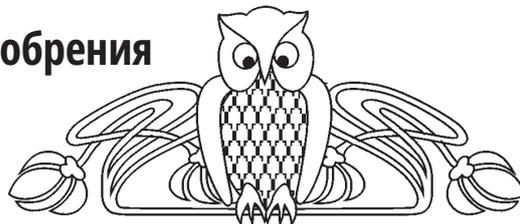
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-166-174>, EDN: ARYPSH

Научная статья

УДК 502.17:[631.619+631.895]

Комплексные органоминеральные удобрения и мелиоранты – экологичный подход к утилизации фосфогипса



С. А. Пиденко¹✉, Л. Г. Ловцова²

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

²Вавиловский университет, Россия, 410012, г. Саратов, пр. им. Петра Столыпина, зд. 4, стр. 3

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

Ловцова Лариса Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры микробиологии и биотехнологии, larisalovtsova2018@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4206-9773>

Аннотация. Одним из современных подходов к решению экологических проблем накопления и депонирования в окружающей среде отходов производства и потребления является реализации моделей «зеленой экономики» и экономики «замкнутого цикла». Данный подход позволяет повысить коэффициент использования ресурсов и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду. Перспективным в этой области является, в частности, изучение возможности совместной утилизации отходов различных производств, например сельскохозяйственных и промышленных отходов. Проведен анализ современного состояния работ в данном направлении, на примере анализа возможностей совместной утилизации фосфогипса и органических отходов. Предложен новый экологичный подход к утилизации крупнотоннажного вторичного материального ресурса фосфогипса совместно с органическими отходами. При этом фосфогипс выступает в качестве матрицы для производства комплексных органоминеральных удобрений и мелиорантов сложного состава, введение органического компонента удобрений производится в готовой и обезвреженной жидкой фазе. Исходным сырьем для органического компонента могут являться отходы сельскохозяйственного производства, коммунальные отходы, осадки сточных вод очистных сооружений. Показана эффективность комплексного органоминерального удобрения на основе фосфогипса (90%, мас.) и жидкого удобрения «Рабиол» с включением высокоселективного сорбента на основе молекулярно импринтированных полимеров к имазамоксу – устойчивому гербициду класса имидазолинонов.

Ключевые слова: фосфогипс, органоминеральные удобрения, молекулярно импринтированные сорбенты, рабиол, имазамокс

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-16-00102, <https://rscf.ru/project/22-16-00102/>).

Для цитирования: Пиденко С. А., Ловцова Л. Г. Комплексные органоминеральные удобрения и мелиоранты – экологичный подход к утилизации фосфогипса // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 166–174. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-166-174>, EDN: ARYPSH

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

Article

Complex organomineral fertilizers and meliorants – a new eco-friendly approach to phosphogypsum utilization

S. A. Pidenko¹✉, L. G. Lovtsova²

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

²Vavilov University, 4, p. 3 Peter Stolypin Pr., Saratov 410012, Russia

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

Larisa G. Lovtsova, larisalovtsova2018@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4206-9773>

Abstract. One of the modern approaches to solving environmental problems of accumulation and deposition of production and consumption waste is the implementation of “green economy” and “closed cycle” economy models. This approach makes it possible to increase the resource utilization rate and reduce the negative impact on the environment. The study of the possibility of joint disposal of waste from various industries, for example agricultural and industrial waste, is promising in this area. The analysis of the current state of work in this direction is carried out, using the example of the possibilities of joint utilization of phosphogypsum and organic waste. A new eco-friendly approach to the utilization of a large-tonnage secondary material resource – phosphogypsum together with organic waste is proposed. Phosphogypsum acts as a matrix



for the production of complex organomineral fertilizers and meliorants of complex composition, the introduction of the organic component of fertilizers is carried out in the finished and neutralized liquid phase. Agricultural waste, municipal waste, sewage sludge can be the raw materials for the organic component. The effectiveness of the complex organomineral fertilizer and meliorant based on phosphogypsum (90% by weight) and the liquid fertilizer "Rabiol" with the inclusion of a highly selective sorbent based on molecular imprinted polymers to imazamox, a resistant herbicide of the imidazolinone class, is shown.

Keywords: phosphogypsum, organomineral fertilizers, molecular imprinted sorbents, rabiol, imazamox

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-16-00102, <https://rscf.ru/project/22-16-00102/>).

For citation: Pidenko S. A., Lovtsova L. G. Complex organomineral fertilizers and meliorants – a new eco-friendly approach to phosphogypsum utilization. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 166–174 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-166-174>, EDN: ARYPSH

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

Введение

Поиск путей решения экологической проблемы накопления и депонирования в окружающей среде все большего количества отходов производства и потребления является критически важной задачей для обеспечения устойчивого развития современной цивилизации. Одним из современных трендов решения данной проблемы является реализация моделей «зеленой экономики» и экономики «замкнутого цикла», которые позволяют повысить коэффициент использования исходных ресурсов и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду [1].

Перспективным направлением для решения этой задачи является изучение возможности совместной утилизации отходов различных производств, в частности сельскохозяйственных и промышленных отходов. Особого внимания заслуживают работы, в которых кроме утилизации отходов наблюдаются дополнительные положительные технологические эффекты [2]. Изучение процесса биологического выщелачивания халькоцита (Cu_2S) в условиях моделирующих промышленное производство, показало возможность значительного улучшения параметров утилизации отходов пирита [3]. Исследование производства активированных угольных сорбентов из сельскохозяйственных отходов, включающего активацию угольного сырья водяным паром без использования химической обработки, с одновременным получением топливного биогаза для удаления соединений мышьяка изучено в [4]. Авторами показана возможность использования сельскохозяйственных отходов (рисовой шелухи, скорлупы фундука, грецкого ореха, арахиса) в качестве адсорбентов для солей кадмия, позволяющая существенно снизить концентрацию кадмия в воде (от 70 до 98%, мас.) [5].

Анализ изменений в стратегиях утилизации сельскохозяйственных отходов позволяет выделить основные точки зрения на методы их переработки в коммерчески привлекательные

продукты, с учетом их сложной природы и комплексного состава [6]. Сложившиеся направления комплексной утилизации и вторичного использования лигноцеллюлозных отходов для производства биотоплива, бумаги и биопластика описаны в [7]. Интерес представляет анализ ключевых факторов инновационных бизнес-моделей для системы экономики «замкнутого цикла» при комплексном использовании отходов сельскохозяйственного производства [8]. Авторами приведен комплексный анализ 39 примеров переработки побочных продуктов сельского хозяйства в коммерческие продукты, выделены ключевые факторы (технические, логистические, экономические, финансовые и маркетинговые, организационные, институциональные, правовые, экологические, социальные и культурные), определяющие успешность бизнес-моделей. Показано, что залогом коммерческого успеха комплексного использования сельскохозяйственных отходов являются инновационные технологии переработки, гибкая логистика, инвестиции в НИОКР, наличие площадей, субсидии и оптимальные регламенты обращения с отходами.

Очевидно, что при внедрении технологий комплексной утилизации любых отходов производства и потребления особого внимания заслуживают крупнотоннажные отходы, депонирование которых несет повышенные риски для экологии и выводит из оборота миллионы тонн потенциально востребованных вторичных материальных ресурсов. К числу таких отходов на территории Саратовской области относятся, в частности, фосфогипс (ФГ) производства БФ АО «Апатит» (г. Балаково), птичий помет и навоз крупного рогатого скота. Анализ работ, посвящённых вопросам утилизации фосфогипса, показал, что проблема его комплексной утилизации на сегодняшний день не имеет универсального решения.

Современные направления утилизации фосфогипса на основе анализа широкого круга работ (1067 статей с 1985 по 2020 г.) описаны в [9].



Согласно [10] в настоящее время можно выделить пять основных кластеров научных и технологических проблем, решаемых при использовании фосфогипса: 1) переработку фосфогипса в строительные материалы [11, 12]; 2) использование фосфогипса в сельском хозяйстве в качестве мелиоранта и компонента комплексных удобрений [13, 14]; 3) вопросы загрязнения фосфогипса радиоактивными, редкоземельными [15] и тяжелыми металлами; 4) проблемы мониторинга миграции компонентов фосфогипса в экосистеме; 5) воздействие ФГ на микроорганизмы, особенно в процессах биологической конверсии и почвенной биоремедиации.

Фосфогипс как компонент органоминеральных удобрений

Вопросы получения органоминеральных удобрений (ОМУ) с использованием фосфогипса рассмотрены в отечественной и зарубежной литературе, при этом совместное компостирование фосфогипса и сельскохозяйственных отходов рассматривается как путь не только утилизации отходов, но и повышения почвенного плодородия [16]. Изучение влияния состава сложного компоста на основе полуперепревшего навоза крупного рогатого скота и фосфогипса на его формирование показало, что более медленная минерализация органического углерода, активная консервация азота в аммонийной форме, накопление фосфатов и оптимальная реакция среды наблюдаются при увеличении доли фосфогипса в компостах до 20 мас., % [16].

Получение удобрений пролонгированного действия на основе фосфогипса и доказательства возможности их использования на различных типах почв, включая кислые, описаны в работе [17]. Известны примеры положительных результатов при исследовании мелиоративного действия нейтрализованного фосфогипса [18], а также совместного использования фосфатсодержащих удобрений вместе с активными органическими веществами – гуминовыми кислотами [19, 20]. Показано, что введение гуминовых кислот приводит к повышению доступности фосфора в почве, увеличению общего содержания фосфора в растениях на стадиях колошения и технической зрелости и, как результат, увеличению урожайности (~25%) [19]. Совместное применение фосфогипса и лигнинового шлама использовали для получения органоминеральной добавки пролонгированного действия [21].

Таким образом, анализ показывает большую перспективность использования фосфогипса как компонента ОМУ. В то же время известные подходы получения ОМУ предполагают

использование органической составляющей в качестве основного компонента. По нашему мнению, перспективным является разработка составов с большим содержанием минеральных составляющих, в частности фосфогипса (до 90%, мас. и более). В этом случае фосфогипс играет роль удобной и стабильной матрицы, на основе которой возможно производство целой гаммы комплексных ОМУ и мелиорантов с составом, адаптированным под конкретную задачу и почвенные условия. В частности, становится возможным производство комплексных ОМУ и мелиорантов с дополнительными селективными инактивирующими свойствами к устойчивым агрохимикатам.

В работе предложен вариант практической реализации подобного подхода и получения комплексного ОМУ на основе фосфогипса, органического удобрения «Рабиол» и оригинального селективного сорбента на основе молекулярно импринтированного полимера (МИП). В качестве модельной системы изучен синтез МИП специфичного к имазамоксу, представителю гербицидов класса имидазолинонов, представляющих значительную биологическую и экологическую опасность [22].

Результаты и их обсуждение

Предпосылки к разработке комплексного органоминерального удобрения

Для получения комплексного ОМУ в качестве основного исходного сырья использовали нейтрализованный фосфогипс (БФ АО «Апатит», Россия, ГОСТ Р 58820-2020) и жидкое органическое удобрение «Рабиол» (ТУ 201580-002-46825007-2022, ООО «Элементра», Россия). Исследована возможность расширения спектра действия ОМУ за счет включения в его состав селективных сорбентов на основе МИП. Предложенный состав комплексного ОМУ имеет ряд преимуществ.

Фосфогипс является доступным на территории Саратовской области вторичным материальным ресурсом производства фосфорных удобрений БФ АО «Апатит». В настоящее время на хранении на предприятии находится около 100 млн т этого потенциально востребованного сырья, объем его ежегодного поступления превышает 4 млн т. Использование фосфогипса, который является почвенным мелиорантом, в таких объемах возможно, в первую очередь, в сельскохозяйственном производстве.

Жидкое удобрение «Рабиол» представляет собой концентрированный экстракт вермикомпоста, полученного в результате переработки сель-



скохозяйственных отходов дождевыми червями. Отходы сельскохозяйственного производства (навоз, помет и продукты их компостирования и первичной биологической переработки – компосты и вермикомпосты) накапливаются в Саратовской области в количестве около 3 млн т в год, при этом классические технологии их обезвреживания занимают длительное время вследствие низкой эффективности естественных микробиологических процессов. «Рабиол» производится по технологии высокоэффективной поточной ультразвуковой экстракции в условиях, обеспечивающих микробиологическую безопасность получаемого продукта.

Включение в состав комплексного ОМУ селективных сорбентов на основе МИП, характеризующихся высокой стабильностью, позволяет снизить уровень загрязненности почвы стойкими химическими пестицидами.

Синтез сорбента на основе молекулярно импринтированного полимера

Синтез МИП с использованием имазамокса в качестве молекул шаблона проводили на поверхности коммерчески доступных микрочастиц Аэросил™ 200 (SiO₂, Evonik GmbH, Германия). МИП синтезировали по известной методике [23], в качестве мономеров использовали тетраэтоксисилан – ТЭС и (3-аминопропил)-триэтоксисилан – АПТЭС (х.ч., 98%, Merck KGaA, Германия).

Имазамокс (215 мг) и АПТЭС (0,25 мл) растворяли в этаноле (5 мл) и перемешивали в течение 3 ч. Аэросил (100 мг) диспергировали в этаноле (15 мл) и последовательно добавляли ТЭС (0,45 мл), NH₃·H₂O (0,5 мл) и БД (2,5 мл) в течение 5 мин. Смесь полученных растворов перемешивали в течение 1 ч. В дальнейшем проводили удаление молекул шаблона из образованных сайтов связывания с использованием в качестве элюентов смесей: этанол–БД (9:1) и этанол–ледяная уксусная кислота (9:1). Микрочастицы Аэросил, модифицированные МИП, диспергировали в БД, осаждали центрифугированием (6700 g, MiniSpin® plus, Eppendorf SE, Германия) и высушивали под вакуумом. Синтезированные МИП охарактеризованы по следующим характеристикам: сорбционная емкость (Q_{\max}) – 14,2 мг/г и импринтинг фактор (ИФ) – 2,05.

Комплексное органоминеральное удобрение: получение и свойства

Получение ОМУ включало приготовление коллоидного раствора МИП (10 мг/мл) в жидком удобрении «Рабиол» и смешивание фосфогипса с полученным раствором (90:10%, мас., н.у., 200 об/мин). Полученная смесь представляла собой порошок темного цвета.

Основной задачей исследования было установление сохранения положительного воздействия отдельных компонентов комплексного ОМУ и выявление возможных синергетических эффектов совместного применения данных компонентов в составе комплексного ОМУ. Изучено воздействие комплексного ОМУ на величину зеленой массы суданской травы *Sorghum drummondii* и остаточное содержание имазамокса в почве. Эксперименты проводили в условиях модельных почвенных разрезов, соответствующих стадии развития солонцового комплекса, типичного для левобережья Саратовской области. Толщина гумусово-аккумулятивного горизонта составляла 4 см, гумусово-элювиального горизонта 25 см, pH 8,8. Площадь одного разреза 1 м². Каждый эксперимент проводили три раза с усреднением полученных данных. Норма высева семян соответствует 1,5 млн всхожих семян на гектар. Норма внесения ОМУ соответствует внесению 4,2 т фосфогипса на гектар. Внесение ОМУ проводили за неделю до посева, с заделкой на глубину 7–8 см. Результаты воздействия ОМУ разных композиций на массу растений, представлены на рис. 1.

Установлено, что при использовании комплексного ОМУ состава фосфогипс-«Рабиол»-МИП средняя масса растений суданской травы увеличивается на 39±2.5%.

Оценено влияние комплексного ОМУ на содержание остаточного количества имазамокса в почве на примере искусственно загрязненных образцов. Имазамокс извлекали из образцов почвы по следующей методике [24]. Образцы почвы (100 г) экстрагировали три раза раствором CaCl₂ (0,02 М). Полученную суспензию центрифугировали (4000 g) в течение 10 мин. Отобранные надосадочные жидкости объединяли, добавляли HCl (0,5 М) до достижения pH 2.7 и удаления гуминовых кислот [25] и центрифугировали (1500 g) в течение 10 мин. Экстракцию имазамокса проводили CHCl₃, полученный раствор высушивали под вакуумом. Определение имазамокса проводили методом ВЭЖХ-УФ (LC- 20AD Shimadzu, Япония в комплексе с УФ детектором SPD, λ = 254 nm). Удерживание проводили с помощью колонки Spherisorb ODS2 C18 Column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), термостатированной (30°C) во время проведения анализа, со скоростью потока 1.2 мл/мин и подвижной фазой ACN и H₃PO₄ (0,1% в БД) в объёмном соотношении 30:70 соответственно. Результаты хроматографического определения имазамокса в образцах почвы представлены на рис. 2.

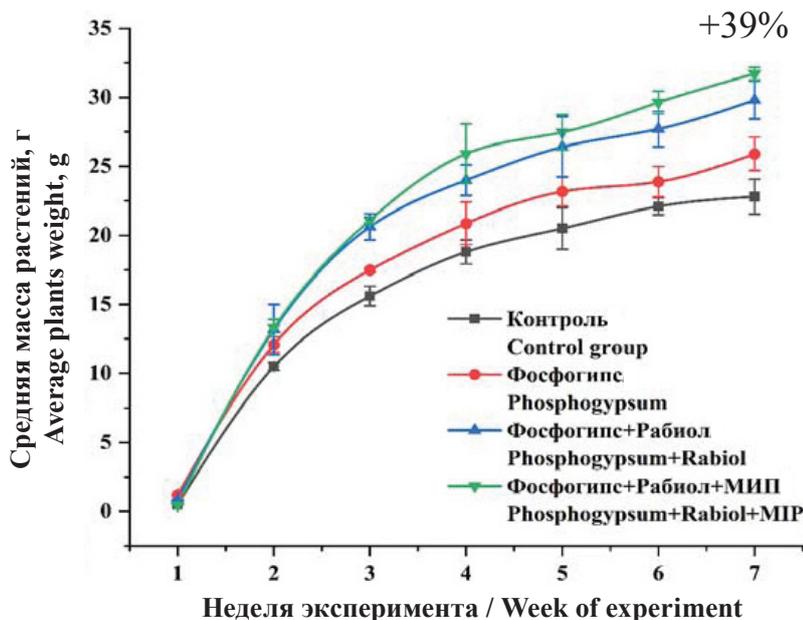


Рис. 1. Зависимость средней массы растений в течение 7 недель, без использования ОМУ (черный), с использованием чистого ФГ (красный), ОМУ состава ФГ-«Рабиол» (синий), ОМУ состава ФГ-«Рабиол»-МИП (зеленый) (цвет онлайн)

Fig. 1. Dependence of the average plants weight during 7 weeks, without organic mineral fertilizer (black), with pure phosphogypsum (red), with organic mineral fertilizer phosphogypsum-“Rabiol” (blue), and phosphogypsum-“Rabiol”-MIP (green) composition (color online)

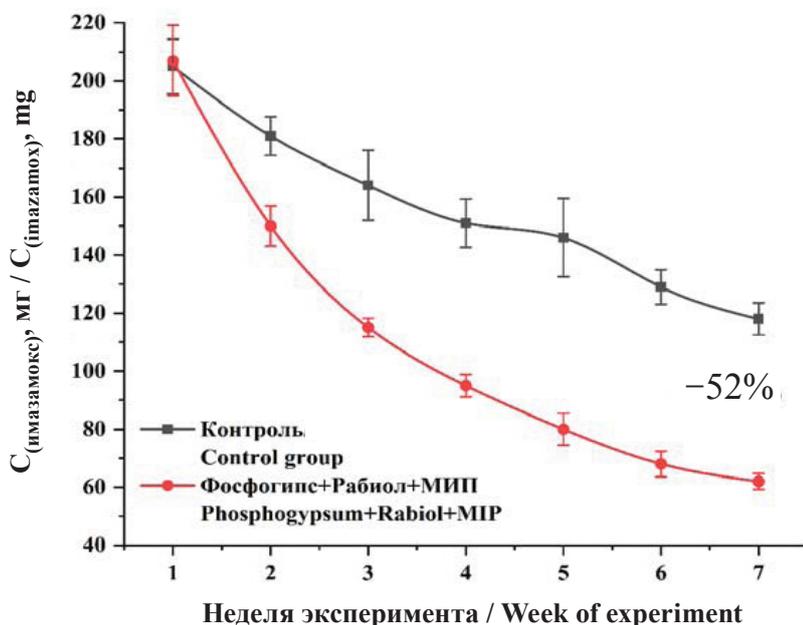


Рис. 2. Зависимость содержания имазамокса в экстрактах почвы в течение 7 недель, без ОМУ (черный) и с внесением ОМУ состава фосфогипс-«Рабиол»-МИП (красный) (цвет онлайн)

Fig. 2. The dependence of the imazamox content in soil extracts for 7 weeks, without (black) and with (red) organic mineral fertilizer composition of phosphogypsum-“Rabiol”-MIP (color online)



Установлено, что применение комплексного ОМУ состава фосфогипс-«Рабиол»-МИП позволяет снизить содержание имазамокса в почвах через 7 недель на $50 \pm 0,8\%$ по сравнению с контрольными образцами.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что использование комплексного ОМУ на основе фосфогипса в целом соответствует результатам применения фосфогипса на подобных типах почв [26]. В то же время наблюдается увеличение средней массы одного растения, как при использовании комплексного ОМУ с органическим компонентом, так и при использовании органического компонента с внесенным дополнительно высокоселективным МИП сорбентом, что демонстрирует эффективность и целесообразность использования предлагаемого подхода для производства комплексных ОМУ и мелиорантов.

Заключение

Предлагаемый в работе новый подход к использованию фосфогипса в качестве матрицы для производства комплексных ОМУ и мелиорантов позволяет успешно решить совокупность экономических и технологических проблем организации массового применения фосфогипса в сельскохозяйственном производстве. Введение органического компонента в состав комплексных ОМУ и мелиорантов предполагается в готовой, полностью обезвреженной, жидкой фазе. Исходным сырьем для получения органического компонента могут являться как отходы сельскохозяйственного производства, так и коммунальные отходы, в частности осадки сточных вод очистных сооружений. Становится возможным промышленное производство комплексных ОМУ и мелиорантов на основе фосфогипса с содержанием фосфогипса от 80 мас. % и более, вследствие отсутствия необходимости использования значительных по размеру площадей для длительного совместного компостирования и крайне затратного многократного ворошения тяжелых высокоминерализованных ОМУ. Для снижения экономических затрат и расширения номенклатуры комплексных ОМУ и мелиорантов их производство возможно организовать как на стационарных, так и на передвижных установках. Производство комплексных ОМУ и мелиорантов с использованием предлагаемого подхода позволяет комплексно утилизировать промышленные, сельскохозяйственные и коммунальные отходы, что полностью соответствует концепции экономики «замкнутого цикла». Дополни-

тельные возможности включают в себя в частности: возможность значительного повышения биологической доступности остаточного трикальций-фосфата в составе фосфогипса, за счет введения в состав ОМУ препаратов фосфатмобилизующих бактерий *Bacillus megaterium*, *Bacillus sp.* [27], *Lelliottia nimipressuralis* [28], а также возможность включения в состав комплексных ОМУ и мелиорантов микродобавок, например высокоселективных сорбентов, для селективной сорбции остаточных количеств устойчивых пестицидов, внесение которых в чистом виде технологически затруднительно вследствие крайне незначительных норм расхода на гектар.

Список литературы

1. Abad-Segura E., Batlles-de-la Fuente A., González-Zamar M. D., Belmonte-Ureña L. J. Implications for sustainability of the joint application of bioeconomy and circular economy: A worldwide trend study // Sustainability. 2021. Vol. 13. P. 7182. <https://doi.org/10.3390/su13137182>
2. Галицкая П. Ю., Зверева П. А., Селивановская С. Ю. Совместная утилизация отходов различных производств с получением полезных продуктов и биогаза // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. 2011. Т. 153, № 1. С. 152–160.
3. Feng S., Yin Y., Yin Z., Zhang H., Zhu D., Tong, Y., Yang H. Simultaneously enhance iron/sulfur metabolism in column bioleaching of chalcocite by pyrite and sulfur oxidizers based on joint utilization of waste resource // Environ. Res. 2021, Vol. 194. P. 110702. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110702>
4. Dieme M. M., Villot A., Gerente C., Andres Y., Diop S. N., Diawara, C. K. Sustainable conversion of agriculture wastes into activated carbons: Energy balance and arsenic removal from water // Environ. Technol. 2017. Vol. 38, № 3. P. 353–360. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1193225>
5. Sabir A., Altaf F., Batool R., Shafiq M., Khan R. U., Jacob K. I. Agricultural waste absorbents for heavy metal removal // Inamuddin Ahamed M., Lichtfouse E., Asiri A. (eds.). Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water. Environmental Chemistry for a Sustainable World. Vol. 49. Springer Cham., 2021. P. 195–228 https://doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_8
6. Kumar V., Sharma N., Umesh M., Selvaraj M., Al-Shehri B. M., Chakraborty P., Duhan L., Sharma S., Pasrija R., Awasthi M. K., Lakkaboyana S. R., Andler R., Bhatnagar A., Maitra S. S. Emerging challenges for the agro-industrial food waste utilization: A review on food waste biorefinery // Bioresour. Technol. 2022. Vol. 49. P. 127790. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127790>



7. Koul B., Yakoob M., Shah M. P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability // *Environ. Res.* 2022. Vol. 206. P. 112285. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112285>
8. Donner M., Verniquet A., Broeze J., Kayser K., De Vries H. Critical success and risk factors for circular business models valorising agricultural waste and by-products // *Resour. Conserv. Recycl.* 2021. Vol. 165. P. 105236. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105236>
9. Wei Z., Deng, Z. Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis // *J. Environ. Radioact.* 2022. Vol. 242. P. 106778. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106778>
10. Chernysh Y., Yakhnenko O., Chubur V., Roubík H. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects // *Appl. Sci.* 2021. Vol. 11, № 4. P. 1575. <https://doi.org/10.3390/app11041575>
11. Wu F., Ren Y., Qu G., Liu S., Chen B., Liu X., Zhao C., Li J. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum // *J. Environ. Manage.* 2022. Vol. 313. P. 114957. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114957>
12. Xiantao Q., Yihu C., Haowei G., Qisheng H., Zhihao L., Jing X., Hu B., Zhang Z., Rong L. Resource utilization and development of phosphogypsum-based materials in civil engineering // *J. Clean Prod.* 2023. Vol. 387. P. 135858. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135858>
13. El Zrelli R., Rabaoui L., Daghbouj N., Abda H., Castet S., Josse C., van Beek P., Souhaut M., Michel S., Bejaoui M., Courjault-Radé P. Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): High mining potential and implications for environmental protection // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. Vol. 25. P. 14690–14702. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1648-4>
14. Cao J., Wang Z., Ma X., Yang X., Zhang X., Pan H., Wu J., Xu M., Lin L., Zhang Y., Xiao Y., Luo H. Promoting coordinative development of phosphogypsum resources reuse through a novel integrated approach: A case study from China // *J. Clean Prod.* 2022. Vol. 374. P. 134078. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134078>
15. Mukaba J. L., Eze C. P., Perea O., Petrik L. F. Rare earths' recovery from phosphogypsum: An overview on direct and indirect leaching techniques // *Minerals.* 2021. Vol. 11, № 10. P. 1051. <https://doi.org/10.3390/min11101051>
16. Антоненко Д. А., Никифорова Ю. Ю., Мельник О. А. Особенности формирования сложного компоста на основе полуперепревшего навоза КРС и фосфогипса // *Экологический вестник Северного Кавказа.* 2019. Т. 15, № 4. С. 37–42.
17. Zhantasov K., Ziyat A., Sarypbekova N., Kirgizbayeva K., Iztleuov G., Zhantasov M., Sagitova G., Aryn A. Ecologically friendly, slow-release granular fertilizers with phosphogypsum // *Pol. J. Environ. Stud.* 2022. Vol. 31, № 3. P. 2935–2942. <https://doi.org/10.15244/pjoes/144099>
18. Akanova N. I., Vizirskaya M. M., Seregin M. B., Grebennikova T. V. The neutralized phosphogypsum as gypsum-containing meliorant Russian case-study // *Int. Agric. J.* 2019. № 2. P. 12–18. <https://doi.org/10.24411/2588-0209-2019-10048>
19. Wang X. J., Wang Z. Q., Li S. G. The effect of humic acids on the availability of phosphorus fertilizers in alkaline soils // *Soil Use Manag.* 1995. Vol. 11, № 2. P. 99–102. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1995.tb00504.x>
20. Li H., Yang L., Cao J., Nie C., Liu H., Tian J., Chen W., Geng., Xie G. Water-preserving and salt-resistant slow-release fertilizers of polyacrylic acid-potassium humate coated ammonium dihydrogen phosphate // *Polymers.* 2021. Vol. 13, № 17. P. 2844. <https://doi.org/10.3390/polym13172844>
21. Matveeva V. A., Smirnov Y. D., Suchkov D. V. Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer // *Environ. Geochem. Health.* 2022. Vol. 44, № 5. P. 1605–1618. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00988-x>
22. Бычкова В. В., Сазонова И. А., Пуденко П. С., Пуденко С. А., Бурмистрова Н. А. Негативные эффекты применения гербицидов группы имидазолинонов: проблемы и решения // *Агрохимия.* 2023. № 2. С. 99–108.
23. Fu H., Xu W., Wang H., Liao S., Chen G. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers for the identification of zearalenone in grains // *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. Vol. 412. P. 4725–4737. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02729-y>
24. Buerge I. J., Bächli A., Kasteel R., Portmann R., López-Cabeza R., Schwab L. F., Poiger T. Behavior of the chiral herbicide imazamox in soils: pH-dependent, enantioselective degradation, formation and degradation of several chiral metabolites // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53, № 10. P. 5725–5732. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07209>
25. Dischetti C., Scarponi L., Del Buono D. An analytical method for the determination of imazamox in soils and maize plants // *Fresenius Environ. Bull.* 2001. Vol. 10, № 2. P. 208–211.
26. Соседенко Т. Ю., Пичугина А. С., Васькин С. М. Фосфогипс в качестве удобрения // *Молодой ученый.* 2020. № 47. С. 433–435.
27. Жаппар Н. К., Шайхутдинов В. М., Мырзабаев Б. М., Зейнелов К. А., Шибеева А. К., Байрон Л. Ж. Выделение и изучение штаммов фосфатмобилизирующих микроорганизмов, перспективных для создания биоудобрения // *Вестник Карагандинского университета. Серия: Биология. Медицина. География.* 2020. Т. 99, № 3. С. 36–42.
28. Чайковская Л. А., Мельничук, Т. Н., Каменева И. А., Баранская М. И., Овсиенко О. Л. Фосфатмобилизирующий штамм почвенных бактерий *Lelliottia nitipressuralis* ССМ 32-3 и биопрепарат на его основе для оптимизации минерального питания растений, стимуляции их роста и повышения урожайности. Патент РФ. RU 2676926 С1, 11.01.2019. Заявка № 2018100472 от 09.01.2018.



References

1. Abad-Segura E., Batlles-de-la Fuente A., González-Zamar M. D., Belmonte-Ureña L. J. Implications for sustainability of the joint application of bioeconomy and circular economy: A worldwide trend study. *Sustainability*, 2021, vol. 13, pp. 7182. <https://doi.org/10.3390/su13137182>
2. Galitskaya P. Yu., Zvereva P. A., Selivanovskaya S. Yu. Joint disposal of waste from various industries with the production of useful products and biogas. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya Estestvennyye nauki*, 2011, vol. 153, no. 1, pp. 152–160 (in Russian).
3. Feng S., Yin Y., Yin Z., Zhang H., Zhu D., Tong Y., Yang H. Simultaneously enhance iron/sulfur metabolism in column bioleaching of chalcocite by pyrite and sulfur oxidizers based on joint utilization of waste resource. *Environ. Res.*, 2021, vol. 194, pp. 110702. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110702>
4. Dieme M. M., Villot A., Gerente C., Andres Y., Diop S. N., Diawara C. K. Sustainable conversion of agriculture wastes into activated carbons: Energy balance and arsenic removal from water. *Environ. Technol.*, 2017, vol. 38, no. 3, pp. 353–360. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1193225>
5. Sabir A., Altaf F., Batool R., Shafiq M., Khan R. U., Jacob K. I. Agricultural waste absorbents for heavy metal removal. In: Inamuddin Ahamed M., Lichtfouse E., Asiri A. (eds.). *Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water. Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol. 49. Springer, 2021, pp. 195–228 https://doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_8
6. Kumar V., Sharma N., Umesh M., Selvaraj M., Al-Shehri B. M., Chakraborty P., Duhan L., Sharma S., Pasrija R., Awasthi M. K., Lakkaboyana S. R., Andler R., Bhatnagar A., Maitra S. S. Emerging challenges for the agro-industrial food waste utilization: A review on food waste biorefinery. *Bioresour. Technol.*, 2022, vol. 49, pp. 127790. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127790>
7. Koul B., Yakoob M., Shah M. P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. *Environ. Res.*, 2022, vol. 206, pp. 112285. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112285>
8. Donner M., Verniquet A., Broeze J., Kayser K., De Vries H. Critical success and risk factors for circular business models valorising agricultural waste and by-products. *Resour. Conserv. Recycl.*, 2021, vol. 165, pp. 105236. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105236>
9. Wei Z., Deng Z. Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis. *J. Environ. Radioact.*, 2022, vol. 242, pp. 106778. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106778>
10. Chernysh Y., Yakhnenko O., Chubur V., Roubík H. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects. *Appl. Sci.*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 1575. <https://doi.org/10.3390/app11041575>
11. Wu F., Ren Y., Qu G., Liu S., Chen B., Liu X., Zhao C., Li J. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *J. Environ. Manage.*, 2022, vol. 313, pp. 114957. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114957>
12. Xiantao Q., Yihu C., Haowei G., Qisheng H., Zhihao L., Jing X., Hu B., Zhang Z., Rong L. Resource utilization and development of phosphogypsum-based materials in civil engineering. *J. Clean Prod.*, 2023, vol. 387, pp. 135858. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135858>
13. El Zrelli R., Rabaoui L., Daghbouj N., Abda H., Castet S., Josse C., van Beek P., Souhaut M., Michel S., Bejaoui M., Courjault-Radé P. Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): High mining potential and implications for environmental protection. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25, pp. 14690–14702. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1648-4>
14. Cao J., Wang Z., Ma X., Yang X., Zhang X., Pan H., Wu J., Xu M., Lin L., Zhang Y., Xiao Y., Luo H. Promoting coordinative development of phosphogypsum resources reuse through a novel integrated approach: A case study from Chin. *J. Clean Prod.*, 2022, vol. 374, pp. 134078. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134078>
15. Mukaba J. L., Eze C. P., Pereo O., Petrik L. F. Rare earths' recovery from phosphogypsum: An overview on direct and indirect leaching techniques. *Minerals*, 2021, vol. 11, no. 10, pp. 1051. <https://doi.org/10.3390/min11101051>
16. Antonenko D. A., Nikiforenko Yu. Yu., Melnik O. A. Features of the formation of complex compost based of semi-rotted cattle manure and phosphogypsum. *The North Caucasus Ecological Herald*, 2019, vol. 15, no. 4, pp. 37–42 (in Russian). <https://elibrary.ru/item.asp?id=41416138>
17. Zhantassov K., Ziyat A., Sarypbekova N., Kirgizbayeva K., Iztileuov G., Zhantassov M., Sagitova G., Aryn A. Ecologically friendly, slow-release granular fertilizers with phosphogypsum. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2022, vol. 31, no. 3, pp. 2935–2942. <https://doi.org/10.15244/pjoes/144099>
18. Akanova N. I., Vizirskaya M. M., Seregin M. B., Grebennikova T. V. The neutralized phosphogypsum as gypsum-containing meliorant Russian case-study. *Int. Agric. J.*, 2019, no. 2, pp. 12–18. <https://doi.org/10.24411/2588-0209-2019-10048>
19. Wang X. J., Wang Z. Q., Li S. G. The effect of humic acids on the availability of phosphorus fertilizers in alkaline soils. *Soil Use Manag.*, 1995, vol. 11, no. 2, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1995.tb00504.x>
20. Li H., Yang L., Cao J., Nie C., Liu H., Tian J., Chen W., Geng, Xie G. Water-preserving and salt-resistant slow-release fertilizers of polyacrylic acid-potassium humate coated ammonium dihydrogen phosphate. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 17, pp. 2844. <https://doi.org/10.3390/polym13172844>



21. Matveeva V. A., Smirnov Y. D., Suchkov D. V. Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer. *Environ. Geochem. Health*, 2022, vol. 44, no. 5, pp. 1605–1618. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00988-x>
22. Bychkova V. V., Sazonova I. A., Pidenko P. S., Pidenko S. A., Burmistrova N. A. Negative effects of imidazolinone herbicides usage: Problems and decisions. *Agrohimia*, 2023, no. 2, pp. 99–108 (in Russian).
23. Fu H., Xu W., Wang H., Liao S., Chen G. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers for the identification of zearalenone in grains. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2020, vol. 412, pp. 4725–4737. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02729-y>
24. Buerge I. J., Bächli A., Kasteel R., Portmann R., López-Cabeza R., Schwab L. F., Poiger T. Behavior of the chiral herbicide imazamox in soils: pH-dependent, enantioselective degradation, formation and degradation of several chiral metabolites. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, no. 10, pp. 5725–5732. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07209>
25. Dischetti C., Scarponi L., Del Buono D. An analytical method for the determination of imazamox in soils and maize plants. *Fresenius Environ. Bull.*, 2001, vol. 10, no. 2, pp. 208–211.
26. Sosedenko T. Yu., Pichugina A. S., Vaskin S. M. Phosphogypsum as a fertilizer. *Young Scientist*, 2020, no. 47, pp. 433–435.
27. Zhappar N. K., Shaikhutdinov V. M., Myrzabayev B. M., Zeinelov K. A., Shibayeva A. K., Bairon L. Zh. Isolation and study of promising strains of phosphate mobilizing microorganisms for the creation of biofertilizer. *Bulletin of the Karaganda University. Biology. Medicine. Geography Series*, 2020, vol. 99, no. 3, pp. 36–42 (in Russian).
28. Chaikovskaia L. A., Mel' nichuk, T. N., Kameneva I. A., Baranskaia M. I., Ovsienko O. L. Phosphate-mobilizing strain of soil bacteria *Lelliottia nimipressuralis* CCM 32-3 and a biological preparation based on it to optimize the mineral nutrition of plants, stimulate their growth and increase yields. Patent RF. RU 2676926 C1, 11.01.2019. Zaiavka № 2018100472 from 09.01.2018.

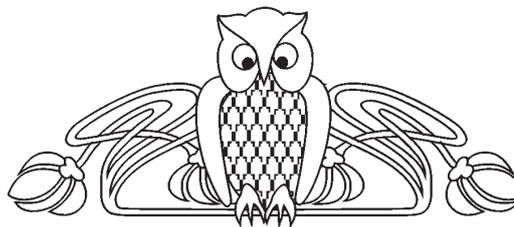
Поступила в редакцию 21.02.23; одобрена после рецензирования 28.02.23; принята к публикации 03.03.23
The article was submitted 21.02.23; approved after reviewing 28.02.23; accepted for publication 03.03.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 175–184
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 175–184
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-175-184>, EDN: CSZNTZ

Научная статья
УДК 547.814.5

Синтез спиропирролизидинов, содержащих хиноксалиновый и пиррольный фрагменты



С. В. Борисова ✉, В. В. Сорокин, И. Н. Клочкова

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

Борисова Светлана Васильевна, соискатель кафедры органической и биорганической химии Института химии, chuvaiquinasv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8025-1296>

Сорокин Виталий Викторович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биорганической химии Института химии, sorokinviv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

Клочкова Ирина Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биорганической химии Института химии, v-klochkov1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1952-1688>

Аннотация. Реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения азометин-илидов, полученных взаимодействием *in situ* 11H-индено[1,2-*b*] хиноксалин-11-она и пролина, и 3-фенил-1-пирролил-2-ен-1-онов была использована для синтеза замещенных спиропирролизидинов в продолжение изучения применения новых енонов в качестве дипольофилов. Подобраны условия осуществления трёхкомпонентного синтеза (температурный режим, растворитель, метод активации). Наилучшие характеристики были получены при кипячении реакционной смеси в этаноле. Ультразвуковая активация не вызвала уменьшения времени реакции или увеличения выходов. Реакция происходит регио- и диастереоселективно с образованием единственного типа продуктов с выходами 72–76%. 11H-Индено[1,2-*b*] хиноксалин-11-оны можно получить взаимодействием нингидрина и *o*-фенилендиамин, поэтому был исследован четырёхкомпонентный вариант синтеза целевых спиропирролизидинов на основе нингидрина, *o*-фенилендиамин, пролина и 3-арил-1-пирролил-2-ен-1-онов. Показано, что в этом случае реакция протекает с образованием иных продуктов, а именно замещенных спиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-дионов. С помощью трёхкомпонентной встречной реакции нингидрина, пролина и 3-арил-1-пирролил-2-ен-1-онов было показано, что протекает циклоприсоединение дипольофилов и илида, образующегося из нингидрина и пролина. Предложена вероятная схема изученных превращений. Регио- и диастереоселективность свидетельствует в пользу согласованного циклоприсоединения, проходящего в обоих случаях через переходное состояние, в котором образуется связь между наиболее электрофильным β-углеродным атомом еноновой системы и нуклеофильным углеродным атомом диполя. Обсуждены причины наблюдаемых особенностей. Состав и строение конечных продуктов подтверждены данными элементного анализа, ЯМР ¹H, ¹³C, HMBC, NOESY спектроскопии. Полученные соединения содержат фармакофорные хиноксалиновый и пиррольный фрагменты и могут быть использованы для исследования различных видов биологической активности, характерной для структур с подобными фрагментами.

Ключевые слова: спирооксоиндолы, 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он, нингидрин, 1,3-дипольное циклоприсоединение, азометин-илиды, согласованные реакции

Для цитирования: Борисова С. В., Сорокин В. В., Клочкова И. Н. Синтез спиропирролизидинов, содержащих хиноксалиновый и пиррольный фрагменты // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 175–184. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-175-184>, EDN: CSZNTZ

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

Article

Synthesis of spiropyrrolizidines containing quinoxaline and pyrrole fragments

S. V. Borisova ✉, V. V. Sorokin, I. N. Klochkova

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

Svetlana V. Borisova, chuvaiquinasv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8025-1296>

Vitaly V. Sorokin, sorokinviv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

Irina N. Klochkova, v-klochkov1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1952-1688>

Abstract. The reaction of 1,3-dipolar cycloaddition azomethine ylides obtained by the *in situ* interaction of 11H-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one and proline, and 3-phenyl-1-pyrrolyl-2-en-1-ones has been used for the synthesis of substituted spiropyrrolizidines in continuation of the study



the use of new enones as dipolarophiles. The conditions for the implementation of a three-component synthesis (temperature regime, solvent, activation method) are selected. The best performance has been obtained by refluxing the reaction mixture in ethanol. Ultrasonic activation did not reduce the reaction time or increase the yields significantly. The reaction proceeds regio- and diastereoselectively with the formation of a single type of products in 72–76% yields. It has been found that carrying out the process in the mode of a four-component reaction using ninhydrin and 1,2-phenylphamine, the reaction product of which is 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one, with the selected dipolarophile is impossible due to the formation of ninhydrin azomethine ylide and proline and its interaction with a dipolarophile to give substituted spiro[indene-2,3'-pyrrolisine]-1,3-diones, which has been proven by a counter synthesis using enone, ninhydrin and proline, which also results in the same type products with yields of 89–92%. A probable scheme of the studied transformations is proposed. Regio- and diastereoselectivity testifies in favor of concerted cycloaddition, passing in both cases through a transition state in which a bond is formed between the most electrophilic β -carbon atom of the enone system and the nucleophilic carbon atom of the dipole. The reasons for the observed features are discussed. The composition and structure of the final products have been confirmed by elemental analysis, ^1H , ^{13}C NMR, HMBC, NOESY spectroscopy. The resulting compounds contain pharmacophoric quinoxaline and pyrrole fragments and can be used to study various types of biological activity characteristic of structures with similar fragments.

Keywords: spirooxoindoles, 11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one, ninhydrin; 1,3-dipolar cycloaddition, azomethine ylides, agreed responses

For citation: Borisova S. V., Sorokin V. V., Klochkova I. N. Synthesis of spiropyrrolizidines containing quinoxaline and pyrrole fragments. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 175–184 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-175-184>, EDN: CSZNTZ

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

Введение

Получение новых спироциклических соединений определённого регио- и стереохимического строения является актуальной задачей современной синтетической химии, так как подобные продукты обладают набором физико-химических свойств (липофильность, растворимость в воде, метаболическая стабильность), выгодно отличающих их от веществ с соответствующей моноциклической структурой, а компактное расположение циклов в пространстве благоприятно влияет на взаимодействие с активными центрами ферментов и рецепторов [1, 2]. Синтез таких неплоских структур может быть осуществлен с помощью реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, которые выделяются простотой проведения, регио- и стереоселективностью, отсутствием необходимости использования катализаторов. Расширение синтетических возможностей и уточнение теоретических аспектов данного метода возможно с помощью использования новых диполей и диполярофилов.

