

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Химия. Биология. Экология

2025

Том 25

Выпуск 3



**IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY**

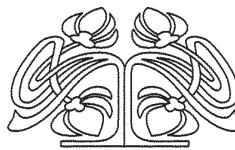


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 3

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



Научный журнал
2025 Том 25

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Пономарева П. А., Пешков С. А. Структура экстрагируемых из модельных водных растворов гидратно-сольватных комплексов иода в системе $I_2 - NaCl - H_2O$ – трибутилfosфат/изооктан

244

Базарнов Е. В., Богомолов А. Ю. Проточная фотометрическая ячейка для онлайн-определения содержания биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. в культуральной среде

254

Толочилин Н. А., Кураева Ю. Г., Онучак Л. А., Куркин В. А. Определение флавоноидов в надземной части мелиссы лекарственной и котовника кошачьего методом капиллярного электрофореза

264

Кожухов А. Н., Бабаков Н. А., Богомолов А. Ю., Бахарев В. В. Многофакторный анализ методом главных компонент качества пива с добавлением зерна и солода тритикале

273

Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Замалдинова А. И., Истомова М. А. Моделирование химического взаимодействия в тройной взаимной системе $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$

287

Чернова Д. С., Ушакова О. С., Шипенок К. М., Шиповская А. Б. Удаление нестехиометрической аспарагиновой кислоты из водной дисперсии наночастиц аспарагината хитозана

294

Биология

Пятина И. С., Крюкова А. В., Реут А. А. Итоги изучения вегетативного размножения представителей рода *Hemerocallis* L. в Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН

308

Браилова И. С., Юрьева Н. И., Белоусова Ю. В., Беляева Е. П. Изучение гетерогенности и специфичности проламинов сортов озимой пшеницы и их связь с хозяйственно ценными признаками

318

Экология

Кузовенко А. Е., Кузовенко О. А., Белослудцев Е. А.

329

Балтушко А. М. Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Aranea: Dictynidae) в Самарской области

Кулисёва Ю. И., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кашин А. С.

342

Возрастная и виталитетная структура естественных и реинтродукционных популяций *Calophasca wolgarica*

Соболева В. А., Мелькумов Г. М. Ксерофилизация как вектор формирования постпирогенного комплекса полужесткокрылых насекомых (Heteroptera) в условиях Восточноевропейской лесостепи (на примере Усманского бора, Воронежская область)

354

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.

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

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

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Шевякова Виктория Валентиновна

В оформлении издания использованы работы художника Соколова Дмитрия Валерьевича (13.11.1940–20.11.2023)

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 22.09.2025.

Подписано в свет 30.09.2025.

Выход в свет 30.09.2025.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 14,42 (15,5).

Тираж 100 экз. Заказ 86-Т.

Отпечатано в типографии

Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2025



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

Структура подачи материала:

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

Требования к аннотации и библиографическому списку:

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

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

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

Адреса для переписки с редакколлегией 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

- Ponomareva P. A., Peshkov S. A.** Establishment of the structure of hydrate-solvate complexes of iodine extracted from model aqueous solutions in the system I₂ – NaCl – H₂O – tributylphosphate/isooctane 244

- Bazarnov E. V., Bogomolov A. Yu.** Flow-through photometric cell for online determination of the biomass content of microalgae *Nannochloropsis* sp. in the cultural environment 254

- Tolochilin N. A., Kuraeva Yu. G., Onuchak L. A., Kurkin V. A.** Determination of flavonoids in the aerial parts of lemon balm and catnip using capillary electrophoresis 264

- Kozhukhov A. N., Babakov N. A., Bogomolov A. Yu., Bakharev V. V.** Multivariate principal component analysis of beer quality with addition of triticale grain and malt 273

- Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Zamaldinova A. I., Istomova M. A.** Modeling of chemical interaction in the ternary reciprocal system K⁺, Cd²⁺ || F⁻, Cl⁻ 287

- Chernova D. S., Ushakova O. S., Shipenok X. M., Shipovskaya A. B.** Removal of non-stoichiometric aspartic acid from an aqueous dispersion of chitosan aspartate nanoparticles 294

Biology

- Pyatina I. S., Kryukova A. V., Reut A. A.** Results of the study of vegetative propagation of representatives of the genus *Hemerocallis* L. in the South Ural Botanical Garden-Institute of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences 308

- Brailova I. S., Yuryeva N. I., Belousova Yu. V., Belyaeva E. P.** The study of heterogeneity and the specificity of prolamins of the varieties of winter wheat and their connection with economic values 318

Ecology

- Kuzovenko A. E., Kuzovenko O. A., Belosludtsev E. A., Baltushko A. M.** Water spider *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Aranea: Dictynidae) in the Samara region 329

- Kuliseva Yu. I., Shilova I. V., Grebenyuk L. V., Kashin A. S.** Age and vitality structure of natural and reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* 342

- Soboleva V. A., Melkumov G. M.** Xerophilization as a formation vector of the postpyrogenic complex of hemipteran insects (Heteroptera) in the conditions of the Eastern European forest-steppe (on the example of the Usman forest, Voronezh region) 354

**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 РАН (Самара, Россия)

Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Москва, Россия)

Гулий Ольга Ивановна, доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Дубатолов 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 РАН (Уфа, Россия)

Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)

Ларинова 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; Питермартибург, ЮАР)

Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Позднякова Наталья Николаевна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)