Ранее были описаны многочисленные примеры использования сопряженных енонов, в том числе и являющихся производными ацетильных гетероциклов, в качестве диполярофилов в реакциях с азометин-илидами, полученными конденсацией изатина и некоторых N-нуклеофилов, а также биохимические свойства полученных спиропирролидинов [3, 4].

В продолжение данных исследований изучена возможность использования илида, полученного конденсацией 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и пролина, в реакциях циклоприсоединения с 3-фенил-1-пирролил-2-ен-1-онами. Стоит заметить, что особенности химического поведения выбранного илида

описаны в небольшом количестве публикаций относительно илидов, полученных конденсацией ди(три)карбонильных соединений (изатина, нингидрина, аценафтенхина) [5–11].

Материалы и методы

Элементный анализ проводился на CHNS-анализаторе Elementar Vario Micro cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) и ^{13}C (100 МГц) регистрировались на спектрометре Varian 400 (Varian, США) в CDCl_3 , внутренний стандарт – TMS. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Alugram® Sil G UV254 (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия), элюент – гексан – этилацетат – хлороформ (3:2:1) для синтеза исходных халконов, (2:2:1) для синтеза продуктов.

Синтез (1'-фенил-1',2',5',6',7',7а'-гексагидроспиро[индено[1,2-*b*]хиноксалин-11,3'-пирролизин]-2'-ил)(1*H*-пиррол-2-ил)метанон **2a,b**

Смесь 3-фенил-1-(1*H*-пиррол-2-ил)проп-2-енона (4.5 ммоль), 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (1.05 г, 4.5 ммоль) и пролина (0.52 г, 4.5 ммоль) в 13 мл этанола кипятят в течение 5–6 ч до окончания реакции. После окончания реакции осадок отфильтровывают.

Синтез (1'-(4-хлорфенил-1',2',5',6',7',7а'-гексагидроспиро[индено[1,2-*b*]хиноксалин-11,3'-пирролизин]-2'-ил)(1*H*-пиррол-2-ил)метанон **2a**

С использованием 3-(4-хлорфенил-1-(1*H*-пиррол-2-ил)проп-2-енона (1.04 г, 4.5 ммоль) 1.67 г (72%), светло-бежевый порошок, $T_{\text{пл.}} = 221\text{--}222^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (chloroform-*d*), δ , м.: 2.20 – 1.79 (м, 4*H*, 6'- CH_2 , 6'- CH_2), 2.55–2.47 (м, 1*H*, 7'- CH_2), 2.74 – 2.64 (м, 1*H*, 7'- CH_2), 4.19 (дд, $J = 11.8, 9.6\text{Гц}$, 1*H*, 1'- CH), 4.44 (дт,



$J = 9.8, 6.7$ Гц, 1H, 7a'-CH), 5.09 (д, $J = 11.8$ Гц, 1H, 2'-CH), 6.54–8.41 (ArH, 15H), 8.62 (с, NH_{пиррол}). Спектр ЯМР ¹³C (chloroform-*d*), δ , м. д.: 184.75, 164.69, 153.09, 143.87, 142.83, 142.17, 138.62, 137.41, 132.64, 130.67, 129.79, 129.66, 129.54, 129.40, 128.99, 128.95, 128.82, 128.31, 124.74, 122.14, 116.58, 110.27, 75.87, 72.45, 64.95, 51.97, 47.75, 31.22, 28.05. C₃₂H₂₅ClN₄O. Найдено, %: С 74.01; Н 4.46; N 11.03. Вычислено, %: С 74.34; Н 4.87; N 10.84.

Синтез 1'-(4-нитрофенил-1',2',5',6',7',7a'-гексагидроспиро[индено[1,2-*b*]хиноксалин-11,3'-пирролизин]-2'-ил)(1H-пиррол-2-ил)метанон **2b**

С использованием 3-(4-нитрофенил-1-(1H-пиррол-2-ил)проп-2-енона (1.09 г, 4.5 ммоль) 1.80 г (76%), бежевый порошок, $T_{пл.} = 223\text{--}224^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (chloroform-*d*), δ , м. д.: 1.86 (м, $J = 11.9, 7.7$ Hz, 2H, 5'-CH₂), 1.99 (м, 1H, 6'-CH₂), 2.15 (м, 1H, 6'-CH₂), 2.53 (м, 1H, 7'-CH₂), 2.77 – 2.65 (м, 1H, 7'-CH₂), 4.33 (дд, $J = 11.6, 9.6$ Гц, 1H, 1'-CH), 4.50 (дт, $J = 10.0, 6.5$ Гц, 1H, 7a'-CH), 5.11 (дд, $J = 11.6, 1.6$ Гц, 1H, 2'-CH), 5.70 (дт, $J = 4.1, 2.0$ Гц, 1H, ArH), 6.55–8.38 (ArH, 15H), 8.71 (с, 1H, NH_{пиррол}). Спектр ЯМР ¹³C (chloroform-*d*), δ , м. д.: 184.39, 164.46, 153.06, 148.11, 146.99, 143.54, 142.87, 142.10, 137.47, 131.59, 130.73, 129.81, 129.74, 129.69, 129.10, 129.05, 128.17, 125.10, 123.95, 122.23, 116.73, 110.43, 75.74, 72.28, 65.09, 52.35, 47.70, 31.07, 27.95. C₃₂H₂₅N₅O₃. Найдено, %: С 72.63; Н 4.78; N 13.48. Вычислено, %: С 72.85; Н 4.64; N 13.54.

Общая методика синтеза 1'-фенил-2'- (1H-пиррол-2-ил)-1',2',5',6',7',7a'-гексагидроспиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-дионон 13 а-с

Суспензию 3-фенил-1-(1H-пиррол-2-ил)проп-2-енонов (4.5 ммоль), нингидрина (0.80 г, 4.5 ммоль) и пролина (0.52г, 4.5 ммоль) в 10 мл абсолютного изопропилового спирта нагревали при постоянном перемешивании до 65°C. После окончания реакции осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали с использованием изопропилового спирта в качестве растворителя перекристаллизации.

4'-(2-хлорфенил)-2'-(1H-пиррол-2-ил)-1',2',5',6',7',7a'-гексагидроспиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-дионон 13 а

С использованием 3-(2-хлорфенил-1-(1H-пиррол-2-ил)проп-2-енона (1.04 г, 4.5 ммоль) 1.66 г (90%), серый порошок, $T_{пл.} = 172\text{--}173^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (chloroform-*d*), δ , м. д.: 1.99 – 1.86 (м, 2H, , 7'-CH₂), 2.13 – 2.04 (м, 1H, 6'-CH₂), 2.20 (м, 1H, 6'-CH₂), 2.73 (к, $J = 8.6, 8.1$ Гц, 1H, , 5'-CH₂), 2.80 (м, 1H, 5'-CH₂), 4.08 (к, $J = 7.3$ Гц, 1H, 7a'-

CH), 4.73 (д, $J = 11.7$ Гц, 1H, 1'-CH), 4.78 (дд, $J = 12.0, 7.9$ Гц, 1H, 2'-CH), 5.98–7.85 (11H, ArH), 9.10 (с, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (chloroform-*d*), δ , м. д.: 202.13, 200.35, 183.54, 141.12, 140.32, 136.56, 136.24, 135.58, 134.96, 131.43, 129.90, 128.19, 128.03, 127.16, 126.10, 126.08, 123.16, 122.82, 118.07, 110.85, 79.36, , 76.69, 73.31, 64.14, 47.66, 47.57, 30.73, 28.83 C₂₆H₂₁ClN₂O₃. Найдено, %: С 69.83; Н 4.88; N 6.00. Вычислено, %: С 79.19; Н 4.76; N 6.30.

4'-(4-нитрофенил)-2'-(1H-пиррол-2-ил)-1',2',5',6',7',7a'-гексагидроспиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-дионон 13 а

С использованием 3-(4-нирофенил-1-(1H-пиррол-2-ил)проп-2-енона (1.09 г, 4.5 ммоль) 1.82 г (89%), белый порошок, $T_{пл.} = 185\text{--}186^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 1.82 (м, 3H, 6'-CH₂, 7'-CH₂), 2.10 (м, 1H, 6'-CH₂), 2.67–2.53 (м, 2H, 5'-CH₂), 3.90 (дт, $J = 9.2, 6.4$ Гц, 1H, 7a'-CH), 4.04 (дд, $J = 11.7, 9.2$ Гц, 1H), 4.67 (д, $J = 11.7$ Гц, 1H, 2'-CH), 5.94–8.04 (11H, ArH), 11.43 (с, 1H, NH_{пиррол}). Спектр ЯМР ¹³ (DMSO-*d*₆) δ 201.33, 199.89, 182.67, 147.50, 147.02, 140.54, 140.31, 137.37, 137.03, 131.65, 129.67, 127.91, 124.09, 123.32, 123.12, 118.80, 110.57, 79.62, 77.24, 72.84, 63.41, 52.12, 47.47, 30.37, 28.50. C₂₆H₂₁N₃O₅. Найдено, %: С 68.16; Н 4.72; N 9.72. Вычислено, %: С 68.65; Н 4.65; N 9.23.

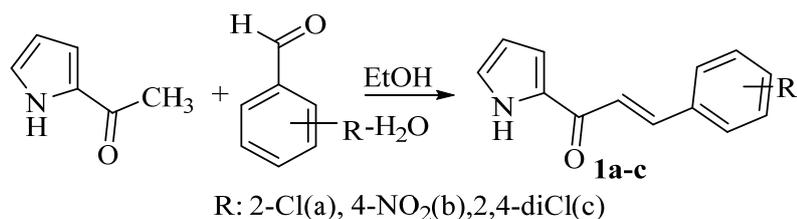
4'-(2,4-дихлорфенил)-2'-(1H-пиррол-2-ил)-1',2',5',6',7',7a'-гексагидроспиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-дионон 13 а

С использованием 3-(2,4-дихлорфенил-1-(1H-пиррол-2-ил)проп-2-енона (1.19 г, 4.5 ммоль) 1.96 г (91%), белый порошок, $T_{пл.} = 191\text{--}192^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 1.82 (м, 2H, 7'-CH₂), 2.09 (м, 1H, 6'-CH₂), 2.58 (т, $J = 6.2$ Гц, 2H, 5'-CH₂), 3.79 (к, $J = 7.8$ Гц, 1H, 7a'-CH), 4.56 (дд, $J = 11.9, 9.0$ Гц, 1H, 1'-CH), 4.72 (д, $J = 11.8$ Гц, 1H, 2'-CH), 5.94–7.90 (16H, ArH), 11.42 (с, 1H, NH_{пиррол}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 201.40, 200.21, 182.72, 140.85, 140.17, 137.41, 136.85, 135.96, 135.09, 132.50, 131.62, 130.62, 129.26, 128.19, 127.82, 123.28, 123.08, 118.85, 110.53, 76.94, 73.19, 63.56, 47.21, 47.12, 30.48, 28.77. C₂₆H₂₀Cl₂N₂O₃.

Найдено, %: С 64.90; Н 4.43; N 5.72. Вычислено, %: С 65.15; Н 4.21; N 5.84.

Результаты и их обсуждение

Исходные еноны получены с помощью конденсации Кневенагеля 2-ацетилпиррола и замещенных бензальдегидов с применением основного катализа в среде этилового спирта с хорошими выходами (до 90%) (рис. 1).

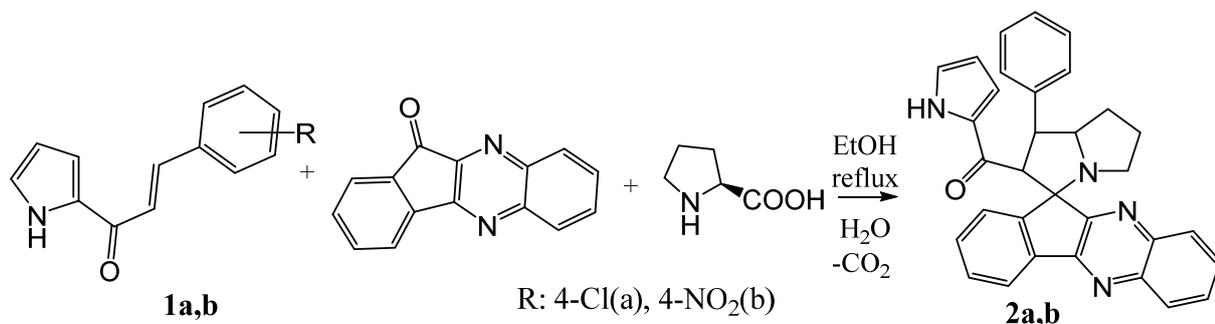
R: 2-Cl(a), 4-NO₂(b), 2,4-diCl(c)Рис. 1. Синтез енонов **1a-c**Fig. 1. Synthesis of enone **1a-c**

Синтезированные соединения введены в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с использованием иллада, получающегося *in situ* взаимодействием 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и пролина (рис. 2).

Взаимодействие эквимольной смеси реагентов осуществлялось при варьировании не только растворителя, но и метода активации.

Таблица содержит информацию о времени реакции и выходе продуктов в различных условиях при использовании енона **1a**.

Как показано в таблице, использование различных методов активации приводит к получению близких результатов, поэтому применение УЗ-активации не является обязательным.

Рис. 2. Синтез инденохиноксалинов **2a,b**Fig. 2. Synthesis of indenoquinoxalines **2a,b**

Выходы и время реакции получения продукта **1a** в различных условиях
Table. Yields and reaction times of preparations of product **1a** under various conditions

Растворитель / Solvent	Этанол / Ethanol		Ацетонитрил / Acetonitrile		Пропан-2-ол / Propane-2-ol	
	Кипячение / Heating	УЗ / US	Кипячение / Heating	УЗ / US	Кипячение / Heating	УЗ / US
t, ч/h	4	3,5	6	5	8	8,5
Выход / Yield, %	76	73	70	65	64	67

Состав и строение полученных продуктов подтверждались данными элементного анализа, а также ЯМР спектроскопии.

В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C продуктов **2a,b** наблюдаются ключевые сигналы пирролизидиновых протонов и атомов углерода соответственно, как показано на рис. 3.

Основные особенности структурного строения определены с помощью комплексного анализа двумерных спектров COSY, HSQC, HMBC. Отнесения атомов углеродов и связанных с ними протонов осуществлено с помощью данных HSQC спектроскопии. В спектрах HMBC продуктов

2 a,b наличие кросс-пиков между протонами 2'-СН, а также карбонильным и спироциклическим атомами углерода, протонами 1'-СН и атомами углерода фенильного фрагмента свидетельствует о приведённом положении заместителей при атомах углерода 1'-СН и 2'-СН пирролизидинового кольца. Отнесение сигналов ароматических протонов к различным фрагментам молекулы необходимо для определения особенностей стереохимического строения. Кросс-пик между ароматическим протоном и спироциклическим атомом углерода 7,57/75,85 свидетельствует о том, что этот протон, а также остальные протоны,

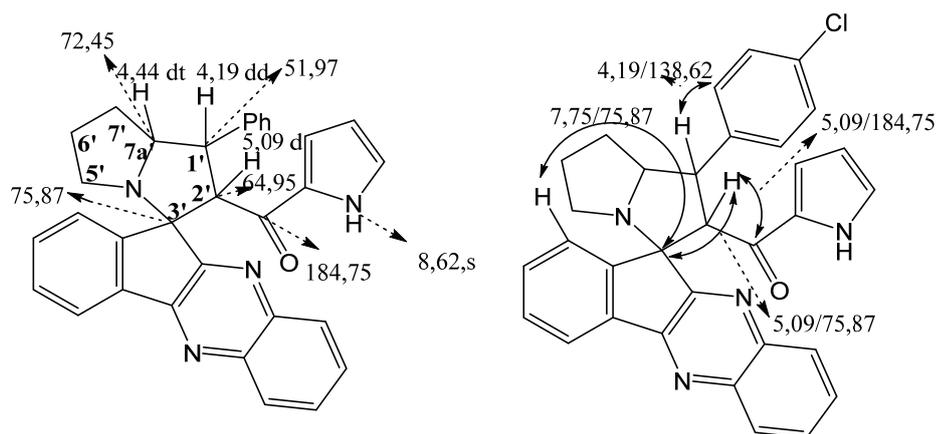


Рис. 3. Характеристические сигналы продукта **2a** в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C , основные корреляции в ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC спектре

Fig. 3. Characteristic signals of product **2a** in ^1H , ^{13}C NMR spectra, main correlations in $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spectra of HMBC

относящиеся к одной спиновой системе, входят в инденовый фрагмент, что позволяет различить инденовые и хиноксалиновые протоны.

Среди данных NOESY-2d спектроскопии следует отметить наличие корреляций между протонами 7'a-CH, 2'-CH и фенильными протонами, корреляции между протоном 1'-CH и протоном инденового фрагмента, что свидетельствует о получении единственного диастереомера с трансoidным положением инденового и фенильного фрагментов, пролинового и пиррольного, а также фенильного и пиррольного фрагментов, последнее наблюдается и в исходном дипольярофиле, что говорит о сохранении конфигурации в процессе циклоприсоединения (рис. 4).

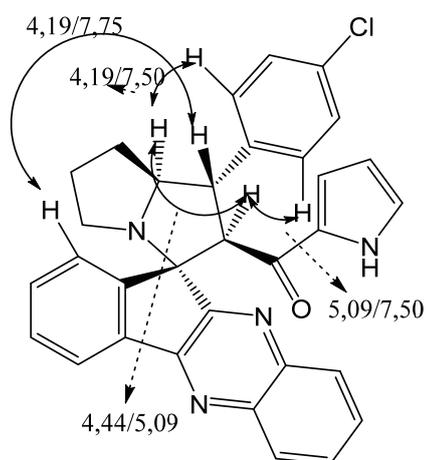


Рис. 4. Основные корреляции в NOESY-2d спектре продукта **2a**

Fig. 4. Main correlations in the NOESY-2d spectrum of product **2a**

Нами была осуществлена попытка проведения псевдо-четырёхкомпонентной реакции с участием нингидрина и пролина. Известно, что это взаимодействие данных соединений при небольшом нагревании в эквимолярной смеси в этиловом спирте приводит к получению 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она.

Однако нагревание эквимолярной смеси дипольярофила, пролина, нингидрина и *o*-фенилендиамина до 70°C в среде изопропилового спирта привело к получению вместо ожидаемых соединений 1'-фенил-2'-(1H-пирролил)1',2',5',6',7',7a'гексагидроspиро[инден2,3'пирролизин]-1,3-дионов **3 a-c**, являющихся продуктами циклоприсоединения илида, полученного конденсацией нингидрина и пролина, и дипольярофилов, что было доказано встречным синтезом. Продукты **3a-c** ранее не описаны и получают с высокими выходами (до 95%) (рис. 5).

Ключевые сигналы протонов и атомов углерода пирролизидинового фрагмента по данным ЯМР ^1H и ^{13}C , а также кросс-пики в спектре HMBC приведены на рис. 6.

В спектрах HMBC и NOESY-2d продуктов **3a-c** типы ключевых кросс-пиков совпадают с соответствующими для продуктов **2a,b**, что говорит о получении соединений, с одинаковым расположением фенильного и пиррольного заместителей в образованном пирролизидиновом цикле, а также пространственных особенностях: трансoidным расположением пролинового и пиррольного, а также фенильного и пиррольного фрагментов, инденовый фрагмент в данном случае симметричен.

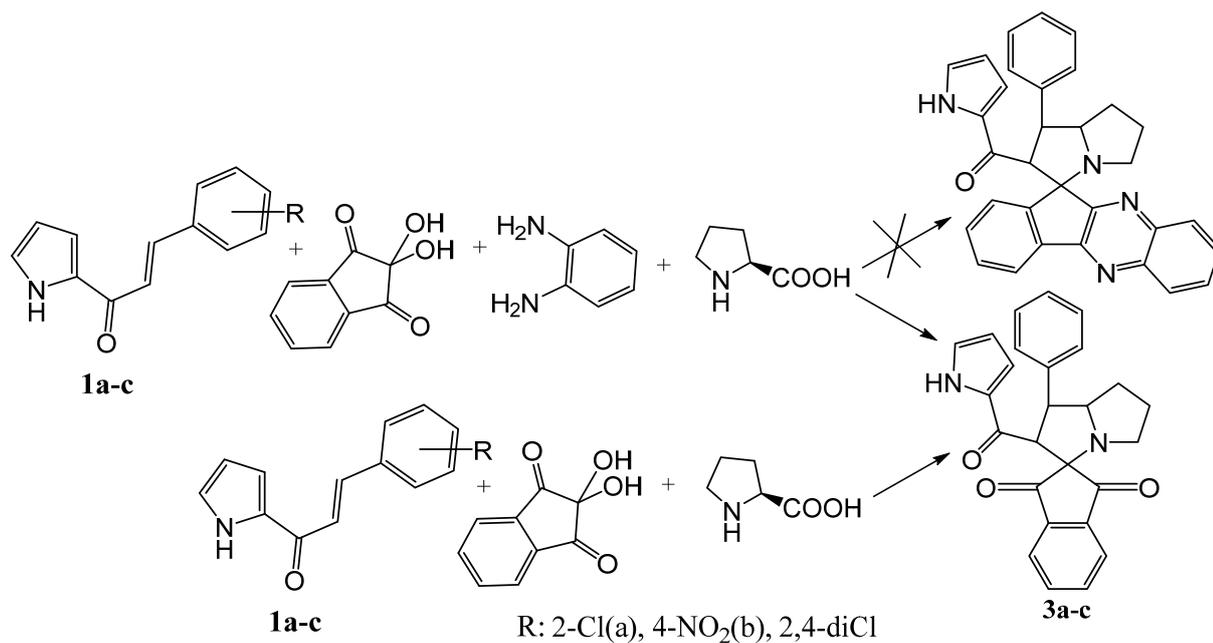


Рис. 5. Синтез **3a-c**
Fig. 5. Synthesis of **3a-c**

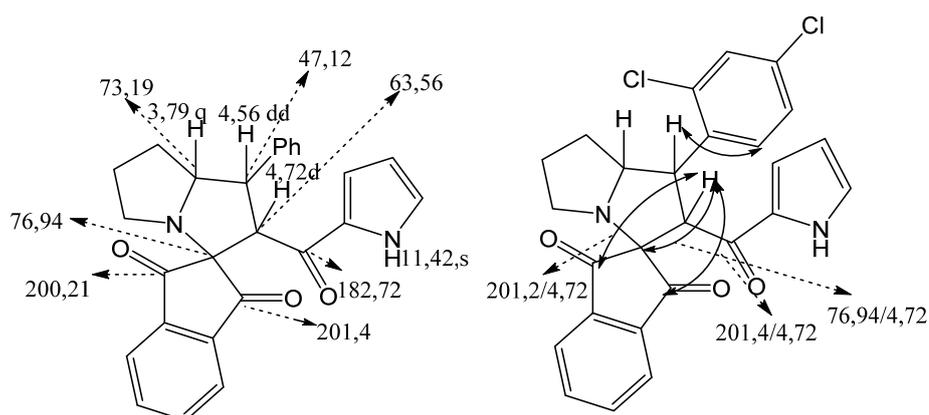


Рис. 6. Характеристические сигналы продукта **3c** в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C , основные корреляции в ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC спектре
Fig. 6. Characteristic signals of product **3c** in ^1H , ^{13}C NMR spectra, main correlations in $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spectra of HMBC

Изменение растворителя на этанол, диметилсульфоксид и дихлорметан, а также режима нагревания не привело к существенному изменению результата и не позволяет получить продукты **2**.

Вероятная схема описанных превращений включает в себя на первой стадии образование пролиновых илидов путём взаимодействия карбонильного соединения с аминокислотой через последовательные стадии дегидратации и образования лактамного производного **Ia** (**I'a**, **IIa**) и декарбоксилирования [12]. В зави-

симости от конфигурации спироциклического атома углерода лактамного интермедиата для 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она возможно образование илида *S*-(**Ia**) и *W*-формы(**I'a**). Илид, полученный при использовании нингидрина **IIa**, имеет симметричное строение (рис. 7).

При четырёхкомпонентном варианте реакции теоретически возможно образование двух типов илидов **I(I')** и **II**, а также их взаимодействие с диполярфилом. Основным критерием реакционной способности диполя как нулеофила является значение энергии ВЗМО. Для илидов

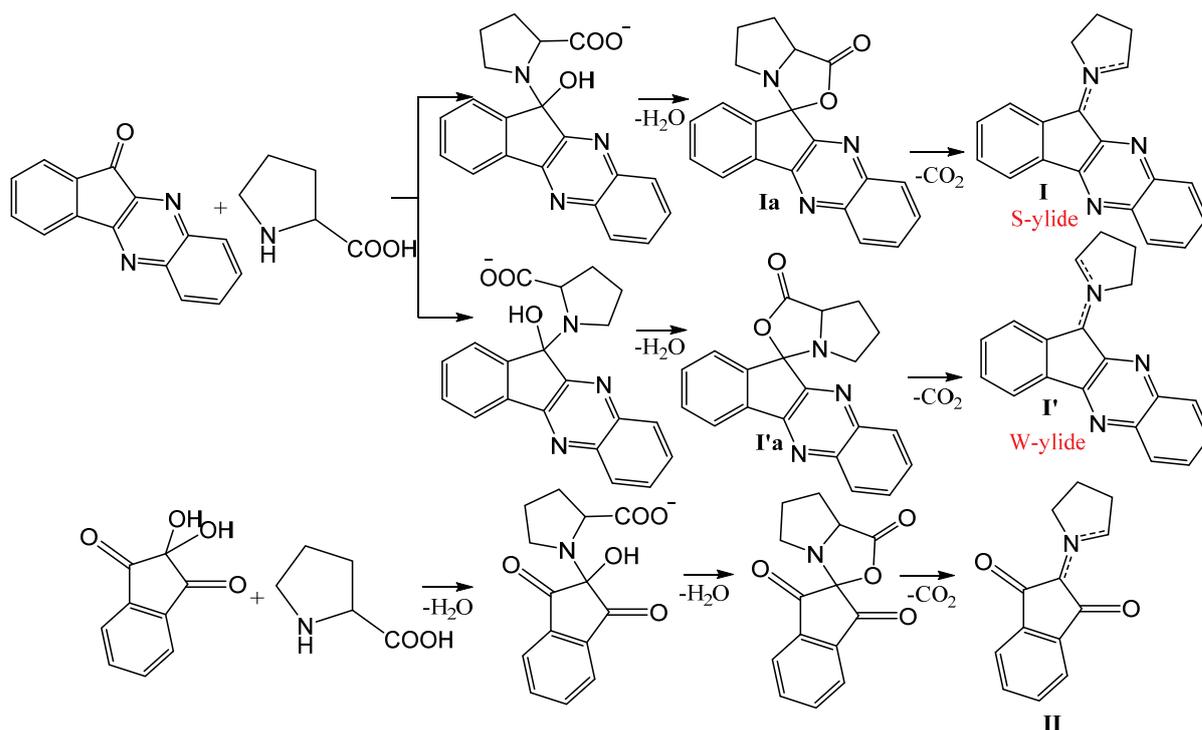


Рис. 7. Схема образования диполей
Fig. 7. Scheme of the formation of dipoles

I(I') и **IIa** эти значения, приведенные в литературных источниках, составляют -7эВ и -4эВ соответственно, что свидетельствует о большей выгодности реакции с диполем **I(I')** [13]. Однако в ходе эксперимента продуктов, образованных с участием этого илида не наблюдалось. Полученные данные могут быть объяснены меньшим временем образования пролинового илида нингидрина вследствие большей активности этого пролина в качестве нуклеофильного агента при присоединении к карбонильному центру нингидрина относительно *o*-фенилендиамина. Следует предположить, что возможность проведения данного четырехкомпонентного взаимодействия, описанная в некоторых работах, может объясняться либо определённой последовательностью смешивания реагентов, в результате которой сначала полностью реагируют нингидрин и *o*-фенилендиамина, и лишь затем в систему вводят пролин [14], либо обратимостью реакции циклоприсоединения, характерной для некоторых диполярофилов, приводящей к образованию в системе всё большего количества продукта циклоприсоединения илида **I(I')** [15].

Получение во всех случаях единственного типа диастереомеров подтверждает согласованный процесс циклоприсоединения енона и диполей.

Образование структурного региоизомера с определённым положением заместителей при атомах углерода $1'$ -СН и $2'$ -СН пирролизидинового кольца обуславливается различной ориентацией диполя и диполярофила в переходных состояниях (рис. 8).

Результаты эксперимента показывают, что среди возможных типов переходных состояний TS_A и TS_B , показанных на рис. 8, реализуется переходное состояние типа TS_A вне зависимости от использованного илида, природы заместителей в ароматическом фрагменте диполярофила и условий реакции. Реализация этого типа приводит к образованию связи между наиболее электрофильным β -углеродным атомом еноновой системы, причины выгодности таких переходных состояний были рассмотрены ранее [16].

Особенности реализации в пространстве переходного состояния типа TS_A приводят к получению определенного диастереомера. Приведённые варианты пространственного расположения диполя, полученного конденсацией *11H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и диполярофила, свидетельствуют, что согласованное циклоприсоединение с получением диастереомеров **2a, b** является результатом эндоциклоприсоединения с участием *S*-илида **I** (рис. 9).

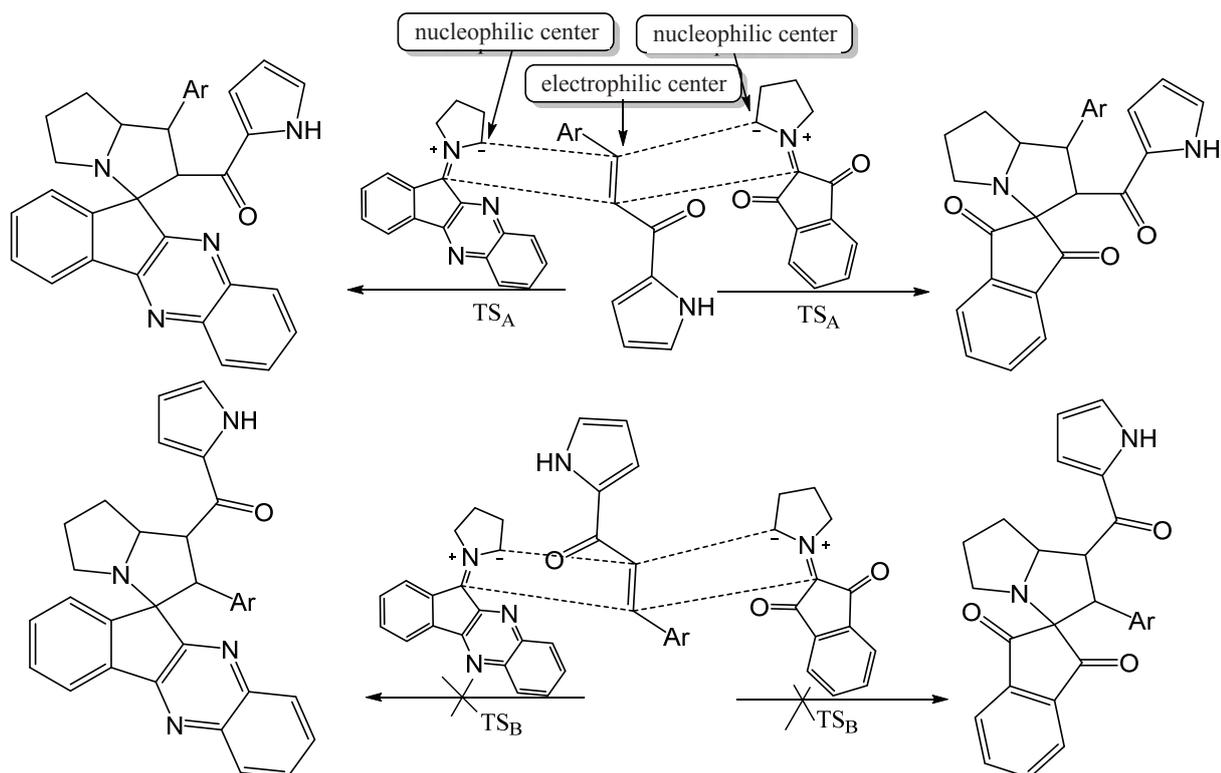


Рис. 8. Возможная ориентация диполя и диполярофила
Fig. 8. Possible orientation of the dipole and dipolarophile

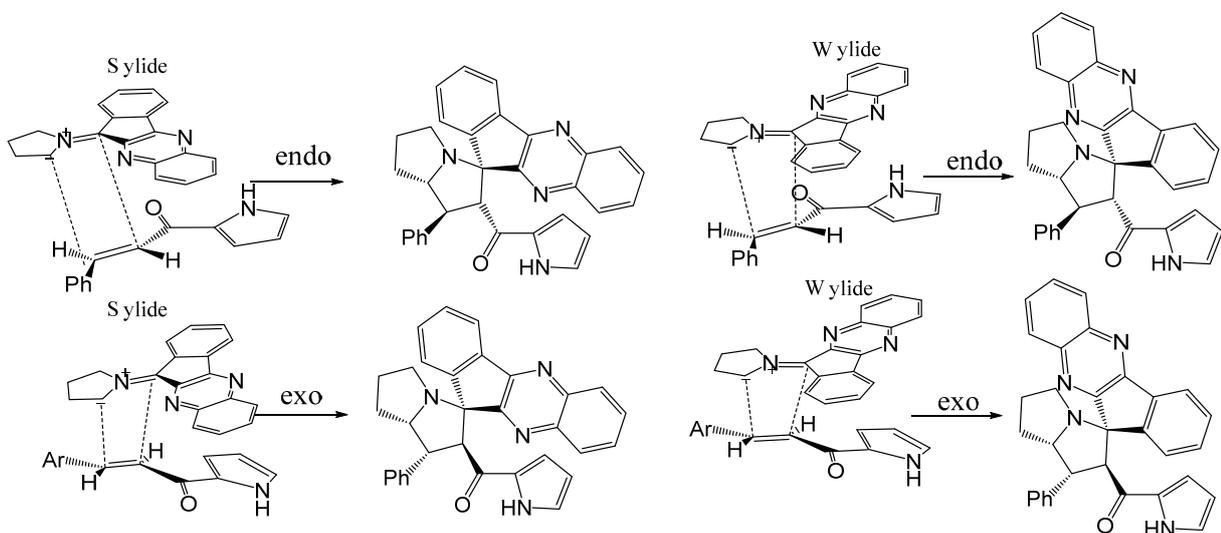


Рис. 9. Пространственное расположение диполя и диполярофила
Fig. 9. Stereochemical arrangement of the dipole and dipolarophile

Заключение

Таким образом, во всех описанных случаях наблюдается получение структурных региоизомеров одного типа. Образование связи между наиболее электрофильным β -углеродным атомом еноновой системы и нуклеофильным центром диполя является главным ориентиру-

ющим фактором в ряду выбранных реагентов. Циклоприсоединение происходит согласованно с образованием единственного диастереомера, являющегося результатом эндоциклоприсоединения с участием S-илюда. Возможность синтеза продуктов циклоприсоединения илида, полученного конденсацией 11H-индено[1,2-b]



хиноксалин-11-она, в режиме четырёхкомпонентной реакции без выделения карбонильного соединения, затруднена конкурентным образованием активного илида, получающегося конденсацией нингидрина и пролина.

Список литературы

- Zheng T., Tice C. M., Singh S. B. The use of spirocyclic scaffolds in drug discovery // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2014. Vol. 24. P. 3673–3682. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.06.081>
- Aldeghi M. Two- and three-dimensional rings in drugs // *Chem. Biol. Drug Des.* 2014. Vol. 83, № 4. P. 450–461. <https://doi.org/10.1111/cbdd.12260>
- Tumskiy R. S., Burygin G. L., Anis'kov A. A., Klochkova I. N. Synthesis of novel spirooxindole-pyrrolidines and evaluation of their cytotoxic activity // *Pharmacological Reports.* 2019. Vol. 71. P. 357–360. <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2018.12.004>
- Борисова С. В., Сорокин В. В. Синтез полизамещенных спиропирролизидинов с использованием 2-ацетилфурана, 2-ацетилтиофена и 2-ацетилпиррола // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.* 2021. Т. 21, вып. 3. С. 254–259. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-254-259>
- Barkov A. Y., Zimnitskiy N. S., Kutyashev I. B., Korotaev V. Y., Moshkin V. S., Sosnovskikh V. Y. Regio- and stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of indenoquinoxalinone azomethine ylides to β -nitrostyrenes: synthesis of spiro[indeno[1,2-b]quinoxaline-11,3'-pyrrolizidines] and spiro[indeno[1,2-b]quinoxaline-11,2'-pyrrolidines] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2017. Vol. 53, № 4. P. 451–459. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2074-0>
- Barkov A. Y., Zimnitskiy N. S., Kutyashev I. B., Korotaev V. Y., Moshkin V. S., Sosnovskikh V. Y. Highly regio- and stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of stabilized azomethine ylides to 3,3,3-trihalogeno-1-nitropropenes: Synthesis of trihalomethylated spiroindenepyrroli(z)idines // *Journal of Fluorine Chemistry.* 2017. Vol. 204. P. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.10.005>
- Кутяшев И. Б., Барков А. Ю., Зимницкий Н. С., Коротаев В. Ю., Сосновских В. Я. Различное поведение азометин-илидов на основе 11Н-индено[1,2- b] хиноксалин-11-она и пролина/саркозина в реакциях с 3-нитро-2Н-хроменами // *Химия гетероциклических соединений.* 2019. Т. 55, № 9. С. 861–874. <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02550-1>
- Korotaev V. Y., Zimnitskiy N. S., Barkov A. Y., Kutyashev I. B., Sosnovskikh V. Y. Stabilized azomethine ylides derived from indeno[1,2-b]quinoxalinones in [3+2] cycloaddition reactions with electrophilic alkenes // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2018. Vol. 54, № 10. P. 905–922. <https://doi.org/10.1007/s10593-018-2369-9>
- Singh R., Bhardwaj D., Saini M. R. Recent advancement in the synthesis of diverse spiro-indeno[1,2-b] quinoxalines: A review // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11, № 8. P. 4760–4804. <http://doi.org/10.1039/D0RA09130H>
- Reddy M. S., Chowhan L. R., Kumar N. S., Ramesh P., Mukkamala S. B. An expedient regio and diastereoselective synthesis of novel spiropyrrolidinylindenoquinoxalines via 1,3-dipolar cycloaddition reaction // *Tetrahedron Letters.* 2018. Vol. 59. P. 1366–1371. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.02.044>
- Wen R., Cen L., Ma Y., Jing Wang, Zhu S. One-pot five-component 1,3-dipolar cycloaddition: A facile synthesis of spiropyrrolidine and spiropyrrolizidine derivatives // *Tetrahedron Letters.* 2018. Vol. 59. P. 1686–1690. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.03.059>
- Grigg R. The Decarboxylative Route to Azomethine Ylides. Mechanism of 1,3-Dipole Formation // *J. Chem. Soc. Commun.* 1987. Vol. 5. P. 49–51. <https://doi.org/10.1039/C39870000049>
- Filatov A. S., Wang S., Khoroshilova O. V., Lozovskiy S. V., Larina A. G., Boitsov V. M., Stepanov A. V. Stereo- and Regioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of the Stable Ninhydrin-Derived Azomethine Ylide to Cyclopropenes: Trapping of Unstable Cyclopropene Dipolarophiles // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84, № 11. P. 7017–7036. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00753>
- Arumugam N. A facile ionic liquid-accelerated, four-component cascade reaction protocol for the regioselective synthesis of biologically interesting ferrocene engrafted spiropyrrolidine hybrid heterocycles // *J. King Saud Univ. Sci.* 2020. Vol. 32, № 4. P. 2500–2504. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.04.007>
- Барков А. Ю., Зимницкий Н. С., Кутяшев И. Б., Коротаев В. Ю., Сосновских В. Я. Неожиданная региохимия в реакции [3+2]-циклоприсоединения азометин-илидов инденохиноксалинового ряда к арилиденмалонитрилам // *Химия гетероциклических соединений.* 2018. Т. 54, № 1. С. 43–50.
- Борисова С. В., Сорокин В. В. Синтез новых спироиндолинопирролизидинов // *Журнал общей химии.* 2022. Т. 92, № 1. С. 22–30. <https://doi.org/10.1134/S1070363222010030>

References

- Zheng T., Tice C. M., Singh S. B. The use of spirocyclic scaffolds in drug discovery. *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 2014, vol. 24, pp. 3673–3682. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.06.081>
- Aldeghi M. Two- and three-dimensional rings in drugs. *Chem. Biol. Drug Des.*, 2014, vol. 83, no. 4, pp. 450–461. <https://doi.org/10.1111/cbdd.12260>
- Tumskiy R. S., Tumskiy R. S., Burygin G. L., Anis'kov A. A., Klochkova I. N. Synthesis of novel spirooxindole-pyrrolidines and evaluation of their cytotoxic activity. *Pharmacological Reports*, 2019, vol. 71, pp. 357–360. <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2018.12.004>
- Borisova S. V., Sorokin V. V. Synthesis of polysubstituted spiropyrrolidines using 2-acetylfuran, 2-acetylthiophene, and 2-acetylpyrrole. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 3, pp. 254–259. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-254-259>



5. Barkov A. Y., Zimnitskiy N. S., Kutyashev I. B., Korotaev V. Y., Moshkin V. S., Sosnovskikh V. Y. Regio- and stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of indenoquinoxalinone azomethine ylides to β -nitrostyrenes: synthesis of spiro[indeno[1,2-b]quinoxaline-11,3'-pyrrolizidines] and spiro[indeno[1,2-b]quinoxaline-11,2'-pyrrolidines]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 451–459. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2074-0>
6. Barkov A. Y., Zimnitskiy N. S., Kutyashev I. B., Korotaev V. Y., Moshkin V. S., Sosnovskikh V. Y. Highly regio- and stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of stabilized azomethine ylides to 3,3,3-trihalogeno-1-nitropropenes: Synthesis of trihalomethylated spiroindene pyrrolidines. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, vol. 204, pp. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.10.005>
7. Kutyashev I. B., Barkov A. Y., Zimnitskiy N. S., Korotaev V. Yu., Sosnovskikh V. Ya. Different behavior of azomethine ylides derived from 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one and proline/sarcosine in reactions with 3-nitro-2H-chromenes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2019, vol. 55, no 9, pp. 861–874. <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02550-1>
8. Korotaev V. Y., Zimnitskiy N. S., Barkov A. Y., Kutyashev I. B., Sosnovskikh V. Y. Stabilized azomethine ylides derived from indeno[1,2-b]quinoxalinones in [3+2] cycloaddition reactions with electrophilic alkenes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol. 54, no. 10, pp. 905–922. <https://doi.org/10.1007/s10593-018-2369-9>
9. Singh R., Bhardwaj D., Saini M. R. Recent advancement in the synthesis of diverse spiro-indeno[1,2-b]quinoxalines: A review. *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, no. 8, pp. 4760–4804. <http://doi.org/10.1039/D0RA09130H>
10. Reddy M. S., Chowhan L. R., Kumar N. S., Ramesh P., Mukkamala S. B. An expedient regio and diastereoselective synthesis of novel spiro pyrrolidiny lindenoxalines via 1,3-dipolar cycloaddition reaction. *Tetrahedron Letters*, 2018, vol. 59, pp. 1366–1371. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.02.044>
11. Wen R., Cen L., Ma Y., Jing Wang, Zhu S. One-pot, five-component 1,3-dipolar cycloaddition: A facile synthesis of spiro pyrrolidine and spiro pyrrolizidine derivatives. *Tetrahedron Letters*, 2018, vol. 59, pp. 1686–1690. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.03.059>
12. Grigg R. The Decarboxylative Route to Azomethine Ylides. Mechanism of 1,3-Dipole Formation. *J. Chem. Soc. Commun.*, 1987, vol. 5, pp. 49–51. <https://doi.org/10.1039/C39870000049>
13. Filatov A. S., Wang S., Khoroshilova O. V., Lozovskiy S. V., Larina A. G., Boitsov V. M., Stepanov A. V. Stereo- and Regioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of the Stable Ninhydrin-Derived Azomethine Ylide to Cyclopropenes: Trapping of Unstable Cyclopropene Dipolarophiles. *J. Org. Chem.*, 2019, vol. 84, no. 11, pp. 7017–7036. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00753>
14. Arumugam N. A facile ionic liquid-accelerated, four-component cascade reaction protocol for the regioselective synthesis of biologically interesting ferrocene engrafted spiro pyrrolidine hybrid heterocycles. *J. King Saud Univ. Sci.*, 2020, vol. 32, no. 4, pp. 2500–2504. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.04.007>
15. Barkov A. Y., Zimnitskiy N. S., Kutyashev I. B., Korotayev V. Y., Sosnovskikh V. A. Unexpected regiochemistry [3+2] cycloaddition reaction of azomethine ylides of indenoquinoxalinone series to arylidene malononitriles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 43–50.
16. Borisova S. V., Sorokin V. V. Synthesis of New Spiroindolinopyrrolidines. *Russian Journal of General Chemistry*, 2022, vol. 92, no. 1, pp. 10–17. <https://doi.org/10.1134/S1070363222010030>

Поступила в редакцию 20.02.23; одобрена после рецензирования 27.02.23; принята к публикации 03.03.23

The article was submitted 20.02.23; approved after reviewing 27.02.23; accepted for publication 03.03.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 185–196
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 185–196
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-185-196>, EDN: DCBOVM

Обзорная статья
УДК 547.458.6[544.412.1+544.723.21]

Синтез и свойства привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами



А. К. Смирнов , А. Б. Шиповская

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

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

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, начальник отдела высокомолекулярных соединений Образовательного-научного института наноструктур и биосистем, shipovskayaab@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>

Аннотация. Графт-сополимеры полисахаридов с акриловыми мономерами сочетают в себе биоразлагаемость, биосовместимость, экологичность природных полимеров и повышенную термостабильность, химическую и механическую стойкость синтетических полимеров. Осуществлён поиск и анализ литературы на английском языке за 2002–2022 гг., посвящённой привитой полимеризации акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты на макромолекулярные цепи ксантана и глюкоманнана. Выявлено, что синтез привитых цепей сополимеров протекает по механизму радикальной полимеризации с использованием термического гомолитического распада инициатора или микроволнового воздействия, в отдельных случаях – радиационного иницирования, а также фронтальной полимеризации. В зависимости от способа проведения реакции время синтеза графт-сополимера варьируется от нескольких минут до нескольких часов. Рассмотрено влияние условий и параметров синтеза на конверсию мономера, структуру и свойства получаемого полимера. Установлено, что понижение соотношения полисахарид/мономер и повышение концентрации инициатора повышает эффективность и степень прививки. Рассмотрены методы характеристики привитых сополимеров, включающие: инфракрасную спектроскопию для анализа химического строения образца, сканирующую электронную микроскопию для характеристики структуры, надмолекулярного упорядочения и пористости, дифференциально-термический анализ для оценки тепловых эффектов итермической стабильности. Обсуждено влияние условий синтеза и pH сорбционной среды на водопоглощение и сорбционную способность данного класса графт-сополимеров. Обнаружен широкий потенциал привитых сополимеров к многократному повторению циклов поглощения и выделения жидкой среды без потери функциональных свойств. Это открывает перспективы использования привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами в качестве материалов для очистки вод от ионов металлов и катионных красителей, адресной доставки пролонгированного действия лекарственных веществ и раневых покрытий для лечения ран.

Ключевые слова: ксантан, глюкоманнан, акриламид, акриловая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, радикальная полимеризация, микроволновое излучение, структура–свойство

Для цитирования: Смирнов А. К., Шиповская А. Б. Синтез и свойства привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 185–196. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-185-196>, EDN: DCBOVM

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

A review

Synthesis and properties of grafted copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers

А. К. Smirnov , А. В. Shipovskaya

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

Anton K. Smirnov, anton.smirnov.98@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4759-3432>

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

Abstract. Graft copolymers of polysaccharides with acrylic monomers combine biodegradability, biocompatibility, the environmental friendliness of natural polymers and the increased thermal stability, chemical and mechanical resistance of synthetic polymers. This paper describes our search and analysis of the literature in English for 2002–2022 devoted to the graft polymerization of acrylamide, acrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid onto xanthan and glucomannan macromolecular chains. It has been found that the synthesis of grafted copolymer chains proceeds by a radical polymerization mechanism using thermal homolytic decomposition of the initiator or microwave irradiation, or radiation initiation and frontal polymerization in some cases. Depending on the method of the reaction, the synthesis time of a graft copolymer



varies from several minutes to several hours. The influence of the synthesis conditions and parameters on the monomer conversion, structure and properties of the resulting polymer has been considered. It has been found that decreasing the polysaccharide/monomer ratio and increasing the initiator concentration raise the efficiency and degree of grafting. Several methods for characterization of graft copolymers are discussed, including: IR spectroscopy to analyze the chemical structure of a sample, scanning electron microscopy to characterize structure, supramolecular ordering and porosity, differential thermal analysis to evaluate thermal effects and thermal stability. The effect of the synthesis conditions and the pH of the sorption medium on the water absorption and sorption capacity of this class of graft copolymers are discussed. The broad potential of graft copolymers for repeated cycles of absorption and release of liquid medium without loss of functional properties has been found. This opens prospects for the use of graft copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers as materials for water purification from metal ions and cationic dyes, targeted delivery and prolonged action of drugs and wound coatings for wound treatment.

Keywords: xanthan, glucomannan, acrylamide, acrylic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, radical polymerization, microwave radiation, structure-property

For citation: Smirnov A. K., Shipovskaya A. B. Synthesis and properties of grafted copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 185–196 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-185-196>, EDN: DCBOVM

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

Введение

Хорошо известно, что широко используемым в промышленности природным и синтетическим полимерам, наряду с комплексом ценных свойств, присущи и недостатки.

Природные полисахариды относятся к классу возобновляемых природных полимеров, нетоксичны, биосовместимы, многие проявляют физиологическую активность, что находит широкое применение в фармацевтической [1], косметологической [2] и пищевой отраслях [3], в очистке природных и сточных вод [4]. Наряду с ценными свойствами полисахариды не лишены недостатков, среди которых низкая термостабильность, сравнительно невысокие физико-механические свойства материалов на их основе, склонность к физико-химической деструкции, микробной контаминации и биотрансформации.

Синтетические полимеры, полученные химически из углеводородного сырья, термостабильны, характеризуются высокими механическими показателями и, в частности, обладают водостойкостью, устойчивостью к органическим растворителям и микроорганизмам [5, 6]. При этом биоустойчивость влечёт за собой накопление в окружающей среде данного класса полимеров и, соответственно, рост экологических проблем [7].

Исследования последних лет показали, что одним из способов придания полисахаридам новых химических и физических свойств является прививка на основные цепи природного полисахарида боковых цепочек синтетических полимеров методом привитой сополимеризации [8]. Изменяя тип и сочетание мономеров, можно целенаправленно регулировать состав и свойства графт-сополимера вплоть до получения продукта с новыми функциональными качествами. В результате такой химической

модификации реализуется возможность для дизайна различного рода привитых структур, повышается механическая прочность полисахаридсодержащих материалов, их устойчивость к нагреванию, улучшаются физико-химические свойства. Продукты привитой сополимеризации природных и синтетических полимеров перспективны в качестве сорбентов (в том числе ионов тяжёлых металлов), водопоглощающих и антибактериальных агентов (включая нанокompозиты), флокулянтов, компонентов буровых растворов [9–13]. Многие из таких материалов могут найти крупномасштабное применение при решении экологических проблем – защиты окружающей среды от непрерывно растущих полимерных отходов [14]. Привитые сополимеры на основе биологически активных полисахаридов заслуживают особого внимания в медико-фармацевтических приложениях и биомедицинской инженерии в качестве матриц для доставки лекарственных средств, раневых покрытий, макропористых скаффолдов, тканеинженерных конструкций [15–17].

Наиболее изучены графт-сополимеры на основе крупнотоннажных полисахаридов целлюлозы и крахмала [18–20]. В последние годы внимание привлекают и такие полисахариды, как ксантан и глюкоманнан, промышленное производство которых неуклонно возрастает [5, 21]. Из полученных к настоящему времени наиболее перспективными являются графт-сополимеры с боковыми цепочками, синтезированными из акриловых мономеров: акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В настоящем обзоре рассматриваются синтез, свойства и применение привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами.



Синтетическая часть

Сополимеры рассматриваемых полисахаридов и акриловых мономеров получают методом радикальной полимеризации в гомогенной водной среде. Сообщается, что прививка синтетического полимера осуществляется по гидроксильной группе при шестом атоме углерода D-глюкопиранозного звена [22–25]. В качестве инициаторов используются персульфаты калия или аммония, реже нитрата аммония церия или окислительно-восстановительная пара $\text{BrO}_3^-/\text{аскорбиновая кислота}$. Радикал инициатора атакует ОН-группы полисахарида, отщепляет протоны и образует радикалы в звеньях полисахаридных цепей (рис. 1) [26]. Одновременно инициатор вызывает разрыв двойной связи в мономере, радикал которого взаимодействует с радикалом глюкопиранозного звена. Последующее многократное присоединение мономера сопровождается ростом боковых цепей синтетического полимера. Рост привитых ответвлений прекращается рекомбинацией растущих цепей или исчерпанием мономера. С процессом привитой полимеризации конкурирует радикальная гомополимеризация акриловых мономеров с образованием синтетического гомополимера. Это приводит к композиционной неоднородности сополимера, формированию боковых ответвлений разной длины и снижению выхода целевого продукта.

Для оценки качества и эффективности графт-сополимеризации используют следующие параметры: степень прививки (G , %), эффективность прививки (GE , %), конверсию (C , %):

$$G = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \cdot 100,$$

$$GE = \frac{(W_1 - W_0)}{W_2} \cdot 100,$$

$$C = \frac{W_1}{W_2} \cdot 100,$$

где W_0 , W_1 , W_2 – масса полисахарида, сополимера и мономера соответственно.

На количественные значения показателей графт-сополимеризации влияют концентрация реагентов, температура и продолжительность проведения реакции [26–28]. Так, увеличение концентрации инициатора повышает содержание радикалов на полисахаридной цепи и увеличивает количество боковых ответвлений. Понижение концентрации полисахарида приводит к понижению вязкости реакционной смеси, повышению скорости диффузии инициатора и мономера к реакционным центрам основной

цепи и, как следствие, интенсификации синтеза. Повышение концентрации мономера удлиняет боковые цепи привитого сополимера. Однако избыток компонентов реакции способствует протеканию конкурирующих процессов, оказывающих негативное влияние на свойства и выход целевого продукта.

Большинство реакций графт-сополимеризации протекают при повышенной температуре [27, 29, 30]. Однако продолжительное нагревание реакционной смеси понижает эффективность прививки, вследствие деструкции как полисахаридной цепи, так и сополимера. В зависимости от условий синтеза время реакции может составлять от нескольких минут до нескольких часов (таблица).

Синтез графт-сополимеров ксантана с акриловыми мономерами. Ксантан – разветвлённый гомополисахарид бактериального происхождения, продуцируемый бактериями вида *Xanthomonas campestris*. Единичный структурный фрагмент основной цепи представлен целлобиозой, т.е. построен из двух β -D-глюкопиранозных звеньев, связанных β -1,4-гликозидной связью (рис. 2). В каждом втором звене имеется короткая боковая цепь из трех моносахаридных единиц: α -D-маннозы, β -D-глюкуроновой кислоты и β -D-маннозы. Гидроксильные группы маннопиранозных звеньев частично замещены на пировиноградные (пируватные) или ацетильные фрагменты. Концевое звено β -D-глюкуроновой кислоты соединено со звеном α -D-маннозы посредством α -(1,2)-гликозидной связи, а со звеном β -D-маннозы – β -(1,4)-гликозидной связи. Боковые цепи прикреплены к основной цепи ксантана посредством β -(1,3)-гликозидных связей.

Первый синтез привитого сополимера ксантана с акриламидами с использованием 1М раствора нитрата аммония церия в среде азотной кислоты описан в работе [31]. К настоящему времени расширен ряд инициаторов и акриловых мономеров, а также существенно модифицированы условия синтеза. Развита два основных подхода к получению графт-сополимеров: радикальная полимеризация в традиционном варианте (классический метод) [32–34] и прививка под микроволновым воздействием (микроволновой метод) [27, 29, 30].

В классическом варианте синтеза навеску полисахарида растворяют в очищенной воде (бидистиллированной или деионизированной) при постоянном перемешивании и обязательном продувании азотом с целью предотвращения окисления как исходного полисахарида, так и получаемых продуктов. Затем систему нагре-

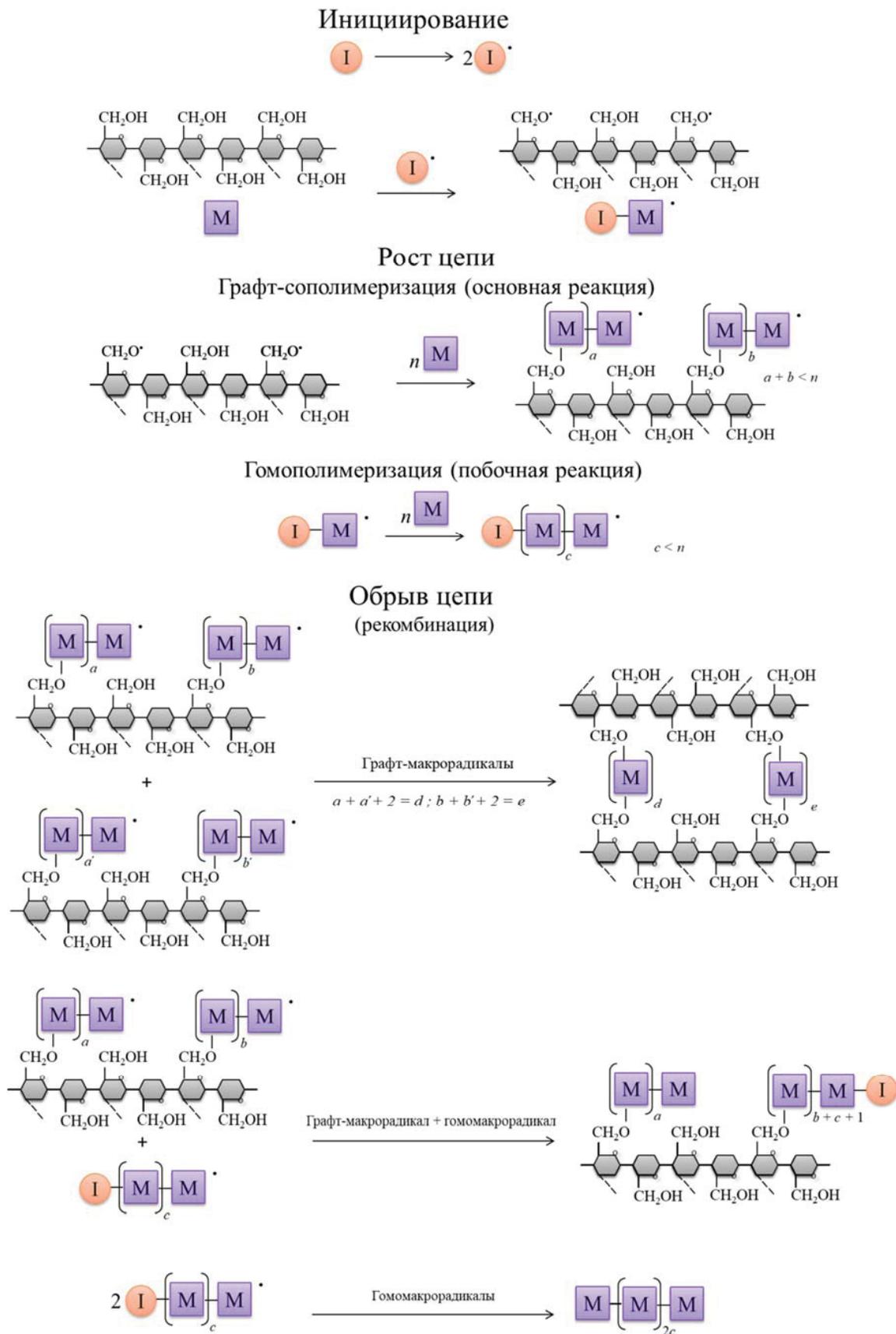
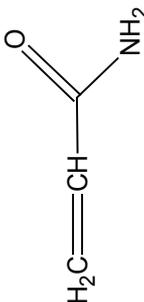
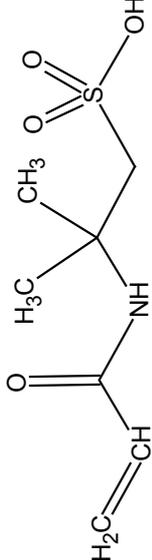
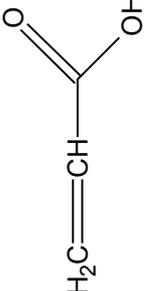


Рис. 1. Схема привитой сополимеризации
Fig. 1. The graft copolymerization scheme

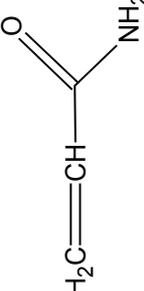
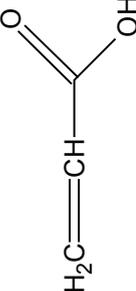
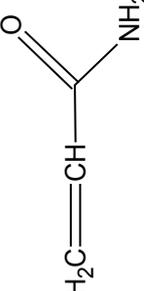
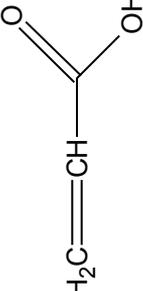


Условия синтеза и характеристика графт-сополимеров ксантана, глюкоманнана и акриловых мономеров
 Table. Synthesis conditions and characterization of graft copolymers of xanthan, glucomannan and acrylic monomers

Полисахарид Polysaccharide	Мономер Monomer	Инициатор Initiator	Способ синтеза Synthesis method	Время, мин Time, min	Степень прививки G, % Grafting extent	Эффективность прививки, GE,% Grafting efficiency	Источник Source	
Ксантан Xanthan	Акриламид / Асгуламид 	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Классический / Classic	300	–	–	[32, 33]	
	2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid 	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]		300	369	74	[34]	
		(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]		240	842	84	[36]	
				240	63	22		
Ксантан Xanthan	Акриловая кислота / Acrylic acid 	BrO ₃ /аскорбиновая кислота	Микроволновой Microwave	150–180	273–433	72–73	[28, 30]	
		(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		3	–	61	[35]	
				(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2.5	240–245	90–95	[29]
					(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.5	190	67
		K ₂ S ₂ O ₈		1.5	107	–	[27]	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.5	484	78	[26]				



Окончание таблицы / Continuation of the Table

Полисахарид Polysaccharide	Мономер Monomer	Инициатор Initiator	Способ синтеза Synthesis method	Время, мин Time, min	Степень прививки G, % Grafting extent	Эффективность прививки, GE,% Grafting efficiency	Источник Source
	Акриламид / Acrylamide 	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Классический Classic	300	–	–	[37]
	Акриловая кислота / Acrylic acid 	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$		200	–	–	[38]
Глюкоманнан Glucomannan	Акриламид / Acrylamide 	Радиационное воздействие Radiation		150	220	–	[39]
	Акриловая кислота / Acrylic acid 			150	–	80	[40]

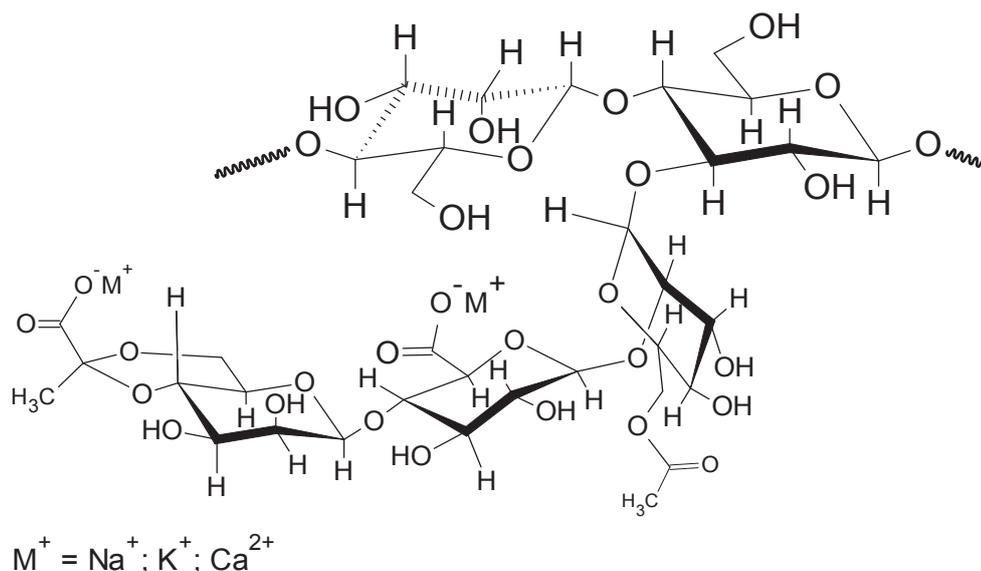


Рис. 2. Химическая структура ксантана
Fig. 2. Chemical structure of xanthan

вают до 60–80°C, добавляют навеску мономера и инициатора и продолжают реакцию в течение нескольких часов. Продукт осаждают этиловым или метиловым спиртом [32, 33], ацетоном [27, 29, 34, 35], многократно промывают спиртом или водно-спиртовой смесью, сушат до постоянной массы и хранят в эксикаторе. Микроволновой метод позволяет при той же концентрации исходных веществ получать готовый сополимер в несколько раз быстрее. Кроме того, в данном случае не требуется использования противокислительных агентов, что выгодно отличает данный способ от классического.

Синтез графт-сополимеров глюкоманна с акриловыми мономерами. Глюкоманнан – практически линейный гетерополисахарид растительного происхождения. Его макромолекулы построены из звеньев β-D-глюкопиранозы и β-D-маннопиранозы в молярном соотношении ~ 2 : 1, соединённых β-(1,4)-гликозидными связями (рис. 3). Около 5–10% ОН-групп при шестом атоме углерода замещены на ацетильные группы. Имеется также небольшое количество (~8%) боковых ответвлений из остатков β-D-глюкопиранозы, присоединённых к основной цепи β-(1,6)-гликозидными связями.

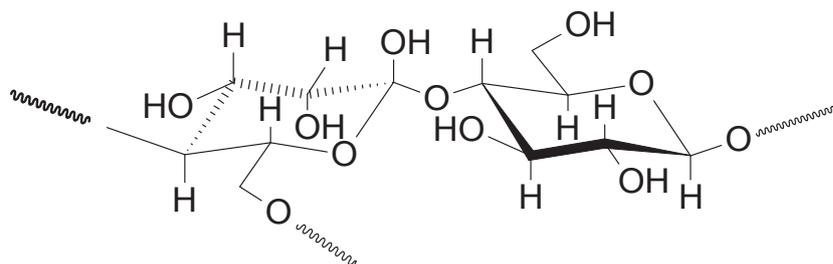


Рис. 3. Химическая структура глюкоманнана
Fig. 3. Chemical structure of glucomannan

Графт-сополимеры глюкоманнана и акриловых мономеров получают в основном классическим способом с использованием тех же инициаторов, что и при синтезе сополимеров ксантана (см. таблицу) [41, 42]. В качестве инициатора, кроме выше рассмотренных, исполь-

зуют также радиоактивные изотопы кобальта [39, 40]. В случае прививки на полисахарид акриловой кислоты применяют фронтальную полимеризацию [43, 44]. В данном варианте фронт сополимеризации однонаправленно перемещается от поверхности внутрь реакционной



смеси. Микроволновой способ для получения графт-сополимеров глюкоманнана с акриловыми мономерами в литературе не описан.

Методы исследования структуры и свойств графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами

Для оценки химической структуры графт-сополимера широко используется метод ИК-Фурье-спектроскопии. О наличии в составе продукта привитой полимеризации макромолекулярных цепей ксантана или глюкоманнана судят по проявлению в ИК-спектрах следующих сигналов: широкой интенсивной полосы (иногда со сложным контуром вследствие меж- и внутримолекулярных Н-связей) валентных колебаний О–Н в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, а также полос поглощения валентных и деформационных колебаний С–О, С–С и С–Н глюкопиранозного цикла в районе $1150\text{--}850\text{ см}^{-1}$ [27, 32, 37]. В спектре ксантана дополнительно выявляются сильные полосы поглощения валентных колебаний С=О сложноэфирных групп при $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ и –СОО в районе $1610\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

Прививка акриловых мономеров приводит к появлению в ИК-спектре графт-сополимера дополнительных полос поглощения. Так, присутствие полиакриламидных боковых цепей подтверждается полосами валентных колебаний С=О (амид-I) и N–H (амид-II) в диапазоне $1635\text{--}1690\text{ см}^{-1}$. Для привитых сополимеров ксантана и акриламида деформационные колебания С–N в звеньях синтетических боковых цепей, как правило, перекрываются с асимметричными деформационными колебаниями С–Н метильной группы в звеньях природного полимера, что проявляется в виде полосы поглощения при $1425\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ [29, 33, 35]. В случае графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана наблюдается также перекрывание валентных колебаний N–H аминогрупп полиакриламида и ОН-групп полисахарида в области $3210\text{--}3430\text{ см}^{-1}$ [37, 41, 45]. Прививка на полисахаридную матрицу 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты выявляется (в дополнение к полосам поглощения акриламида) по наличию в спектре сильных полос С–S и S–O в SO_2^{2-} фрагменте в интервале $1000\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ [28]. Вследствие отсутствия атомов N в молекуле акриловой кислоты ИК-спектр полисахаридсодержащего графт-сополимера с боковыми ответвлениями из полиакриловой кислоты характеризуется только интенсивной полосой поглощения валентных колебаний С=О в области $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ [38, 40, 43].

Сканирующая электронная микроскопия. Данный метод позволяет оценить рельеф и топографию поверхности синтезированного образца. Общей чертой обсуждаемых графт-сополимеров является образование шероховатой и пористой поверхности [26, 35, 45]. Поры, как правило, имеют близкую к сферической форму, а их размер определяется условиями синтеза, в частности, соотношением концентрации полисахарида и мономера в реакционной смеси, природой используемого мономера и сшивающего реагента [27, 46]. Так, в работе [47] при исследовании графт-сополимера ксантана и акриламида, полученного классическим методом радикальной графт-полимеризации, установлено, что увеличение соотношения ксантан/акриламид в диапазоне 0.1–0.16 приводит к уменьшению размера пор от $16.7 \pm 5.4\text{ мкм}$ до $13.1 \pm 3.9\text{ мкм}$. Привитой сополимер глюкоманнана и акриловой кислоты, полученный традиционным синтезом в условиях радиационного иницирования и с добавкой сшивающего агента, характеризуется неоднородными порами диаметром 1–10 мкм [40]. Широкий диапазон размера пор авторы объясняют неоднородностью сшивок и особенностями надмолекулярного упорядочения полимерного вещества.

Дифференциальный термический анализ применяется для изучения термических свойств графт-сополимеров. В подавляющем большинстве случаев прививка синтетического полимера на полисахаридную матрицу повышает термическую стабильность синтезированного продукта [35, 39, 46]. Например, классический синтез графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой приводит к получению более термически стабильного образца, чем исходный полисахарид [28, 30, 39]. Аналогичными свойствами характеризуется привитой сополимер ксантана и акриламида, полученный микроволновым способом [27]. Однако высокая мощность и длительность воздействия СВЧ-излучения может сопровождаться деструкцией как полисахаридной цепи, так и термически нестабильного мономера, как отмечается на примере графт-сополимера ксантана и акриловой кислоты в работе [26].

Водопоглощение. Особенностью графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами является способность к набуханию в водной среде со значительным увеличением объёма. При этом степень водопоглощения зависит от рН используемого сорбата и структуры графт-сополимера, в частности, степени прививки, равномерности распределе-



ния и длины боковых ответвлений, плотности пространственной сетки [28, 33, 48]. Например, наибольшая водопоглощающая способность привитых сополимеров ксантана и акриламида, глюкоманнана и акриловой кислоты реализуется при pH 7.0–7.4 [33, 42, 49]. Понижение кислотности среды до pH 1.2 существенно ухудшает сорбционную способность образцов. Поскольку в составе данных сополимеров присутствуют карбоксильные группы, pH-чувствительность объясняют эффектом полиэлектролитного набухания макромолекулярного клубка. Необходимо отметить, что в процессе набухания происходит не только сорбция водной среды, но и растворенных в ней неорганических и органических химических веществ – солей, красителей и т.п. [26, 28, 30]. Ещё одной особенностью рассматриваемых графт-сополимеров является их устойчивость в циклических процессах «набухание–сушка» без потери функциональных свойств. Установлено также, что водопоглощающая способность графт-сополимеров возрастает с повышением степени прививки и в условиях дополнительной функционализации пространственной сетки сшивающим реагентом [42, 45, 49].

Области применения графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами

Основным направлением практического применения рассматриваемых графт-сополимеров является их использование в качестве сорбентов для очистки природных и сточных вод [26, 28, 30]. Для этих целей наиболее перспективны образцы с карбоксильными группами в боковых цепях, диссоциированные фрагменты которых взаимодействуют с ионами металлов. Например, для графт-сополимеров ксантана с акриловой кислотой, полученных микроволновым методом, сорбционная ёмкость метиленового синего из щелочного раствора (pH 10) составляет 149 мг/г при стандартных условиях [26]. Синтезированные классическим способом привитые сополимеры ксантана с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой отличаются высокой сорбционной способностью к Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} [28, 30]. Отмечается, что удерживающая способность зависит от условий синтеза и структуры образцов.

Не менее важным является применение графт-сополимеров природных полисахаридов с акриловыми мономерами для адресной доставки лекарств в зону запланированной локализации, позволяющей снизить вероятные побочные эффекты и повысить продолжительность дей-

ствия фармпрепарата. Введение биологически активного соединения в полимерную систему осуществляют в процессе синтеза либо насыщением синтезированного образца необходимым лекарственным веществом в режиме сорбции из раствора [49]. Общей чертой рассмотренных привитых сополимеров является снижение скорости высвобождения препарата по сравнению с исходной (не модифицированной) полисахаридной матрицей. Установлена обратная зависимость между степенью прививки и скоростью выделения вещества в модельных биологических жидкостях [35]. Увеличение плотности и жёсткости сополимерной сетки понижает выход вещества [32, 38, 48]. Кроме структурных параметров на характер пролонгированного действия привитого сополимера влияет и кислотность сорбата: наибольшая скорость десорбции лекарства из полимерной матрицы наблюдается в щелочной среде [33].

Например, в работах [33, 35, 36] исследуется влияние степени прививки графт-сополимера ксантана и акриламида на высвобождение триамцинолона, кетопрофена и диклофенака натрия в модельных средах pH 1.2 и 7.0–7.4. Выход препарата в кислой среде составляет 20% в течение 8 ч, тогда как в щелочной среде приближается к 100% за такой же промежуток времени. Таким образом, прививка синтетических боковых цепей на макромолекулы полисахарида может обеспечить стабильность сополимера в кислой среде желудка и, соответственно, отсрочить начало выделения лекарства до достижения образцом щелочной среды кишечника.

Влияние метода загрузки лекарственного вещества на механизм и скорость его массопереноса из полимерной матрицы показано на примере графт-сополимера глюкоманнана с акриловой кислотой и фунгицила [49]. При введении фармацевтической субстанции на стадии синтеза привитого полимера механизм высвобождения лекарственного препарата обусловлен деструкцией макроцепей, в случае применения сорбционной технологии – диффузией лекарственного вещества из твёрдофазной полимерной матрицы. Поскольку скорость деструкции высокомолекулярного соединения значительно меньше скорости диффузии низкомолекулярного вещества, более пролонгированное действие следует ожидать при первом способе введения фармпрепарата.

Не менее важным рассматривается применение графт-сополимеров в качестве ранозаживляющих покрытий. Например, в работе [47] исследовалась активность графт-сополимера ксантана и акриламида (исходного и с добавкой



цефиксима) при заживлении резаной раны у крыс. Установлено повышение ранозаживляющей активности образца сополимера по сравнению с традиционной терапией. При этом добавка цефиксима обеспечивает дополнительное бактериологическое действие.

Заключение

Обзор литературы в области привитых полимеров на основе полисахаридов ксантана и глюкоманнана с боковыми цепочками из акриловых мономеров показывает важность развития данного направления научных и прикладных исследований. Вариативность методов и условий синтеза позволяет получать графт-сополимеры с заданной структурой и комплексом ценных свойств. Прививка акриловых мономеров повышает термическую стабильность и улучшает сорбционные свойства материала по сравнению с не модифицированным полисахаридом. Исследования в области водопоглощения, сорбции металлов и контролируемого высвобождения лекарств показывают перспективность применения данных материалов для очистки природных и сточных вод, в фармацевтике и регенеративной медицине. Не исключена актуальность их использования в качестве компонентов буровых растворов для нефтедобывающей промышленности, влагоудерживающих агентов-биостимуляторов для сельского хозяйства, специфической гелеобразующей основы для косметологических приложений и других прикладных аспектах.

Список литературы / References

1. Dmour I., Taha M. O. Natural and semisynthetic polymers in pharmaceutical nanotechnology. *Organic Materials as Smart Nanocarriers for Drug Deliver*, 2018, pp. 35–100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813663-8.00002-6>
2. Kozłowska J., Prus W., Stachowiak N. Microparticles based on natural and synthetic polymers for cosmetic applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 129, pp. 952–956. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.091>
3. Batista R. A., Espitia P. J. P., Quintans J. D. S. S., Freitas M. M., Cerqueira M. A., Teixeira J. A., Cardoso J. C. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 205, pp. 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.006>
4. Zhou L., Zhou H., Yang X. Preparation and performance of a novel starch-based inorganic/organic composite coagulant for textile wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 2019, vol. 210, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.089>
5. Friedman M. Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 51, no. 16, pp. 4504–4526. <https://doi.org/10.1021/jf030204+>
6. Taeymans D., Wood J., Ashby P., Blank I., Studer A., Stadler R. H., Whitmore T. A review of acrylamide: An industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, vol. 44, no. 5, pp. 323–347. <https://doi.org/10.1080/10408690490478082>
7. Exon J. H. A review of the toxicology of acrylamide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 2006, vol. 9, no. 5, pp. 397–412. <https://doi.org/10.1080/10937400600681430>
8. Kumar D., Gihar S., Shrivash M. K., Kumar P., Kundu P. P. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 163, pp. 2097–2112. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.060>
9. Wang Z., Wu L., Zhou D., Ji P., Zhou X., Zhang Y., He P. Synthesis and Water Absorbing Properties of KGM-g-P (AA-AM-(DMAEA-EB)) via Grafting Polymerization Method. *Polymer Science, Series B*, 2020, vol. 62, pp. 238–244. <https://doi.org/10.1134/S1560090420030185>
10. Gou S., Li S., Feng M., Zhang Q., Pan Q., Wen J., Guo Q. Novel biodegradable graft-modified water-soluble copolymer using acrylamide and konjac glucomannan for enhanced oil recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, no. 4, pp. 942–951. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04649>
11. Li X., Xiao N., Xiao G., Bai W., Zhang X., Zhao W. Lemon essential oil/vermiculite encapsulated in electro spun konjac glucomannan-grafted-poly (acrylic acid)/polyvinyl alcohol bacteriostatic pad: Sustained control release and its application in food preservation. *Food Chemistry*, 2021, vol. 348, pp. 129021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129021>
12. Zheng M., Lian F., Xiong Y., Liu B., Zhu Y., Miao S., Zheng B. The synthesis and characterization of a xanthan gum-acrylamide-trimethylolpropane triglycidyl ether hydrogel. *Food Chemistry*, 2019, vol. 272, pp. 574–579. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.083>
13. Biswas A., Pal S., Udayabhanu G. Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft copolymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 353, pp. 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.128>
14. Jyothi A. N. Starch graft copolymers: novel applications in industry. *Composite Interfaces*, 2010, vol. 17, no. 2-3, pp. 165–174. <https://doi.org/10.1163/092764410X490581>
15. Singh B., Sharma V. Designing galacturonic acid/arabinogalactan crosslinked poly (vinyl pyrrolidone)-co-poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) polymers: Synthesis, characterization and drug delivery application. *Polymer*, 2016, vol. 91, pp. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.037>



16. Deshmukh S. R., Singh R. P. Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthan gum and polyacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 32, no. 8, pp. 6163–6176. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320803>
17. Kumar P., Choonara Y. E., du Toit L. C., Modi G., Naidoo D., Pillay V. Novel high-viscosity polyacrylamidated chitosan for neural tissue engineering: Fabrication of anisotropic neurodurable scaffold via molecular disposition of persulfate-mediated polymer slicing and complexation. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, vol. 13, no. 11, pp. 13966–13984. <https://doi.org/10.3390/ijms131113966>
18. Meimoun J., Wiatz V., Saint-Loup R., Parcq J., Favrelle A., Bonnet F., Zinck P. Modification of starch by graft copolymerization. *Starch-Stärke*, 2018, vol. 70, no. 1–2. <https://doi.org/10.1002/star.201600351>
19. Kang H., Liu R., Huang Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. *Polymer*, 2015, vol. 70, pp. A1–A16. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.041>
20. Becker A., Katzen F., Pühler A., Ielpi L. Xanthan gum biosynthesis and application: A biochemical/genetic perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, vol. 50, pp. 145–152. <https://doi.org/10.1007/s002530051269>
21. Thomas W. R. Konjac gum. *Thickening and Gelling Agents for Food*, 1997, pp. 169–179. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2197-6_8
22. Makhado E., Pandey S., Ramontja J. Microwave-assisted green synthesis of xanthan gum grafted diethylamino ethyl methacrylate: An efficient adsorption of hexavalent chromium. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114989>
23. Chen X., Li P., Kang Y., Zeng X., Xie Y., Zhang Y., Xie T. Preparation of temperature-sensitive Xanthan/NIPA hydrogel using citric acid as crosslinking agent for bisphenol adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 206, pp. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.092>
24. Ghorai S., Sarkar A. K., Pal S. Rapid adsorptive removal of toxic Pb₂₊ ion from aqueous solution using recyclable, biodegradable nanocomposite derived from templated partially hydrolyzed xanthan gum and nanosilica. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 170, pp. 578–582. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.010>
25. Ghorai S., Sarkar A. K., Panda A. B., Pal S. Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 144, pp. 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.108>
26. Makhado E., Pandey S., Nomngongo P. N., Ramontja J. Fast microwave-assisted green synthesis of xanthan gum grafted acrylic acid for enhanced methylene blue dye removal from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 176, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.093>
27. Jindal R., Kaith B. S., Mittal H. Rapid synthesis of acrylamide onto xanthan gum based hydrogels under microwave radiations for enhanced thermal and chemical modifications. *Polymers from Renewable Resources*, 2011, vol. 2, no. 3, pp. 105–116. <https://doi.org/10.1177/204124791100200302>
28. Srivastava A., Behari K. Synthesis and study of metal ion sorption capacity of xanthan gum-g-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 104, no. 1, pp. 470–478. <https://doi.org/10.1002/app.24760>
29. Patel A. Synthesis of acrylamide grafted xanthan gum by microwave assisted method: ftir characteristics and acute oral toxicity study. *An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 129–145.
30. Srivastava A., Behari K. Modification of natural polymer via free radical graft copolymerization of 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid in aqueous media and study of swelling and metal ion sorption behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 114, no. 3, pp. 1426–1434. <https://doi.org/10.1002/app.30006>
31. Deshmukh S. R., Singh R. P. Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthan gum and polyacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 32, no. 8, pp. 6163–6176. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320803>
32. Kulkarni R. V., Sa B. Electroresponsive polyacrylamide-grafted-xanthan hydrogels for drug delivery. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2009, vol. 24, no. 4, pp. 368–384. <https://doi.org/10.1177/0883911509104475>
33. Kulkarni R. V., Sa B. Enteric delivery of ketoprofen through functionally modified poly (acrylamide-grafted-xanthan)-based pH-sensitive hydrogel beads: preparation, in vitro and in vivo evaluation. *Journal of Drug Targeting*, 2008, vol. 16, no. 2, pp. 167–177. <https://doi.org/10.1080/10611860701792399>
34. Mundargi R. C., Patil S. A., Aminabhavi T. M. Evaluation of acrylamide-grafted-xanthan gum copolymer matrix tablets for oral controlled delivery of anti-hypertensive drugs. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 69, no. 1, pp. 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.09.007>
35. Anjum F., Bukhari S. A., Siddique M., Shahid M., Potgieter J. H., Jaafar H. Z., Zia-Ul-Haq M. Microwave Irradiated Copolymerization of Xanthan Gum with Acrylamide for Colonic Drug Delivery. *BioResource*, 2015, vol. 10, no. 1, pp. 1434–1451.
36. Kumar A., Singh K., Ahuja M. Xanthan-g-poly (acrylamide): Microwave-assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 76, no. 2, pp. 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.014>
37. Wang H., Wei D., Wan Z., Du Q., Zhang B., Ling M., Liang C. Epoxy and amide crosslinked polarity enhanced polysaccharides binder for silicon anode in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2021, vol. 368, pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137580>



38. Chen L. G., Liu Z. L., Zhuo R. X. Synthesis and properties of degradable hydrogels of konjac glucomannan grafted acrylic acid for colon-specific drug delivery. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 16, pp. 6274–6281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.041>
39. Xu Z., Yang Y., Jiang Y., Sun Y., Shen Y., Pang J. Synthesis and Characterization of Konjac Glucomannan-Graft-Polyacrylamide via γ -Irradiation. *Molecules*, 2008, vol. 13, no. 3, pp. 490–500. <https://doi.org/10.3390/molecules13030490>
40. Wu J., Deng X., Lin X. Swelling characteristics of konjac glucomannan superabsorbent synthesized by radiation-induced graft copolymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, vol. 83, pp. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.09.026>
41. Xie C., Feng Y., Cao W., Teng H., Li J., Lu Z. Novel biodegradable flocculating agents prepared by grafting polyacrylamide to konjac. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 111, no. 5, pp. 2527–2536. <https://doi.org/10.1002/app.29198>
42. Tian D. T., Li S. R., Liu X. P., Wang J. S., Hu S., Liu C. M., Xie H. Q. Preparation of superabsorbent based on the graft copolymerization of acrylic acid and acrylamide onto konjac glucomannan and its application in the water retention in soils. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, no. 4, pp. 2748–2754. <https://doi.org/10.1002/app.36603>
43. Li J., Zhang X., Chen J., Xia J., Ma M., Li B. Frontal polymerization synthesis and characterization of konjac glucomannan-graft-acrylic acid polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, vol. 47, no. 13, pp. 3391–3398. <https://doi.org/10.1002/pola.23416>
44. Li J., Ji J., Xia J., Li B. Preparation of konjac glucomannan-based superabsorbent polymers by frontal polymerization. *Carbohydrate Polymer*, 2012, vol. 87, no. 1, pp. 757–763. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.060>
45. Xiao C., Lu Y., Zhang L. Preparation and physical properties of konjac glucomannan-polyacrylamide blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, no. 4, pp. 882–888. <https://doi.org/10.1002/app.1507>
46. Gohari R. M., Safarnia M., Koohi A. D., Salehi M. B. Adsorptive removal of cationic dye by synthesized sustainable xanthan gum-g p (AMPS-co-AAm) hydrogel from aqueous media: Optimization by RSM-CCD model. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, vol. 188, pp. 714–728. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.028>
47. Tang S., Gong Z., Wang Z., Gao X., Zhang X. Multifunctional hydrogels for wound dressings using xanthan gum and polyacrylamide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 217, pp. 944–955. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.181>
48. Wen X., Cao X., Yin Z., Wang T., Zhao C. Preparation and characterization of konjac glucomannan-poly (acrylic acid) IPN hydrogels for controlled release. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 78, no. 2, pp. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.001>
49. Liu Z. L., Hu H., Zhuo R. X. Konjac glucomannan-graft-acrylic acid hydrogels containing azocrosslinker for colon-specific delivery. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, no. 17, pp. 4370–4378. <https://doi.org/10.1002/pola.20272>

Поступила в редакцию 01.03.23; одобрена после рецензирования 05.03.23; принята к публикации 10.03.23
The article was submitted 01.03.23; approved after reviewing 05.03.23; accepted for publication 10.03.23

БИОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 197–208

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 197–208
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-197-208>

EDN: PPPUOB

Научная статья

УДК 576.08+58.087+575.224.234

Предварительная оценка содержания ядерной ДНК в растениях *Chondrilla* (Asteraceae) Европейской России и Западного Казахстана с использованием проточной цитометрии

А. С. Пархоменко¹, У. Ш. Кузьмина², Х. Г. Мусин²,
С. Ф. Ефименко¹, В. С. Епифанов¹, А. С. Кашин¹✉

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

²Институт биохимии и генетики УФИЦ РАН, Россия, 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, д. 71

Пархоменко Алена Сергеевна, кандидат биологических наук, заведующий отделом биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Кузьмина Ульяна Шафкатовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фармакологии и иммунологии, ukuzmina87@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7056-7895>

Мусин Халит Галеевич, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории геномики растений, khalit.musin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7336-2027>

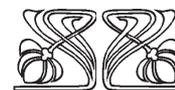
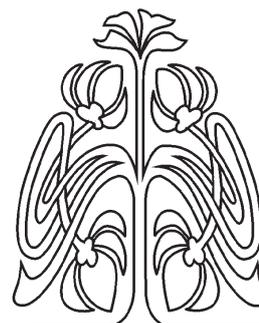
Ефименко Савелий Федорович, бакалавр кафедры генетики, savchik.efimenko@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-7828-9499>

Епифанов Владимир Сергеевич, магистр биологического факультета, epifanov.v2015@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5229-B151>

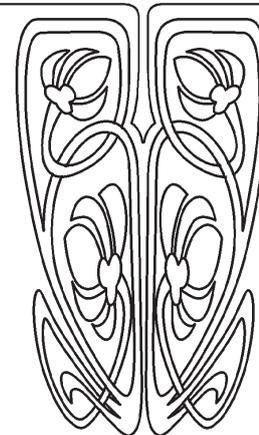
Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор кафедры генетики, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Аннотация. Получены предварительные данные о размере генома представителей рода *Chondrilla* (Asteraceae) Европейской России и Западного Казахстана с использованием проточной цитометрии. Среди всех исследованных образцов рода для образцов *C. ambigua* и *C. pauciflora* установлена прямая зависимость размера генома от количества хромосом. В нашем исследовании содержание ДНК диплоида *C. ambigua* составило $2C = 1.69$ пг, а триплоида *C. pauciflora* – $2C = 2.65$ пг. Значения $2C$ в пределах 2.29–2.69 пг имеют большинство образцов рода *Chondrilla* (характерно для 13 из 23 образцов), принадлежащих к следующим таксонам: *C. pauciflora*, *C. laticoronata*, *C. brevirostris*, *C. canescens*, *C. graminea*, *C. latifolia*, *C. juncea*. Скорее всего, они являются триплоидами, причём во многих случаях с отклоняющимся от кратного основному числу числом хромосом. Образец *C. latifolia* из популяции Камышинского района Волгоградской области на гистограмме относительной интенсивности флуоресценции показал два пика, соответствующие двум значениям относительного содержания ДНК – 1.68 пг и 2.58 пг, т.е. он оказался миксоплоидом с двумя уровнями пloidности ($2n = 2x = 10$ и $2n = 3x = 15$). Разнообразие размеров генома внутри рода можно объяснить установленной ранее высокой изменчивостью числа хромосом, связанной с анеу- и миксоплоидией.