Шанцер Иван Алексеевич, доктор биологических наук, главный научный сотрудник (Москва, Россия)

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

Шихалиев Хидмет Сафарович, доктор химических наук, профессор (Воронеж, Россия)

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАН (Саратов, Россия)

Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия),

Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

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

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

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

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

Members of the Editorial Board:

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)

Pradyumna Kumar Mishra (Bhopal, India)

Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)

Yuliya B. Monakhova (Aachen, Germany)

Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)

Mikhail B. Mostovski (Tel Aviv, Israel;

Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)

Pietermaritzburg, South African Republic)

Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)

Michail L. Oparin (Saratov, Russia)

Olga I. Guliy (Saratov, Russia)

Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)

Vladimir V. Dubatolov (Novosibirsk, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

Lev A. Dykman (Saratov, Russia)

Ivan A. Shanzer (Moscow, Russia)

Alevtina Yu. Egorova (Saratov, Russia)

Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)

Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)

Khidmet S. Shikhaliyev (Voronezh, Russia)

Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)

Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)

Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)

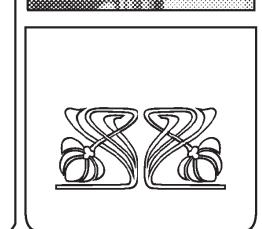
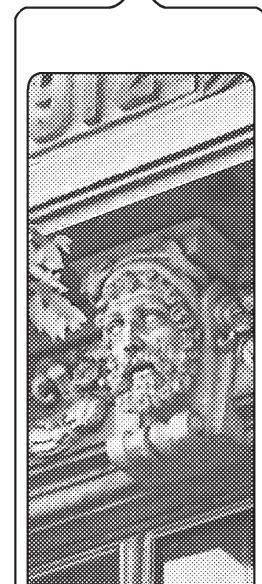
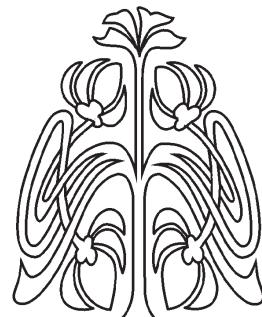
Elena I. Kulish (Ufa, Russia)

Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)

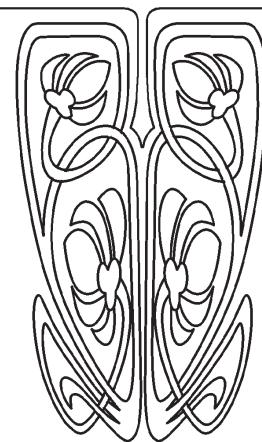
Dariya A. Larionova (Ghent, Belgium)

Vladimir M. Zakharov (Moscow, Russia)

Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)

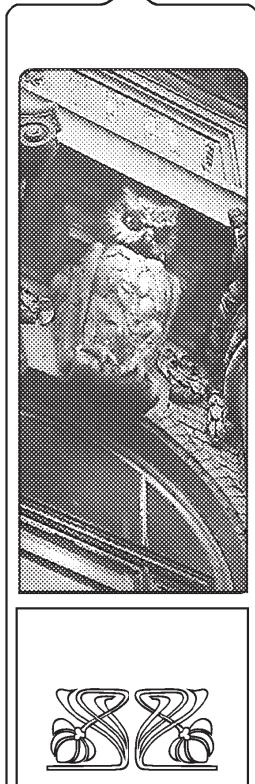
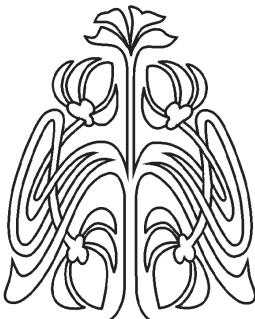


**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

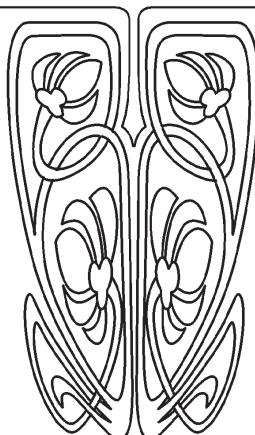




ХИМИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.
2025. Т. 25, вып. 3. С. 244–253

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 244–253
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-244-253>
EDN: CHMELL

Научная статья
УДК 544.32.544.42

Структура экстрагируемых из модельных водных растворов гидратно-сольватных комплексов иода в системе I_2 – NaCl – H₂O – трибутилфосфат/изооктан

П. А. Пономарева, С. А. Пешков

Оренбургский государственный университет, Россия, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, д. 13

Пономарева Полина Александровна, старший преподаватель кафедры химии,
rponomareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2003-3390>

Пешков Сергей Алексеевич, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии,
peshkov.sergey@internet.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2953-5503>

Аннотация. Определены равновесные параметры экстракционного извлечения иода из водных модельных растворов различного состава и выявлено влияние фоновой минерализации рафината. Влияние соотношения изооктан/трибутилфосфат (ТБФ) на экстракцию иода из водных растворов с различной ионной силой определяли методом изомолярных серий. Установлен предположительный состав гидратно-сольватных комплексов как экспериментально, так и с использованием средств компьютерного моделирования. Для квантово-химических расчетов оптимизацию геометрических параметров построенных структур производили в рамках метода теории функционала плотности (DFT), с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, с базисом LANL2DZ. Выявлен синергетический эффект в системе иод – изооктан – ТБФ – вода, который достигается за счет взаимодействия иода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-сольватному. Состав гидратно-сольватных комплексов в таком случае должен выглядеть: [H₃O(H₂O)₃ · ТБФ]⁺I₂Cl⁻ или [H₃O(H₂O)₃ · ТБФ]⁺ICl₂⁻.

Ключевые слова: экстракция, иод, термодинамические параметры, кинетические параметры, лимитирующая стадия, квантово-химическое моделирование

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSGU-2023-0007).

Для цитирования: Пономарева П. А., Пешков С. А. Структура экстрагируемых из модельных водных растворов гидратно-сольватных комплексов иода в системе I₂ – NaCl – H₂O – трибутилфосфат/изооктан // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 244–253. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-244-253>, EDN: CHMELL

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



Article

Establishment of the structure of hydrate-solvate complexes of iodine extracted from model aqueous solutions in the system I₂ – NaCl – H₂O – tributylphosphate /isooctane

P. A. Ponomareva , S. A. Peshkov

Orenburg State University, 13 Pobedy Ave., Orenburg 460018, Russia

Polina A. Ponomareva, pponomareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2003-3390>

Sergey A. Peshkov, peshkov.sergey@internet.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2953-5503>

Abstract. The equilibrium parameters of the extraction of iodine from aqueous model solutions of various compositions have been determined and the influence of the background mineralization of the raffinate has been revealed. The effect of the isooctane/tributylphosphate (TBP) ratio on the extraction of iodine from aqueous solutions with different ionic strengths has been determined by the isomolar series method. The hypothetical composition of hydrate-solvate complexes has been established both experimentally and using computer modeling tools. For quantum chemical calculations, optimization of the geometric parameters of the constructed structures has been carried out within the framework of the density functional theory (DFT) method, with the exchange-correlation functional B3LYP, with the LANL2DZ basis. A synergistic effect has been revealed in the system iodine – isooctane – TBP – water, which is achieved through the interaction of iodine with TBP through a mixed mechanism: solvate and hydrate-solvate. The composition of hydrate-solvate complexes in this case should look like: [H₃O(H₂O)₃ · TBP]⁺I₂Cl⁻ or [H₃O(H₂O)₃ · TBP]⁺ICl₂⁻.

Keywords: extraction, iodine, thermodynamic parameters, kinetic parameters, rate-limiting stage, quantum chemical modeling

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSGU-2023-0007).

For citation: Ponomareva P. A., Peshkov S. A. Establishment of the structure of hydrate-solvate complexes of iodine extracted from model aqueous solutions in the system I₂ – NaCl – H₂O – tributylphosphate/isooctane. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 244–253 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-244-253>, EDN: CHMELL

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

Введение

Иод является одним из важнейших биогенных элементов. В организм человека и животных он поступает с водой и пищей. При его недостатке могут развиваться заболевания щитовидной железы и связанные с ней патологии. К сожалению, иод является крайне рассеянным химическим элементом. Его содержание в земной коре составляет 0,00004% по массе. Экстракции иода из водных растворов в последнее время уделяется все больше внимания [1–4], однако полноценных исследований не так много. Иод содержится в природных водах, сточных водах химических производств, его можно получать из буровых вод или морской воды. Текущий, но уже не современный способ получения иода состоит из следующих этапов – подкисления растворов, окисления до элементарного иода иодид-ионов, экстракция органическими растворителями и дистилляция или сушка [5–7]. Недостаток такого метода заключается в большом расходе кислоты, необходимой для подкисления и образующихся побочных продуктах, забивающих фильтры и загрязняющих конечный продукт. Альтернативным способом может быть сорбция молекулярного иода на синтетических анионитах

[8, 9]. Однако избежать этапа подкисления растворов также не получится. Кроме того, требуется дополнительная отмывка иода от смолы, так как операция десорбции не всегда протекает в полной мере [10, 11]. Существует и третий способ получения молекулярного иода – экстракция из растворов органическими растворителями. Недостаток получения иода методом экстракции заключается в использовании дорогих органических растворителей, однако их можно использовать многократно и применять инертные или активные разбавители. В экстракционном способе степень извлечения иода в органическую fazу может превышать 95%. Изучение равновесных параметров экстракции иода из модельных растворов и влияния фоновой минерализации позволяет определить механизм процесса извлечения и установить состав экстрагируемых соединений, что позволит оптимизировать экономическую и технологическую схему добычи иода из природных и техногенных вод.

Цель работы – изучить синергетический эффект при экстракции иода в системе иод – изооктан – ТБФ – вода и установить состав образуемых гидратно-сольватных комплексов.



Материалы и методы

При распределении иода между органической и минеральной фазами равновесие можно представить уравнением:



В рассмотренных системах минерализация задавалась хлоридом натрия. Выбор хлорида натрия обусловлен следующими причинами:

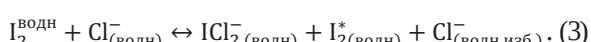
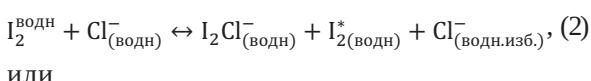
- изучение механизма экстракции рассматривается в рамках разработки технологии извлечения иода из природных и техногенных вод;
- хлориды наиболее часто сопутствуют иодидам в природных и техногенных водах;
- исследования проводились на модельных растворах;
- состав модельных растворов максимально приближен к составу хлоридных пластовых вод, содержащих иод.