Ключевые слова: проточная цитометрия, *Chondrilla*, содержание ядерной ДНК, анеуплоидия, миксоплоидия



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-24-00340, <https://rscf.ru/project/22-24-00340/>).

Для цитирования: Пархоменко А. С., Кузьмина У. Ш., Мусин Х. Г., Ефименко С. Ф., Епифанов В. С., Кашин А. С. Предварительная оценка содержания ядерной ДНК в растениях *Chondrilla* (Asteraceae) Европейской России и Западного Казахстана с использованием проточной цитометрии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 197–208. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-197-208>, EDN: PPPUOB

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

Article

Preliminary assessment of nuclear DNA content in *Chondrilla* (Asteraceae) plants of European Russia and Western Kazakhstan using flow cytometry

A. S. Parkhomenko¹, U. Sh. Kuzmina², Kh. G. Musin², S. F. Efimenko¹, V. S. Epifanov¹, A. S. Kashin¹✉

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

²Institute of Biochemistry and Genetics UFRC RAS, 71 Oktyabrya Ave., Ufa 450054, Republic of Bashkortostan, Russia

Alena S. Parkhomenko, parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Ulyana Sh. Kuzmina, ukuzmina87@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7056-7895>

Khalit G. Musin, khalit.musin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7336-2027>

Savelii F. Efimenko, savchik.efimenko@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-7828-9499>

Vladimir S. Epifanov, epifanov.v2015@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-5229-B151>

Aleksandr S. Kashin, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Abstract. Preliminary data on the genome size of representatives of the genus *Chondrilla* (Asteraceae) of European Russia and Western Kazakhstan were obtained using flow cytometry. Among all studied specimens of the genus, for specimens of *C. ambigua* and *C. pauciflora*, a direct dependence of the genome size on the number of chromosomes was established. In our study, the DNA content of the diploid *C. ambigua* was $2C = 1.69$ pg, and that of the triploid *C. pauciflora* was $2C = 2.65$ pg. $2C$ values are within 2.29–2.69 pg in most specimens of the genus *Chondrilla* (typical for 13 out of 23 specimens) belonging to the following taxa: *C. pauciflora*, *C. laticoronata*, *C. brevirostris*, *C. canescens*, *C. graminea*, *C. latifolia*, *C. juncea*. Most likely, they are triploids, and in many cases with a number of chromosomes deviating from a multiple of the main number of chromosomes. The *C. latifolia* sample from the population of the Kamyshinsky district of the Volgograd region showed two peaks on the histogram of the relative fluorescence intensity, corresponding to two values of the relative DNA content, 1.68 and 2.58 pg, i.e. it turned out to be a mixoploid with two levels of ploidy ($2n = 2x = 10$ and $2n = 3x = 15$). The diversity of genome sizes within the genus can be explained by the previously established high variability in the number of chromosomes associated with aneu- and mixoploidy.

Keywords: flow cytometry, *Chondrilla*, nuclear DNA content, aneuploidy, mixoploidy

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-24-00340, <https://rscf.ru/project/22-24-00340/>).

For citation: Parkhomenko A. S., Kuzmina U. Sh., Musin Kh. G., Efimenko S. F., Epifanov V. S., Kashin A. S. Preliminary assessment of nuclear DNA content in *Chondrilla* (Asteraceae) plants of European Russia and Western Kazakhstan using flow cytometry. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 197–208 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-197-208>, EDN: PPPUOB
This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В роде *Chondrilla* L. (Asteraceae) числятся около 30 видов [1–3]. В европейской части России естественно встречаются, по меньшей мере, семь таксонов. Шесть из них принадлежат к секции *Chondrilla* подрода *Chondrilla* (*C. acantholepis* Boiss., *C. brevirostris* Fisch. Et Mey, *C. canescens* Kat. Et Kir., *C. graminea* Bieb., *C. juncea* L. и *C. latifolia* Bieb.) и один (*C. ambigua* Fisch.) – к подроду *Brachyrinchus* [4]. Кроме того, в последнее время всё чаще обнаруживаются популяции *C. laticoronata* Леопова, принадлежащая к секции *Arthrorhinchus* подрода *Chondrilla* [5, 6]. Для Нижнего Поволжья указывался также *C. pauciflora* Ledeb. [2], однако нами он на этой территории не был обнаружен.

В настоящее время нет однозначного представления о таксономической структуре рода. В частности, *C. juncea* и *C. graminea* одни авторы рассматривают как самостоятельные виды [2, 4, 5], другие объединяют в один вид *C. juncea*, включая также *C. latifolia*, *C. canescens* и *C. brevirostris* [1, 7–13].

По результатам морфологического [14] и молекулярно-генетического [6] анализов показано, что из таксонов, указанных для европейской части ареала, лишь *C. ambigua* хорошо обособлен морфологически и заслуживает признания в ранге вида. Менее очевидна видовая самостоятельность *C. brevirostris* и *C. laticoronata*. *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. graminea*, *C. acantholepis* и *C. canescens* по морфологи-



ческим признакам и по ISSR маркерам не разделяются и их следует считать синонимами *C. juncea*.

Кариологический анализ представителей рода *Chondrilla* выявил изменчивость числа хромосом от $2n = x = 5$ до $2n = 5x = 25$ с высокой долей анеу- и миксоплоидов у *C. brevirostris*, *C. laticoronata*, *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. graminea* и *C. canescens*. Стабильное число хромосом отмечено только для *C. ambigua* ($2n = 2x = 10$) и *C. pauciflora* ($2n = 3x = 15$) [15].

Относительно большое количество таксонов *Chondrilla*, многие из которых характеризуются апомиктичным способом размножения [16, 17], сопряжённым с межвидовой гибридизацией, полиплоидией, анеуплоидией и другими изменениями в структуре генома, затрудняет идентификацию, а также характеристику таксонов данного рода.

Размер генома является одним из важных критериев выявления особенностей эволюции организмов и имеет видоспецифичный характер, что может помочь объяснить взаимоотношения между видами [18]. Размер генома до сих пор не выявлен у 97.5% покрытосеменных видов растений [19].

У представителей рода *Chondrilla* размер генома ранее не изучался, поэтому любая информация по размеру генома у них имеет большое значение. Сведения о размере генома имеют

решающее значение для многих областей исследований, включая таксономию и эволюционные изменения. Представления о нём необходимы, например, для планирования и реализации проектов по клонированию генов и секвенированию генома.

Цель данного исследования состояла в предварительной оценке содержания ядерной ДНК в растениях рода *Chondrilla* Европейской России и Западного Казахстана с использованием точной цитометрии.

Материалы и методы

Исследования проводили на молодых растениях, выращенных в лабораторных условиях из семян, собранных в течение полевого сезона 2022 г. в 22 популяциях 8 таксонов рода *Chondrilla* (*C. brevirostris*, *C. laticoronata*, *C. juncea*, *C. latifolia*, *C. graminea*, *C. canescens*, *C. ambigua* и *C. pauciflora*) (табл. 1). В одной из популяций *Chondrilla* растения имели признаки *C. juncea* и *C. graminea*, поэтому популяция анализировалась как смешанная *C. juncea* / *graminea*. Из каждой популяции было отобрано по одному образцу.

Семянки проращивали на влажной фильтровальной бумаге в чашках Петри в термостате при температуре +28°C, а затем пересаживали в сосуды с землей и доращивали в теплице до размера листовой пластинки 0.5 × 0.5 см².

Таблица 1 / Table 1

Местонахождение исследованных популяций рода *Chondrilla*
Location of the researched populations of the genus *Chondrilla*

Условное сокращение / Conditional abbreviation	Координаты / Coordinates		Место сбора / Gathering place
	Северная широта, ° / Northern latitude, °	Восточная долгота, ° / Eastern longitude, °	
<i>C. ambigua</i>			
Dos-A	46.909118	47.922671	Астраханская обл., Красноярский р-н, окр. п. Досанг / Astrakhan region, Krasnoyarsky district, Dosang village
<i>C. pauciflora</i>			
Kazp	48.819667	47.504861	Казахстан, Бокейординский р-н, окр. с. Урда / Kazakhstan, Bokeiordinsky district, Urda village
<i>C. laticoronata</i>			
Kazl	48.819667	47.504861	Казахстан, Бокейординский р-н, окр. с. Урда / Kazakhstan, Bokeiordinsky district, Urda village
Werl	47.718769	46.886275	Астраханская обл., Ахтубинский р-н, окр. п. Верблюжий / Astrakhan region, Akhtubinsky district, Verbliuzhii village
Tam	47.328861	47.39269	Астраханская обл., Харабалинский р-н, окр. с. Тамбовка / Astrakhan region, Kharabalinsky district, Tambovka village



Окончание таблицы 1 / Continuation of the Table 1

Условное сокращение / Conditional abbreviation	Координаты / Coordinates		Место сбора / Gathering place
	Северная широта, ° / Northern latitude, °	Восточная долгота, ° / Eastern longitude, °	
<i>C. brevirostris</i>			
Kazb	48.819667	47.504861	Казахстан, Бокейординский р-н, окр. с. Урда / Kazakhstan, Bokeiordinsky district, Urda village
Werb	47.718769	46.886275	Астраханская обл., Ахтубинский р-н, окр. п. Верблюжий / Astrakhan region, Akhtubinsky district, Verbluzhii village
Nor	46.539917	47.926117	Астраханская обл., Наримановский р-н, окр. с. Волжское / Astrakhan region, Narimanovsky district, Volzhskoe village
Bugb	47.569159	46.914459	Астраханская обл., Харабалинский р-н, окр. п. Бугор / Astrakhan region, Kharabalinsky district, Bugor village
Vln	47.137073	47.67247	Астраханская обл., Харабалинский р-н, окр. с. Вольное / Astrakhan region, Kharabalinsky district, Volnoe village
Bol	47.989694	46.55075	Астраханская обл., Ахтубинский р-н, окр. п. Болхуны / Astrakhan region, Akhtubinsky district, Bolkhuny village
<i>C. juncea</i>			
Hvl-jun	52.478944	48.059056	Саратовская обл., Хвалынский р-н, окр. г. Хвалынска, гора Беленькая / Saratov region, Khvalynsky district, Khvalynsk town, mountain Belenkaya
Al	52.230361	46.318306	Саратовская обл., Базарно-Карабулакский р-н, окр. с. Алексеевка / Saratov region, Bazarno-Karabulaksky district, Alekseevka village
Vol	51.92319	47.32635	Саратовская обл., Марксовский р-н, окр. с. Волково / Saratov region, Marksovsky district, Volkovo village
Botsad	51.565806	46.011667	Саратовская обл., г. Саратов, Кировский р-н, Ботанический сад / Saratov region, Saratov, Kirovsky district, Botanical garden
Melj	50.803167	45.575639	Саратовская обл., Красноармейский р-н, окр. с. Меловое / Saratov region, Krasnoarmeisky district, Melovoe village
<i>C. graminea</i>			
Hvl-gr	52.478944	48.059056	Саратовская обл., Хвалынский р-н, окр. г. Хвалынска, гора Беленькая / Saratov region, Khvalynsky district, Khvalynsk, mountain Belenkaya
Al-gr	52.230361	46.318306	Саратовская обл., Базарно-Карабулакский р-н, окр. с. Алексеевка / Saratov region, Bazarno-Karabulaksky district, Alekseevka village
<i>C. juncea / graminea</i>			
Pri	51.746472	45.929139	Саратовская обл., Аткарский р-н, окр. с. Приречное / Saratov region, Atkarsky district, Prirechnoe village
<i>C. latifolia</i>			
Kmh	50.134747	45.437472	Волгоградская обл., Камышинский р-н, окр. г. Камышин / Volgograd region, Kamyshinsky district, Kamyshin town
Bazl	47.803538	41.057441	Ростовская обл., Константиновский р-н, окр. х. Базки / Rostov region, Konstantinovsky district, Bazki village
<i>C. canescens</i>			
Kap	48.53619	45.85194	Астраханская обл., Ахтубинский р-н, окр. с. Капустин Яр / Astrakhan region, Akhtubinsky district, Kapustin Yar village
Al-can	52.230361	46.318306	Саратовская обл., Базарно-Карабулакский р-н, окр. с. Алексеевка / Saratov region, Bazarno-Karabulaksky district, Alekseevka village



Содержание ДНК исследуемых растений определяли с использованием метода проточной цитометрии с окраской изолированных ядер пропидий иодидом (PI). Молодые листья измельчали при помощи лезвия в 500 мкл охлажденного буфера Otto I с модификациями (0.1 М лимонной кислоты, 0.5% Triton) и инкубировали 15 мин при температуре +4°C [20]. Образцы фильтровали через нейлоновую мембрану с размером пор 50 мкм и смешивали с раствором для окрашивания, состоящим из 500 мкл Tris-MgCl₂ буфера (0.4 М Tris-основание, 4 mM MgCl₂ × 6H₂O) с PI (50 мкг/мл), РНКазой (50 мкг/мл) и β-меркаптоэтанолом (2 мкг/мл) [21, 22], и инкубировали 10 мин при температуре +40°C.

Важным этапом в данном исследовании являлся выбор оптимального стандарта. Для анализа нужно использовать минимум два стандарта, особенно для групп растений, характеризующихся полиплоидией. Кроме того, тот факт, что геном растений может быть достаточно пластичен, подобная техника исследований позволяет «откалибровать» стандарты друг относительно друга и улучшить условия эксперимента [23]. В качестве стандартов использовали *Petroselinum crispum* 'Листовая' (2C = 4.46 pg) и *Pisum sativum*

'Кельведонское чудо' (2C = 9.09 pg) [22, 24, 25]. Преимущества данных стандартов состоят в стабильности размера их генома и низком уровне у них вторичных метаболитов [26].

Исследование каждого образца проводили в два этапа. На первом этапе подбирали параметры детекции флуоресценции и выявления положения пика стандарта на графике и отмечали канал флуоресценции стандарта. На втором этапе материал стандарта добавляли к исследуемому образцу, готовили пробу и проводили уже полноценное исследование. Для дальнейшей интерпретации данных использовали пики с не менее чем 1000 детектируемых частиц.

Данные флуоресценции изолированных ядер детектировали при помощи проточного цитофлуориметра BD FACS Canto II (США).

Цитофлюорограммы и гистограммы распределения ядер анализировали на компьютере с помощью программы FCS Express 7 [27].

Относительное содержание ядерной ДНК (2C) рассчитывали исходя из линейной зависимости между флуоресцентными сигналами от окрашенных ядер исследованных образцов и внутреннего стандарта. Количество ядерной ДНК образца рассчитывали по формуле:

$$2C \text{ ДНК (pg)} = \frac{\text{среднее значение пика образца}}{\text{среднее значение пика стандарта}} \times 2C \text{ ДНК стандарта (pg)}.$$

Оценку качества анализа осуществляли путем проверки симметрии пиков и оценки распределения интенсивностей флуоресценции (ширины пиков), выраженного в виде коэффициента вариации (CV %).

Полученные результаты обрабатывали при помощи ПО Microsoft Office Excel 2008.

Результаты и их обсуждение

В каждом проанализированном образце большая часть изолированных ядер растений *Chondrilla*, *Petroselinum crispum* и *Pisum sativum* находилась на стадии G₁ клеточного цикла и, таким образом, представляла количество ДНК 2C. Ядра на стадии G₂ либо не обнаруживались, либо присутствовали с низкой частотой. На гистограммах распределения изолированных ядер растений из большинства исследованных популяций *Chondrilla* стадия G₂ перекрывалась со стадией G₁ стандарта *Petroselinum crispum* (рис. 1). Поэтому в дальнейшем, для исключения ошибки в интерпретации распределения ядер на точечных графиках бокового рассеивания (не представлены), сравнение и расчёт относитель-

ного содержания ядерной ДНК велся по второму стандарту – *Pisum sativum*, с которым ядра исследованных образцов не перекрывались.

Расчетное количество ДНК 2C и размер генома 1C всех исследованных таксонов приведены в табл. 2.

Обычно коэффициент вариации находится в пределах 3–5%, но в некоторых образцах CV был больше 5% (см. табл. 2). Это может быть связано с высоким содержанием в растительном материале вторичных метаболитов, таких как полиизопрен (каучук), например. Однако широкое основание пика может говорить и о неоднородности исследуемого материала. В таких случаях коэффициент вариации ниже 5% не может быть достигнут. В нашем случае высока вероятность того, что неоднородность исследуемого материала обусловлена присутствием анеуплоидных клеток наряду с клетками, содержащими число хромосом, кратное основному числу. Для большинства таксонов *Chondrilla* Европейской России это было показано при анализе числа хромосом в клетках корневых меристем на давленных препаратах [15, 28].

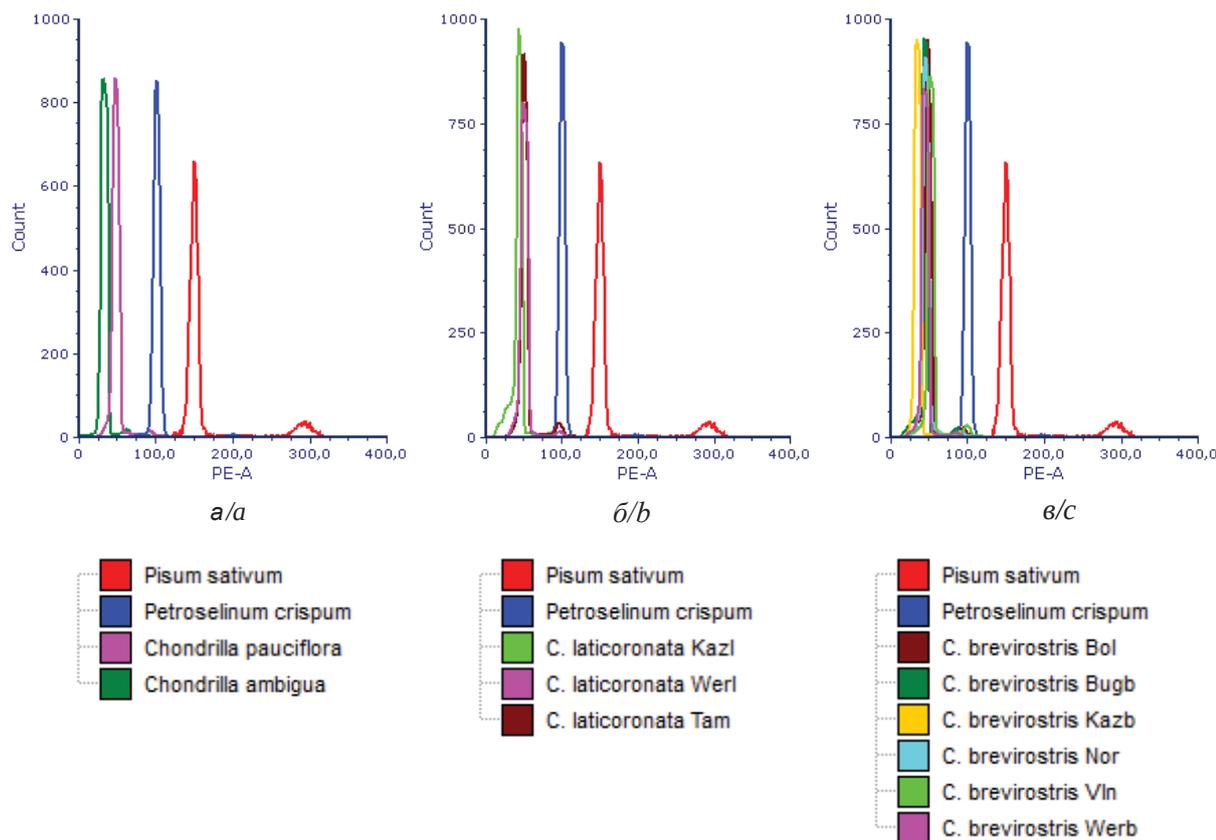


Рис. 1. Гистограммы распределения изолированных ядер растений из популяций *C. ambigua* и *C. pauciflora* (а), *C. laticoronata* (б), *C. breviostris* (в) и калибровочных стандартов (*Petroselinum crispum* и *Pisum sativum*) (цвет онлайн)

Fig. 1. Distribution histograms of isolated plant nuclei from populations of *C. ambigua* and *C. pauciflora* (a), *C. laticoronata* (b), *C. breviostris* (c) and calibration standards (*Petroselinum crispum* and *Pisum sativum*) (color online)

Для облегчения визуального представления и сравнения между собой гистограммы распределения изолированных ядер растений из популяций *Chondrilla* сгруппированы по таксонам и представлены на рис. 2 без стандартов.

С помощью проточной цитометрии установлено относительное содержание ДНК у образцов *C. ambigua* равно 1.69 пг, и у *C. pauciflora* – 2.65 пг, то есть относительное содержание ДНК у *C. pauciflora* в 1.5 раза больше, чем у *C. ambigua* (см. табл. 2, рис. 2, а), что подтверждает их установленную ранее плоидность. При прямом подсчете хромосом ранее было установлено, что *C. ambigua* является диплоидом ($2n = 2x = 10$), а *C. pauciflora* – триплоидом ($2n = 3x = 15$). Анеупоидия и миксоплоидия у этих таксонов не обнаружены [15]. Гистограммы распределения ядер образцов этих таксонов имеют узкие основания пиков (см. рис. 2, а), а коэффициенты вариации (у *C. ambigua* – около 5%, у *C. pauciflora* – около 4%) указывают, на наш взгляд, во-первых,

на отсутствие в анализируемом материале заметного содержания вторичных метаболитов, а, во-вторых, на то, что в случае выявления у образцов других таксонов широких оснований пиков или более высокого уровня коэффициента вариации обоснованно будет вести речь о высокой вероятности у таких образцов анеупоидии или миксоплоидии.

Как раз для остальных исследованных таксонов рода *Chondrilla* ранее было показано, что при основном количестве хромосом $2n = 3x = 15$, анеупоидия и миксоплоидия у них широко распространены [15, 28]. При прямом подсчете хромосом показано, что эти явления встречаются даже на внутриорганизменном уровне (в соседних клетках одной корневой меристемы), что, безусловно, затрудняет анализ плоидности. К тому же у них переменны и морфологические характеристики хромосом. У представителей *Chondrilla* встречаются мета-, субмета- и акроцентрические хромосомы [28]. Размеры хромосом



Таблица 2 / Table 2

Относительное содержание ДНК в растениях рода *Chondrilla*
Relative DNA content in plants of the genus *Chondrilla*

Таксон / Taxon	Количество изолированных ядер, шт. / Number of isolated nuclei, pc	Mean	CV, %	2С (содержание ДНК), пг / 2С (DNA content), pg	1С (размер генома), Мбп / 1С (genome size), Mbp
<i>C. ambigua</i> (Dos)	9261	27.78	5.39	1.69	826
<i>C. pauciflora</i> (Kazp)	8396	43.59	4.14	2.65	1296
<i>C. laticoronata</i> (Kazl)	9093	38.46	11.87	2.34	1144
<i>C. laticoronata</i> (Tam)	8725	45.93	5.05	2.79	1364
<i>C. laticoronata</i> (Werl)	9399	44.76	7.36	2.72	1330
<i>C. brevirostris</i> (Bol)	8846	44.56	5.01	2.71	1325
<i>C. brevirostris</i> (Bugb)	8676	40.78	3.89	2.48	1212
<i>C. brevirostris</i> (Kazb)	9493	30.26	5.88	1.84	890
<i>C. brevirostris</i> (Nor)	8478	41.55	5.32	2.53	1237
<i>C. brevirostris</i> (Vln)	8556	47.46	3.09	2.88	1408
<i>C. brevirostris</i> (Werb)	9062	39.80	4.37	2.42	1183
<i>C. canescens</i> (Alcan)	8082	38.82	4.18	2.36	1154
<i>C. canescens</i> (Kap)	8942	13.16	6.08	0.80	391
<i>C. graminea</i> (Algr)	9055	40.01	3.25	2.43	1188
<i>C. graminea</i> (Hvlgr)	9104	14.82	8.81	0.90	440
<i>C. latifolia</i> (Bazl)	4517	38.18	5.15	2.32	1135
<i>C. latifolia</i> (Kmh)	437 8599	27.57 42.50	5.94 3.76	1.68 2.58	822 1262
<i>C. juncea</i> (Melj)	9080	31.94	3.69	1.94	949
<i>C. juncea</i> (Al)	8752	43.02	3.04	2.61	1276
<i>C. juncea</i> (Botsad)	9211	45.79	5.46	2.78	1359
<i>C. juncea</i> (Hvljun)	8999	40.83	5.32	2.48	1213
<i>C. juncea</i> (Vol)	8945	37.64	3.71	2.29	1120
<i>C. juncea</i> / <i>graminea</i> (Pri)	8706	44.30	3.27	2.69	1315

Примечание. 1 пг ДНК = 978 Мбп [29]. Mean – среднее значение пика образца; CV – коэффициент вариации.
 Note. 1 pg DNA = 987 Mbp [29]. Mean – sample peak average; CV – coefficient of variation.

варьируют в пределах от 10 до 3 мкм, поэтому без дополнительного кариологического анализа тех же образцов, которые исследовали на предмет относительного содержания ДНК, затруднительно утверждать о связи значений 2С с числом хромосом. Тем не менее, некоторые предположения на этот счёт на основании полученных гистограмм распределения ядер имеет смысл высказать.

В образцах из популяций *C. laticoronata* (см. рис. 2, б) относительное содержание ДНК варьировало в пределах от 2.34 до 2.79 пг. Минимальное содержание ДНК выявлено в образце из казахстанской популяции (Kazl). При этом гистограмма распределения ядер этого образца имеет широкое основание пика, смещённое в сторону более низкого относительного содержания ДНК,

а коэффициент вариации приближается к 12%. На наш взгляд, всё это говорит в пользу того, что образец в целом имеет уровень плоидности ниже 3х с ярко выраженными анеу- и миксоплоидией. В образцах из двух других популяций *C. laticoronata* из Астраханской области (Tam и Werl) относительное содержание ДНК было примерно на одном уровне 2С = 2.72 и 2.79 пг, т.е. близко к уровню 3х, хотя коэффициент вариации у последнего образца был более 7%, а гистограмма распределения его ядер имела широкое основание пика, также как у образца из казахстанской популяции, смещённое в сторону более низкого относительного содержания ДНК. Это указывает на то, что так же как у казахстанского образца, у него имеет место определённый диапазон анеу- и миксоплоидии.

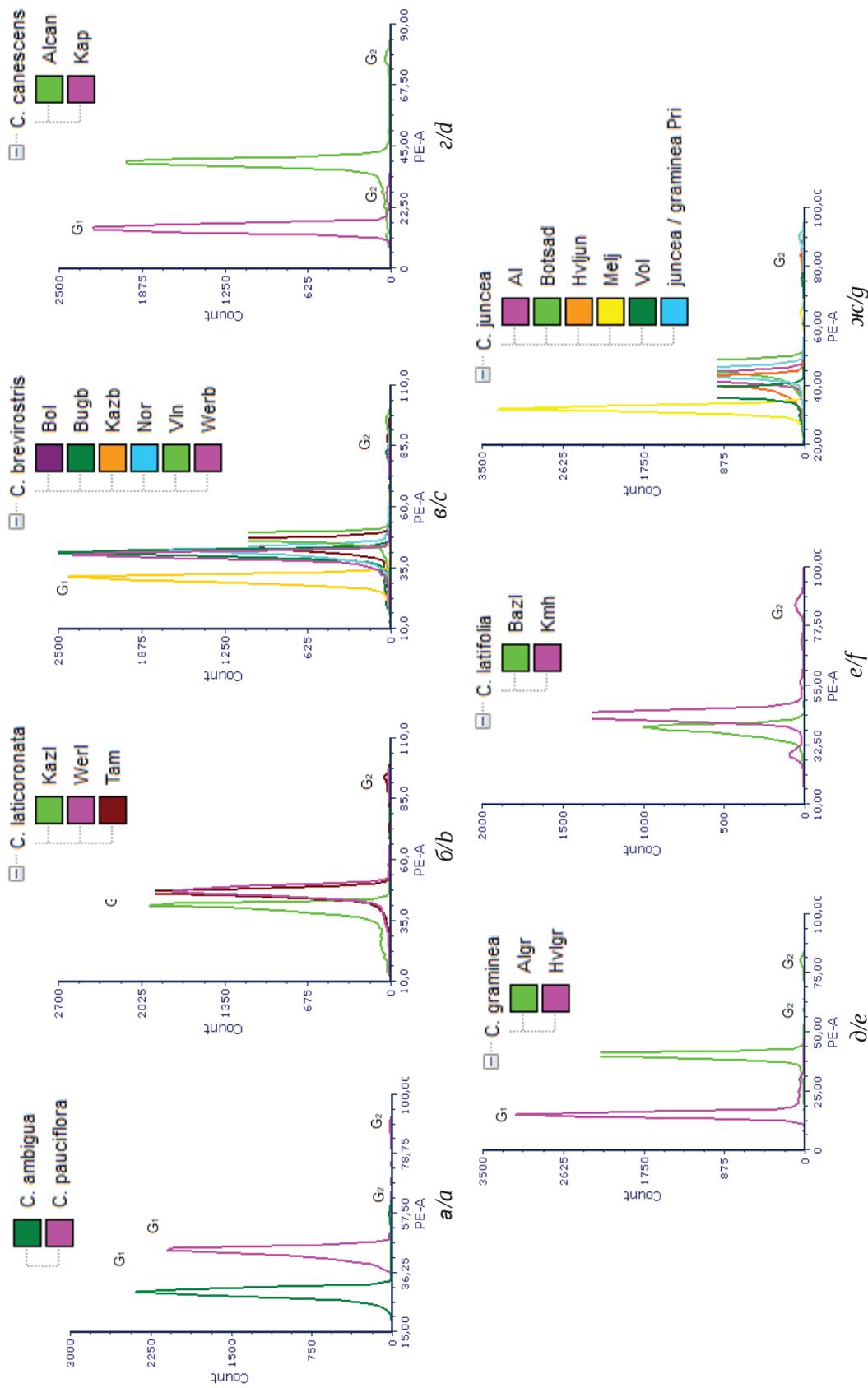


Рис. 2. Гистограммы относительной интенсивности флуоресценции (относительное содержание ядерной ДНК), полученные после анализа изолированных ядер растений рода *Chondrilla*: а – образцы *C. ambigua* и *C. pauciflora*; б – *C. laticoronata*; в – *C. breviostris*; г – *C. canescens*; д – *C. graminea*; е – *C. latifolia*; ж – *C. juncea* и *C. juncea / graminea* (цвет онлайн)

Fig. 2. Histograms of relative fluorescence intensity (relative content of nuclear DNA) obtained after analysis of isolated nuclei of plants of the genus *Chondrilla*: а – samples *C. ambigua* and *C. pauciflora*; б – *C. laticoronata*; в – *C. breviostris*; г – *C. canescens*; д – *C. graminea*; е – *C. latifolia*; ж – *C. juncea* and *C. juncea / graminea* (color online)



В образцах из шести популяций *C. brevirostris* (см. рис. 2, в) относительное содержание ДНК варьировало в пределах от 1.84 до 2.88 пг. Минимальное содержание ДНК выявлено в образце из казахстанской популяции (Kazb). Оно относительно близко к содержанию ДНК 2С у *C. ambigua*. Максимальное содержание отмечено в образце из популяции Vln. Оно несколько выше содержания ДНК 3С в образце *C. pauciflora*. В образцах из двух географически близко расположенных между собой популяций Werb и Bugb относительное содержание ДНК было примерно одинаковое 2С = 2.42 и 2.48 пг. В образце из популяции Nor относительное содержание ДНК было равно 2.53 пг, а в образце из популяции Vol 2С = 2.71 пг. Высокая внутривидовая изменчивость размера генома у этого вида, вероятно, является следствием анеуплоидии. Однако содержание ДНК в образце из популяции Kazb указывает на то, что этот образец имеет плоидность, близкую к 2х, но также, вероятно, сопряжённую ещё и с анеуплоидией. Таким образом, исследованные образцы этого вида в большинстве своём близки к триплоидному уровню числа хромосом, но один близок к диплоиду.

Обращает на себя внимание тот факт, что у образцов *C. laticoronata* и *C. brevirostris*, из одного местообитания (Казахстан), несмотря на разную видовую принадлежность, относительное содержание ДНК ниже, чем у образцов этих же видов из других локалитетов и оба характеризуются максимальными из всех образцов этих таксонов коэффициентами вариации относительного содержания ДНК (около 12 и около 6% соответственно). Возможно, это связано с межвидовой гибридизацией, сопровождающейся хромосомными перестройками. В пользу этого говорит то, что в данном местообитании были найдены растения, имеющие морфологические признаки и *C. laticoronata*, и *C. brevirostris*.

В двух образцах из популяций *C. canescens*, удаленных друг от друга более чем на 500 км, относительное содержание ДНК сильно отличалось: 0.80 пг (Кар) и 2.36 пг (Alcan) (см. рис. 2, г). Исходя из этого, обоснованно полагать, что образец из первой популяции является гаплоидом, а второй – триплоидом.

Подобная ситуация наблюдалась и в содержании ДНК двух образцов из разных популяций *C. graminea*, расстояние между которыми более 100 км. В образце из Хвалынского района 2С = 0.90 пг (Hvlgr), а в образце из Базарно-Карабулакского района 2С = 2.43 пг (Algr) (см. рис. 2, д). Образец из первой популяции, скорее всего, является гаплоидом, из второй –

триплоидом. При этом гаплоиды и *C. canescens*, и *C. graminea*, скорее всего, имеют число хромосом, отклоняющееся от основного числа n , так как коэффициенты вариации у обоих образцов существенно превышают 3–5%.

В случае с *C. latifolia* в образце из популяции Kmh на гистограмме относительной интенсивности флуоресценции отмечено два пика (см. рис. 2, е), соответствующие двум значениям относительного содержания ДНК – 1.68 и 2.58 пг. Первому значению соответствует более 400 ядер, а второму – более 8500 ядер, что указывает на миксоплоидию. Полученные значения очень близки к значениям *C. ambigua* и *C. pauciflora*, поэтому можно предположить, что большой пик соответствует 15 хромосомам, а маленький – 10, то есть внутри одного растения встречается в большей степени триплоидные, и в меньшей – диплоидные клетки. Образец *C. latifolia* из второй популяции Bazl имеет относительное содержание ДНК 2С = 2.32 пг и, скорее всего, является триплоидом с некрратным основным числом хромосом.

В образцах из популяций *C. juncea* относительное содержание ДНК варьировало в пределах от 1.94 до 2.78 пг (см. рис. 2, ж). Минимальное содержание ДНК выявлено в образце из популяции Melj и оно примерно соответствует содержанию ДНК у образца *C. ambigua*, что, скорее всего, указывает на его диплоидность. Максимальное содержание ДНК отмечено в образце из популяции Botsad. Оно примерно соответствует содержанию ДНК у образца *C. pauciflora*, что, скорее всего, указывает на его триплоидность. К нему по содержанию ДНК близок образец из популяции Al (2С = 2.61 пг). В образце из популяции Vol относительное содержание ДНК было равно 2.29 пг, а в образце из популяции Hvljun 2С = 2.48 пг., т.е. промежуточное между ди- и триплоидным уровнем, что указывает на высокую вероятность у этих образцов анеу- и/или миксоплоидии. Образец из смешанной популяции *C. juncea / graminea* (Pri) имел относительное содержание ДНК равное 2.69 пг (см. рис. 2, ж), т.е. близкое к триплоидному уровню.

Заключение

Среди всех исследованных образцов рода для образцов *C. ambigua* и *C. pauciflora* установлена прямая зависимость размера генома от количества хромосом. В нашем исследовании содержание ДНК диплоида *C. ambigua* составило 2С = 1.69 пг, а триплоида *C. pauciflora* – 2С = 2.65 пг. Большинство образцов рода *Chondrilla* имеют значения 2С в пределах



2.29–2.69 пг (характерно для 13 из 23 образцов), принадлежащих к следующим таксонам: *C. pauciflora*, *C. laticoronata*, *C. brevirostris*, *C. canescens*, *C. graminea*, *C. latifolia*, *C. juncea*. Скорее всего, они являются триплоидами, причём во многих случаях с отклоняющимся от кратного основному числу числом хромосом. Наименьшее содержание ДНК обнаружено у *C. canescens* (Кар) (0.80 пг) и *C. graminea* (Hvlg) (0.90 пг), которые, скорее всего, являются гаплоидами. Наибольшее содержание ДНК обнаружено у образца *C. brevirostris* (Vln) (2.88 пг). Образец *C. latifolia* из популяции Камышинского района Волгоградской области на гистограмме относительной интенсивности флуоресценции показал два пика, соответствующие двум значениям относительного содержания ДНК – 1.68 пг и 2.58 пг, т.е. он оказался миксоплоидом с двумя уровнями пloidности ($2n = 2x = 10$ и $2n = 3x = 15$). Разнообразие размеров генома внутри рода можно объяснить установленной ранее высокой изменчивостью числа хромосом, связанной с анеу- и миксоплоидией [28].

Полученные данные о размере генома представителей рода *Chondrilla* являются предварительными, так как в исследовании использовано только по одному образцу из каждой популяции. В дальнейших исследованиях планируется увеличить количество образцов и количество повторностей.