Установление влияния соотношения изооктан/трибутилфосфат на экстракцию иода из водных растворов с различной ионной силой осуществляли методом изомолярных серий. Ионная сила растворов задавалась хлоридом натрия и составляла от 0 до 5. Ранее были проведены экспериментальные исследования по изучению экстракционных равновесий в системе $I_2 - NaCl - H_2O - 10\% \text{ ТБФ}$ в изооктане [8, 9]. Равновесие экстракции изучалось методом переменных объёмов в статических условиях. Содержание извлекаемого компонента определяли иодометрическим методом [12].

Для доказательства состава образуемых комплексов были использованы средства компьютерного моделирования. Оптимизацию геометрических параметров построенных структур производили в рамках метода теории функционала плотности (DFT), с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, с базисом LANL2DZ [13].

Результаты и их обсуждение

При наличии солевого фона в минеральной фазе возможно образование полигалогенидных ионов [14]. Образование полигалогенидных комплексов можно описать по следующей схеме:



Уравнение (1) описывает случай распределения, когда иод и в органической и в водной фазах находится в элементном виде. Необходимость учета присутствия в водной фазе полигалогенидных ионов обуславливает использование коэффициента распределения:

$$D = \frac{C_{I_2^*}^{\text{орг}}}{C_{I_2}^{\text{водн}}}, \quad (4)$$

где, $C_{I_2^*}^{\text{орг}}$ – концентрация извлекаемой формы иода; $C_{I_2}^{\text{водн}}$ – общая концентрация иода в водной фазе.

Выражение для коэффициента распределения иода в системе водная фаза – органическая фаза можно получить с учетом выражений (2), (3) и (4):

$$D = \frac{[I_2^*]_{\text{орг}}}{[I_2^*]_{\text{водн}} + [I_2Cl^-]_{\text{водн}}} = \frac{K_D}{1 + [I_2Cl^-]_{\text{водн}} / [I_2^*]_{\text{водн}}}. \quad (5)$$

Логарифмирование выражения (5) даёт зависимость линейного вида:

$$\lg D = \lg K_D - \lg \left(1 + \frac{[I_2Cl^-]_{\text{водн}}}{[I_2^*]_{\text{водн}}} \right). \quad (6)$$

Анализируя выражение (6), можно сделать вывод, что от степени превращения элементного иода в полигалогенидный ион зависит коэффициент распределения элементного иода между водной и органической фазами. Величина коэффициента распределения тем меньше, чем больше в водной фазе равновесие смещено в сторону образования полигалогенидного иона, о чём свидетельствует величина коэффициента распределения.

Обработка результатов экспериментальных исследований позволила определить такие равновесные параметры, как: коэффициент распределения – D , степень ассоциации – n , сольватное число – q и степень извлечения – R . Результаты представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Показательно, что коэффициент n близок к единице, но не является целочисленным, что может быть следствием частичной ассоциации ионов I_2Cl^- и ICl^-_2 в минеральной фазе.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет говорить о влиянии фоновой минерализации минеральной фазы на характер извлечения иода. Если предположить, что экстракция иода из растворов, не содержащих фоновых солей, протекает по механизму простого физического распределения, то уменьшение коэффициентов распределения в 1,5–2 раза при введении фоновой минерализации будет

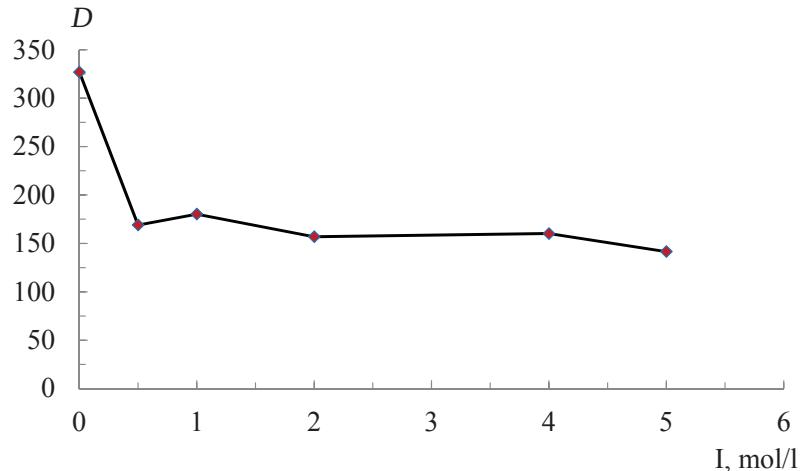


Рис. 1. Влияние ионной силы в минеральной фазе на коэффициент распределения элементного иода

Fig. 1. Influence of ionic strength in the mineral phase on the distribution coefficient of elemental iodine

Таблица 1 / Table 1

Константы экстракции
Extraction constants

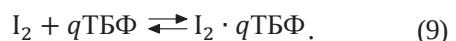
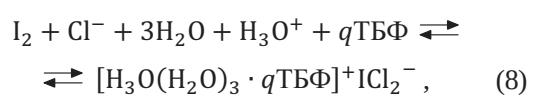
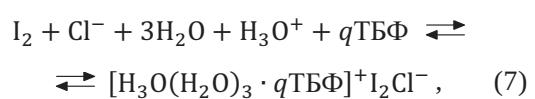
I, моль/л I, mol/l	Равновесные параметры распределения иода / Equilibrium parameters of iodine distribution		
	n	R, %	q
0	0,93	97,0	0,74
0,5	0,91	96,1	0,80
1	0,76	95,0	1,13
2	1,06	93,5	1,01
4	0,79	93,5	1,10
5	0,95	95,8	1,03

отвечать иному механизму распределения. По всей видимости, это связано с различием в формах существования иода в зависимости от ионной силы минеральной фазы. Предварительно можно сделать вывод, что стадии экстрагирования предшествует образование полигалогенидных комплексов общего состава $I_nCl_m^-$, которые, вероятно, окружены более прочными гидратными оболочками и, в меньшей степени, чем иод, способны к извлечению в органическую fazу.

В случае извлечения элементного иода имеет место сольватный механизм экстракции. Однако в рассматриваемой системе происходит распределение и полигалогенидных ионов I_2Cl^- , ICl_2^- , для которых взаимодействие с ТБФ характеризуется гидратно-сольватным механизмом экстракции из кислых растворов.

Исследование влияния разбавителя на экстракцию иода ТБФ методом Остромысленского – Жоба [15] показало, что синергетический эффект в системе иод – изооктан – ТБФ – вода достигается за счет взаимодействия иода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-сольватному.

При сольватном и гидратно-сольватном механизме экстракция описывается уравнениями (7)–(9):





Константа равновесия для этих реакций определяется как:

$$K_p = \frac{[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot q\text{TBF}]_{\text{опр}}}{[\text{I}_2]_{\text{водн}} * [\text{Cl}^-]_{\text{водн}} * [\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}}^4 * [\text{H}^+]_{\text{водн}}^q * [\text{TBF}]_{\text{опр}}^q}, \quad (10)$$

$$K_p = \frac{[\text{I}_2 \cdot q\text{TBF}]}{[\text{I}_2]^q * [\text{TBF}]_{\text{опр}}^q}. \quad (11)$$

Так как $\frac{[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \cdot q\text{TBF}]}{[\text{I}_2]_{\text{водн}}} = D$ и $\frac{[\text{I}_2 \cdot q\text{TBF}]}{[\text{I}_2]} = D$ то,

при $[\text{Cl}^-] = \text{const}$; $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ и $[\text{H}^+] = \text{const}$ получим, что

$$K' = K_p [\text{Cl}^-]_{\text{водн}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}}^4 [\text{H}^+]_{\text{водн}},$$

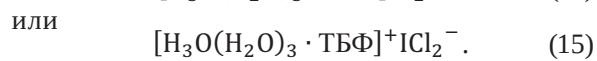
$$K'_p = \frac{D}{[\text{TBF}]_{\text{опр}}^q} \quad (12)$$

или в логарифмической форме

$$\lg D = \lg K'_p + q \lg [\text{TBF}]_{\text{опр}} \quad (13)$$

по углу наклона прямой, выражающей зависимость $\lg D - \lg [\text{TBF}]$, можно определить значение сольватного числа $-q$ [16]. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что сольватное число в целом близко к единице и предположительный состав гидратно-сольватных комплексов будет:



Следующим этапом было проведено компьютерное моделирование в программных пакетах FireFly 8.2, Gaussian 16. Влияние различных типов растворителей не учитывали по объективным причинам: ввиду большого размера рассчитываемой системы, в случае явного учета молекул растворителя в приближении супермолекулы, и плохой сходимости при использовании континуальной модели растворителя [17]. В расчет включались все атомы, входящие в межмолекулярный комплекс молекул, но для простоты представления на рисунках бутиловые остатки молекулы ТБФ удалены (рис. 3).

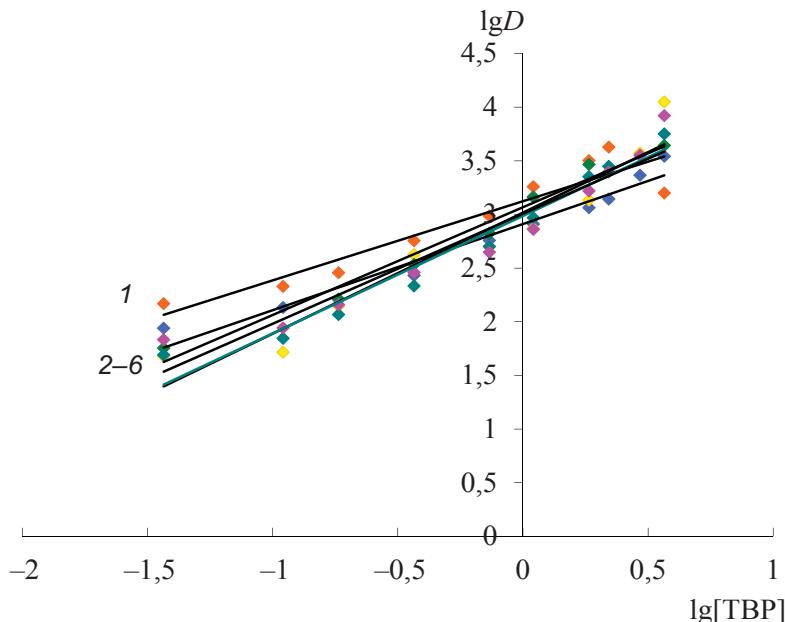


Рис. 2. Влияние ионной силы в минеральной фазе при определении сольватного числа в экстракционной системе $\text{I}_2\text{-NaCl}\text{-H}_2\text{O} - 10\%$ ТБФ в изооктане; I, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 5 (цвет онлайн)