Список литературы

1. Ильин М. М. Критический обзор рода *Chondrilla* L. // Бюллетень отделения каучуконосов. 1930. Т. 3. С. 1–61.
2. Леонова Т. Г. Хондрилла – *Chondrilla* L. // Флора Европейской части СССР. Л. : Наука, 1989. Т. 8. С. 57–61.
3. The World Flora Online. URL: <http://www.worldfloraonline.org/search?query=chondrilla&view=&limit=24&start=0&sort=> (дата обращения: 10.01.2023).
4. Леонова Т. Г. Род Хондрилла – *Chondrilla* L. // Флора СССР. М. : Наука, 1964. С. 560–586.
5. Маевский П. Ф. Флора средней полосы Европейской части России. М. : Товарищество научных изданий КМК, 2014. 635 с.
6. Кашин А. С., Крицкая Т. А., Попова А. О., Пархоменко А. С. Генетическая дифференциация видов *Chondrilla* (Asteraceae) европейской части России по данным ISSR маркирования // Бюллетень МОИП. Отдел биологический. 2017. Т. 122, вып. 1. С. 60–70.
7. Tutin T. G., Heywood V. H., Burges N. A., Moore D. M., Valentine D. H., Walters S. M., Webb D. A. Flora Europaea: Plantaginaceae to Compositae (and Rubiaceae). Cambridge University Press, 1976. 534 p.
8. Tuzlacı E. Türkiye Bitkileri Sözlüğü. İstanbul : Alfa, 2006. 353 p.
9. Baytop T. Türkçe Bitki Adları Sözlüğü. Ankara : Türk Dil Kurumu, 2007. 512 p.
10. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
11. Nasseh Y., Joharchi M. A. Revision the genus *Chondrilla* (Asteraceae) in Iran // 15th National & 3rd International Conference of Biology. University of Tehran, 2008. P. 178–179.
12. Flann C. Global Compositae Checklist, 2009. URL: <https://compositae.landcareresearch.co.nz/Default.aspx?Page=NameSearch&searchText=chondrilla> (дата обращения: 12.12.2022).
13. Nasseh Y. A revision on the genera *Chondrilla* and *Heteroderis* (Asteraceae) in Iran // American Journal of Botany. 2010. Vol. 16, № 1. P. 92–95.
14. Кашин А. С., Петрова Н. А., Шанцер И. А., Кондратьева А. О., Шилова И. В., Пархоменко А. С. Изменчивость морфологических параметров некоторых таксонов *Chondrilla* (Asteraceae) европейской России в связи с их систематикой // Ботанический журнал. 2018. Т. 103, № 11. С. 1407–1436. <https://doi.org/10.1134/S0006813618110030>
15. Пархоменко А. С., Кашин А. С. Кариотипическая изменчивость у некоторых видов рода *Chondrilla* (Asteraceae) // Ботанический журнал. 2018. Т. 103, № 6. С. 726–739. <https://doi.org/10.1134/S0006813618060030>
16. Кашин А. С., Попова А. О., Кочанова И. С., Угольникова Е. В., Полякова Ю. А. Некоторые параметры системы семенного размножения в популяциях видов *Chondrilla* L. Нижнего Поволжья // Ботанический журнал. 2015. Т. 100, № 8. С. 828–840. <https://doi.org/10.1134/S0006813615080074>
17. Угольникова Е. В., Кашин А. С., Кондратьева А. О. Частота апомиксиса в популяциях видов *Chondrilla* L. юга европейской части России // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 53–61. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-1-53-61>
18. Gregory T. R. Coincidence, coevolution, or causation? DNA content, cell size, and the C-value enigma // Biological Reviews. 2001. Vol. 76. P. 65–101. <https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.2000.tb00059.x>
19. Bennett M. D., Leitch I. J. Plant DNA C-values database (release 6.0, December 2012). URL: <http://data.kew.org/cvalues/> (дата обращения: 23.12.2022).
20. Otto F. Chapter 11 DAPI Staining of Fixed Cells for High-Resolution Flow Cytometry of Nuclear DNA // Methods in Cell Biology. 1990. Vol. 33. P. 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(08\)60516-6](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(08)60516-6)
21. Pfosser M., Heberle-Bors E., Amon A., Lelley T. Evaluation of sensitivity of flow cytometry in detecting aneuploidy in wheat using disomic and ditelosomic wheat-rye addition lines // Journal of Quantitative Cell Science. Cytometry Parta. 1995. Vol. 21, iss. 4. P. 387–393. <https://doi.org/10.1002/cyto.990210412>
22. Dolezel J., Lucretti S., Meister A., Lysak M., Nardi L., Obermayer R. Plant genome size estimation by flow



- cytometry: Inter-laboratory comparison // *Annals of Botany*. 1998. Vol. 82. P. 17–26. <https://doi.org/10.1006/anbo.1998.0730>
23. Скапцов М. В., Смирнов С. В., Куцев М. Г. Содержание ядерной ДНК в некоторых сортах растений, используемых в качестве внешних стандартов в проточной цитометрии // *Turczaninowia*. 2014. Т. 17, № 3. С. 72–78.
 24. Dolezel J., Bartos J. Plant DNA flow cytometry and estimation of nuclear genome size // *Annals of Botany*. 2005. Vol. 95. P. 99–110. <https://doi.org/10.1093/aob/mci005>
 25. Скапцов М. В., Смирнов С. В., Куцев М. Г., Шмаков А. И. Проблемы стандартизации в проточной цитометрии растений // *Turczaninowia*. 2016. Т. 19, № 3. С. 120–122. <https://doi.org/10.14258/turczaninowia.19.3.9>
 26. Anshika T., Sandhya P. S., Swati S., Ramavtar S., Amitha Mithra S. V., Amolkumar U. S., Nagendra K. S., Tilak R. S., Kishor G. The genome size of clusterbean (*Cyatopsis tetragonoloba*) is significantly smaller compared to its wild relatives as estimated by flow cytometry // *Gene*. 2019. Vol. 707. P. 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2019.02.090>
 27. FCS Express 7. URL: <https://denovosoftware.com/> (дата обращения: 10.01.2023).
 28. Пархоменко А. С., Кашин А. С., Гребенюк Л. В. Полиморфизм хромосом видов *Chondrilla* (Asteraceae) европейской части ареала // *Ботанический журнал*. 2019. Т. 104, № 4. С. 137–154. <https://doi.org/10.1134/S0006813619040069>
 29. Dolezel J., Bartos J., Voglmayr H., Greilhuber J. Nuclear DNA content and genome size of trout and human // *Cytometry*. 2003. Vol. 51. P. 127–128.
 7. Tutin T. G., Heywood V. H., Burges N. A., Moore D. M., Valentine D. H., Walters S. M., Webb D. A. *Flora Europaea: Plantaginaceae to Compositae (and Rubiaceae)*. Cambridge University Press, 1976. 534 p.
 8. Tuzlacı E. *Türkiye Bitkileri Sözlüğü*. Istanbul, Alfa, 2006. 353 p. (in Turkish).
 9. Baytop T. *Türkçe Bitki Adları Sözlüğü*. Ankara, Türk Dil Kurumu, 2007. 512 p. (in Turkish).
 10. Elenevskii A. G., Bulanyi Yu. I., Radygina V. I. *Konspekt flory Saratovskoi oblasti* [Abstract of the Flora of the Saratov Region]. Saratov, ITs "Nauka, 2008. 232 p. (in Russian).
 11. Nasseh Y., Joharchi M. A. Revision the genus *Chondrilla* (Asteraceae) in Iran. *15th National & 3rd International Conference of Biology*. University of Tehran, 2008, pp. 178–179.
 12. Flann C. *Global Compositae Checklist*, 2009. Available at: <https://compositae.landcareresearch.co.nz/Default.aspx?Page=NameSearch&searchText=chondrilla> (accessed December 12, 2022).
 13. Nasseh Y. A revision on the genera *Chondrilla* and *Heteroderis* (Asteraceae) in Iran. *American Journal of Botany*, 2010, vol. 16, no. 1, pp. 92–95.
 14. Kashin A. S., Petrova N. A., Shantser I. A., Kondrateva A. O., Shilova I. V., Parkhomenko A. S. Variability of morphological parameters of some *Chondrilla* (Asteraceae) taxa in European Russia in context of their taxonomy. *Botanicheskii Zhurnal*, 2018, vol. 103, no. 11, pp. 1407–1436 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0006813618110030>
 15. Parkhomenko A. S., Kashin A. S. Karyotypic variability in some species of the genus *Chondrilla* (Asteraceae). *Botanicheskii Zhurnal*, 2018, vol. 103, no. 6, pp. 726–739 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0006813618060030>
 16. Kashin A. S., Popova A. O., Kochanova I. S., Ugolnikova E. V., Poliakova Iu. A. Some parameters of the seed reproduction system in populations of *Chondrilla* (Asteraceae) species in the lower Volga region. *Botanicheskii Zhurnal*, 2015, vol. 100, no. 8, pp. 828–840 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0006813615080074>
 17. Ugolnikova E. V., Kashin A. S., Kondrateva A. O. The Frequency of Apomixis in Populations of *Chondrilla* Species in the South of European Part of Russia. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 53–61 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-1-53-61>
 18. Gregory T. R. Coincidence, coevolution, or causation? DNA content, cell size, and the C-value enigma. *Biological Reviews*, 2001, vol. 76, pp. 65–101. <https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.2000.tb00059.x>
 19. Bennett M. D., Leitch I. J. *Plant DNA C-values database (release 6.0, December 2012)*. Available at: <http://data.kew.org/cvalues/> (accessed December 23, 2022).
 20. Otto F. Chapter 11 DAPI Staining of Fixed Cells for High-Resolution Flow Cytometry of Nuclear DNA. *Methods in Cell Biology*, 1990, vol. 33, pp. 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(08\)60516-6](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(08)60516-6)

References

1. Ilin M. M. Critical review of the genus *Chondrilla* L. *Bulleten otdelenia kauchukonosov* [Bulletin of the Rubber Department], 1930, vol. 3, pp. 1–61 (in Russian).
2. Leonova T. G. *Chondrilla – Chondrilla* L. *Flora Evropeiskoi chasti SSSR* [Flora of the European Part of the USSR]. Leningrad, Nauka, 1989, vol. 8, pp. 57–61 (in Russian).
3. *The World Flora Online*. Available at: <http://www.worldfloraonline.org/search?query=chondrilla&view=&limit=24&start=0&sort=> (accessed January 10, 2023).
4. Leonova T. G. Genus *Chondrilla – Chondrilla* L. In: *Flora SSSR* [Flora of the USSR]. Moscow, Nauka, 1964, pp. 560–586 (in Russian).
5. Maevskii P. F. *Flora srednei polosy evropeiskoi chasti Rossii* [Flora of the Middle Zone of the European Part of Russia]. Moscow, KMK Scientific Press Ltd., 2014. 635 p. (in Russian).
6. Kashin A. S., Kritskaia T. A., Popova A. O., Parkhomenko A. S. ISSR analysis of genetic diversity of *Chondrilla* species (Asteraceae) in European part of Russia. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 2017, vol. 122, iss. 1, pp. 60–70 (in Russian).



21. Pfosser M., Heberle-Bors E., Amon A., Lelley T. Evaluation of sensitivity of flow cytometry in detecting aneuploidy in wheat using disomic and ditelosomic wheat-rye addition lines. *Journal of Quantitative Cell Science. Cytometry Parta*, 1995, vol. 21, iss. 4, pp. 387–393. <https://doi.org/10.1002/cyto.990210412>
22. Dolezel J., Lucretti S., Meister A., Lysak M., Nardi L., Obermayer R. Plant genome size estimation by flow cytometry: Inter-laboratory comparison. *Annals of Botany*, 1998, vol. 82, pp. 17–26. <https://doi.org/10.1006/anbo.1998.0730>
23. Skaptsov M. V., Smirnov S. V., Kutsev M. G. Nuclear DNA content in some plant kinds used as an external standard in flow cytometry. *Turczaninowia*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 72–78 (in Russian).
24. Dolezel J., Bartos J. Plant DNA flow cytometry and estimation of nuclear genome size. *Annals of Botany*, 2005, vol. 95, pp. 99–110. <https://doi.org/10.1093/aob/mci005>
25. Skaptsov M. V., Smirnov S. V., Kutsev M. G., Shmakov A. I. Problems of a standardization in plant flow cytometry. *Turczaninowia*, 2016, vol. 19, no. 3, pp. 120–122 (in Russian). <https://doi.org/10.14258/turczaninowia.19.3.9>
26. Anshika T., Sandhya P. S., Swati S., Ramavtar S., Amitha Mithra S. V., Amolkumar U. S., Nagendra K. S., Tilak R. S., Kishor G. The genome size of clusterbean (*Cyamopsis tetragonoloba*) is significantly smaller compared to its wild relatives as estimated by flow cytometry. *Gene*, 2019, vol. 707, pp. 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2019.02.090>
27. *FCS Express 7*. Available at: <https://denovosoftware.com/> (accessed January 10, 2023).
28. Parkhomenko A. S., Kashin A. S., Grebeniuk L. V. Chromosome polymorphism in *Chondrilla* (Asteraceae) species in the European part of the range. *Botanicheskii Zhurnal*, 2019, vol. 104, no. 4, pp. 137–154 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0006813619040069>
29. Dolezel J., Bartos J., Voglmayr H., Greilhuber J. Nuclear DNA content and genome size of trout and human. *Cytometry*, 2003, vol. 51, pp. 127–128.

Поступила в редакцию 06.03.23; одобрена после рецензирования 10.03.23; принята к публикации 11.03.23

The article was submitted 06.03.23; approved after reviewing 10.03.23; accepted for publication 11.03.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 209–218
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 209–218
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-209-218>, EDN: ZGHIDJ

Научная статья
УДК 581.524.1:581.524.2

О значении хемосистематической корреляции при изучении аллелопатического потенциала аборигенных и чужеродных видов трав



Е. В. Черняева¹✉, А. Е. Журавлева², В. П. Викторов¹, В. С. Коничев¹, Г. М. Козленков¹

¹Московский педагогический государственный университет, Россия, 119991, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1

²МОУ «Школа № 53», Россия, 140060, Московская область, Люберецкий городской округ, Октябрьский р-н, ул. Первомайская, д. 22

Черняева Екатерина Вадимовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники, ev.chernyaeva@mpgu.su, <https://orcid.org/0000-0002-2998-9751>

Журавлева Алёна Евгеньевна, учитель биологии, zhuralena0714@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8453-0153>

Викторов Владимир Павлович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой ботаники, vp.viktorov@mpgu.su, <https://orcid.org/0000-0002-4100-6578>

Коничев Владимир Сергеевич, доцент кафедры ботаники, vs.konichev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7720-8596>

Козленков Григорий Михайлович, магистрант, gm_kozlenkov1@student.mpgu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-3925-2024>

Аннотация. Представлены результаты скрининга на аллелопатическую активность трех пар «абориген–интродуцент» из систематически близких на уровне рода видов трав, в том числе инвазивных. Показано, что экстракты листьев концентрацией 1% *Solidago virgaurea* и *S. canadensis*, *Pulmonaria obscura* и *P. saccharata*, *Veronica serpyllifolia* и *V. filiformis* в связи с хемосистематической корреляцией фитосостава оказали близкое или равновеликое ингибирующее воздействие на прорастание семян и рост корней тест-культуры в биотестах. Экстракты видов *Solidago sp.* и *Pulmonaria sp.* тормозили скорость прорастания и роста корней в 1,5–2 раза ниже контроля, в вариантах *Solidago sp.* динамика ростовых процессов развивалась по типу стресс-реакции. У аборигенного и чужеродного видов *Solidago sp.* итоговая всхожесть была близкой или равной контрольной, при этом абсолютная скорость роста корней в интервале 36–48 ч после посева различалась в два раза, $16,8 \pm 0,43$ и $8,99 \pm 0,23$ мм/сутки соответственно. В паре сравнения *Pulmonaria sp.* всхожесть снизилась на 58,66 и 43,5% соответственно. Экстракт *V. filiformis* тормозил прорастание на 24,4% сильнее аборигенного вида. При концентрации 0,05% экстракты *Solidago sp.* не оказали влияния, *P. saccharata* и *V. filiformis* вызвали эффекты гормезиса. В варианте *P. saccharata* – ускорение абсолютной и относительной скорости роста корней тест-культуры в два раза, превышение итоговой длины корней вдвое по сравнению с контролем и аборигенным видом сравнения. В варианте *V. filiformis* – торможение скоростей прорастания и роста корня на 25,8 и 50,2% от значений парного вида соответственно. Сравнительный метод повышает уровень анализа данных биотестов, способствует обнаружению и более глубокому изучению видоспецифических модулов воздействия аллелохимиков.

Ключевые слова: аллелопатия, инвазивный вид, хемосистематическая корреляция, биотесты, гормезис, стресс-реакция, скорость прорастания, линейный рост корня

Для цитирования: Черняева Е. В., Журавлева А. Е., Викторов В. П., Коничев В. С., Козленков Г. М. О значении хемосистематической корреляции при изучении аллелопатического потенциала аборигенных и чужеродных видов трав // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 209–218. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-209-218>, EDN: ZGHIDJ

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

Article

On the importance of chemosystematic correlation in the study of the allelopathic potential of congeneric native and exotic species of herbs

Е. В. Черняева¹✉, А. Е. Zhuravleva², В. П. Viktorov¹, В. С. Konichev¹, Г. М. Kozlenkov¹

¹Moscow Pedagogical State University, build. 1/1 Malaya Pirogovskaya St., Moscow 119991, Russia

²MEI "School No. 53", 22 Pervomayskaya St., Oktyabrsky District, Luberetsky City District, Moscow Region, 140060, Russia

Ekaterina V. Chernyaeva, ev.chernyaeva@mpgu.su, <https://orcid.org/0000-0002-2998-9751>

Alyona E. Zhuravleva, zhuralena0714@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8453-0153>

Vladimir P. Viktorov, vp.viktorov@mpgu.su, <https://orcid.org/0000-0002-4100-6578>

Vladimir S. Konichev, vs.konichev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7720-8596>

Grigory M. Kozlenkov, gm_kozlenkov1@student.mpgu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-3925-2024>



Abstract. This abstract presents the results of screening for allelopathic activity of three pairs “aboriginal-exotic” of comparison species of herbs, including invasive species, systematically related at the level of the genus. It was shown that a 1% leaf extract of *Solidago virgaurea* and *S. canadensis*, *Pulmonaria obscura* and *P. saccharata*, *Veronica serpyllifolia* and *V. filiformis* had a similar or equal inhibitory effect on the germination and growth of test-plant roots in biotests owing to its chemosystematic correlation. Extracts of *Solidago* and *Pulmonaria* species slowed down the rate of germination and root growth by 1.5–2 times lower than the control. In the *Solidago sp.* experiment options the dynamics of the processes developed according to the type of stress-reaction. The absolute rate of root growth at the exponential stage differed twice in the *Solidago sp.* options: 16.8 ± 0.43 and 8.99 ± 0.23 mm/day in native and exotic specie, respectively. The total germination was close to or equal to the control level. In a comparison pair *Pulmonaria sp.* germination decreased by 58.66 and 43.5%. *V. filiformis* extract inhibited germination by 24.4% more than the native species. Extracts 0.05% extracts of *Solidago sp.* had no effect, *P. saccharata* and *V. filiformis* extracts caused the effects of hormesis. *P. saccharata* option produced an – acceleration of the absolute and relative root growth rate of the test-plants by two times, exceeding the total length of the roots by half compared to the control and the native species. In the *V. filiformis* option, the rates of germination and root growth was inhibited by 24.7 and 50.2% of the values of the paired species, respectively. The comparative method increases the level of analysis of bioassay data, allows for a deeper study of the specifics of test-plants reactions, and allows the evaluation of the modes of action of allelochemicals.

Keywords: allelopathy, invasive species, chemosystematic correlation, biotests, hormesis, stress reaction, germination rate, linear root growth

For citation: Chernyaeva E. V., Zhuravleva A. E., Viktorov V. P., Konichev V. S., Kozlenkov G. M. On the importance of chemosystematic correlation in the study of the allelopathic potential of congeneric native and exotic species of herbs. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 209–218 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-209-218>, EDN: ZGHIDJ

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

Введение

Аллелопатия – процесс, при котором растения обеспечивают себе конкурентное преимущество, выделяя фитотоксичные вещества в окружающую среду [1, 2]. Растущий интерес к аллелопатии обусловлен значительным влиянием этого феномена на продуктивность агрофитоценозов и биотехнологических процессов, на устойчивость естественных сообществ и успех инвазий [3]. Мета-анализы глобальной библиотеки исследований в области аллелопатии выявили, что чужеродные, в том числе инвазивные, виды подавляли ростовые процессы аборигенных видов чаще и в большей степени, чем другие аборигенные виды [1], а способность к продуцированию аллелопатических веществ была обнаружена у половины изученных инвазивных видов [3]. Раскрытие механизмов аллелопатической интерференции у видов-инвайдеров может способствовать созданию эффективных стратегий управления инвазиями и сохранению биоразнообразия.

Начальным этапом исследования аллелопатии традиционно являются лабораторные биотесты с семенами тест-культур [2]. Биотесты быстры, недороги и не требуют сложного оборудования. Семена высевают в чашки Петри на фильтровальную бумагу, смоченную водным экстрактом листьев, корней, плодов. Посевы помещают в термостат с постоянной температурой в темноту или чередуя освещенные и темновые периоды. Обычно длительность биотеста не превышает 7 дней. Каждые 6–24 ч подсчитывают количество проросших семян, измеряют длину корешка и гипокотыля.

В последние годы сложилось устойчивое мнение, что отличающиеся от контрольных

итоговые всхожесть семян и длина корней проростков тест-культур в биотестах не могут быть достаточным доказательством аллелопатического потенциала вида [1]. А. М. Гродзинский отмечал, что «...экстракты из листьев почти без исключения обладают очень высокими фитотоксическими свойствами» и «...вытяжка из листьев любого растения будет физиологически активна...» [2, с. 56–57].

Доказательность аллелопатической активности вида-донора предполагает раскрытие специфичности воздействия его экзометаболитов на растения-реципиенты [3]. Растительные экстракты, как правило, вызывают общие неспецифические реакции, маскирующие возможный специфический ответ [4]. Обнаружить специфичное и избирательное воздействие известных органических и неорганических веществ, в том числе ксенобиотиков, поллютантов, тяжелых металлов, на ростовые процессы растений возможно путем тестирования различных концентраций веществ и сравнения реакций тест-культур на близкие по химическому составу изомеры, производные, конъюгаты [5–7]. Однако, на этапе поискового скрининга на аллелопатическую активность, химический состав и концентрации экзометаболитов неизвестны. Кроме того, открытые к настоящему времени аллелохемики обладают более разнообразными, чем ксенобиотики, физиолого-биохимическими модусами воздействия, например, гормоноподобным и цитостатическим [5].

Мы предположили, что специфические реакции в биотестах можно обнаружить при сопоставлении эффектов, вызванных биологически активными веществами близкородственных видов трав, которые обладают схожим фитохимическим составом [8]. Хемосистематиче-



ская корреляция более выражена в отношении вторичных метаболитов, к которым относятся аллелохемики. Для эксперимента мы выбрали виды, систематически близкие на уровне рода, образующие пары «абориген–интродуцент». Визуальным результатом нарушения метаболических процессов аллелохемиками является изменение интенсивности ростовых процессов, в первую очередь кинетики прорастания семян и линейных показателей роста проростков [5, 6]. Признаком специфичности ответа могут быть различия амплитуд кривых, описывающих зависимость функции от фактора [4]. В зарубежной и отечественной литературе для анализа кинетики прорастания семян используют абсолютные и относительные расчетные показатели [8, 9]. В последние годы аллелопатию рассматривают как разновидность стресс-фактора, к изучению которого могут быть привлечены существующие концепции и подходы [10, 11].

Целью нашего исследования была апробация различных методов сравнительного анализа кинетических показателей всхожести и линейного роста корня проростков тест-культуры в биотестах на аллелопатическую активность близкородственных аборигенных и чужеродных видов трав для оценки возможных механизмов действия аллелохемиков.

В целом данная работа предполагает повышение уровня анализа данных биотестов, развитие и совершенствование методологического инструментария аллелопатии как точной науки.

Материалы и методы

Объекты исследования. Аборигенные виды – медуница темная (*Pulmonaria obscura* Dumort.), вероника тимьянолистная (*Veronica serpyllifolia* L.), золотарник обыкновенный (*Solidago virgaurea* L.), и чужеродные – медуница сахарная (*Pulmonaria saccharata* Mill.), в том числе инвазивные золотарник канадский (*Solidago canadensis* L.) [12] и вероника нитевидная (*Veronica filiformis* Sm.) [13]. Ранее аллелопатическая активность была обнаружена у *P. saccharata* и *S. canadensis* [14–16]. Об аллелопатической активности остальных видов нет информации.

Получение экстрактов. Все растения, дикорастущие (*P. obscura*, *S. virgaurea*, *S. canadensis*, *V. serpyllifolia*) и культурные (*P. saccharata*, *V. filiformis*), произрастали в одном экотопе на опушке сосново-березового леса Пушкинского района Московской области (56.0600°N 37.838459°E). Листья собирали в августе 2020 и 2021 гг. с 20 хорошо развитых растений. Собранный материал в лаборатории промыли водопроводной

водой, высушили до воздушно-сухого состояния и хранили при комнатной температуре в бумажных пакетах. Для получения экстракта сухие листья измельчили и просеяли через сито с отверстиями 2 мм. Водные экстракты с дистиллированной водой приготовили в соотношении 1:50 v/w, настаивали в темноте при комнатной температуре 24 ч. Для биотестирования полученный исходный экстракт концентрацией 2% развели дистиллированной водой до 1 и 0,05%.

Биотесты. Биотестирование с семенами кресс-салата (*Lepidium sativum*) сорт Весенний провели по стандартной методике, в стерильных чашках Петри, по 5 аналитических повторностей в каждом варианте опыта ($n = 50$). Опыт повторили дважды ($n = 100$). Прорастание семян и длину корней фиксировали каждые 2–6 ч в течение 72 ч. В качестве контроля использовали аналитические повторности с дистиллированной водой.

Статистическая обработка данных. Полную всхожесть G_T (Germination Total) вычислили по формуле:

$$G_T = N_T \times 100/N.$$

Вместо общего числа семян N для расчета использовали итоговое число проросших семян в контроле ($N_{\text{контроль}}$). В этом случае, поскольку часть семян тест-культур может не прорасти при обычных условиях (погибшие, незрелые, невыполненные, покоящиеся), в вариантах биотеста, где аллелохемики вызвали стимуляцию прорастания таких семян, итоговая всхожесть превысила 100%. Средневзвешенное значение периода прорастания одного семени $T_{\text{ср}}$ рассчитали по формуле А. Ф. Бухарова с соавторами [9]:

$$T_{\text{ср}} = \sum (N_{\%n} \times T_n) / \sum N_{\%},$$

где $T_{\text{ср}}$ – средневзвешенный показатель, отражающий период прорастания одного семени, ч, T_n – время, начиная с момента постановки опыта, $N_{\%n}$ – доля проросших семян, процент от общего числа семян в каждые отдельные часы n , T_n – число часов с момента закладки опыта, $\sum N_{\%}$ – сумма ежесуточных долей проросших семян или итоговый процент проросших семян на последний день наблюдений. Абсолютную среднюю скорость прорастания (V) в единицах «семян / сутки» рассчитали для временного интервала между прорастанием первого и последнего семени по формуле:

$$V_n = N_n / n,$$

где V_n – значение средней абсолютной скорости прорастания семян за период n суток, N_n – число проросших семян за период n суток, n – число суток, за которые проросли семена.



Абсолютную длину корня RL (*Root Length*) фиксировали в последнем наблюдении. Абсолютную среднюю скорость роста корня G_{Rr} (*Growth Rate, root*) вычислили для периодов с момента наклевывания семян до последнего измерения, мм/сутки по формуле:

$$GR_r = [RL_n - RL_{n-1}] / n.$$

Относительную скорость роста корня $RGRr$ (*Relative Growth Rate, root*) рассчитали как среднюю величину прироста длины корня по отношению к длине корня в предыдущий день (мм/мм сутки⁻¹) по [15]. Показатель рассчитали по формуле:

$$RGRr = (RL_n - RL_{n-1}) / RL_{n-1} \times n.$$

Статистическую обработку провели с помощью дисперсионного факторного анализа с повторными измерениями ANOVA и однофакторного анализа. Парные сравнения выборок по одному или нескольким параметрам проводили с помощью Тьюки-теста (*Tukey HSD*). Данные предварительно тестировали на нормальность. Определяли среднее арифметическое и стандартную ошибку. Учетная единица во всех случаях – среднее значение признака ± стандартная ошибка ($m \pm SE$). Расчеты выполнены в программе STATISTICA 12 (StatSoft, USA).

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты подтвердили предположение о сходстве воздействия экстрактов листьев близкородственных видов на прорастание семян тест-культуры в связи с хемотаксономической корреляцией и не различались по годам сбора материала. Показатели полной всхожести G_T во всех вариантах опыта, кроме вариантов *Pulmonaria sp.*, при концентрации экстрактов 1%, были близки или не отличались от контрольных (табл. 1). Расчет средневзвешенного периода прорастания одного семени (T_{cp}) для 1% экстрактов показал значительное, достоверное и равное по силе между видами сравнения торможение прорастания более, чем в полтора – два раза по сравнению с контролем экстрактами листьев видов *Solidago sp.* и *Pulmonaria sp.* (см. табл. 1). В то же время кривые, иллюстрирующие кинетику ростовых процессов и расчетные параметры скорости прорастания и линейного роста корней проростков, обнаружили разнообразие реакций тест-культуры на фитохимическое воздействие.

Экстракты концентрацией 1% видов *Solidago sp.* вызвали сходные трехфазные стресс-реакции с периодами торможения прорастания, адаптации и восстановления (рис. 1).

Таблица 1 / Table 1

Средневзвешенное время прорастания одного семени (T_{cp}), абсолютная средняя скорость прорастания (V), полная всхожесть (G_T) семян тест-культуры
Mean germination time of one seed (T_m), absolute mean speed of germination (V), total germination (G_T) of test-plant seeds

Вариант опыта / Experiment option	Показатель прорастания / Germination indice					
	T_{cp} / T_m , ч / hour		V , семян/сутки / seeds/day		G_T , %	
Концентрация экстракта, % / Extract concentration, %	1	0,05	1	0,05	1	0,05
Контроль / Control	19,52±0,29a		9,69±0,66a		100a	
<i>P. saccharata</i>	43,66±1,14b	17,08±0,45a	2,78±0,24b	11,18±0,36a	56,5±2,74b	103,64±2,4a
<i>P. obscura</i>	45,06±1,39b	19,33±0,13a	1,91±0,18c	9,45±0,36a	41,34±2,88b	95,56±1,16a
<i>S. canadensis</i>	30,53±0,37d	18,65±0,1a	6,13±0,54d	8,95±0,45a	86,04±0,49c	89,32±2,52a
<i>S. virgaurea</i>	31,51±2,5d	17,23±0,13a	6,92±0,72d	9,82±0,21a	92,39±0,56ac	100,02±0,59a
<i>V. serpyllifolia</i>	18,62±0,73a	16,87±0,24a	9,32±0,48a	9,82±0,21a	97,87±0,99a	95,8±1,82a
<i>V. filiformis</i>	23,44±0,18c	22,67±0,66c	9,08±0,39a	7,29±0,37d	95,74±1,41a	87,92±2,69a

Примечание. В таблице приведены средние значения признака ± стандартная ошибка. Разные литеры означают достоверное различие данных по одному показателю прорастания, $p \leq 0,05$ согласно Тьюки-тесту. Жирным шрифтом выделены достоверные различия показателей в парах близкородственных видов.

Note. The table shows the mean values ± standard error. Different letters mean a significant difference in data on one germination indice, $p \leq 0.05$ according to the Tukey-test. Bold text highlights significant differences in pairs of closely related species.

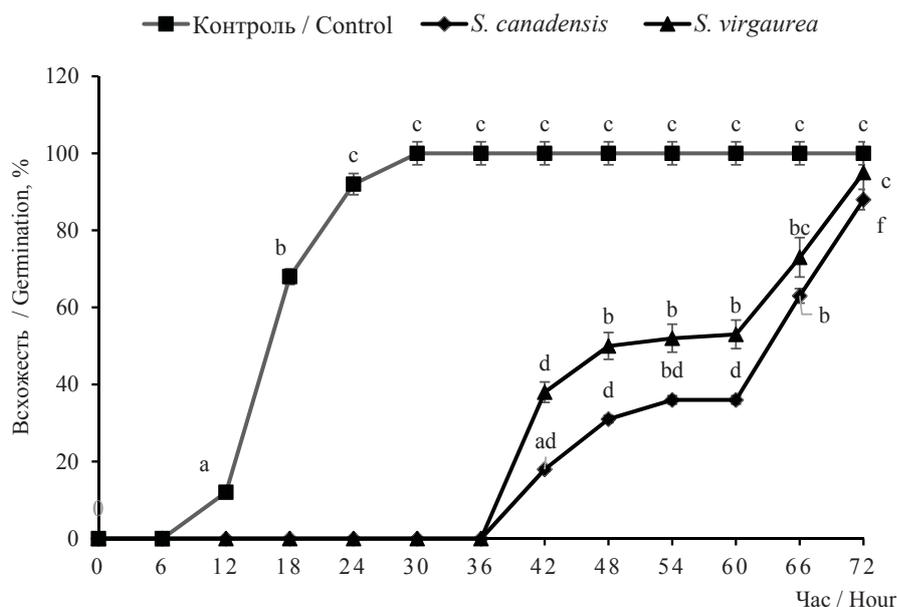


Рис. 1. Влияние 1% экстрактов *S. canadensis* и *S. virgaurea* на кинетику прорастания семян тест-культуры. Бары – стандартная ошибка среднего. Разные буквы над маркерами обозначают различия между группами данных согласно Тьюки тесту на уровне $p \leq 0.05$

Fig. 1. The effect of *S. canadensis* and *S. virgaurea* 1% extracts on the kinetics of germination of seeds of the test-plant. Bars is a standard error of mean. Different letters above the markers indicate differences between data groups according to the Tukey-test at the level $p \leq 0.05$

Стресс-реакция растительного организма является защитно-адаптивным ответом на повреждающее и раздражающее действие стресс-фактора [17]. Соотношение неспецифических и специфических составляющих в ней может меняться в зависимости от силы стресс-фактора и продолжительности его действия [4]. Торможение прорастания семян является одной из форм неспецифической реакции защитного торможения метаболизма, позволяющей предотвратить серьезные повреждения клеточных структур [18, 19]. С другой стороны, известна способность аллелохемиков оказывать гормоноподобное действие, блокировать синтез или активность эндогенных гормонов или нарушать процесс поглощения воды семенами [20]. Поскольку выход семян из состояния покоя регулируется фитогормонами, а последующая инициация растяжения клеток в осевых органах семян является результатом водной регуляции [21], задержка прорастания может быть вызвана специфическим действием аллелохемиков, а адаптация и восстановление – неспецифическим проявлением адаптивных механизмов тест-культуры.

Экстракты концентрацией 1% видов *Solidago sp.* оказали угнетающее действие и не вызвали гибели семян (см. табл. 1). Итоговая всхожесть

снизилась только в варианте *S. canadensis* на 13,96% от контрольной ($p = 0,0261$). При концентрации экстрактов 0,05% они не оказали статистически подтвержденного воздействия ни на один из параметров прорастания и линейного роста корня.

Прорастание семян под воздействием 1% экстракта *P. saccharata* показало линейную зависимость, *P. obscura* – сглаженную стресс-реакцию (рис. 2). Воздействие экстрактов *Pulmonaria sp.* было повреждающим, так как вызвало гибель почти половины семян, а у оставшихся – значительное, на 69,86 и 80,29% соответственно, торможение средней скорости прорастания, в варианте аборигенного вида *P. obscura* – достоверно более сильное ($p \leq 0,01$), по сравнению с чужеродным видом (см. табл. 1). Таким образом, в паре *Solidago sp.* более сильное воздействие на прорастание оказал экстракт инвазивного чужеродного вида, в паре *Pulmonaria sp.* – аборигенного.

В вариантах опыта с *Veronica sp.* и во всех вариантах опыта при концентрации экстрактов 0,05% получили линейные кривые. Под воздействием 1% экстракта *V. filiformis* семена прорастали медленнее на 16,1% (T_{cp}) и 24,4% (V), чем в вариантах *V. serpyllifolia* и контрольном, которые не отличались между собой (см. табл. 1).

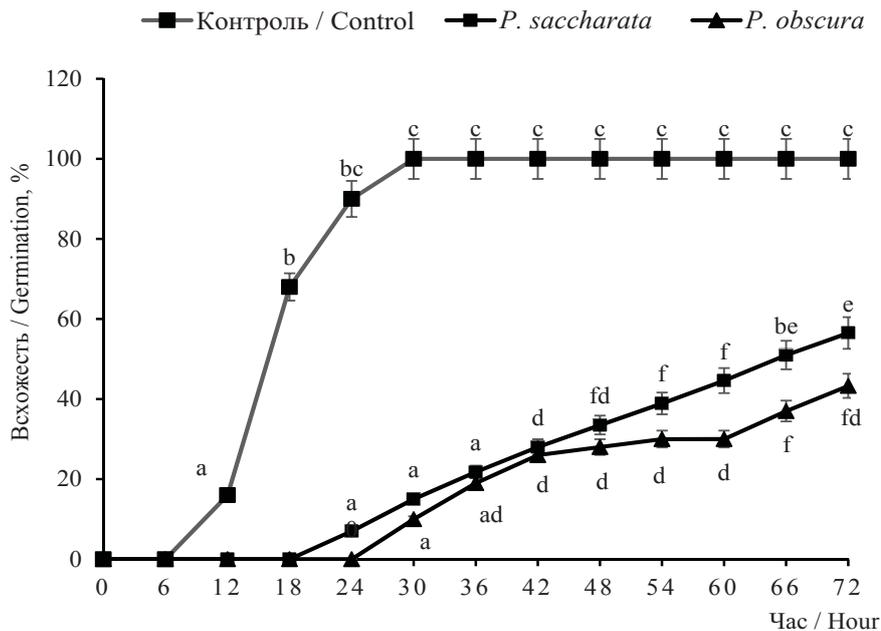


Рис. 2. Влияние 1% экстрактов *P. saccharata* и *P. obscura* на кинетику прорастания семян тест-культуры. Бары – стандартная ошибка среднего. Разные буквы над маркерами обозначают различия между группами данных согласно Тьюки-тесту на уровне $p \leq 0.05$

Fig. 2. Effect of 1% extracts of *P. saccharata* and *P. obscura* on the kinetics of germination of test-plants seeds. Bars is a standard error of mean. Different letters above the markers indicate differences between data groups according to the Tukey-test at the level $p \leq 0.05$

Кинетика линейного роста корней проростков подчинялась тем же общим закономерностям, что были обнаружены при анализе данных по прорастанию. Экстракты concentra-

цией 1% вызвали стресс-реакцию в вариантах *Solidago sp.* (рис. 3), линейную зависимость во всех остальных вариантах опыта, а также при концентрации 0,05%.

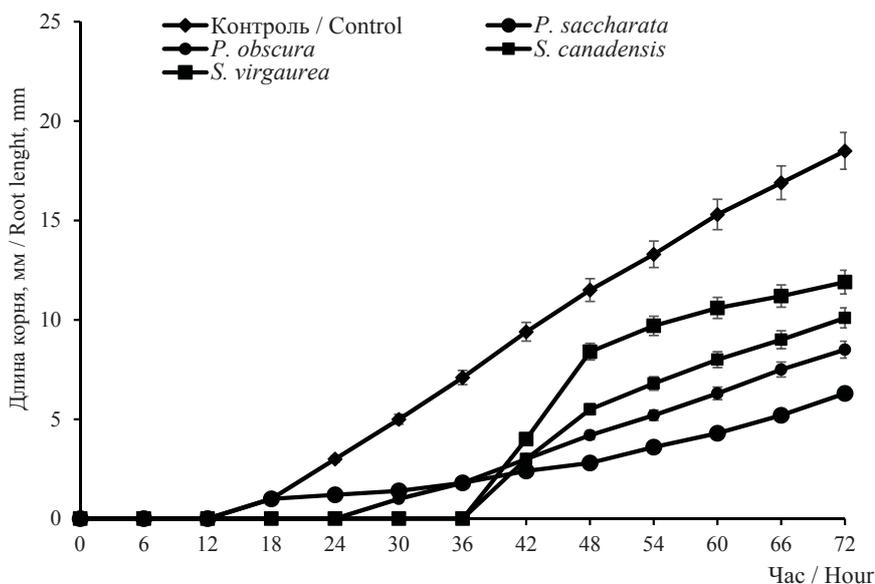


Рис. 3. Влияние 1% экстрактов на рост корня проростков тест-культуры. Бары – стандартная ошибка среднего

Fig. 3. The effect of 1% extracts on the root growth of test-plant seedlings. Bars are the standard error of the mean



В вариантах *Solidago sp.* конечная длина корня была достоверно ниже в варианте *S. canadensis* (табл. 2). Рост корней в вариантах *S. canadense* и *S. virgaurea* с 1% экстрактами на временном интервале 36–48 ч после закладки опыта, в начале адаптивной фазы стресс-реакции, проходил с относительно высокой скоростью, $8,99 \pm 0,23$ и $16,8 \pm 0,43$ мм/сутки соответственно, с двукратной достоверной разницей значений ($p \leq 0.001$). В табл. 2 приведены усредненные значения показателей GRr, поэтому они не отличались от контрольных. Более информативным в этом случае был относительный показатель RGRr – он фиксировал достоверное торможение удлинения корней

(см. табл. 2), однако в паре между собой показатели все равно не отличались. Таким образом, интервальный расчет скорости позволил подтвердить более сильное, чем у аборигенного вида, угнетающее воздействие экстракта *S. canadensis*, что может быть связано с сравнительно большим количественным содержанием аллелохимиков в листьях, форсированием аллелопатической активности инвайдера в условиях нового ареала [14]. В комплексе с сравнительно большой надземной биомассой и способностью к образованию плотных зарослей [12] *in situ* это может быть реализовано как конкурентное преимущество в процессе инвазивной экспансии вида.

Таблица 2 / Table 2

Показатели линейного роста корня проростков тест-культуры по вариантам опыта
Indices of linear root growth of test-plant seedlings

Вариант опыта / Experiment option	Показатель / Indice					
	GRr, мм/сутки / mm/day		RGRr, мм мм / сутки / mm mm / day		RL, мм / mm	
Концентрация экстракта, % / Extract concentration, %	1	0,05	1	0,05	1	0,05
Контроль / Control	7,42±0,31a		4,32±0,11a		17,99±0,91a	
<i>P. saccharata</i>	2,46±0,42b	16,26±0,48d	1,65±0,09b	7,44±0,29c	6,45±0,47b	41,22±2,67d
<i>P. obscura</i>	2,93±0,55b	9,37±0,32a	1,77±0,07b	3,93±0,03a	8,92±0,96b	20,32±1,17a
<i>S. canadensis</i>	6,62±0,38a	6,21±0,29a	1,7±0,08b	6,19±0,22a	9,89±0,13b	15,94±0,83a
<i>S. virgaurea</i>	7,72±0,94a	7,39±0,41a	1,57±0,03b	5,65±0,51a	11,76±0,6bc	16,41±1,29a
<i>V. serpyllifolia</i>	5,1±0,53a	6,67±0,33a	1,74±0,14b	3,65±0,08a	16,19±0,4a	19,18±0,78a
<i>V. filiformis</i>	4,89±0,38a	3,35±0,07c	1,61±0,12b	2,66±0,03d	12,54±0,13c	11,22±0,6bc

Примечание. Приведены средние значения ± стандартная ошибка. Условные обозначения: GRr – абсолютная скорость роста корня, RGRr – относительная скорость роста корня, RL – длина корня. Разные литеры означают достоверное различие данных по одному показателю, $p \leq 0,05$ согласно Тьюки-тесту. Жирным шрифтом выделены достоверные различия по парам близкородственных видов.

Note. The table shows the mean values ± standard error. Symbols: GRr – growth rate, root; RGRr – relative growth rate, root; RL – root length. Different letters mean a significant difference in data on one indice, $p \leq 0.05$ according to the Tukey-test. Bold text highlights significant differences in pairs of closely related species.

При концентрации 1% экстрактов листьев *P. saccharata* и *P. obscura* происходило значительное, более чем вдвое, торможение роста корней тест-культуры. Между видами параметры линейного роста корня достоверно различались только при концентрации 0,05%. При этом условии итоговая длина корня под влиянием экстракта чужеродного вида *P. saccharata* была достоверно ($p \leq 0,001$) почти вдвое выше, чем в варианте аборигенного вида *P. obscura*, значения показателей в котором не отличались

от контрольных (рис. 4). Явление гормезиса (от греч. *hormēsis* – быстрое движение) описывается как стимулирующее действие умеренных доз стрессоров, сила действия которых недостаточна для развития угнетающего или повреждающего эффекта [4]. Гормезис, или немонотонная зависимость «доза–эффект», заключается в ингибировании ростовых процессов высокими и стимулировании низкими концентрациями, или наоборот (парадоксальный эффект), обращении модусов воздействия, а именно усилении

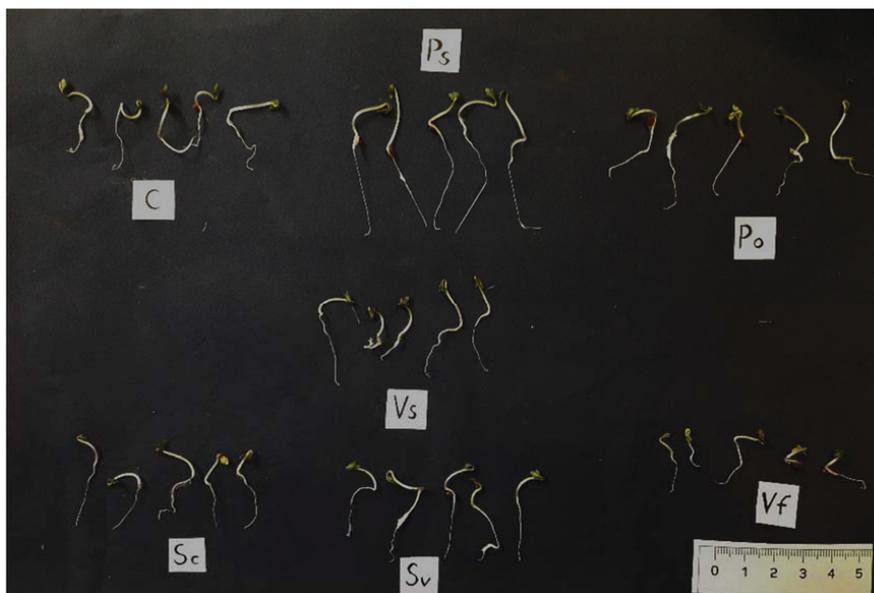


Рис. 4. Влияние экстрактов концентрацией 0,05% на ростовые процессы проростков тест-культуры на 72-й час после закладки опыта. С – контроль, Ps – *P. saccharata*, Po – *P. obscura*, Sc – *S. canadensis*, Sv – *S. virgaurea*, Vs – *V. serpyllifolia*, Vf – *V. filiformis*
Fig. 4. The effect of 0,05% extracts on the growth processes of test-plants seedlings at the 72nd hour. C – Control, Ps – *P. saccharata*, Po – *P. obscura*, Sc – *S. canadensis*, Sv – *S. virgaurea*, Vs – *V. serpyllifolia*, Vf – *V. filiformis*

ингибирования при снижении концентрации [22]. Горметические эффекты характерны для действия фитогормонов, регуляторов роста растений, аллелохимиков [23].

Отсутствие достоверных различий показателей прорастания и роста корня при воздействии 1% экстрактов между вариантами *Pulmonaria sp.* мы связываем с хемосистематической корреляцией и неспецифической реакцией тест-культуры, а достоверные различия при концентрации 0,05% – со специфическим гормоноподобным действием аллелохимиков *P. saccharata*. В концентрации 0,001% по общему содержанию фенолов они вызывали не только активацию прорастания и удлинение корня проростков тест-культур, но и нарушение баланса надземной и подземной частей, дисфункцию водного обмена и ассимиляции [14]. В условиях *in situ* эти повреждения приводили к ослаблению и последующей гибели проростков видов из почвенного банка семян [24]. После обработки фитогормонами (ауксины, гиббереллины) устойчивость растений к биотическим и абиотическим факторам также снижается [11]. Таким образом, основываясь только на данных биотестов, не всегда можно сделать однозначный вывод о знаке модифицирующего влияния аллелохимика.