Fig. 2. Influence of ionic strength in the mineral phase when determining the solvate number in the extraction system $\text{I}_2\text{-NaCl}\text{-H}_2\text{O}-10\%$ TBP in iso-octane; I, mol/l: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 5 (color online)

Предположительно, комплексы (14) и (15) имеют несколько конформаций, соответствующих нескольким локальным минимумам на графике сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Чтобы локализовать эти со-

стояния и найти равновесную геометрию, соответствующую глобальному минимуму энергии, было построено сначала несколько форм межмолекулярных комплексов ТБФ с ионом гидроксония (рис. 4), затем с хлорид-анионом (рис. 5),

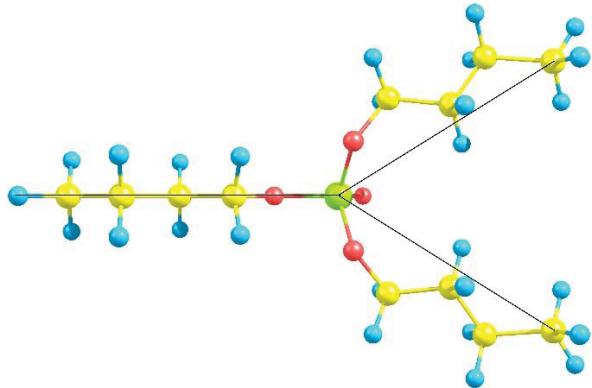


Рис. 3. Геометрическое строение 2,2,4- trimethylpentана. Линиями показана симметрия C_s (цвет онлайн)
Fig. 3. Geometric structure of 2,2,4-trimethylpentane. The lines show the symmetry of C_s (color online)

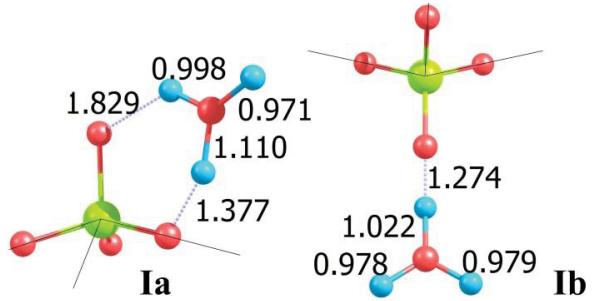


Рис. 4. Геометрическое строение симметричных межмолекулярных комплексов ТБФ с ионом гидроксония. Значения межатомных расстояний приведено в Å (цвет онлайн)
Fig. 4. Geometric structure of symmetrical intermolecular complexes of TBP with hydronium ion. The values of interatomic distances are given in Å (color online)

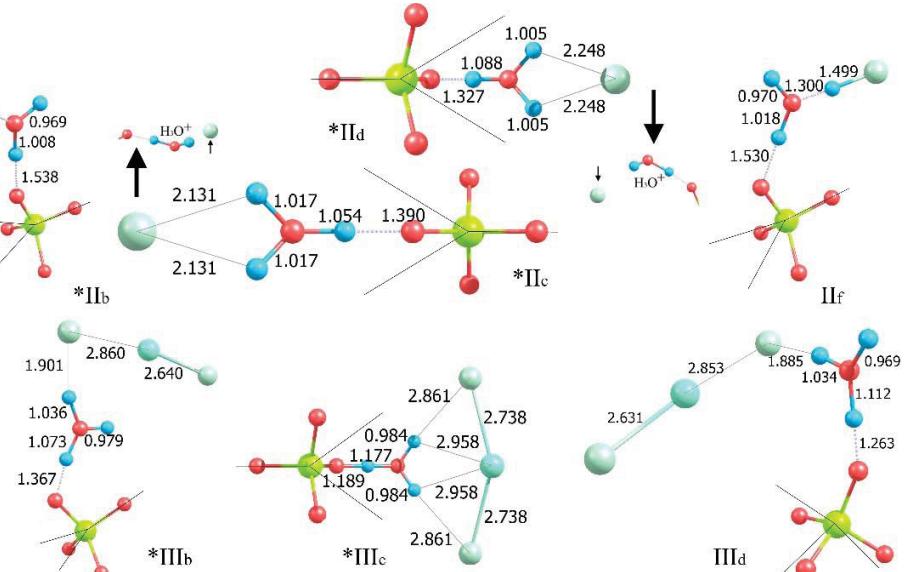
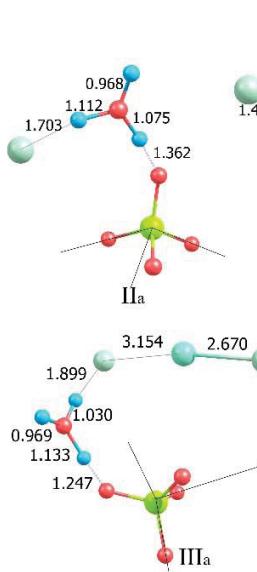


Рис. 5. Геометрическое строение возможных межмолекулярных комплексов ТБФ с ионом гидроксония и галогенами. * – отмечены комплексы, сохранившие после расчета симметрию. Значения межатомных расстояний приведено в Å (цвет онлайн)
Fig. 5. Geometric structure of possible intermolecular complexes of TBP with hydronium ion and halogens. * – marked complexes that retained symmetry after calculation. The values of interatomic distances are given in Å (color online)

а затем к таким комплексам присоединяли ICl или I_2 (рис. 6). Для молекулы ТБФ (см. рис. 3) и межмолекулярных комплексов с его участием возможна симметрия (C_s), поэтому изначально готовые к расчету комплексы имели симметричное строение. Абсолютные энергии некоторых рассчитанных комплексов приведены в табл. 2. Комpleксы с самой низкой энергией отмечены жирным шрифтом. На рис. 5 приведены успешно рассчитанные и наиболее стабильные формы комплексов.