Экстракты видов *Veronica sp.* достоверно различались по воздействию на рост корней при низкой концентрации. Чужеродный вид тормозил относительную скорость роста корня (*RGRr*) сильнее аборигенного на 98,1% ($p \leq 0,001$), а абсолютную (*GRr*) сильнее, чем при высокой на 31,7% ($p = 0,0280$). Таким образом, качественную разницу в воздействии аллелопатических веществ листьев у аборигенного и чужеродного видов мы обнаружили в парах сравнения *Pulmonaria sp.* и *Veronica sp.* Горметический характер воздействия аллелохимиков видов *P. saccharata* и *V. filiformis* может быть опосредован их относительно невысокой надземной биомассой [13, 24]. Явление гормезиса дает таким видам дополнительное преимущество в реализации аллелопатического потенциала *in situ* при изменениях количественного содержания аллелохимиков в тканях растений в связи с сезонной динамикой их накопления, влиянием почвенно-климатических и фитоценологических условий, флуктуациями концентрации веществ в смывах с листьев, разлагающемся опаде, почвенном растворе.

Заключение

Хемосистематическая корреляция близкородственных аборигенных и чужеродных видов трав предопределяет сходную или равновеликую



биологическую активность в биотестах и способствует сравнительному изучению ее качественных характеристик – неспецифических и специфических реакций тест-культуры, оценке возможных физиолого-биохимических модусов действия аллелохимиков. Анализ графических кривых прорастания семян, линейного роста корня и выбранных для описания кинетики ростовых процессов расчетных показателей – $T_{ср}$, V , GRr , $RGRr$ позволил адекватно описать большинство наблюдаемых паттернов видо- и дозозависимости. Полученные нами данные согласуются с общими представлениями о преимущественной распространенности аллелопатии у инвазивных и чужеродных видов. Явление гормезиса обнаружено при воздействии 0,05% экстрактов листьев чужеродных видов с сравнительно невысокой надземной биомассой, *V. filiformis* и *P. saccharata*. Горметические эффекты могут вносить существенные коррективы в реалистичную оценку вклада аллелопатии в успех инвазивного вида *V. filiformis* и раскрытие механизмов аллелопатической интерференции у видов рода *Pulmonaria*. Более сильное, чем у аборигенного вида, угнетающее действие экстракта листьев *S. canadensis* проявилось только при относительно высокой его концентрации. Это означает, что реализацию конкурентного преимущества *S. canadensis* в новом ареале обеспечивает интеграция аллелопатии в комплекс конкурентных факторов, в котором большая надземная биомасса и способность к образованию плотных зарослей имеют определяющее значение. Привлечение близкородственных аборигенных видов сравнения для исследования аллелопатического потенциала чужеродных и инвазивных видов может значительно повысить результативность и достоверность скрининга.

Список литературы

- Zhang Z., Liu Y., Weber E., Lin Y., Kleunen M. van. Effect of allelopathy on plant performance: A meta-analysis // *Ecol. Let.* 2020. Vol. 24, № 2. P. 348–362. <https://doi.org/10.1111/ele.13627>
- Гродзинский А. М. Аллелопатия в жизни растений и их сообществ. Киев : Наукова думка, 1965. 200 с.
- Kalisz S., Kilvin S., Bialic-Murphy L. Allelopathy is pervasive in invasive plants // *Biol. Invas.* 2021. Vol. 23. P. 367–371. <https://doi.org/10.1007/s10530-020-02383-6>
- Михеев А. И. Гиперадаптация. Стимулированная онтогенетическая адаптация растений. Киев : Фитоцентр, 2015. 474 с.
- Иванов В. Б. Использование корней как тест-объектов для оценки биологического действия химических соединений // *Физиология растений.* 2011. Т. 58, № 6. С. 944–952.
- Иванов В. Б. Клеточные механизмы роста растений. М. : Наука, 2011. 104 с.
- Сорокопудова О. А. Хемосистематика: основные положения и особенности // *Научные ведомости БелГУ. Естественные науки.* 2006. № 3, вып. 4. С. 75–83.
- Anjum T., Baiwa R. Importance of germination indices in interpretation of allelochemical effects // *International Journal of Agriculture and Biology.* 2005. Vol. 3. P. 417–419.
- Бухаров А. Ф., Балеев Д. Н., Бухарова А. Р. Кинетика прорастания семян. Методы исследования и параметры // *Известия ТСХА.* 2017. Вып. 2. С. 5–19.
- Селье Г. На уровне целого организма. М. : Наука, 1972. 122 с.
- Шакирова Ф. М. Неспецифическая устойчивость растений к стрессовым факторам и ее регуляция. Уфа : Гилем, 2001. 160 с.
- Виноградова Ю. К., Майоров С. Р., Хорун Л. В. Черная книга флоры Средней России: чужеродные виды растений в экосистемах Средней России. М. : ГЕОС, 2010. 512 с.
- Виноградова Ю. К., Куклина А. Г., Галкина М. А. Темпы клонального расселения и регенеративная активность *Veronica filiformis* J. T. Smith // *Российский журнал биологических инвазий*, 2017. № 2. С. 2–12. <https://doi.org/10.1134/S2075111717030134>
- Chernyaeva E. V., Viktorov V. P. New bioassay method to study the allelopathic activity of sugar lungwort (*Pulmonaria saccharata* Mill.) // *Allelopathy Journal.* 2020. Vol. 51, № 1. P. 93–112. <https://doi.org/10.26651/allele.j/2020-51-1-1293>
- Yuan Y., Wang B., Zhang S., Tang J., Tu C., Hu S., Yong J. W. H., Chen X. Enhanced allelopathy and competitive ability of invasive plant *Solidago canadensis* in introduction // *Journal of Plant Ecology.* 2012. Vol. 6. P. 1–11. <https://doi.org/10.1093/jpe/rts033>
- Бетехтина А. А., Ронжина Д. А., Иванова Л. А., Малыгин М. В., Иванов Л. А. Относительная скорость роста и ее компоненты у инвазивного *Heraclium sosnowski* и аборигенного *H. sibiricum* // *Российский журнал биологических инвазий.* 2018. Т. 11, № 4. С. 7–19.
- Урманцев Ю. А., Гудсков Н. Л. Проблема специфичности и неспецифичности ответных реакций растений на повреждающие воздействия // *Журнал общей биологии.* 1986. Т. 11, № 7. С. 337–349.
- Мелехов Е. М. Принцип регуляции скорости процесса повреждения клетки и реакция защитного торможения метаболизма (РЗТМ) // *Журнал общей биологии.* 1985. Т. 46, № 2. С. 174–189.
- Пятыгин С. С. Стресс у растений: физиологический подход // *Журнал общей биологии.* 2008. Т. 69, № 4. С. 294–298.
- Soln K., Klemancic M., Koce J. D. Plant cell responses to allelopathy: from oxidative stress to programmed cell death // *Protoplasma.* 2022. Vol. 259. P. 1111–1124. <https://doi.org/10.1007/s00709-021-01729-8>
- Обручева Н. В. Переход от гомональной к негормональной регуляции на примере выхода семян из покоя и запуска прорастания // *Физиология растений.* 2012. Т. 59, № 4. С. 591.



22. Belz R. G., Hurle K., Duke S. Dose-response – a challenge for allelopathy? // *Nonlinearity in Biology Toxicology and Medicine*. 2005. Vol. 3, № 2. P. 173–211. <https://doi.org/10.2201/nonlin.003.02.002.00003>
23. Duke S. O., Cedergreen N., Velini E. D., Belz R. G. Hormesis is an important factor in herbicide use and allelopathy? // *Outlook in Pest Management*. 2006. February. Vol. 17, no. 1. P. 29–33. <https://doi.org/10.1564/16feb10>
24. Черняева Е. В., Викторов В. П. Интерференция факторов в конкурентном взаимодействии чужеродного вида *Pulmonaria saccharata* (Mill) с банком семян в условиях интродукции // *Известия РАН. Серия биологическая*. 2022. № 4. С. 351–362. <https://doi.org/10.31857/S1026347022040059>
12. Vinogradova Iu. K., Maiorov S. R., Khorun L. V. *Chernaia kniga flory Srednei Rossii: chuzherodnye vidy rastenii v ekosistemakh Srednei Rossii* [The Black Book of the Flora of Central Russia: Alien Plant Species in the Ecosystems of Central Russia]. Moscow, GEOS, 2010. 512 p. (in Russian).
13. Vinogradova Iu. K., Kuklina A. G., Galkina M. A. Rates of clonal settlement and regenerative activity of *Veronica filiformis* J. T. Smith. *Russian Journal of Biological Invasions*, 2017, no. 2, pp. 2–12 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S2075111717030134>
14. Chernyaeva E. V., Viktorov V. P. New bioassay method to study the allelopathic activity of sugar lungwort (*Pulmonaria saccharata* Mill.). *Allelopathy Journal*, 2020, vol. 51, no. 1, pp. 93–112. <https://doi.org/10.26651/allele.j/2020-51-1-1293>
15. Yuan Y., Wang B., Zhang S., Tang J., Tu C., Hu S., Yong J. W. H., Chen X. Enchanced allelopathy and competitive ability of invasive plant *Solidago canadensis* in introduction. *Journal of Plant Ecology*, 2012, vol. 6, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1093/jpe/rts033>
16. Betekhtina A. A., Ronzhina D. A., Ivanova L. A., Malygin M. V., Ivanov L. A. Relative growth rate and its components in invasive *Heraculum sosnowskyi* and congeneric native *H. sibiricum*. *Russian Journal of Biological Invasions*, 2018, vol. 11, no. 4, pp. 7–19 (in Russian).
17. Urmantsev Iu. A., Gudskov N. L. The problem of specificity and non-specificity of plant responses to damaging effects. *Journal of General Biology*, 1986, vol. 11, no. 7, pp. 337–349 (in Russian).
18. Melekhov E. M. The principle of regulating the speed of the cell damage process and the protective inhibition of metabolism (RIM) reaction. *Journal of General Biology*, 1985, vol. 46, no. 2, pp. 174–189 (in Russian).
19. Piatygin S. S. Stress in plants: A physiological approach. *Journal of General Biology*, 2008, vol. 69, no. 4, pp. 294–298 (in Russian).
20. Soln K., Klemancic M., Koce J. D. Plant cell responses to allelopathy: From oxidative stress to programmed cell death. *Protoplasma*, 2022, vol. 259, pp. 1111–1124. <https://doi.org/10.1007/s00709-021-01729-8>
21. Obrucheva N. V. The transition from hormonal to non-hormonal regulation on the example of the seeds coming out of rest and starting germination. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2012, vol. 59, no. 4, pp. 591 (in Russian).
22. Belz R. G., Hurle K., Duke S. Dose-response – a challenge for allelopathy? *Nonlinearity in Biology Toxicology and Medicine*, 2005, vol. 3, no. 2, pp. 173–211. <https://doi.org/10.2201/nonlin.003.02.002.00003>
23. Duke S. O., Cedergreen N., Velini E. D., Belz R. G. Hormesis is an important factor in herbicide use and allelopathy? *Outlook in Pest Management*, 2006, February, vol. 17, no. 1, pp. 29–33. <https://doi.org/10.1564/16feb10>
24. Chernyaeva E. V., Viktorov V. P. Interference of factors in the competitive interaction of the alien species *Pulmonaria saccharata* (Mill) with a seed bank in the conditions of introduction. *Biology Bulletin*, 2022, vol. 49, no. 4, pp. 271–281. <https://doi.org/10.1134/S1062359022040057>

Поступила в редакцию 11.11.22; одобрена после рецензирования 25.01.23; принята к публикации 26.01.23
The article was submitted 11.11.22; approved after reviewing 25.01.23; accepted for publication 26.01.23



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 219–226

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 219–226

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-219-226>

EDN: XNVCJU

Научная статья

УДК 595.76

Антофильные жесткокрылые (Insecta: Coleoptera) ценопопуляций одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale*) в период его «весеннего» цветения в Ярославской области

А. С. Сажнев

Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина Российской академии наук, Россия, 152742, Ярославская обл., пос. Борок, д. 101

Сажнев Алексей Сергеевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологии водных беспозвоночных, sazh@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0907-5194>

Аннотация. Сообщество жесткокрылых (Coleoptera) на цветках одуванчика *Taraxacum officinale* (Ярославская обл., пос. Борок) в период его «весеннего» цветения (17.05.2022 – 14.06.2022) представлено 28 видами из 13 семейств. Оно имеет выраженный антофильный облик и включает в себя преимущественно полинофагов и нектарофагов (Elateridae, Nitidulidae, Byturidae, Phalacridae и Oedemeridae). Развитие на одуванчике проходят два вида жесткокрылых *Olibrus bicolor* и *Glocianus punctiger*. В ряду постоянных членов сообщества выступают *Cidnopus aeruginosus*, *Byturus ochraceus* и *Olibrus bicolor*. На пике «весеннего» цветения сообщество жуков – посетителей цветков имеет полидоминантный характер, включая виды, проходящие дополнительное питание после зимовки (Kateretidae, Nitidulidae, некоторые Chrysomelidae и др.). В конце цветения *Taraxacum officinale* видовое разнообразие имаго жесткокрылых падает, а количественно почти полностью замещается особями летнего вида *Byturus ochraceus*, который выступает в роли супердоминанта (76.74–99.77%).

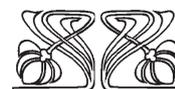
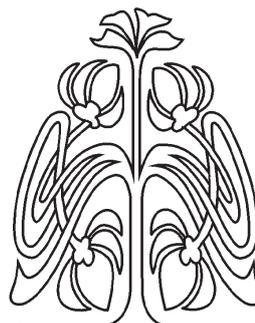
Ключевые слова: антофильные жесткокрылые, фауна, опылители, посетители цветков, европейская часть России, Верхняя Волга, пос. Борок

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121051100109-1.

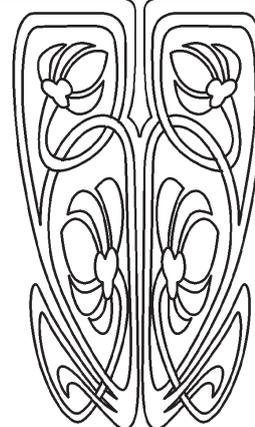
Автор выражает благодарность специалистам, определившим и подтвердившим часть видов – Д. Г. Касаткину и И. А. Забалуеву.

Для цитирования: Сажнев А. С. Антофильные жесткокрылые (Insecta: Coleoptera) ценопопуляций одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale*) в период его «весеннего» цветения в Ярославской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 219–226. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-219-226>, EDN: XNVCJU

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



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

Anthophilous beetles (Insecta: Coleoptera) of dandelion cenopopulations (*Taraxacum officinale*) during its "spring" flowering period in the Yaroslavl Region

A. S. Sazhnev

Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences, 101 Borok, Yaroslavl Province 152742, Russia

Alexey S. Sazhnev, sazh@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0907-5194>

Abstract. The beetle community (Coleoptera) on the flowers of the dandelion *Taraxacum officinale* (Yaroslavl Region, Borok vill.) during its "spring" flowering (05/17/2022 – 06/14/2022) is represented by 28 species from 13 families. The community has a pronounced anthophilic aspect and includes mainly pollinophages and nectarophages (Elateridae, Nitidulidae, Byturidae, Phalacridae, and Oedemeridae). Two species of beetles, *Olibrus bicolor* and *Glocianus punctiger*, develop on the dandelion. During the peak of the "spring" flowering of the dandelion, the community of flower – visiting beetles is polydominant, and included species that feed on dandelions after wintering (Kateretidae, Nitidulidae, some Chrysomelidae, etc.). At the end of the flowering of *Taraxacum officinale*, the species diversity of adult beetles decreases and is almost completely (by number) replaced by the specimens of summer species *Byturus ochraceus*, which becomes superdominant (76.74–99.77%).

Keywords: anthophilous beetles, fauna, pollinators, flower-visitors, European part of Russia, Upper Volga Region, Borok settlement

Acknowledgments. The work has been carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation project No. 121051100109-1.

The author thanks two specialist contributors, Denis G. Kasatkin and Ilya A. Zabaluev, for providing the species characteristics.

For citation: Sazhnev A. S. Anthophilous beetles (Insecta: Coleoptera) of dandelion cenopopulations (*Taraxacum officinale*) during its «spring» flowering period in the Yaroslavl Region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 219–226 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-219-226>, EDN: XNVCJU

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

Введение

Жесткокрылые насекомые (Insecta: Coleoptera) считаются одними из наиболее ранних опылителей [1]. К моменту появления и распространения покрытосеменных растений (в поздней юре – начале мела) жуки уже были хорошо дифференцированы [2]. Антофилия возникла у них независимо и неоднократно. Предполагается, что жуки были среди самых многочисленных и эффективных опылителей первых генерализованных энтомофильных цветков [3] и способствовали диверсификации покрытосеменных. Жуки остаются важными опылителями архаичных групп, таких как Cuscutopsida, Magnoliales, Annonaceae, Myristicaceae [2, 4, 5]. В рецетной фауне посетители цветущей растительности и опылители широко известны среди различных семейств [6], например, Staphylinidae, Scarabaeidae, Elateridae, Nitidulidae, Cleridae, Meloidae, Tenebrionidae (Alleculinae), Cerambycidae, Chrysomelidae, Curculionidae и др., некоторые из них (Mordellidae, Oedemeridae, многие Melyridae) антофильны исключительно на стадии имаго. Несмотря на это, современная роль жесткокрылых в качестве опылителей, вероятно, недооценена – так, в тропических лесах жуки могут оказаться второй по важности группой насекомых [5], после пчел и других перепончатокрылых (Hymenoptera), участвующих в опылении.

На территории Палеарктики жесткокрылые также представляют весьма важную группу

опылителей. В пределах России исследования антофильной фауны жесткокрылых проводились для разных семейств жуков на различных таксонах цветковых растений, например, работа В. Г. Безбородова с соавторами [7] посвящена антофильным пластинчатоусым (Scarabaeidae) Дальнего Востока; статья Д. М. Дорохина и др. [8] акцентирована на антофильных насекомых зонтичных (Ariacea) Московской области; известны публикации по опылителям тюльпана Шренка (*Tulipa suaveolens* Roth.) [9], вероники дубравной (*Veronica chamaedrys* L.) [10] и др.

Один из самых распространенных и многочисленных в европейской части России видов цветковых, заселяющий широкий спектр мезофитных сообществ, одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale* Weber, 1780). Здесь и далее мы принимаем под *Taraxacum officinale* s. str. – полиморфный вид, в составе которого возможны апомиктические виды (биотипы) меньшего объема [11]. Желтые корзинки одуванчика [12] и большая производительность пыльцы и нектара [13] делают этот вид привлекательным для многих насекомых-опылителей, включая жесткокрылых. Часть беспозвоночных сохраняют связи с одуванчиком и после цветения до момента развития семян [14] либо посещают его только на стадии их рассеивания [15]; часть видов связаны с *Taraxacum* опосредованно, например, миксофитофаги (из Carabidae), поедающие семена [16], и/или хищники и паразитоиды [17], привлеченные скоплением опылителей, фито-, анто- и поллинофагов.



Сообщества насекомых, населяющие цветки одуванчика и связанные с его семенами, весьма богаты, поэтому часто вызывали интерес исследователей, как раньше [18, 19], так и сейчас [14–17], однако, преимущественно в Европе. Подобных исследований в России не известно либо они очень фрагментарны, что и стало приоритетом для проведения настоящей работы.

Материалы и методы

Сбор энтомологического материала осуществляли вручную (совместно с соцветиями – в среднем по 50 соцветий в выборке) в период весеннего пика цветения одуванчика лекарственного (17.05.2022 – 14.06.2022) на территории Верхней Волги в пос. Борок (Ярославская обл., Некоузский р-н, 58.0568 N 38.2398 E) и его окрестностей. Жесткокрылых собирали в морилку с этилацетатом, реже в качестве фиксатора использовали водный раствор этилового спирта (90–96%). Для выявления сезонных тенденций встречаемости жесткокрылых, посещающих корзинки одуванчика во время его цветения, данные сборов были разбиты на декады (1–10, 11–20, 21–30/31). Определение проведено автором с применением доступных ключей, включая интернет-проект «Die Käfer Europas» (www.coleonet.de). Представителей семейств Kateretidae и Nitidulidae определяли по гениталиям самцов с дальнейшим сопоставлением внешних признаков с самками. Часть видов была определена или подтверждена специалистами: Chrysomelidae – Д. Г. Касаткиным (Ростов-на-Дону), Curculionidae – И. А. Забалуевым (Москва).

Номенклатура принята согласно последним изданиям Каталога жесткокрылых Палеарктики [20–25].

Материал хранится в коллекции Института биологии внутренних вод (ИБВВ РАН).

Результаты и их обсуждение

Всего за время весеннего пика цветения *Taraxacum officinale* в пос. Борок и его окрестностях на цветках одуванчика было отмечено 28 видов жесткокрылых из 13 семейств (таблица), собрано 1106 экз. имаго, что в среднем сопоставимо с данными по Центральной Европе [15, 26].

В целом за время сезона (май–июнь) наблюдали снижение видового богатства (S) и общей численности (N) жесткокрылых (рис. 1). За исключением первой декады июня, когда на фоне уменьшения видового разнообразия наблюдали пик численности *Byturus ochraceus*, который в сборах на этот момент занимал 99.77% от общего количества жесткокрылых.

Жесткокрылые – посетители цветков *Taraxacum officinale* (пос. Борок, 2022)

Table. Flower – visitors beetle of *Taraxacum officinale* flowers (Borok vill., 2022)

Таксон	Месяц (декада)			
	V		VI	
	2	3	1	2
Carabidae				
<i>Lebia chlorocephala</i> (J. J. Hoffmann, 1803)	–	+	–	–
Scirtidae				
<i>Contacyphon padi</i> (Linnaeus, 1758)	+	–	–	–
Elateridae				
<i>Agrypnus murinus</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	+	–
<i>Cidnopus aeruginosus</i> (Olivier, 1790)	+	+	+	+
<i>Prosternon tessellatus</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	+	–
Melyridae				
<i>Malachius bipustulatus</i> (Linnaeus, 1758)	+	+	+	–
Kateretidae				
<i>Brachypterolus linariae</i> (Stephens, 1830)	+	–	–	–
Nitidulidae				
<i>Brassicogethes aeneus</i> (Fabricius, 1775)	–	–	–	+
<i>Brassicogethes viridescens</i> (Fabricius, 1787)	–	+	–	+
<i>Meligethes flavimanus</i> (Stephens, 1830)	+	+	+	–
<i>Meligethes morosus</i> Erichson, 1845	+	–	–	–
<i>Meligethes subrugosus</i> (Gyllenhal, 1808)	+	+	–	–
<i>Meligethes umbrosus</i> (J. Sturm, 1845)	+	+	–	–
Byturidae				
<i>Byturus ochraceus</i> (Scriba, 1790)	+	+	+	+
Phalacridae				
<i>Olibrus bicolor</i> (Fabricius, 1792)	+	+	+	+
<i>Olibrus bimaculatus</i> H. C. Küster, 1848	+	–	–	–
Oedemeridae				
<i>Oedemera femorata</i> (Scopoli, 1763)	–	–	–	+
<i>Oedemera virescens</i> (Linnaeus, 1767)	+	+	+	–
Scraptiidae				
<i>Anaspis frontalis</i> (Linnaeus, 1758)	–	+	–	–
Chrysomelidae				
<i>Bruchus atomarius</i> (Linnaeus, 1761)	+	–	–	–
<i>Bruchus loti</i> (Paykull, 1800)	–	–	+	–
Brentidae				
<i>Betulapion simile</i> (Kirby, 1811)	–	+	–	–
Curculionidae				
<i>Anthonomus rubi</i> (Herbst, 1795)	+	+	–	–
<i>Glocianus punctiger</i> (C. R. Sahlberg, 1835)	+	–	–	+
<i>Miarus monticola</i> Petri, 1912	–	+	–	–
<i>Omius murinus</i> (Boheman, 1842)	+	–	–	–
<i>Phyllobius pomaceus</i> Gyllenhal, 1834	–	–	–	+
<i>Phyllobius pyri</i> (Linnaeus, 1758)	–	+	–	–

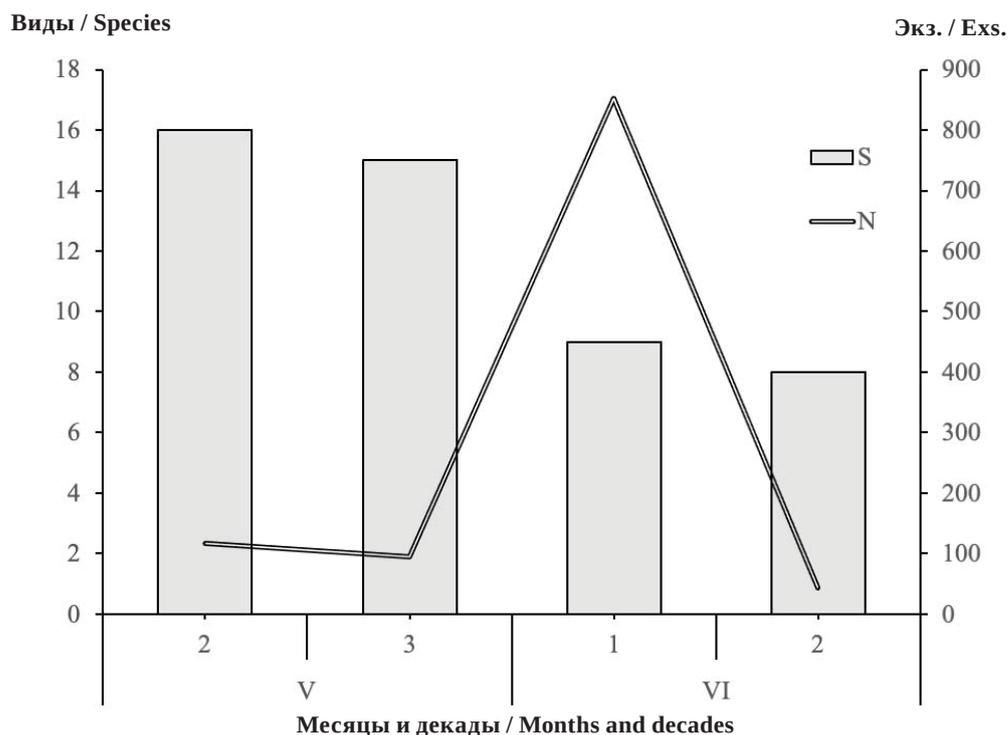


Рис. 1. Количество видов (S) и численность (N) жесткокрылых на цветках одуванчика за время его «весеннего» (май–июнь) цветения в 2022 г. (по декадам)

Fig. 1. The abundance of species (S) and the number (N) of beetles on dandelion flowers during its «spring» (May–June) flowering in 2022 (by decades)

На уровне видового разнообразия наиболее богато представлены семейства Nitidulidae (рода *Meligethes* и *Brassicogethes*) и Curculionidae – по шесть видов. Постоянно присутствовали в сборах три вида-поллинофага: *Cidnopus aeruginosus*, *Byturus ochraceus* и *Olibrus bicolor*. Еще несколько видов регулярно отмечали в сборах, но они не были часты, это *Malachius bipustulatus*, *Meligethes flavimanus* и *Oedemera virescens*.

Если ограничивать порог доминирования значением 5% от общего количества особей в сборах, то в качестве доминантов по декадам выступали разные виды. Во второй декаде мая в качестве доминантов отмечены блестянки *Meligethes subrugosus* (18.10%) и *Meligethes umbrosus* (7.76%), малинный жук *Byturus ochraceus* (19.83%), в то время как на пике численности был вид *Olibrus bicolor* – 40.52%. В третьей декаде мая свои позиции в качестве доминантов сохраняют *Meligethes subrugosus* (11.70%) и *M. umbrosus* (11.70%), с включением еще одного вида Nitidulidae – *Meligethes flavimanus* (6.38%); *Byturus ochraceus* (26.60%) и *Olibrus bicolor* (20.21%) также продолжают доминировать, а 9.57% в сборах составляет *Oedemera virescens*, что делает цветочные со-

общества этого периода исследований самыми полидоминантными. В первой декаде июня большинство Nitidulidae, вероятно, после непродолжительного замещающего кормления на одуванчике переходят на основные растения-хозяева, которые до того времени не цвели, что практически исключает эту группу поллинофагов из сборов. Свое развитие на стадии имаго прекращает *Olibrus bicolor* (встречены единичные особи), что делает *Byturus ochraceus* супердоминантом (99.77%) этого периода. Такой же статус держится за этим видом и в конце времени цветения одуванчика (вторая декада июня), когда имаго *Byturus ochraceus* составляли 76.74% общего количества жесткокрылых (рис. 2).

Смену доминантов и уменьшение видового богатства жесткокрылых – посетителей цветков *Taraxacum officinale* можно объяснить как фенологией самого растения-хозяина в условиях сезона, так и особенностями развития и биологии жесткокрылых. В 2022 г. зацветание одуванчика в пределах района исследований наблюдалось с середины мая (для сравнения в Москве средний срок начала цветения – 7 мая [11]), в то время, когда цветение большинства

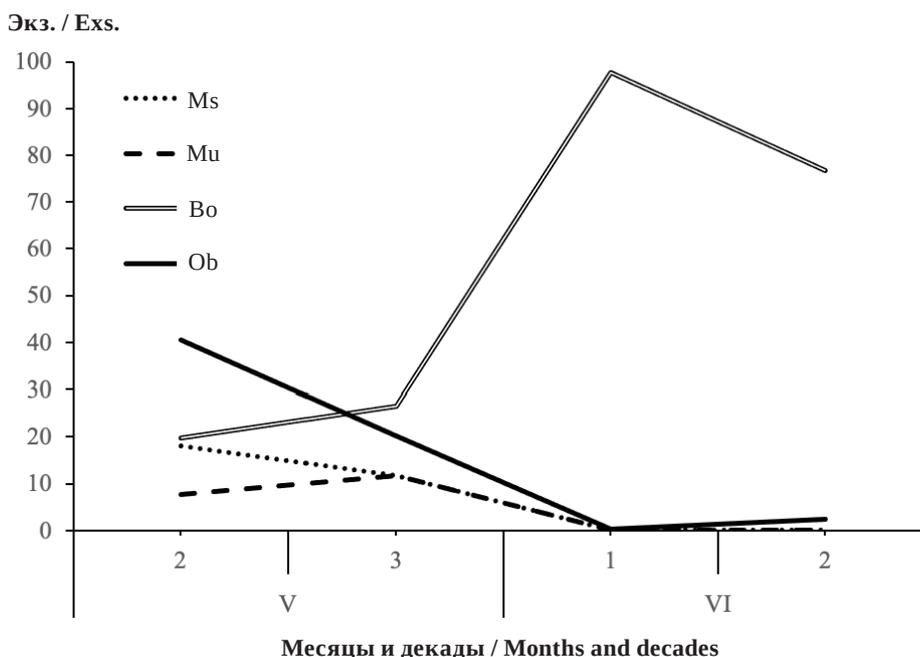


Рис. 2. Доля основных доминантов на цветках одуванчика в течение сезона. Ms – *Meligethes subrugosus*; Mu – *Meligethes umbrosus*; Bo – *Byturus ochraceus*; Ob – *Olibrus bicolor*
 Fig. 2. The percentage of the main dominants on dandelion flowers during the season. Ms – *Meligethes subrugosus*; Mu – *Meligethes umbrosus*; Bo – *Byturus ochraceus*; Ob – *Olibrus bicolor*

других растений, включая те, на которых проходит развитие ряда видов отмеченных нами жесткокрылых, еще не началось. Так, поллинофаги семейства Nitidulidae, представленные в сборах шестью видами, в своем развитии не связаны с *Taraxacum officinale*, а на цветках одуванчика, вероятно, проходят дополнительное питание после зимовки. Например, *Meligethes morosus* связан в первую очередь с яснотками (*Lamium*), *Meligethes flavimanus* – с розоцветными (Rosaceae), а виды рода *Brassicogethes* – с крестоцветными (Brassicaceae) [27]. Даже доминанты *Meligethes subrugosus* и *M. umbrosus* развиваются на колокольчиках (*Campanula*) и черноголовке (*Prunella*) соответственно [27]. В течение сезона с появлением кормовых растений большинство этих видов перестали отмечаться на цветках одуванчика. Подобная ситуация наблюдается и с долгоносиком *Anthonomus rubi*, связанным в развитии с розоцветными (Rosaceae).

Так как в ценопопуляции одуванчика лекарственного находятся растения на разной стадии онтогенеза [11], его цветение весьма пролонгированно и может длиться до июля. Однако в наших исследованиях этого не наблюдалось, поэтому, например, нами не зарегистрированы Mordellidae, имаго которых для цветков оду-

ванчика приводятся в литературе [14, 26], но в условиях Ярославской области (п. Борок) в 2022 г. отмечены начиная с июля на зонтичных (Apiaceae). Начиная с июня среди жесткокрылых – посетителей цветков *Taraxacum officinale* постоянными оставались только весьма пластичные поллинофаги, не требовательные к виду-хозяину – это *Cidnopus aeruginosus* (и другие Elateridae), *Malachius bipustulatus*, *Oedemera virescens* и *Byturus ochraceus*, с неоспоримым доминированием последнего.

Виды, связанные в развитии с *Taraxacum officinale*, в сборах представлены *Olibrus bicolor* и *Glocianus punctiger*. Для образования плодов *Taraxacum officinale* в среднем требуется 15–20 дней [11], далее следует довольно короткий промежуток до момента расселения семян. За это время жесткокрылым нужно успеть пройти свой цикл развития. Как было показано [28], два этих вида, связанные с *Taraxacum officinale*, используют контрастные стратегии развития. *Glocianus punctiger* считается более «холодоадаптированным» (температурный порог развития 6.3°C) – для роста личинок и окукливания ему достаточно времени после рассеивания семян. Напротив, для «теплоадаптированного» *Olibrus bicolor* (порог развития 13.5°C) этого времени для завершения развития недостаточно,



следовательно, личинки должны переходить на другие корзинки для продолжения питания и окукливания [28]. Эти контрастные стратегии, определяемые тепловой адаптацией, отражены в различиях личиночной морфологии: у *Glocianus punctiger* личинка червеобразная анаподная и не способна мигрировать, тогда как у *Olibrus bicolor* подвижная камподеовидная личинка.

Заключение

Сообщество жесткокрылых, связанных с цветками одуванчика *Taraxacum officinale* в период его «весеннего» цветения, представлено 28 видами из 13 семейств, имеет выраженный антофильный облик и включает в себя преимущественно поллинофагов и нектарофагов. Непосредственно развитие на одуванчике проходят два вида жесткокрылых: *Olibrus bicolor* и *Glocianus punctiger*. На пике «весеннего» цветения сообщество жуков – посетителей цветков имеет полидоминантный характер, в нем присутствуют виды, проходящие дополнительное питание после зимовки (Kateretidae, Nitidulidae, некоторые Chrysomelidae и др.), что, вероятно, делает цветки одуванчика важным фактором в поддержании их популяций до момента цветения основных кормовых растений. В конце цветения *Taraxacum officinale* представленность имаго жесткокрылых, как монофагов одуванчика, так и поллинофагов широкого профиля, снижается, так как первые переходят в развитии на стадию личинки, а вторые почти полностью замещаются летним видом *Vyturus ochraceus*, который выступает в роли супердоминанта в консорции *Taraxacum officinale*. В ходе дальнейших исследований, учитывая возможность растянутого времени цветения одуванчика, стоит ожидать появление в составе консорциума «новых» жесткокрылых из летнего комплекса видов, таких как некоторые Staphylinidae, Vuprestidae, Mordellidae, Coccinellidae, Cerambycidae и др.

Список литературы

1. Kevan P. G., Baker H. G. Insects as flower-visitors and pollinators // Annual Review of Entomology. 1983. Vol. 28. P. 407–453.
2. Labandeira C.C. How old is the flower and the fly? // Science. 1998. Vol. 280 P. 57–59.
3. Frame D. Generalist flowers, biodiversity and florivory: Implications for angiosperm origins // Taxon. 2003. Vol. 52. P. 681–685.
4. Saunders R. M. K. The diversity and evolution of pollination systems in Annonaceae // Botanical Journal of the Linnean Society. 2012. Vol. 169. P. 222–244.
5. Wardhaugh C. W. How many species of arthropods visit flowers? // Arthropod-Plant Interactions. 2015. Vol. 9. P. 547–565.
6. Hunt T., Bergsten J., Levkanicova Z., Papadopoulou A., John O. St., Wild R., Hammond P. M., Ahrens D., Balke M., Caterino M. S., Gómez-Zurita J., Ribera I., Barraclough T. G., Bocakova M., Bocak L., Vogler A. P. A comprehensive phylogeny of beetles reveals the evolutionary origins of a superradiation // Science. 2007. Vol. 318. P. 1913–1916.
7. Безбородов В. Г., Аустова Е. В., Рогатных Д. Ю. Антофильные пластинчатоусые жуки (Coleoptera, Scarabaeidae) Дальнего Востока России // Амурский зоологический журнал. 2011. Vol. 3, № 1. С. 20–34.
8. Дорохин Д. М., Лысенков С. Н., Елумеева Т. Г. Сравнение спектров антофильных насекомых, посещающих некоторые виды зонтичных (Apiaceae) в Московской области // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел биологический. 2019. Т. 124, вып. 2. С. 25–34.
9. Петрова Н. А., Кашин А. С., Корнеев М. Г., Аникин В. В. Энтомофауна опылителей *Tulipa suaveolens* Roth в нижнем Поволжье // Бюллетень Ботанического сада Саратовского государственного университета. 2019. Т. 17, вып. 1. С. 3–17. <https://doi.org/10.18500/1682-1637-2019-1-3-17>
10. Лысенков С. В. О трудностях изучения связей растений с антофильными насекомыми (на примере полутора веков изучения вероники дубравной *Veronica chamaedrys* L.) // Журнал общей биологии. 2020. Т. 81, № 5. С. 342–351. <https://doi.org/10.31857/S004445962005005X>
11. Ермакова И. М. Одуванчик лекарственный // Биологическая флора Московской области / ред. М. Г. Вахрамеева. Вып. 8. М. : Издательство МГУ, 1990. С. 210–229.
12. Heneberg P., Bogusch P. To enrich or not to enrich? Are there any benefits of using multiple colors of pan traps when sampling aculeate Hymenoptera? // Journal of Insect Conservation. 2014. Vol. 18. P. 1123–1136.
13. Szabo T. I. Nectar secretion in dandelion // Journal of Apicultural Research. 1984. Vol. 23. P. 204–208.
14. Honěk A., Martinková Z., Hurka K., Stys P. Insect community in maturing capitula of dandelion (*Taraxacum officinale*) // Biologia. 2005. Vol. 60. P. 559–565.
15. Honěk A., Stys P., Martinková Z. Arthropod community of dandelion (*Taraxacum officinale*) capitula during seed dispersal // Biologia. 2013. Vol. 68. P. 330–336.
16. Honěk A., Martinková Z., Saska P. Effect of size, taxonomic affiliation and geographic origin of dandelion (*Taraxacum* agg.) seeds on predation by ground beetles (Carabidae, Coleoptera) // Basic and Applied Ecology. 2011. Vol. 12. P. 89–96.
17. Honěk A., Martinková Z. Pre-dispersal predation of *Taraxacum officinale* (dandelion) seed // Journal Ecology. 2005. Vol. 93. P. 335–344.



18. Hofsten C. G. von. Studies on the Genus *Taraxacum* with Special Reference to the Group *Vulgaria* DT in Scandinavia. Stockholm: LTs, 1954. 431 p.
19. Komm C. A. Сорные растения и меры борьбы с ними. М. : Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, 1955. 384 с.
20. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Elateroidea – Derodontoidea – Bostrichoidea – Lymexyloidea – Cleroidea – Cucujoidea. Vol. 4 / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2007. 935 p.
21. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Chrysomeloidea. Vol. 6 / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2010. 924 p.
22. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Scarabaeoidea – Scirtoidea – Dascilloidea – Buprestoidea – Byrrhoidea. Revised and updated edition. Vol. 3 / eds. I. Löbl, D. Löbl. Brill, Leiden – Boston, 2016. 1011 p.
23. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Archostemata – Myxophaga – Aephaga. Revised and updated edition. Vol. 1 / eds. I. Löbl, D. Löbl. Brill, Leiden – Boston, 2017. 1443 p.
24. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Tenebrionoidea. Revised and updated second edition. Vol. 5 / eds. D. Iwan, I. Löbl. Brill, Leiden – Boston, 2020. 969 p.
25. Alonso-Zarazaga M. A., Barrios H., Borovec R., Bouchard P., Caldara R. Cooperative catalogue of Palaearctic Coleoptera Curculionoidea. Monografías Electrónicas S. E. A, 2022. Vol. 8. P. 1–556.
26. Honěk A., Martinková Z., Skuhrovec J., Bartak M., Bezděk J., Bogusch P., Hadrava J., Hájek J., Janšta P., Jelinek J. Arthropod fauna recorded in flowers of apomictic *Taraxacum* section *Ruderalia* // European Journal of Entomology. 2016. Vol. 113. P. 173–183.
27. Spornraft K. 50. Familie: Nitidulidae // Die Käfer Mitteleuropas / eds. H. Freude, K. W. Harde, G. A. Lohse. Band 7. Krefeld : Goecke & Evers Verlag, 1967. P. 20–77.
28. Martinková Z., Honěk A. Contrast adaptation to time constraints on development of two pre-dispersal predators of dandelion (*Taraxacum officinale*) seed // Biologia. 2008. Vol. 63. P. 418–426.
6. Hunt T., Bergsten J., Levkanicova Z., Papadopoulou A., John O. St., Wild R., Hammond P. M., Ahrens D., Balke M., Caterino M.S., Gómez-Zurita J., Ribera I., Barraclough T. G., Bocakova M., Bocak L., Vogler A. P. A comprehensive phylogeny of beetles reveals the evolutionary origins of a superradiation. *Science*, 2007, vol. 318, pp. 1913–1916.
7. Bezborodov V. G., Aistova E. V., Rogatnykh D. Yu. Anthophilous lamellicorn beetles (Coleoptera, Scarabaeidae) in the Far East Russia. *Amurian Zoological Journal*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 20–34 (in Russian).
8. Dorohin D. M., Lysenkov S. N., Elumeeva T. G. Comparison of ranges of insects visiting some Apiaceae species in Moscow Oblast. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Biological series*, 2019, vol. 124, no. 2, pp. 25–34 (in Russian).
9. Petrova N. A., Kashin A. S., Korneev M. G., Anikin V. V. Entomofauna of pollinators *Tulipa suaveolens* Roth in the Lower Volga Region. *Bulletin of Botanic Garden of Saratov State University*, 2019, vol. 17, iss. 1, pp. 3–17 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1682-1637-2019-1-3-17>
10. Lysenkov S. N. Concerning the difficulties in studies of ecological links of plants with flower-visiting insects (one and a half century of studies on *Veronica chamaedrys* L. as an example). *Journal of General Biology*, 2020, vol. 81, no. 5, pp. 342–351 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S004445962005005X>
11. Ermakova I. M. *Taraxacum officinale*. M. G. Vakhrameeva, ed. *Biological Flora of Moscow Region*. Moscow, Moscow State University Publishing, 1990, iss. 8, pp. 210–229 (in Russian).
12. Heneberg P., Bogusch P. To enrich or not to enrich? Are there any benefits of using multiple colors of pan traps when sampling aculeate Hymenoptera? *Journal of Insect Conservation*, 2014, vol. 18, pp. 1123–1136.
13. Szabo T. I. Nectar secretion in dandelion. *Journal of Apicultural Research*, 1984, vol. 23, pp. 204–208.
14. Honěk A., Martinkova Z., Hurka K., Stys P. Insect community in maturing capitula of dandelion (*Taraxacum officinale*). *Biologia*, 2005, vol. 60, pp. 559–565.
15. Honěk A., Stys P., Martinkova Z. Arthropod community of dandelion (*Taraxacum officinale*) capitula during seed dispersal. *Biologia*, 2013, vol. 68, pp. 330–336.
16. Honěk A., Martinkova Z., Saska P. Effect of size, taxonomic affiliation and geographic origin of dandelion (*Taraxacum* agg.) seeds on predation by ground beetles (Carabidae, Coleoptera). *Basic and Applied Ecology*, 2011, vol. 12, pp. 89–96.
17. Honěk A., Martinkova Z. Pre-dispersal predation of *Taraxacum officinale* (dandelion) seed. *Journal Ecology*, 2005, vol. 93, pp. 335–344.
18. Hofsten C. G. von. *Studies on the Genus Taraxacum with Special Reference to the Group Vulgaria* DT in Scandinavia. Stockholm, LTs, 1954. 431 p.
19. Kott S. A. *Sornye rastenija i mery bor'by s nimi* [Weeds and their control measures]. Moscow, State Publishing of Agricultural Literature, 1955. 384 p. (in Russian).

References

1. Kevan P. G., Baker H. G. Insects as flower-visitors and pollinators. *Annual Review of Entomology*, 1983, vol. 28, pp. 407–453.
2. Labandeira C. C. How old is the flower and the fly? *Science*, 1998, vol. 280, pp. 57–59.
3. Frame D. Generalist flowers, biodiversity and florivory: Implications for angiosperm origins. *Taxon*, 2003, vol. 52, pp. 681–685.
4. Saunders R. M. K. The diversity and evolution of pollination systems in Annonaceae. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 2012, vol. 169, pp. 222–244.
5. Wardhaugh C. W. How many species of arthropods visit flowers? *Arthropod-Plant Interactions*, 2015, vol. 9, pp. 547–565.



20. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*. Elateroidea – Derodontoida – Bostrichoidea – Lymexyloidea – Cleroidea – Cucujoidea. Löbl I., Smetana A. (eds.). Vol. 4. Stenstrup, Apollo Books, 2007. 935 p.
21. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*. Chrysomeloidea. Löbl I., Smetana A. (eds.). Vol. 6. Stenstrup, Apollo Books, 2010. 924 p.
22. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*. Scarabaeoidea – Scirtoidea – Dascilloidea – Buprestoidea – Byrrhoidea. Revised and updated edition. Löbl I., Löbl D. (eds.). Vol. 3. Brill, Leiden – Boston, 2016. 1011 p.
23. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*. Archostemata – Myxophaga – Adepaga. Revised and updated edition. Löbl I., Löbl D. (eds.). Vol. 1. Brill, Leiden – Boston, 2017. 1443 p.
24. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*. Tenebrionoidea. Revised and updated second edition. D. Iwan, Löbl I. (eds.). Vol. 5. Brill, Leiden – Boston, 2020. 969 p.
25. Alonso-Zarazaga M. A., Barrios H., Borovec R., Bouchard P., Caldara R. Cooperative catalogue of Palaearctic Coleoptera Curculionoidea. *Monografías Electrónicas S.E.A.*, 2022, vol. 8, pp. 1–556.
26. Honěk A., Martinkova Z., Skuhrovec J., Bartak M., Bezděk J., Bogusch P., Hadrava J., Hájek J., Janšta P., Jelinek J. Arthropod fauna recorded in flowers of apomictic *Taraxacum* section *Ruderalia*. *European Journal of Entomology*, 2016, vol.113, pp. 173–183.
27. Spornraft K. 50. Familie: Nitidulidae. H. Freude, K. W. Harde, G. A. Lohse, eds. *Die Käfer Mitteleuropas*. Band 7. Krefeld, Goecke & Evers Verlag, 1967, pp. 20–77.
28. Martinková Z., Honěk A. Contrast adaptation to time constraints on development of two pre-dispersal predators of dandelion (*Taraxacum officinale*) seed. *Biologia*, 2008, vol. 63, pp. 418–426.

Поступила в редакцию 07.03.23; одобрена после рецензирования 15.03.23; принята к публикации 16.03.23
The article was submitted 07.03.23; approved after reviewing 15.03.23; accepted for publication 16.03.23



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 227–235
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 227–235
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-227-235>, EDN: VNEBYU

Научная статья
УДК 598.293.1:591.52

Пространственное распределение гнёзд врановых птиц (Corvidae) в компонентах урбанизированной среды (на примере Кировского района г. Саратова)



Ю. И. Кулисева, Е. Ю. Мельников ✉

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

Кулисева Юлия Игоревна, студент 1-го курса магистратуры направления 06.04.01 «Биология», yulya.kuliseva@mail.ru

Мельников Евгений Юрьевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры морфологии и экологии животных, skylark88@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3597-6321>

Аннотация. Исследование посвящено особенностям пространственного размещения гнёзд четырёх видов врановых птиц (Corvidae): галки, грача, серой вороны и сороки – на территории Кировского района г. Саратова. В работе использовались следующие методы: методы маршрутных и площадочных учётов, картографическое моделирование, метод построения изолиний на основе картографических данных, оценка достоверности отличий в количестве гнёзд врановых с помощью критерия соответствия χ^2 , определение степени урбанизации разных участков района исследования на базе применённого Е. Л. Лыковым метода, оценка зависимости числа гнёзд от степени урбанизации территории при помощи коэффициента корреляции Спирмена. Проанализировано распределение 652 гнездовых построек по биотопам, проведена оценка плотности гнездования врановых в различных местообитаниях городской среды. Плотность расположения гнёзд достигает максимальных значений на территориях с обильными зелёными насаждениями, большим количеством мест для гнездования как природного, так и антропогенного происхождения и низким уровнем воздействия фактора беспокойства: на участках малоэтажной застройки, в ползащитных лесополосах, в природном парке «Кумысная поляна», на старом Воскресенском кладбище. Самыми избирательными при выборе мест размножения видами являются галка и грач, устраивающие гнёзда в постройках человека и на близко расположенных высоких деревьях. Серая ворона гнездится наиболее равномерно и максимально успешно освоила местообитания г. Саратова. Гнездовые участки сороки в большей степени приурочены к массивам древесной растительности, наибольшая плотность размещения её гнёзд характерна для природных и природно-антропогенных компонентов городской среды. Выявлена отрицательная связь между количеством гнёзд двух видов – серой вороны и сороки – и степенью урбанизации территории. На гнездование галки и грача в большей мере влияет не степень урбанизации, а наличие подходящих мест для размножения.

Ключевые слова: врановые, пространственное распределение, урбанизированная среда, изолинии, плотность гнездования, степень урбанизации

Для цитирования: Кулисева Ю. И., Мельников Е. Ю. Пространственное распределение гнёзд врановых птиц (Corvidae) в компонентах урбанизированной среды (на примере Кировского района г. Саратова) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 227–235. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-227-235>, EDN: VNEBYU

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

Article

The spatial distribution of corvid nests in the urbanized environmental components (using the example of the Kirovsky district of Saratov)

Yu. I. Kuliseva, E. Yu. Mel'nikov ✉

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

Yulia I. Kuliseva, yulya.kuliseva@mail.ru

Evgeniy Yu. Mel'nikov, skylark88@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3597-6321>

Abstract. This study is dedicated to the nest placement peculiarities of four species of the Corvidae family: the Jackdaw, Rook, Hooded Crow, and Eurasian Magpie – in the urbanized environmental components on the territory of the Kirovsky district of Saratov. The following methods were used in the work: route and areal accounting, cartographic modelling, plotting isolines based on cartographic data, assessing the reliability of differences in the number of corvid nests using Pearson's chi-squared test, determining the rate of urbanization of various areas of the model area based on the method used by E. L. Lykov, assessing the dependence of the number of nests on the rate of the territory urbanization using Spearman's correlation coefficient. The distribution of 652 nests according to the biotopes was analyzed, the assessment of the corvid nesting density in various urban environmental habitats was carried out. The nest placement density reaches its maximum in the areas with abundant green places, a large number of nesting sites, both of natural and anthropogenic origin and low rate of human disturbance, being in the areas with



low-rise buildings, in the forest belts, in the natural park "Kumysnaya polyana" and in the old Voskresenskoe cemetery. The Jackdaw and the Rook are the most selective for breeding sites species, their nests being located in human buildings and on closely placed tall trees. The Hooded Crow nests most evenly and successfully occupied the habitats of Saratov. The Magpie's nesting areas are more associated to large groups of woody vegetation, the highest density of its nest placement was observed in the natural and natural-anthropogenic components of the urban environment. The negative relation between the quantity of nests of the two species – the Hooded Crow and the Magpie – and the rate of the territory urbanization was revealed. The nesting of the Jackdaw and the Rook are affected mostly not by the urbanization rate, but the availability of breeding sites.

Keywords: corvids, spatial distribution, urbanized environment, isolines, nesting density, rate of the urbanization

For citation: Kuliseva Yu. I., Mel'nikov E. Yu. The spatial distribution of corvid nests in the urbanized environmental components (using the example of the Kirovsky district of Saratov). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 227–235 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-227-235>, EDN: VNEBYU

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

Введение

Одной из самых многочисленных групп птиц во многих населённых пунктах Европы и России выступают врановые птицы (Corvidae). Значительную роль в городских экосистемах играют такие виды, как галка (*Corvus monedula*), грач (*C. frugilegus*), серая ворона (*C. cornix*), сорока (*Pica pica*) [1–4]. Начав осваивать антропогенные ландшафты в разные столетия и с разной скоростью, эти виды успешно приспособились к условиям трансформированной среды, выработав ряд экологических, поведенческих и иных адаптаций [5]. В последние десятилетия врановые стали главной средообразующей составляющей орнитофауны городов, прежде всего в зимний период. Отличительные особенности этих птиц позволяют использовать их в биоиндикации, для изучения эволюционных процессов и взаимодействия животных с различными факторами окружающей среды [6, 7].

Как правило, сводки по птицам, обитающим в городах, выходят через значительные промежутки времени. Так, в г. Саратове значительная часть наблюдений по врановым птицам относится к исследованиям тридцатилетней давности и требует уточнений [8, 9]. В связи с этим важным аспектом изучения городских птиц является мониторинг их численности и отслеживание изменений в распространении и гнездовании разных видов на территории населённых пунктов.

Одним из применяемых методов при изучении распределения птиц является картографическое моделирование. Оно позволяет решать разнообразные научные задачи: вычислить гнездовую плотность видов, а также выявить места концентрации гнёзд в конкретном городе. Врановые птицы – это объект, удобный для мониторинга городской среды. Гнёзда врановых крупные, хорошо заметны на расстоянии, часто используются птицами на протяжении нескольких лет. Особенности этой группы птиц делают возможным отслеживание их пространственно-временной динамики.

Целью данной работы стало выявление особенностей пространственного распределения гнёзд врановых в местообитаниях крупного города на примере одного из административных районов г. Саратова.

Материалы и методы

В качестве модельного участка мы выбрали Кировский район г. Саратова, который имеет площадь 33,05 км² и включает природные (природный парк «Кумысная поляна»), природно-антропогенные (скверы, лесополосы) и селитебные (участки с разным типом застройки) компоненты урбанизированной среды [5, 8]. Сбор данных по гнездованию врановых проводился в весенне-летние месяцы 2020–2022 гг. Нами использовались методы маршрутных и площадочных учётов и направленный поиск гнёзд [10]. Для каждого гнезда были определены географические координаты, вид дерева и высота расположения.

Во время наблюдений отмечались как новые, так и старые гнездовые постройки. Среди последних не учитывались сильно разрушенные гнёзда, фиксировались лишь те, которые были повреждены незначительно и рядом с которыми находились врановые птицы. Новые гнёзда определялись по отсутствию видимых повреждений и наличию птиц, сидящих на кладке либо на ветках рядом с постройкой. Учёт прошлых гнёзд допустим в связи с тем, что в большинстве своём врановые сильно привязаны к одному участку, на котором могут размножаться несколько лет подряд, нередко не сооружая новые постройки, а восстанавливая старые [11].

Для гнёзд галок, размещаемых в г. Саратове только в искусственных сооружениях, регистрировались лишь координаты и тип сооружения. В связи с локализацией в нишах зданий увидеть сами гнездовые постройки галок не представлялось возможным, о наличии гнезда свидетельствовали регулярные залёты взрослых особей в наблюдаемое отверстие и вылеты из него. Подсчёт гнёзд проводился исходя из предположения,



что ниши зданий между собой не соединяются.

На территории района исследования были обнаружены 6 видов врановых птиц, однако гнездование было установлено лишь для четырёх из них: грача, галки, сороки и серой вороны. В течение репродуктивного периода ворон (*Corvus corax*) и сойка (*Garrulus glandarius*) неоднократно встречались в ползащитных лесных полосах на севере и в природном парке «Кумысная поляна» на юго-западе Кировского района. Поскольку обе птицы часто размножаются в местах, недоступных для людей, предпочитая более старые и высокие деревья на самых густых участках древесных массивов, их гнездовые постройки на модельном участке зарегистрированы не были [11]. Так, было найдено 652 гнезда врановых птиц: 51 галки, 15 грача, 302 серой вороны и 284 сороки.

Для оценки достоверности отличий в количестве гнёзд наиболее многочисленных видов – серой вороны и сороки – был применён критерий соответствия χ^2 , вычисляемый в компьютерной программе Statistica 10.0 [12].

В программе MapInfo 8.5 на основе оцифрованных спутниковых изображений программы SASPlanet была создана карта модельного участка, к которой привязывались все результаты учётов, т. е. точки расположения гнёзд с их ко-

ординатами и характеристиками. На карте были обозначены векторные полигоны, соответствующие изучаемым компонентам урбанизированной среды. В дальнейшем на карту накладывалась сетка с размером ячеек 500×500 м, в каждой из которых было подсчитано число гнездовых построек. С помощью приложения Vertical Mapper 3.0 по методу триангуляции со сглаживанием были построены изолинии плотности размещения гнёзд птиц в соответствии с градацией, при которой все значения плотности последовательно делятся на равные по диапазону величин группы: 1–7, 7–13, 13–19, 19–25 гнёзд/км² [13].

На основании метода, использованного в работах Е. Л. Лыкова [14, 15], для каждого квадрата района исследования площадью 500×500 м оценивалась степень урбанизации территории по пятибалльной шкале по аналогии с оценкой степени нарушенности ландшафта [16]. Принцип оценки квадратов (всего 173) базируется на процентном соотношении застроенной и озеленённой составляющей участков и отображён в табл. 1.

Связь числа гнездовых построек вороны и сороки со степенью урбанизации территории была проверена при помощи непараметрического показателя корреляции Спирмена в программе Statistica 10.0.

Таблица 1 / Table 1

**Оценка степени урбанизации территории Кировского района г. Саратова
в соответствии с пятибалльной шкалой**

Assessment of the urbanization rate of the Kirovsky district territory of Saratov according to the five-point scale

Балл / Point	Структура территории / Territory structure	Число квадратов (%) / Number of squares (%)
0	Большая часть квадрата занята самовозобновляющимися фитоценозами (природный парк, лесополосы и др.). Здания, асфальт и т. п. отсутствуют	23 (13,3)
1	До 80% квадрата занята самовозобновляющимися и относительно стабильно функционирующими фитоценозами, а застроенные территории занимают до 20%	14 (8,1)
2	60–80% квадрата занята самовозобновляющимися фитоценозами, а застроенные территории занимают 21–40%	9 (5,2)
3	Застроенные территории занимают 41–60% квадрата	22 (12,7)
4	Растительный покров занимает 20–40%, а застроенные территории 61–80% квадрата	58 (33,5)
5	Застроенные территории занимают более 80% площади квадрата	47 (27,2)

Результаты и их обсуждение

Полученное распределение гнёзд четырёх видов врановых по биотопам представлено в табл. 2 [17]. Как следует из полученных данных, в районе исследования грачи размножаются только в зоне малоэтажной жилой застройки, а галки – мало- и многоэтажной застройки. Ко-

личество гнёзд вороны и сороки различно для разных биотопов: оно больше на территориях с крупными группами деревьев, где ниже степень трансформации ландшафта и беспокойства со стороны людей. Местом постоянного гнездования этих двух видов выступают ползащитные лесополосы на севере Кировского района



Таблица 2 / Table 2

Распределение гнёзд врановых птиц по биотопам
Biotope distribution of corvid nests

Биотоп / Biotope	Площадь, км ² / Area, km ²	Количество гнёзд / Number of nests				Общее количество гнёзд / Total number of nests
		Галка / Jackdaw	Грач / Rook	Серая ворона / Hooded Crow	Сорока / Magpie	
Ботанический сад СГУ / The SSU Botanical Garden	0,23	0	0	6	0	6
Скверы / Squares	0,26	0	0	13	0	13
Кладбища / Cemeteries	0,64	0	0	17	45	62
Природный парк «Кумысная поляна» / The natural park “Kumysnaya polyana”	1,45	0	0	14	49	63
Лесополосы / Forest belts	2,36	0	0	128	155	283
Малозэтажная застройка / Low-rise buildings	3,40	47	15	27	10	99
Многоэтажная застройка / Multi-storey buildings	3,86	4	0	18	3	25
Индивидуальная застройка / Individual buildings	10,64	0	0	79	22	101

(2,36 км², 7,1% от общей площади модельного участка). Там было найдено 43,4% всех гнёзд, как прошлогодних, так и новых, в которых находились кладки или птенцы.

Уровень значимости отличий в размещении гнёзд между компонентами городской среды проверен при помощи критерия χ^2 . Количество гнездовых построек галки и грача недостаточно для данного анализа. Значения критерия составили $\chi^2 = 265,7$ ($p < 0,0001$) для серой вороны и $\chi^2 = 431,6$ ($p < 0,0001$) для сороки. Следовательно, распределение гнёзд обоих видов характеризуется сильной неравномерностью. Сравнение отличий в распределении между гнёздами вороны и сороки подтвердило закономерность и высокую значимость этих отличий: $\chi^2 = 293,6$ ($p < 0,0001$).

На территории Кировского района г. Саратова размещение гнездовых построек врановых является неоднородным: на некоторых незначительных по площади участках наблюдается гораздо более высокая численность птиц и гнёзд, чем в биотопах, занимающих наибольшие территории. Анализ пространственного распределения осуществлялся посредством построения изолиний гнездовой плотности врановых птиц, которые показаны на рис. 1.

По карте видно, что концентрация гнёзд особенно велика на участках малоэтажной застройки в центральной части района исследования (19–25 гнёзд/км²). Это объясняется приуроченностью к данному биотопу подавляющего большинства галок, размножающихся на модельном участке, и наличием многочисленных ниш, расположенных в старых зданиях близко друг от друга и позволяющих этому склерофильному виду вести колониальный образ жизни [11]. Меньших значений гнездовая плотность достигает в лесополосах в северной части Кировского района, в природном парке «Кумысная поляна» и на старом Воскресенском кладбище, которые представляют собой значительные по площади территории, занятые деревьями (13–19 гнёзд/км²). Низкой плотностью размещения гнёзд характеризуются районы индивидуальной и многоэтажной застройки (1–7 гнёзд/км²). В промышленной зоне, включающей наиболее трансформированные участки, гнёзда врановых обнаружены не были.

Результаты работы позволили установить, что в распределении гнёзд отдельных видов птиц имеются значительные отличия [18–19]. Галка и грач наиболее требовательны к выбору мест размножения. В связи со специфичностью гнездовой

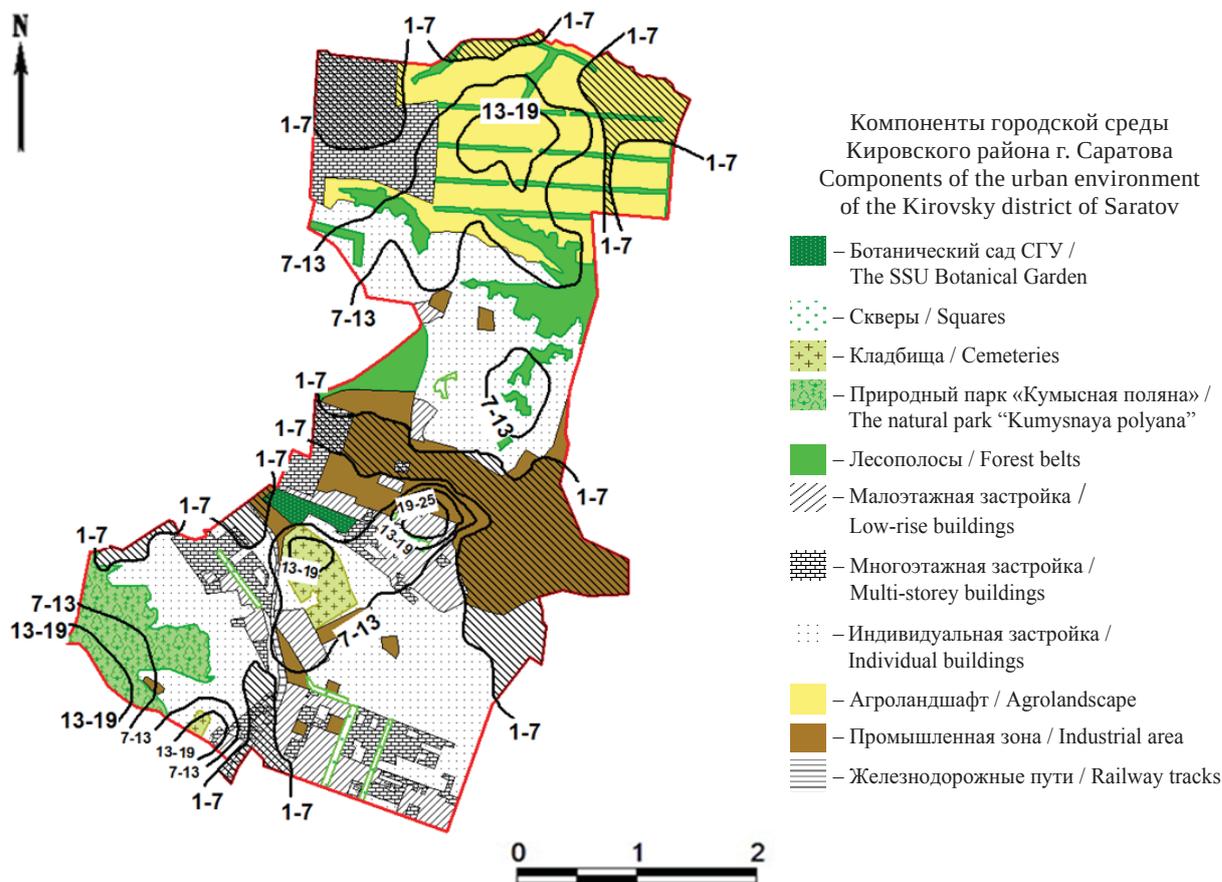


Рис. 1. Распределение плотности гнездования врановых птиц в Кировском районе г. Саратова (гнезд/км²). Жирной штриховкой обозначены территории, на которых гнёзда врановых не были обнаружены (цвет онлайн)
Fig. 1. Distribution of corvid nesting density in the Kirovsky district of Saratov (nests/km²). Bold hatching indicates areas where corvid nests were not found (color online)

биологии эти виды заселяют в г. Саратове весьма ограниченные по площади территории. Поэтому карты района исследования с изолиниями их плотности гнездования не приводятся.

Участок с максимальной концентрацией гнёзд галки (13–19 гнезд/км²) приходится на зону малоэтажной застройки в районе СХИ (центральная часть Кировского района), где она селится в вентиляционных отверстиях старых жилых домов и в нишах кирпичных трансформаторных подстанций. Низкими значениями плотности размещения гнёзд характеризуется небольшой участок на северо-западе района исследования, где местами для размножения птиц стали четыре опоры линий электропередач (ЛЭП) рядом с многоэтажными жилыми домами.

Скопления гнёзд грача представлены двумя колониями, расположенными в зоне малоэтажной застройки на ул. Большая Горная. Оба грачевника имеют небольшие размеры, более северный включает 7 гнёзд, более южный – 8. В этом месте имеются группы высоких деревьев,

принадлежащих видам тополь пирамидальный и ясень обыкновенный, которые позволяют размещать постройки скученно. Важным фактором, вероятно, выступает и наличие на гнездовой территории открытых участков травянистой растительности.

Большинство найденных построек принадлежали серой вороне и сороке. Оба вида в связи со своей многочисленностью, всеядностью и развитыми интеллектуальными способностями играют важную роль в урбоэкосистеме [20]. Гнёзда серой вороны, наиболее успешно освоившей городскую среду, распределены более равномерно, чем у других видов (рис. 2, а). Максимальная плотность (7–13 гнезд/км²) наблюдается лишь в искусственных насаждениях, находящихся на севере Кировского района. То, что эта птица ещё сто лет назад редко гнездилась вблизи человеческого жилья, а теперь является самым распространённым представителем врановых в селитебных компонентах крупного города, подтверждает высокие темпы урбанизации вида [21–23].

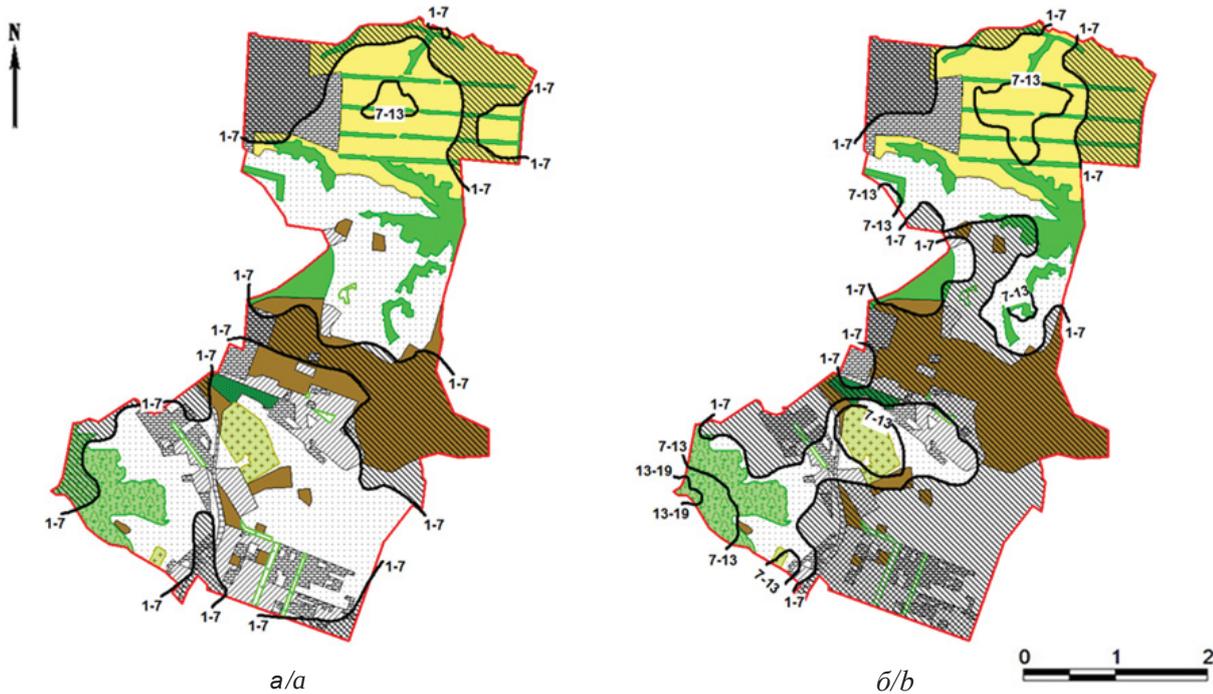


Рис. 2. Распределение плотности гнездования серой вороны (а) и сороки (б) в Кировском районе г. Саратова (гнезд/км²). Жирной штриховкой обозначены территории, на которых гнёзда врановых не были обнаружены. Условные обозначения компонентов городской среды см. рис. 1 (цвет онлайн)

Fig. 2. Distribution of nesting density of the Hooded Crow (a) and the Magpie (б) in the Kirovsky district of Saratov (nests/km²). Bold hatching indicates areas where corvid nests were not found. Refer to Fig. 1 for the urban environmental component legend (color online)

Размножение сороки связано с большими массивами древесной растительности в лесополосах в северной и центральной частях Кировского района, на территории «Кумысной поляны» и Воскресенского кладбища (7–13 гнезд/км²) (рис. 2, б). Этот дендрофильный вид предпочитает строить гнёзда на небольшой высоте в природных и природно-антропогенных компонентах среды, реже выводит потомство рядом с жилыми домами [24–25]. В настоящее время сорока в городах стала гораздо более многочисленной, чем в начале столетия, так как по «зелёным коридорам» пригородных лесополос и природных парков она постепенно проникает в озеленённые жилые кварталы населённых пунктов, приспосабливаясь к условиям трансформированных ландшафтов [26]. По мнению некоторых специалистов, в европейских городах и сёлах сорока входит в число тех видов, которые не только имеют относительно высокую численность и плотность населения, но и способны значительно увеличить их в ближайшем будущем [27].

Дальнейший статистический анализ распределения гнёзд серой вороны и сороки позволил выявить наличие отрицательной корреляционной зависимости между количеством гнездовых

построек двух видов и степенью урбанизации территории: чем ниже степень урбанизации, тем больше число гнёзд. Значения коэффициента Спирмена составляют $R_{N173} = -0,30$ ($p < 0,0001$) для вороны и $R_{N173} = -0,58$ ($p < 0,0001$) для сороки, что указывает на слабую и среднюю по силе связь соответственно.

Коэффициент корреляции подтверждает картографические данные о разном использовании урбанизированной среды серой вороной и сорокой. Слабая связь количества гнёзд вороны со степенью урбанизации биотопа свидетельствует о том, что этот вид способен выводить потомство практически в любых ландшафтах, где есть места для сооружения гнёзд, за исключением сильно трансформированных участков промышленной зоны. Связь сороки со степенью урбанизации имеет среднюю силу, следовательно, сорока больше зависит от компонентов среды, чем ворона. В то же время связь не максимальная, у птицы есть адаптивные возможности для успешного размножения в условиях города.

Из-за небольшого количества найденных гнёзд галки и грача корреляционный анализ для них не проводился. Число гнёзд этих двух видов связано не столько со степенью урбанизации



территории, сколько с наличием подходящих мест для гнездования, позволяющих селиться колониями. Для галок такими местами являются искусственные сооружения, для грачей – группы высоких деревьев.

Заключение

Таким образом, на гнездование врановых птиц в урбанизированной среде непосредственно влияет состояние её компонентов, в особенности зелёных насаждений. Гнездовые участки на территории города распределены неравномерно. Их скопления приурочены в основном к биотопам с обилием мест для гнездования как природного, так и антропогенного происхождения, где много древесной растительности и низка степень беспокойства со стороны человека. В Кировском районе г. Саратова максимальная плотность расположения гнёзд врановых характерна для участков малоэтажной застройки, природного парка «Кумысная поляна», старого Воскресенского кладбища и полезащитных лесополос.

В связи с особенностями воздействия факторов среды на птиц и их образом жизни (одиночно-семейным или колониальным) в распределении гнёзд отдельных видов наблюдаются значительные отличия. Наиболее избирательны при выборе мест размножения галка и грач, предпочитающие искусственные сооружения и крупные группы высоких деревьев соответственно. Серая ворона успешно заселила сильно трансформированные территории и гнездится наиболее равномерно. Гнездование сороки связано с крупными массивами древесной растительности, плотность размещения её построек максимальна в природных и природно-антропогенных компонентах городской среды.

Между количеством гнёзд вороны и сороки и степенью урбанизации территории прослеживается отрицательная корреляция. В то же время гнездование менее многочисленных видов – галки и грача – зависит от наличия подходящих мест для размножения в большей степени, чем от степени урбанизации.

Список литературы

- Егорова Г. В., Малярова А. В., Бекетова В. В. Фауна и население врановых птиц городов Мещерской низменности // Врановые птицы: экология, поведение, фольклор : сборник научных трудов / под ред. В. М. Константинова, Е. В. Лысенкова ; Мордов. гос. пед. ин-т. Саранск, 2002. С. 23–29.
- Константинов В. М. Врановые птицы как модель синантропизации и урбанизации // Экология врановых птиц в антропогенных ландшафтах : сборник материалов Международной научно-практической конференции / под ред. В. М. Константинова, Е. В. Лысенкова ; Мордов. гос. пед. ин-т. Саранск, 2002. С. 9–12.
- Константинов В. М. Особенности синантропизации и урбанизации врановых птиц // Врановые птицы Северной Евразии : сборник материалов IX Международной научно-практической конференции / под ред. В. М. Константинова. Омск : Полиграфический центр ИП Пономарева О. Н., 2010. С. 4–11.
- Родимцев А. С., Рахимов И. И., Маловичко Л. В., Микляева М. А., Скрялева Л. Ф., Анисимов А. Г. Состояние изученности врановых (Corvidae, Aves) Северной Евразии (по материалам прошедших совещаний и конференций) // Вестник Тамбовского государственного университета. Серия Естественные и технические науки. 2012. Т. 17, вып. 5. С. 1476–1481.
- Клауснитцер Б. Экология городской фауны. М. : Мир, 1990. 246 с.
- Божко С. И. К характеристике процесса урбанизации птиц // Вестник Ленинградского университета. Серия 3. Биология. 1971. Вып. 2, № 9. С. 5–14.
- Рахимов И. И., Рахимов М. И. Преадаптивные возможности птиц к заселению урбанизированной среды // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2011. Вып. 7. С. 79–84.
- Шляхтин Г. В., Завьялов Е. В., Табачишин В. Г. Птицы Саратова и его окрестностей: состав, охрана и экологическое значение. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1999. 124 с.
- Завьялов Е. В., Табачишин В. Г., Якушев Н. Н., Мосолова Е. Ю., Шляхтин Г. В., Кошкин В. А., Хучраев С. О., Угольников К. В. Птицы севера Нижнего Поволжья : в 5 кн. Кн. IV. Состав орнитофауны / под ред. Е. В. Завьялова. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2009. 268 с.
- Беляченко А. В., Шляхтин Г. В., Филипьев А. О., Мосолова Е. Ю., Мельников Е. Ю., Ермохин М. В., Табачишин В. Г., Емельянов А. В. Методы количественных учётов и морфологических исследований наземных позвоночных животных : учебно-методическое пособие для полевой практики по зоологии позвоночных животных и самостоятельной научной работы студентов биологического факультета. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2014. 148 с.
- Мацюра А. В., Зимарова А. А. Синантропизация врановых и особенности их адаптаций к антропогенным ландшафтам // Acta Biologica Sibirica. 2016. Т. 2, вып. 1. С. 150–199.
- Лакин Г. Ф. Биометрия : учеб. пособие для биол. спец. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 1990. 352 с.
- Мельников Е. Ю., Беляченко А. В., Беляченко А. А. Пространственное распределение видового разнообразия дятлообразных в урбанизированном ландшафте // Любичевские чтения – 2014. Современные проблемы экологии и эволюции : материалы междунар. науч. конф. Ульяновск : Изд-во УлГПУ, 2014. С. 374–380.
- Лыков Е. Л., Авилова К. В., Бёме И. Р. Некоторые сравнительные аспекты синантропизации птиц



- сем. дроздовых (Turdidae) в г. Калининград // Вестник Московского университета. Серия 16. Биология. 2009. Вып. 2. С. 33–40.
15. Лыков Е. Л. Численность и территориальное размещение лысухи (*Fulica atra*) и камышницы (*Gallinula chloropus*) в Калининграде // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2015. Вып. 7. С. 23–29.
16. Реймерс Н. Ф., Штильмарк Ф. Р. Особо охраняемые природные территории. М. : Мысль, 1978. 295 с.
17. Кулисева Ю. И., Мельников Е. Ю. Гнездование врановых птиц в компонентах урбанизированной среды г. Саратова // Экология врановых птиц в естественных и антропогенных ландшафтах Северной Евразии : материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, Москва, 16–17 марта 2022 г. / под ред. И. И. Рахимова. Казань : Олитех, 2022. С. 70–72.
18. Matsyura A. V., Zimaroyeva A. A., Jankowski K. Spatial patterns of seasonal distribution of Corvidae (the case of urban habitats) // Visnyk of Dnipropetrovsk University. Seria Biology. Ecology. 2016. Vol. 24, № 2. P. 459–465. <https://doi.org/10.15421/011662>
19. Szala K., Dylewski L., Tobolka M. Winter habitat selection of Corvids in an urban ecosystems // Urban Ecosystems. 2020. Vol. 23. P. 483–493. <https://doi.org/10.1007/s11252-020-00942-2>
20. Лысенков Е. В. Среодообразующая роль врановых в антропогенных ландшафтах // Экология врановых птиц в антропогенных ландшафтах : сборник материалов Международной научно-практической конференции / под ред. В. М. Константинова, Е. В. Лысенкова ; Мордов. гос. пед. ин-т. Саранск, 2002. С. 25–29.
21. Короткова Т. Б., Поддубная Н. Я. Приспособления серой вороны (*Corvus cornix* Linnaeus, 1758) к городской среде // Самарский научный вестник. 2019. Т. 8, вып. 1 (26). С. 47–54. <https://doi.org/10.24411/2309-4370-2019-11107>
22. Ko'vér L., Juhász L., Gyüre P. Nest-site selection of Hooded Crow (*Corvus cornix* L.) in urban environment // Acta Agraria Debreceniensis. 2012. Vol. 50. P. 35–39. <https://doi.org/10.34101/actaagr/50/2562>
23. Vuorisalo T., Andersson H., Hugg T., Lahtinen R., Laaksonen H., Lehikoinen E. Urban development from an avian perspective: causes of Hooded Crow (*Corvus corone cornix*) urbanisation in two Finnish cities // Landscape and Urban Planning. 2003. Vol. 62, № 2. P. 69–87. [https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(02\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(02)00124-X).
24. Jerzak L. Magpie *Pica pica* nest sites in urban habitats in Poland // Acta Ornithologica. 1997. Vol. 32, № 1. P. 69–76.
25. Wang Y., Chen S., Jiang P., Ding P. Black-billed Magpies (*Pica pica*) adjust nest characteristics to adapt to urbanization in Hangzhou, China // Canadian Journal of Zoology. 2008. Vol. 86. P. 676–684. <https://doi.org/10.1139/Z08-045>
26. Краснобаев Д. А., Константинов В. М. Сезонная и многолетняя динамика фауны и населения птиц урбанизированных ландшафтов Центрального района Европейской России за 40-летний период // Русский орнитологический журнал. 2008. Т. 17, вып. 423. С. 879–907.
27. Jokimäki J., Suhonen J. Distribution and habitat selection of wintering birds in urban environments // Landscape and Urban Planning. 1998. Vol. 39, № 4. P. 253–263.

References

1. Egorova G. V., Maliarova A. V., Beketova V. V. Fauna and population of corvids of the cities of the Meshchera Lowlands. In: *Vranovye ptitsy: ekologiya, povedenie, fol'klor: sbornik nauchnykh trudov*. Pod red. V. M. Konstantinova, E. V. Lysenkova [Konstantinov V. M., Lysenkov E. V., eds. Corvid birds: Ecology, Behavior, Folklore: A Collection of Scientific Works]. Saransk, Mordovian State Pedagogical Institute, 2002, pp. 23–29 (in Russian).
2. Konstantinov V. M. Corvid birds as a model of synanthropization and urbanization. In: *Ekologiya vranovykh ptits v antropogennykh landshaftakh: sbornik materialov Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii*. Pod red. V. M. Konstantinova, E. V. Lysenkova [Konstantinov V. M., Lysenkov E. V., eds. Ecology of Corvid Birds in Anthropogenic Landscapes: A Collection of Proceedings of the International Scientific and Practical Conference]. Saransk, Mordovian State Pedagogical Institute Publ., 2002, pp. 9–12 (in Russian).
3. Konstantinov V. M. Features of synanthropization and urbanization of Corvid birds. *Vranovye ptitsy Severnoi Evrazii: sbornik materialov IX Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii*. Pod red. V. M. Konstantinova. [Konstantinov V. M., ed. Corvid Birds of Northern Eurasia: A Collection of Proceedings of the IX International Scientific and Practical Conference]. Omsk, Poligraficheskii tsentr IP Ponomareva O. N. Publ., 2010, pp. 4–11 (in Russian).
4. Rodimtsev A. S., Rakhimov I. I., Malovichko L. V., Micklyayeva M. A., Skryleva L. F., Anisimov A. G. State of study of Corvid birds (Corvidae, Aves) of Northern Eurasia (on basis of past meetings and conferences). *Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences*, 2012, vol. 17, iss. 5, pp. 1476–1481 (in Russian).
5. Klausnitzer B. *Ekologiya gorodskoi fauny* [Ecology of Urban Fauna]. Moscow, Mir Publ., 1990. 246 p. (in Russian).
6. Bozhko S. I. To characterize the process of bird urbanization. *Vestnik of Leningrad University. Series 3. Biology*, 1971, vol. 2, iss. 9, pp. 5–14 (in Russian).
7. Rakhimov I. I., Rakhimov M. I. Preadaptive capabilities of birds to inhabit the urbanized environment. *Immanuel Kant Baltic Federal University's Vestnik*, 2011, iss. 7, pp. 79–84 (in Russian).
8. Shlyakhtin G. V., Zav'ialov E. V., Tabachishin V. G. *Ptitsy Saratova i ego okrestnostei: sostav, okhrana i ekologicheskoe znachenie* [Birds of Saratov and its Surroundings: Composition, Protection and Ecological Significance]. Saratov, Saratov State University Publ., 1999. 124 p. (in Russian).
9. Zav'ialov E. V., Tabachishin V. G., Yakushev N. N., Mosolova E. Yu., Shlyakhtin G. V., Koshkin V. A., Khuchraev S. O., Ugol'nikov K. V. *Ptitsy severa Nizhnego Povolzh'ia: v 5 kn. Kn. IV. Sostav ornitofauny*. Pod red. E. V. Zav'ialova. [Zav'ialov E. V., ed. Birds of the North-



- ern Lower Volga Region: in 5 vols. Vol. IV. Composition of Ornithofauna]. Saratov, Saratov State University Publ., 2011. 360 p. (in Russian).
10. Belyachenko A. V., Shlyakhtin G. V., Filip'echev A. O., Mosolova E. Yu., Mel'nikov E. Yu., Ermokhin M. V., Tabachishin V. G., Emel'ianov A. V. *Metody kolichestvennykh uchotov i morfologicheskikh issledovaniy nazemnykh pozvonochnykh zhivotnykh: uchebno-metodicheskoe posobie dlia polevoi praktiki po zoologii pozvonochnykh zhivotnykh i samostoiatel'noi nauchnoi raboty studentov biologicheskogo fakul'teta* [Methods of Quantitative Accounting and Morphological Studies of Terrestrial Vertebrates: An Educational and Methodological Manual for Field Practice in Vertebrate Zoology and Independent Scientific Work of Students of the Biological Faculty]. Saratov, Saratov State University Publ., 2014. 148 p. (in Russian).
 11. Matsyura A. V., Zimaroyeva A. A. Synanthropization of corvids and their adaptations towards human transformed landscapes. *Acta Biologica Sibirica*, 2016, vol. 2, iss. 1, pp. 150–199 (in Russian).
 12. Lakin G. F. *Biometriia: ucheb. posobie dlia biol. spets. vuzov. 4-e izd., pererab. i dop.* [Biometrics: A Manual for Students of Biological Specialties of Higher Educational Institutions. 4th ed., reprint. and add.]. Moscow, Vysshiaia shkola, 1990. 352 p. (in Russian).
 13. Mel'nikov E. Yu., Belyachenko A. V., Belyachenko A. A. Spatial distribution of woodpeckers' species diversity in urbanized landscape. *Liubishchevskie chteniia – 2014. Sovremennye problemy ekologii i evoliutsii: materialy mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Lyubishchev readings – 2014. Modern Problems of Ecology and Evolution: Proceedings of the International Scientific Conference]. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Pedagogical University Publ., 2014, pp. 374–380 (in Russian).
 14. Lykov E. L., Avilova K. V., Beme I. R. Some aspects of the synanthropization of the nine species of Turdidae family in Kaliningrad. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 16. Biology* [Herald of Moscow University. Series 16. Biology], 2009, iss. 2, pp. 33–40 (in Russian).
 15. Lykov E. L. The number and territorial distribution of the Coot (*Fulica atra*) and the Moorhen (*Gallinula chloropus*) in Kaliningrad. *Immanuel Kant Baltic Federal University's Vestnik*, 2015, iss. 7, pp. 23–29 (in Russian).
 16. Reimers N. F., Shtil'mark F. R. *Osobo okhraniayemye prirodnye territorii* [Specially Protected Natural Territories]. Moscow, Mysl', 1978. 295 p. (in Russian).
 17. Kuliseva Yu. I., Melnikov E. Yu. Nesting of corvids in the components of the urbanized environment of Saratov. *Ekologiya vranovykh ptits v estestvennykh i antropogennykh landshaftakh Severnoi Evrazii: materialy Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, Moskva, 16–17 marta 2022 g., pod red. I. I. Rakhimova* [Rakhimov I. I., ed. Ecology of Corvids in Natural and Anthropogenic Landscapes of Northern Eurasia: Proceedings of the All-Russian Scientific Conference with International Participation, Moscow, March 16–17, 2022]. Kazan, Olitech, 2022, pp. 70–72 (in Russian).
 18. Matsyura A. V., Zimaroyeva A. A., Jankowski K. Spatial patterns of seasonal distribution of Corvidae (the case of urban habitats). *Visnyk of Dnipropetrovsk University. Seria Biology. Ecology*, 2016, vol. 24, no. 2, pp. 459–465. <https://doi.org/10.15421/011662>
 19. Szala K., Dylewski Ł., Tobolka M. Winter habitat selection of Corvids in an urban ecosystems. *Urban Ecosystems*, 2020, vol. 23, pp. 483–493. <https://doi.org/10.1007/s11252-020-00942-2>
 20. Lysenkov E. V. The environmental role of Corvids in anthropogenic landscapes. In: *Ekologiya vranovykh ptits v antropogennykh landshaftakh: sbornik materialov Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Pod red. V. M. Konstantinova, E. V. Lysenkova* [Konstantinov V. M., Lysenkov E. V., eds. Ecology of Corvid Birds in Anthropogenic Landscapes: A Collection of Proceedings of the International Scientific and Practical Conference]. Saransk, Mordovian State Pedagogical Institute Publ., 2002, pp. 25–29 (in Russian).
 21. Korotkova T. B., Poddubnaya N. Y. Adaptations of the Hooded Crow (*Corvus cornix* Linnaeus, 1758) to urban environment. *Samara Journal of Science*, 2019, vol. 8, iss. 1 (26), pp. 47–54 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/2309-4370-2019-11107>
 22. Kövér L., Juhász L., Gyüre P. Nest-site selection of Hooded Crow (*Corvus cornix* L.) in urban environment. *Acta Agraria Debreceniensis*, 2012, vol. 50, pp. 35–39. <https://doi.org/10.34101/actaagrar/50/2562>
 23. Vuorisalo T., Andersson H., Hugg T., Lahtinen R., Laaksonen H., Lehtikoinen E. Urban development from an avian perspective: Causes of Hooded Crow (*Corvus corone cornix*) urbanisation in two Finnish cities. *Landscape and Urban Planning*, 2003, vol. 62, no. 2, pp. 69–87. [https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(02\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(02)00124-X)
 24. Jerzak L. Magpie *Pica pica* nest sites in urban habitats in Poland. *Acta Ornithologica*, 1997, vol. 32, no. 1, pp. 69–76.
 25. Wang Y., Chen S., Jiang P., Ding P. Black-billed Magpies (*Pica pica*) adjust nest characteristics to adapt to urbanization in Hangzhou, China. *Canadian Journal of Zoology*, 2008, vol. 86, pp. 676–684. <https://doi.org/10.1139/Z08-045>
 26. Krasnobaev D. A., Konstantinov V. M. Seasonal and long-term dynamics of fauna and bird populations in urbanized landscapes of the Central region of European Russia over a 40-year period. *The Russian Journal of Ornithology*, 2008, vol. 17, no. 423, pp. 879–907 (in Russian).
 27. Jokimäki J., Suhonen J. Distribution and habitat selection of wintering birds in urban environments. *Landscape and Urban Planning*, 1998, vol. 39, no. 4, pp. 253–263.