Предполагается, что в воде изначально образуются промежуточные межмолекулярные комплексы с ионом гидроксония и атомом хлора. Затем такие комплексы перемещаются к поверхности раздела фаз. Известно, что ион гидроксония, окруженный молекулами воды, вытесняется ими на поверхность (см. рис. 6) [18].

Такое поведение, предположительно, может наблюдаться и в нашем случае. На границе раздела фаз комплекс иона гидроксония с хлором

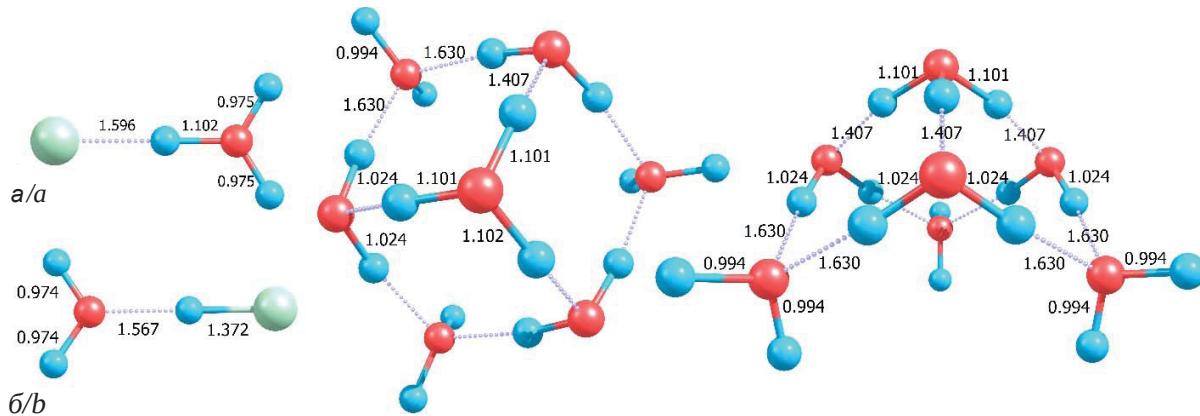


Рис. 6. Строение межмолекулярного комплекса иона гидроксония с молекулами воды и атомом хлора. *a* – с учетом заморозки связи между атомами кислорода и водорода, *b* – все связи свободны. Значения межатомных расстояний приведено в Å (цвет онлайн)

Fig. 6. The structure of the intermolecular complex of the hydronium ion with water molecules and a chlorine atom. *a* – taking into account the freezing of bonds between oxygen and hydrogen atoms, *b* – all bonds are free. The values of interatomic distances are given in Å (color online)

Таблица 2 / Table 2

Абсолютные энергии комплексов ТБФ с ионом гидроксония и галогенами, в соответствии с рис. 5.

I – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+$; II – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+ \text{Cl}^-$; III – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+ \text{ICl}_2^-$

Absolute energies of TBP complexes with hydronium ion and halogens, in accordance with Fig. 5.

I – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+$; II – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+ \text{Cl}^-$; III – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+ \text{ICl}_2^-$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
I	-857,636695	-857,627002			
II	-872,842736	-872,828907	-872,806640	-872,818896	-872,829235
III	-899,184203	-899,174453	-899,162918	-899,185212	

вступает во взаимодействие с молекулой ТБФ. Оставшиеся свободные места гидратируются. После проведения процедуры оптимизации структур типа $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+ \text{Cl}^-$ везде ион гидроксония и атом хлора остаются открытыми для контакта, следовательно, с ними беспрепятственно могут взаимодействовать молекулы воды или молекулярный иод. Далее мы предполагаем, что молекулярный иод или ICl образует связи с хлорид-анионом и ионом гидроксония по донорно-акцепторному механизму, а удержанию иода способствуют связи, образованные по дативному механизму. Схема молекулярных орбиталей (МО) в этом случае должна выглядеть следующим образом (рис. 7 *a, b*).

Диаграмма распределения электронной плотности подтверждает наше предположение. В обоих случаях – симметричной и линейной структуре – распределение зарядов проис-

ходит между галогенами равномерно, что указывает на образование связей по донорно-акцепторному и дативному механизму (рис. 8).

Заключение

В ходе проведенного исследования были определены равновесные параметры экстракционного извлечения иода из водных модельных растворов различного состава (коэффициент распределения, степень ассоциации, сольватное число и степень извлечения). Установлено влияние фоновой минерализации рафината на данные параметры. Введение фоновой соли приводит к снижению коэффициента распределения в 1,5–2 раза, что отвечает иному механизму распределения в связи с различием в формах существования иода в зависимости от ионной силы минеральной фазы. Степень ассоциации близка к