Поступила в редакцию 12.12.22; одобрена после рецензирования 09.04.23; принята к публикации 12.04.23
The article was submitted 12.12.22; approved after reviewing 09.04.23; accepted for publication 12.04.23



PERSONALIA

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 236–247

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 236–247

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-236-247>

EDN: UETDNO

Статья

УДК 378.4: 378.12

История становления и развития микробиологии в Саратовском государственном университете

Д. В. Уткин , С. А. Степанов

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

Уткин Денис Валерьевич, доктор биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, biofac@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5903-7700>

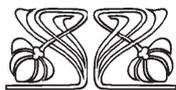
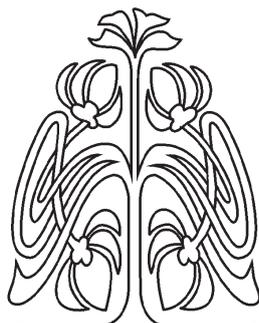
Степанов Сергей Александрович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений, biofac@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6399-7678>

Аннотация. Представлены истоки зарождения изучения микробиологии в Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н. Г. Чернышевского (СГУ), становления и развития с момента создания кафедры микробиологии в Саратовском университете в 1918 г. под руководством Алексея Ильича Бердникова до учебной и научно-практической деятельности кафедры микробиологии и физиологии растений в настоящее время. История кафедры тесно связана с деятельностью выдающихся ученых-микробиологов: Александра Александровича Богомольца, Сергея Михайловича Никанорова, первого заведующего кафедрой микробиологии биологического факультета СГУ – Альберта Рейнгольдовича Вернера, заведующих Марии Петровны Гнутенко, Марины Константиновны Щегловой, Павла Абрамовича Чирова, сформировавших основные направления научных исследований. Страницы истории нашей страны отразились в жизни сотрудников кафедры: репрессии 1930-х гг., депортация немцев Поволжья 1941 г., Великая Отечественная война 1941–1945 гг. В 1955 г. кафедру микробиологии объединили с кафедрой анатомии и физиологии растений. Кафедра стала колыбелью научных и учебных подразделений учреждений г. Саратова – кафедры биохимии и биофизики СГУ, кафедры микробиологии СГМУ, ФКУН Российского противочумного института «Микроб» Роспотребнадзора. В настоящее время научную и педагогическую деятельность кафедры микробиологии и физиологии растений СГУ обеспечивают заведующий кафедрой Сергей Александрович Степанов, доценты Александра Михайловна Петерсон, Елена Владимировна Глинская, Денис Валерьевич Уткин, Валерия Валерьевна Коробко, Михаил Юрьевич Касаткин.

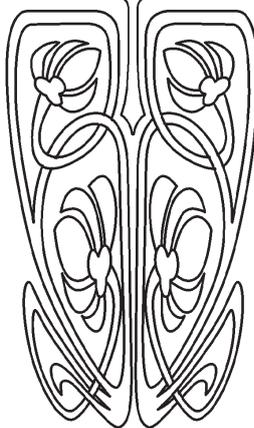
Ключевые слова: кафедра микробиологии и физиологии растений, СГУ, история кафедры **Благодарности.** Авторы выражают благодарность сотрудникам Центрального сибирского ботанического сада СО РАН (г. Новосибирск) Е. А. Королюк за подготовку и передачу архивных материалов о деятельности А. Р. Вернера, хранящихся в «Ботаническом музее Сибири» и архивах ЦСБС СО РАН; архивариусу ФГБНУ «Омский АНЦ» Т. М. Коханской за подготовку и передачу архивных материалов о деятельности А. Р. Вернера.

Для цитирования: Уткин Д. В., Степанов С. А. История становления и развития микробиологии в Саратовском государственном университете // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 236–247. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-236-247>, EDN: UETDNO

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



ПРИЛОЖЕНИЯ





Article

The history of the formation and development of microbiology at Saratov State University

D. V. Utkin , S. A. Stepanov

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

Denis V. Utkin, biofac@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5903-7700>

Sergey A. Stepanov, biofac@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6399-7678>

Abstract. The review presents the origins of the study of microbiology at the Saratov State University, the formation and development from the establishment of the Department of Microbiology at Saratov University in 1918 under the leadership of Alexei Ilyich Berdnikov to the educational and scientific-practical activities of the Department of Microbiology and Plant Physiology at the present time. The history of the department is closely connected with the activities of outstanding microbiologists Alexander Alexandrovich Bogomolets, Sergey Mikhailovich Nikanorov, the first head of the Department of Microbiology of the Faculty of Biology of SSU – Albert Reingoldovich Werner, heads of the Department Maria Petrovna Gnutenko, Marina Konstantinovna Shcheglova, Pavel Abramovich Chirov, who formed the main directions of scientific research. Pages of the history of our country were reflected in the life of the staff of the department: the repressions of the 1930s, the deportation of the Volga Germans in 1941, the Great Patriotic War of 1941–1945. In 1955 The Department of Microbiology is combined with the Department of Plant Anatomy and Physiology. The department has become the cradle of scientific and educational departments of Saratov institutions – the Department of Biochemistry and Biophysics of SSU, the Department of Microbiology of SSMU, the Federal State Institution of the Russian Anti-Plague Institute “Microbe” of Rospotrebnadzor. Currently, scientific and pedagogical activities of the Department of Microbiology and Plant Physiology of the SSU N. G. Chernyshevsky is provided by the head of the department Sergey Alexandrovich Stepanov, docents Alexandra Mikhailovna Peterson, Elena Vladimirovna Glinkaya, Denis Valeryevich Utkin, Valeria Valeryevna Korobko, Mikhail Yuryevich Kasatkin.

Keywords: Department of Microbiology and Plant Physiology, Saratov State University, History of the Department

Acknowledgement. The authors acknowledge employee of the Central Siberian Botanical Garden SB RAS (Novosibirsk) Elena A. Korolyuk for the preparation and transfer of archival materials about the activities of Albert R. Werner, stored in the “Botanical Museum of Siberia” and the archives of the CSBS SB RAS and archivist of the Omsk ANC, Tatiana M. Kohanskaya for the preparation and transfer of archival materials about the activities of Albert R. Werner.

For citation: Utkin D. V., Stepanov S. A. The history of the formation and development of microbiology at Saratov State University. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 236–247 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-236-247>, EDN: UETDNO

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

Путь обретений и потерь...
Жизнь – невозвратные мгновенья.
Мне дороги: земная твердь,
Пожар любви и вдохновенье.

В. Чернобаев

История кафедры микробиологии и физиологии растений Саратовского университета тесно связана с историей страны, пройдя долгий путь обретений и потерь.

В 1935 г. на биологическом факультете Саратовского государственного университета была открыта кафедра микробиологии, которую возглавил выпускник педагогического факультета Саратовского университета доцент Альберт Рейнгольдович Вернер. Однако история кафедры началась задолго до этого события...

Колыбелью отечественной микробиологии можно считать Санкт-Петербургский университет, в котором учились и преподавали такие выдающиеся микробиологи и вирусологи, как Лев Семёнович Ценковский, Михаил Степанович Воронин, Илья Ильич Мечников, Сергей Николаевич Виноградский, Дмитрий Иосифович Ивановский.

Основоположником отечественной микробиологии и иммунологии по праву является великий русский ученый И. И. Мечников. Он заложил основы фагоцитарной теории иммунитета, учения об антагонистических отношениях между различными группами микроорганизмов. Кроме того, И. И. Мечников фактически стал учителем всех русских микробиологов конца XIX в., когда на смену отдельным ученым, обогатившим микробиологию своими открытиями, пришли крупные научные школы. Илья Ильич Мечников и Яков Юрьевич Бардах впервые в России в 1885 г. начали преподавать такой предмет, как «Микробиология» в Новороссийском университете (ныне Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова). Вместе с Николаем Фёдоровичем Гамалеем Илья Ильич Мечников в 1886 г. в Одессе организовали первую в России бактериологическую лабораторию – Пастеровскую станцию. В 1887 г. И. И. Мечников был приглашен Луи Пастером в его Институт в Париже, где возглавил одну из лабораторий.

В 1900–1902 гг. в Институте Пастера у И. И. Мечникова работал Лев Александрович



вич Тарасевич – русский и советский иммунолог, эпидемиолог и микробиолог. Он был другом и одним из любимых учеников И. И. Мечникова, последователем его клеточной теории иммунитета. С 1902 г. Лев Алексан-

дрович читал курс лекций по бактериологии в Новороссийском университете в Одессе. Слушателем курсов и учеником Л. А. Тарасевича стал Александр Александрович Богомолец.



Александр Александрович Богомолец (1881–1946)
Alexander Alexandrovich Bogomolets (1881–1946)

Непосредственное общение с представителями школы И. И. Мечникова послужило основой формирования научных интересов студента А. А. Богомольца. Он развил теорию И. И. Мечникова о старении и отметил важную роль соединительной ткани в процессе старения организма. Л. А. Тарасевич увидел в молодом А. Богомольце последователя богатого научного творчества И. И. Мечникова. В 1911 г. А. А. Богомолец проходил стажировку во Франции – в Институте Па-

стера и Сорбонне для получения профессорского звания. По возвращении в Россию он был приглашен в Саратов на кафедру общей патологии и бактериологии Императорского Николаевского университета, которую и возглавил.

Императорский Николаевский университет – последний из 12 классических Императорских университетов Российской империи был открыт в 1909 г. в составе, на тот момент, единственного факультета – медицинского.



Императорский Николаевский университет 1913 г.
Imperial Nikolaevsky University 1913



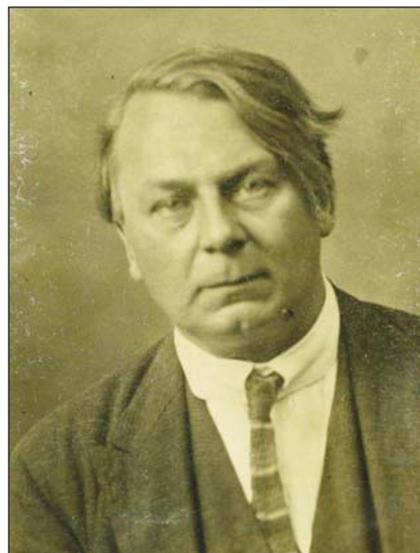
Обладающий широкими знаниями А. А. Богомолец хорошо понимал значение и роль бактерий в патологии человека. С 1912 г. на кафедре общей патологии Саратовского университета он стал вести для студентов факультативный курс по бактериологии и медицинской микробиологии с основами учения об иммунитете. Кроме того, А. А. Богомолец организовал в Саратовском агрономическом и ветеринарном институтах кафедры микробиологии и общей патологии [1].

В 1909 г. с открытием Саратовского университета Губернское Земство ходатайствовало о создании на медицинском факультете отдельной кафедры бактериологии, однако ходатайство было отклонено Министерством Народного Просвещения. Позже, в феврале 1918 г. А. А. Богомолец снова инициировал предложение о создании в Саратовском университете самостоятельной кафедры бактериологии [1].

Решением Ученого совета университета кафедра микробиологии была организована 8 апреля 1918 г. Первым заведующим стал Алексей Ильич Бердников – представитель Петербургской школы микробиологов, работавший под руководством одного из основоположников отечественной эпидемиологии профессора Даниила Кирилловича Заболотного [1].

Алексей Ильич до начала работы в Саратовском университете, с 1916 по 1917 гг., руководил «Особой лабораторией» в знаменитом чумном форте «Александр I» близ Кронштадта [2].

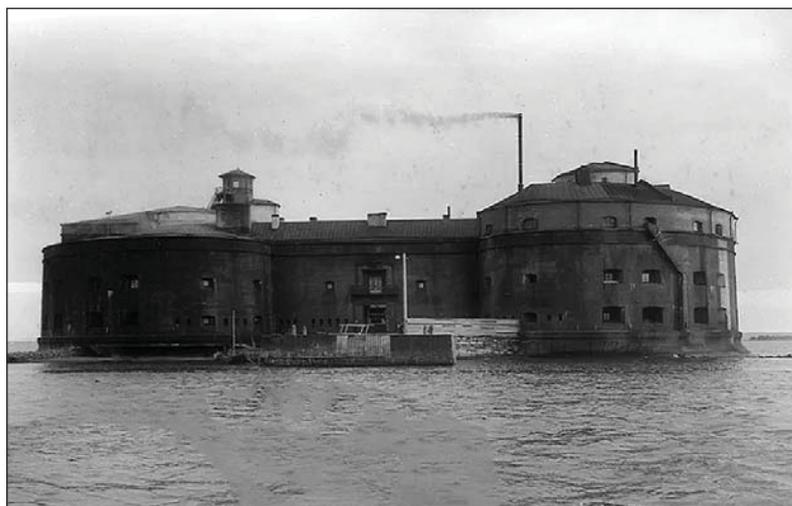
Летом 1918 г. с закрытием чумного форта А. И. Бердников прибыл в Саратов из Петрограда. Он тайно вывез из форта культуры воз-



Алексей Ильич Бердников (1877–1940?)
– заведующий кафедрой микробиологии,
1918–1921 гг.

Alexey Ilyich Berdnikov (1877–1940?) –
Head of the Department of Microbiology,
1918–1921

будителей чумы и холеры, а также часть оборудования. По приезде в Саратов А. И. Бердников поднял вопрос об открытии на базе кафедры бактериологии Саратовского университета специализированного микробиологического института. 18 октября 1918 г. в составе кафедры был открыт Краевой институт микробиологии и эпидемиологии Юго-Востока РСФСР (ныне ФКУН Российский противочумный институт «Микроб» Роспотребнадзора) [2].



Форт «Александр I»
Fort "Alexander I"



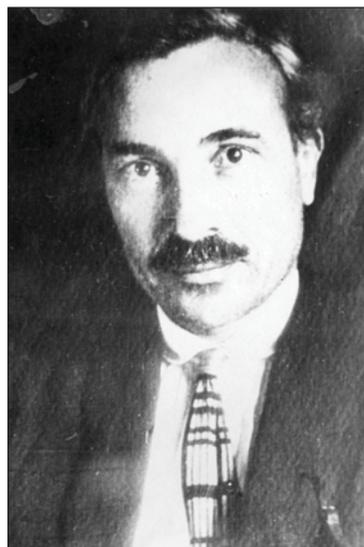
Первое здание института «Микроб» на ул. Казарменной (ул. Университетская, д. 46), 1919 г.
The first building of the Institute «Microbe» on Kazarmennaya St. (Universitetskaya St., 46), 1919

А. И. Бердников возглавил созданный институт, ставший ведущим научно-исследовательским учреждением, обеспечивающим санитарно-эпидемиологическую охрану территории России от особо опасных инфекционных болезней. В 1921 г. А. И. Бердников эмигрировал в Париж, в конце 1930-х гг. уехал на Дальний Восток, поселился недалеко от Шанхая и через два-три года скончался [2].

В последующем кафедре микробиологии медицинского факультета Саратовского университета возглавляли профессор А. В. Лавринович (с 1921 по 1923 г.), профессор Сергей Михайлович Никаноров (с 1923 по 1931 гг.) [1].

Нужно отметить особый вклад С. М. Никанорова в развитие противочумной службы России. Он окончил Варшавский университет, прошел подготовку в особой лаборатории Института экспериментальной медицины в форте «Александр I». Возглавлял противочумную лабораторию в селе Ханская ставка (Казахстан), руководил противоэпидемическими мероприятиями по локализации очагов чумы в степях Киргизии. С. М. Никаноров – первый среди врачей получил орден Трудового Красного Знамени [3].

В этот период на кафедре микробиологии работали: Сарра Исааковна Борю, Анна Иосифовна Дробышевская, Галина Александровна Вольферц, Мария Петровна Гнутенко, Михаил Гордеевич Лохов, Софья Исидоровна Шеришорина [4]. С 1921 по 1931 г. С. М. Никаноров также возглавлял Государственный краевой институт микробиологии и эпидемиологии Юго-Востока



Сергей Михайлович Никаноров (1887–1973) – заведующий кафедрой микробиологии, 1923–1931 гг.
Sergey Mikhailovich Nikanorov (1887–1973) – Head of the Department of Microbiology, 1923–1931

России (ФКУН Российский противочумный институт «Микроб» Роспотребнадзора) [2].

В 1930-х гг. в стране начались политические репрессии. В 1931 г. по фальсифицированному «делу немецкого профессора Цейса и вредительско-диверсионной шпионской контрреволюционной организации микробиологов» С. М. Никаноров был осужден и привлечен для работы в



Бюро особого назначения Особого отдела ОГПУ (Суздаль), где наряду с другими арестованными микробиологами занимался разработкой бактериологического оружия [5]. Впоследствии сослан в Казахстан, вторично арестован в 1937 г. в Алма-Ате и приговорен к расстрелу, реабилитирован в 1956 г. [3].

В 1930 г. медицинский факультет Саратовского университета преобразован в самостоятельное высшее учебное заведение – Саратовский медицинский институт. Вместе с отделившимися от университета факультетами в новые вузы ушли ведущие профессора, были переданы учебные корпуса и часть оборудования. Часть кафедр университета, в том числе и кафедра микробиологии, предназначенные для подготовки врачей, отошли к медицинскому институту. В составе медицинского института кафедру в разное время возглавляли Владимир Всеволодович Сукнев (1931–1934 гг.), Мария Петровна Гнутенко (1934–1937 гг.), София Исидоровна Шеришорина (1937–1973 гг.), Геннадий Маркович Шуб (1973–2014 гг.), Владимир Викторович Кутырев (с 2014 г. по настоящее время) – директор ФКУН Российский противочумный институт «Микроб» Роспотребнадзора с 1997 г. [1].

В 1935 г. в Саратовском университете в составе биологического факультета, открытого в 1931 г., организована кафедра микробиологии. Указанная кафедра очень быстро развилась как научно-педагогический центр микробиологии в Саратове и пользовалась большой популярностью [6].

Заведование кафедрой поручили доценту Альберту Рейнгольдовичу Вернеру. А. Р. Вернер в течение 5 лет был деканом биологического факультета [7].



Первое помещение кафедры микробиологии, 1935 г.

The first room of the Department of Microbiology in 1935

А. Р. Вернер окончил в 1929 г. естественное отделение педагогического факультета Саратовского университета, работал старшим ассистентом отдела прикладной ботаники Института засухи (ныне НИИ сельского хозяйства Юго-Востока), являлся внештатным сотрудником Института физиологии растений АН СССР. Первые работы А. Р. Вернера направлены на выяснение



Альберт Рейнгольдович Вернер (1904–1965) – заведующий кафедрой микробиологии, 1935–1941 гг.

Albert Reingoldovich Werner (1904–1965) – Head of the Department of Microbiology 1935–1941



микробного биоразнообразия почв Юго-Востока СССР. С начала 1932 г., будучи ассистентом, а затем доцентом, вел научно-педагогическую работу в Саратовском университете, а также курсы по общей микробиологии и физиологии растений в Саратовском педагогическом институте. Научные интересы А. Р. Вернера сформировались под влиянием физиологической школы выдающегося российского и советского ученого-физиолога Андрея Александровича Рихтера, возглавлявшего в то время кафедру анатомии и физиологии растений Саратовского университета. В тридцатых годах А. Р. Вернер впервые в науке поднял вопрос о роли дополнительных веществ в питании микроорганизмов. Совместно с Е. Г. Клинг он разработал методику определения веществ биоса (*устар.*) – бактериальных факторов роста и установил значение этих веществ в устойчивости растений против инфекций [7]. Исследование биотических веществ в высших растениях способствовало «физиологизации» работ А. Р. Вернера. В 1930-е гг. А. Р. Вернер занимался исследованиями в области почвенной микробиологии, принимал участие в экспедициях в Заволжье для решения проблем ирригации и в Ферганскую долину для борьбы с вилтом хлопчатника. В 1938 г. Совет Московского государственного университета присвоил А. Р. Вернеру ученую степень кандидата биологических наук без защиты диссертации; а в мае 1941 г. в Томском государственном университете А. Р. Вернер защитил докторскую диссертацию на тему «Вещества клеточного деления и их физиологическое значение». В его работе были обобщены исследования о роли веществ биоса в физиологии грибов и бактерий [8].

Осенью 1941 г. по Указу Президиума Верховного Совета СССР «О переселении немцев, проживающих в районах Поволжья» от 28 августа 1941 г. ликвидирована Автономная республика немцев Поволжья и произведена тотальная депортация немцев, проживавших на ее территории. Эта участь не обошла стороной и А. Р. Вернера. Осенью 1941 г. А. Р. Вернер с семьей депортирован из Саратова в один из колхозов Казахстана, где устроился на работу конюхом [9, 10]. Депортации был подвергнут также доцент кафедры Владимир Федорович Альтергот. В декабре 1941 г. А. Р. Вернер поступил на работу старшим научным сотрудником на Убинскую опытно-мелиоративную станцию Всесоюзного института гидротехники и мелиорации (Новосибирская область). В этот период А. Р. Вернер исследовал роль микробного фактора в солевом режиме и при окультуривании болотных почв.

В 1955 г. по приглашению директора Сибирского НИИ сельского хозяйства А. Р. Вернер переехал в Омск, где возглавил лабораторию физиологии растений и микробиологии до ноября 1959 г. [8]. В последние годы жизни, 1959–1965 гг., заведовал лабораторией микробиологии Центрального Сибирского ботанического сада Сибирского отделения АН СССР, с 1961 по 1963 г. был заместителем директора по научной части [7]. В этот период А. Р. Вернер изучал микрофлору засоленных почв и осушенных болот в Барабинской низменности, грибную флору почв Западной Сибири и др. С 1963 г. являлся заместителем председателя Сибирского отделения Всесоюзного микробиологического общества, членом Координационного Совета по проблемам вилта хлопчатника [9, 10].

С отъездом А. Р. Вернера в 1941 г. работа кафедры микробиологии в Саратовском университете была свёрнута и вновь была восстановлена лишь в 1947 г. Кафедра микробиологии продолжила работы, начатые А. Р. Вернером [6].

В 1947 г. заведование кафедрой микробиологии было поручено Марии Петровне Гнутенко. В 1956 г. М. П. Гнутенко возглавила кафедру микробиологии, объединённую с кафедрой анатомии и физиологии растений [6].



Мария Петровна Гнутенко (1892–1971) – заведующий кафедрой микробиологии, 1947–1955 гг., кафедрой физиологии растений и микробиологии, 1956–1971 гг.

Maria Petrovna Gnutenko (1892–1971) – Head of the Department of Microbiology, 1947–1955, Department of Plant Physiology and Microbiology, 1956–1971



Кафедрой анатомии и физиологии растений в Саратовском университете в разное время руководили Андрей Александрович Рихтер (1923–1931 гг.), Кронид Тимофеевич Сухоруков (1931–1935 гг.), Николай Александрович Максимов (1935–1940 гг.), Дмитрий Филиппович Проценко (1940–1941 гг.), Лев Иосифович Рубенчик (1941–1942 гг.), Сергей Дмитриевич Львов (1942–1944 гг.), Ирина Владимировна Красовская (1944–1952 гг.), А. Д. Смирнова (1952–1953 гг.), Николай Петрович Красинский (1953–1955 гг.). В ноябре 1955 г. кафедра анатомии и физиологии растений была объединена с кафедрой микробиологии, а заведующим был назначен Н. П. Красинский [6, 11].

М. П. Гнутенко в 1947 г. защитила докторскую диссертацию, а в 1949 г. была утверждена в звании профессора. Научные интересы М. П. Гнутенко и сотрудников кафедры в данный период были связаны с изучением взаимоотношений микроорганизмов между собой и с высшими растениями, а также вопросами изменчивости микроорганизмов и использования их в народном хозяйстве. В это время на кафедре изучались фильтрующие формы бактерий, условия их возникновения и методы выращивания, факторы изменчивости, такие как ультразвук, радиоактивные препараты, антибиотики, лиофилизация микроорганизмов, повышение приживаемости семян дуба за счет грибов-микоризообразователей, разрабатывались меры борьбы с токсическим бактериозом арбузов, биологические методы борьбы с хлебным жуком, исследовались штаммы азотфиксирующих бактерий из сухих почв, были отобраны активные расы молочнокислых бактерий в качестве закваски для silования кукурузы [6].

В 1964–1965 гг. для чтения курса лекций «Химия и биохимия нуклеиновых кислот» М. П. Гнутенко пригласила ассистента кафедры биохимии Саратовского медицинского института Владимира Владимировича Игнатова – ученика советского биохимика профессора Николая Николаевича Ивановского [12].

В 1967 г. М. П. Гнутенко обратилась к ректору Саратовского университета с предложением организовать на кафедре физиологии растений и микробиологии учебно-научную лабораторию биохимии и биофизики. Первым руководителем новой лаборатории стал доцент кафедры физиологии растений и микробиологии В. В. Игнатов. В 1974 г. после выхода Постановления ЦК КПСС и Совета министров СССР «О мерах по ускорению развития молекулярной биологии и молекулярной генетики и использованию их достижений в народном хозяйстве»



Владимир Владимирович Игнатов (1935–2018) – заведующий лабораторией биохимии и биофизики в 1967–1976 гг., заведующий кафедрой биохимии и биофизики в 1976–1988 гг., директор Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 1980–2007 гг.

Vladimir Vladimirovich Ignatov (1935–2018) – Head of the Laboratory of Biochemistry and Biophysics 1967–1976, Head of the Department of Biochemistry and Biophysics 1976–1988, Director of the Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of the Russian Academy of Sciences 1980–2007

лаборатория была преобразована в самостоятельную кафедру биохимии и биофизики. Кафедра стала колыбелью и кузницей кадров созданного в 1980 г. Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов АН СССР во главе с В. В. Игнатовым. Институт является ведущим научным учреждением, решающим фундаментальные вопросы взаимоотношений микроорганизмов и растений, ассоциативных симбиозов, биоремедиации почв [13].

В 1971 г. после смерти М. П. Гнутенко на заведование кафедрой физиологии растений и микробиологии была избрана профессор Марина Константиновна Щеглова [12].

Марина Константиновна окончила Саратовский медицинский институт (кафедру микробиологии) в 1940 г. В июле 1941 г. была призвана в ряды Рабоче-крестьянской Красной Армии.



Марина Константиновна Щеглова (1917–1996) – заведующий кафедрой физиологии растений и микробиологии, 1971–1995 гг.
Marina Konstantinovna Shcheglova (1917–1996) – Head of the Department of Plant Physiology and Microbiology, 1971–1995

Принимала участие в Великой Отечественной войне с 1 сентября 1941 г. в должностях начальника подвижной лаборатории санитарно-эпидемиологического отряда, начальника лабораторного отделения полевого инфекционно-терапевтического госпиталя на Донском, Степном, 2-м Украинском, 3-м Белорусском, 1-м Прибалтийском, 2-м Белорусском фронтах. Выполняла ответственные задания по санитарно-эпидемиологическому обслуживанию войск, в том числе на передовой линии под минометным огнем. Участвовала в ликвидации вспышек сыпного тифа, малярии, желудочно-кишечных инфекций в армии. Закончила службу 3 мая 1945 г. в звании капитана медицинской службы. За время службы награждена медалью «За боевые заслуги», медалью «За оборону Сталинграда», орденом Красной Звезды, орденом Отечественной войны II степени [14].

В 1949 г. Марина Константиновна защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата медицинских наук на тему «Действие пенициллина на гноеродный стафилококк» [12], а в 1969 г. – докторскую диссертацию. В 1972 г. была утверждена в звании профессора по кафедре физиологии растений и микробиологии Саратовского государственного университета. Будучи медиком, Марина Константиновна подняла на качественно новый уровень изучение фитопатогенных микроорганизмов. Под ее

руководством проведены широкие исследования, посвященные изучению биологических свойств микроорганизмов, детерминируемых внехромосомными генетическими элементами, исследованию токсических бактериозов, совершенствованию препарата из энтомопатогенных бактерий, предназначенного для борьбы с хлебным жуком. Марина Константиновна за время своего руководства значительно укрепила связи кафедры с научно-исследовательскими институтами и научно-практическими лабораториями промышленных предприятий города Саратова и области. М. К. Щеглова разработала и читала общий курс лекций по микробиологии с основами вирусологии и иммунологии, вела малый практикум по данной дисциплине; для студентов, специализирующихся на кафедре, читала спецкурсы «Частная (медицинская) микробиология», «Техническая микробиология», «Антимикробные препараты». Большой вклад по внедрению новых спецкурсов по микробиологии, систематике микроорганизмов, ведению большого и малого практикумов в этот период внесли доценты кафедры Николай Васильевич Глухов (декан биологического факультета с 1971 по 1986 г.) и Зоя Акимовна Остроухова. Марина Константиновна Щеглова скончалась в 1996 г. в возрасте 79 лет.



Николай Васильевич Глухов – доцент кафедры физиологии растений и микробиологии, декан биологического факультета в 1971–1986 гг.

Nikolay Vasilyevich Glukhov – Associate Professor of the Department of Plant Physiology and Microbiology, Dean of the Faculty of Biology, 1971–1986



Зоя Акимовна Остроухова – доцент кафедры физиологии растений и микробиологии

Zoya Akimovna Ostroukhova – Associate Professor of the Department of Plant Physiology and Microbiology

С декабря 1995 по февраль 2006 г. кафедру физиологии растений и микробиологии возглавлял доктор биологических наук, профессор Павел Абрамович Чиров [12].



Павел Абрамович Чиров (1938–2006) – заведующий кафедрой физиологии растений и микробиологии в 1995–2006 гг.

Pavel Abramovich Chirov (1938–2006) – Head of the Department of Plant Physiology and Microbiology, 1995–2006

П. А. Чиров окончил в 1956 г. Казалинский зооветеринарный техникум. С 1988 г. занимал должность заведующего лабораторией паразитологии, а с 1989 г. – заместителя директора по научной работе Института биологии АН Киргизской ССР. П. А. Чиров являлся ведущим специалистом в области энтомологии, паразитологии и микробиологии. Он исследовал особенности эволюции взаимоотношений в системе паразит–хозяин между членистоногими и позвоночными животными, а также механизмы адаптации бактерий в этих паразитарных системах, впервые описал около 30 таксонов насекомых и клещей. В 1991 г. П. А. Чиров переехал в Саратов и работал сначала в должности проректора Саратовского зоотехническо-ветеринарного института, а в 1995 г. приглашен на должность заведующего кафедрой физиологии растений и микробиологии Саратовского государственного университета [15].

Под руководством П. А. Чирова на кафедре проводились исследования паразитарных систем, изучались микробиомы паразитических членистоногих: слепней, иксодовых клещей. Он разработал и читал курсы лекций по микробиологии, вирусологии, паразитологии, вел специальные дисциплины по экологии и систематике бактерий, основам паразитизма. Особое внимание Павел Абрамович уделял подготовке молодых кадров. Под его руководством в этот период защищено 6 кандидатских диссертаций, в том числе сотрудниками кафедры Александрой Михайловной Петерсон «Слепни (Diptera, Tabanidae) Нижнего Поволжья» (2001), Оксаной Юрьевной Ксенофонтовой «Взаимодействие пестицидов и микроорганизмов почвы» (2004), Еленой Владимировной Глинской «Микробная обсемененность колбасных изделий, производимых некоторыми предприятиями России» (2006). Более десяти лет, до февраля 2006 г., П. А. Чиров возглавлял кафедру, затем перешел на должность профессора. Трагически погиб 30 декабря 2006 г. в результате несчастного случая.

С 1996 по 2006 г. в должности доцента, а с 2006 по 2009 г. в должности профессора кафедры микробиологии и физиологии растений работала Елена Ивановна Тихомирова, пришедшая из отдела подготовки и усовершенствования специалистов по особо опасным инфекциям Российского научно-исследовательского противочумного института «Микроб». Под ее руководством были защищены диссертации Елены Святославовны Тучиной «Оценка фотодинамического воздействия *in vitro* на бактерии из микробоценозов ротовой полости и кожи человека» (2008), На-



тали Фердинандовны Пермяковой (Шуршальной) «Оценка антимикробной активности и токсичности новых поликарбонильных карбо- и гетероциклических соединений» (2009).

С февраля 2006 г. заведующим кафедрой микробиологии и физиологии растений избран доктор биологических наук, профессор Сергей Александрович Степанов. В настоящее время на кафедре ведутся научные исследования и педагогическая деятельность в области микробиологии, которую обеспечивают доценты Александра Михайловна Петерсон, Елена Владимировна Глинская, Денис Валерьевич Уткин и в области физиологии растений под руководством заведующего кафедрой Сергея Александровича Степанова, доцентов Валерии Валерьевны Коробко, Михаила Юрьевича Касаткина. Спектр научных направлений кафедры достаточно широк и включает изучение микробно-растительных взаимодействий, микробиоценозов насекомых, фитопатогенных бактерий и грибов и участия насекомых в их распространении, колонизационной резистентности растений, разработку биологических методов борьбы с фитопатогенами, изучение влияния загрязняющих веществ на почвенные микроорганизмы, поиск высокоэффективных микроорганизмов-деструкторов.

В настоящее время микробиология представляет собой одно из ведущих направлений биологии и медицины. Она интенсивно развивается и расширяет границы человеческих знаний, используя новые данные и новые технологии: создаются генно-инженерные вакцины, открыты археи, вириды, прионы, мегавирусы, возбудители «соматических» заболеваний, совершенствуется инструментарий изучения микромира на основе протеомного, геномного и метагеномного анализа.

Нам – микробиологом нынешнего поколения – выпала честь быть учениками и продолжателями дел отечественных ученых-микробиологов, храня лучшие их качества: преданность науке, самоотверженность, любознательность и профессионализм.

Список литературы

1. Микеров А. Н., Райкова С. В., Швиденко И. Г., Ходакова Н. Г., Соболева Е. Ф., Шаповал О. Г., Аллянова М. С., Кутырев В. В. Кафедра микробиологии Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского: истоки и история развития (1918–2018) // Саратовский научно-медицинский журнал. 2019. Т. 15, № 1. С. 127–131.
2. Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» – 100 лет / под ред. А. Ю. Поповой, В. В. Кутырева. Красногорск : ООО «Красногорский полиграфический комбинат», 2018. 368 с.
3. Материалы портала «Мужество науки». URL: <https://sharashka.su/sergej-mihajlovich-nikanorov/> (дата обращения: 15.01.2023).
4. Научные учреждения и научные работники г. Саратова (справочник). Саратов : Саратов. губ. бюро Секции науч. работников, 1927. 117 с.
5. Федоров Л. А. Советское биологическое оружие: история, экология, политика. URL: <https://document.wikireading.ru/66941?ysclid=ldp1dw90cf979067617> (дата обращения: 15.01.2023).
6. Саратовский университет. 1909–1959. Саратов : [б. и.], 1959. 291 с.
7. Архив ФГБУН «Центральный сибирский ботанический сад Сибирского отделения РАН». URL: www.csbd-nsk.ru (дата обращения: 15.01.2023).
8. Архив ФГБНУ «Омский аграрный научный центр». URL: www.anc55.ru (дата обращения: 15.01.2023).
9. Памяти А. Р. Вернера // Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия биологических наук. 1965. Вып. 3, № 12. С. 346.
10. Артисевич В. А. Ученые СГУ – немцы Поволжья // Из истории культуры немцев Поволжья : сб. ст. Саратов : Зон. НБ СГУ, 1993. С. 15–27.
11. Степанов С. А., Шляхтин Г. В. Саратовские истоки и пути изучения физиологии растений в России // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 42–49. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2015-15-4-42-49>
12. История Саратовского университета. 1909–2009: в 2 т. Т. 2. 1945–2009. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2009. 348 с.
13. Биохимия в Саратовском университете / сост. В. В. Игнатов, С. А. Коннова. Саратов : Научная книга, 2007. 48 с.
14. Материалы портала «Память Народа». URL: <https://pamyat-naroda.ru/heroes/person-hero91986675/?ysclid=ldbslj3qa865702927> (дата обращения: 15.01.2023).
15. Чиров Павел Абрамович // Википедия. URL: wikipedia.org (дата обращения: 15.01.2023).

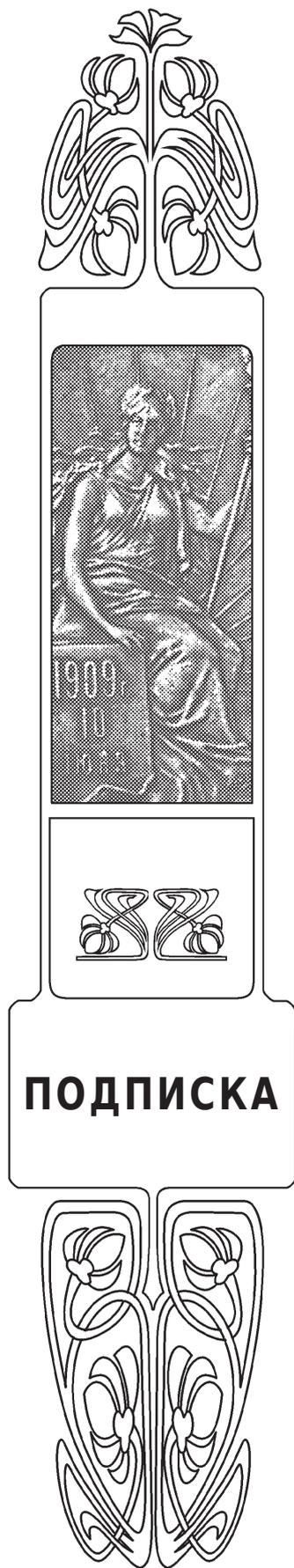
References

1. Mikerov A. N., Raikova S. V., Shvidenko I. G., Khodakova N. G., Soboleva E. F., Shapoval O. G., Allyanova M. S., Kutyrev V. V. Department of Microbiology of Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky: Origins and history of development (1918–2018). *Saratov Journal of Medical Scientific Research*, 2019, vol. 15, no. 1, pp. 127–131 (in Russian).
2. Rossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy protivochumnyy institut "Mikrob" – 100 let [Popova A. Ya., Kutyreva V. V., eds. Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe" – 100 years]. Krasnogorsk, LLC "Krasnogorsk printing plant", 2018. 368 p. (in Russian).



3. *Materials of the portal "Courage of Science"*. Available at: <https://sharashka.su/sergej-mihajlovich-nikanorov/> (accessed January 15, 2023) (in Russian).
4. *Nauchnyye uchrezhdeniya i nauchnyye rabotniki g. Saratova (spravochnik)* [Scientific Institutions and Scientific Workers of Saratov (directory)]. Saratov, Saratov provincial bureau of the Section of scientific workers Publ., 1927. 117 p. (in Russian).
5. Fedorov L. A. *Soviet biological weapons: History, ecology, policy*. Available at: <https://document.wikireading.ru/66941?ysclid=ldp1dw90cf979067617> (accessed January 15, 2023) (in Russian).
6. *Saratovskiy universitet. 1909–1959* [Saratov University. 1909–1959]. Saratov, [b. i.], 1959. 291 p. (in Russian)
7. *Archive of the Central Siberian Botanical Garden of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*. Available at: www.csbd-nsk.ru (accessed January 15, 2023) (in Russian).
8. *Archive of the Omsk Agrarian Scientific Center*. Available at: www.anc55.ru (accessed January 15, 2023) (in Russian).
9. In memory of A. R. Werner. *News of the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences. Series of Biological Sciences*, 1965, vol. 3, no. 12, p. 346 (in Russian).
10. Artisevich V. A. Scientists of SSU – Germans of the Volga region. In: *Iz istorii kul'tury nemtsev Povolzh'ya: sb. st.* [From the History of Culture of Germans of the Volga Region: Coll. arts.]. Saratov, Scientific Library of Saratov State University, 1993, pp. 15–27 (in Russian).
11. Stepanov S. A., Shlyakhtin G. V. Saratov origins and ways of studying plant physiology in Russia. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2015, vol. 15, iss. 4, pp. 42–49 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2015-15-4-42-49>
12. *Istoriya Saratovskogo universiteta. 1909–2009: v 2 t. T. 2. 1945–2009* [History of Saratov University. 1909–2009: in 2 vols. Vol. 2. 1945–2009]. Saratov, Saratov State University Publ., 2009. 348 p. (in Russian).
13. *Biokhimiya v Saratovskom universitete* [Ignatov V. V., Konnova S. A., comp. Biochemistry at Saratov University]. Saratov, Nauchnaya kniga Publ., 2007. 48 p. (in Russian).
14. *Materials of the portal "Memory of the People"*. Available at: <https://pamyat-naroda.ru/heroes/person-hero91986675/?ysclid=ldbslj3qa865702927> (accessed January 15, 2023) (in Russian).
15. *Chirov Pavel Abramovich*. Wikipedia. Available at: wikipedia.org (accessed January 15, 2023) (in Russian).

Поступила в редакцию 20.02.23; одобрена после рецензирования 13.03.23; принята к публикации 14.03.23
The article was submitted 20.02.23; approved after reviewing 13.03.23; accepted for publication 14.04.23



Подписка на печатную версию

Подписной индекс издания 36013

Оформить подписку на печатную версию

можно в интернет-каталоге

ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru)

Журнал выходит 4 раза в год

Цена свободная

Электронная версия журнала находится

в открытом доступе (ichbe.sgu.ru)

Адрес Издательства

Саратовского университета (редакции):

410012, Саратов, Астраханская, 83

Тел.: +7 (845-2) 51-45-49, 52-26-89

Факс: +7 (845-2) 27-85-29

E-mail: publ@sgu.ru, izdat@sgu.ru

Адрес редколлегии серии:

410012, Саратов, Астраханская, 83,

СГУ имени Н. Г. Чернышевского,

биологический факультет

Тел./факс: +7 (845-2) 22-51-38

E-mail: ichbe-sgu@yandex.ru

Website: <https://ichbe.sgu.ru>

ISSN 1816-9775

23002



9 771816 977503

ISSN 1816-9775 (Print). ISSN 2541-8971 (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Том 23, выпуск 2

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА Новая серия

- Серия: Акмеология образования. Психология развития
- Серия: История. Международные отношения
- Серия: Математика. Механика. Информатика
- Серия: Науки о Земле
- Серия: Социология. Политология
- Серия: Физика
- Серия: Филология. Журналистика
- Серия: Философия. Психология. Педагогика
- Серия: Химия. Биология. Экология**
- Серия: Экономика. Управление. Право