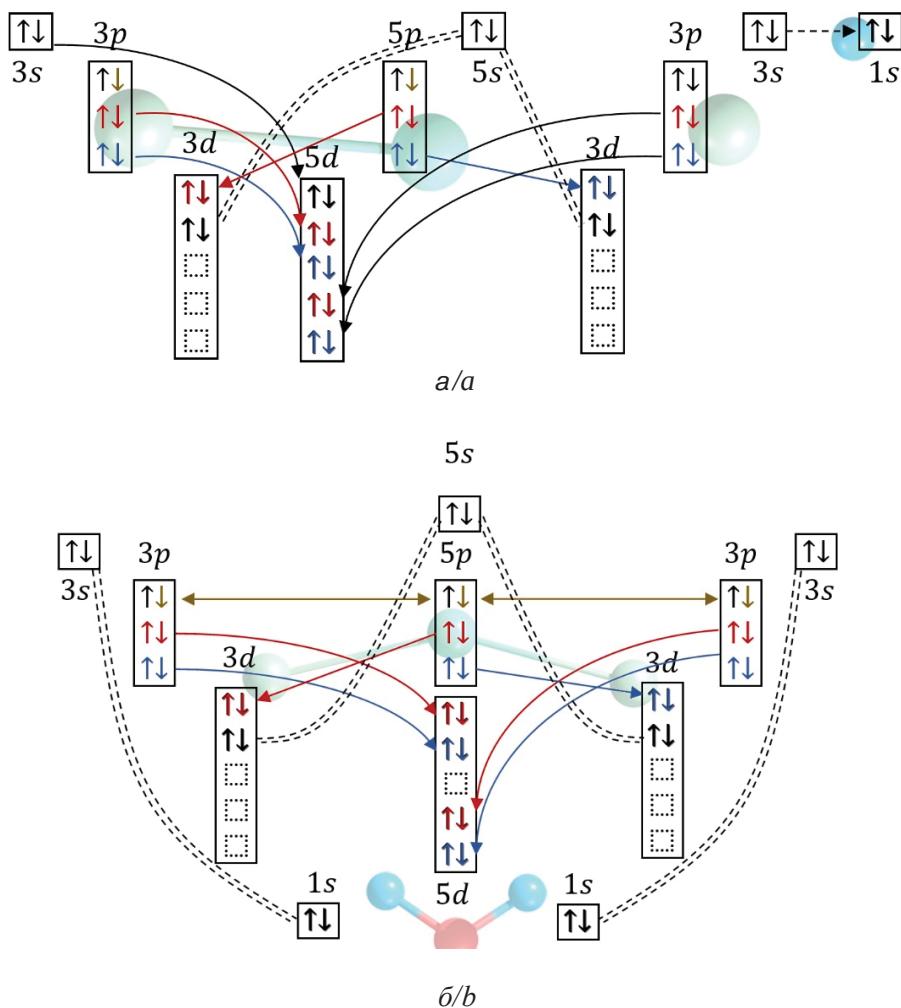


Рис. 7. Схема MO атомов галогенов с атомом водорода катиона гидроксония, линейной (а) и симметричной (б) структуры $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBPh}]^+\text{ICl}_2^-$ (цвет онлайн)

Fig. 7. Scheme of MOs of halogen atoms with hydronium hydrogen, linear (a) and symmetrical (b) structure $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBPh}]^+\text{ICl}_2^-$ (color online)

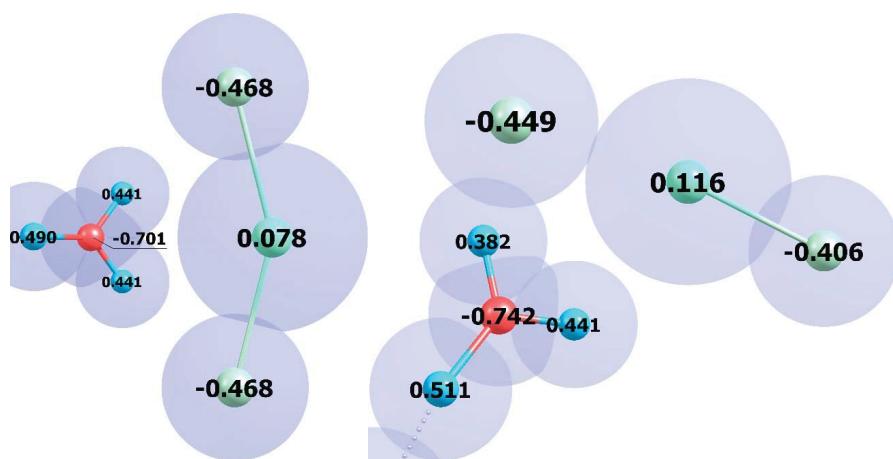


Рис. 8. Распределение зарядов (NBO) на атомах в комплексах IIIc и IIId. Сферами показаны ван-дер-ваальсовые радиусы (цвет онлайн)

Fig. 8. Distribution of charges (NBO) on atoms in complexes IIIc and IIId. Spheres show Van der Waals radius (color online)



единице, но не является целочисленной, что может быть следствием частичной ассоциации ионов в минеральной фазе. Синергетный эффект в системе иод – изооктан – ТБФ – вода достигается за счет взаимодействия иода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-солватному. Показано, что сольватное число в целом близко к единице и предположительный состав гидратно-солватных комплексов будет: $[H_3O(H_2O)_3 \cdot TBF]^+Cl^-$ или $[H_3O(H_2O)_3 \cdot TBF]^+ICl_2^-$. На это также указывают и результаты квантово-химического моделирования.

Список литературы

1. Li J., Zhang H., Xue, T., Xiao Q., Qi T., Chen J., Huang Z. How to recover iodine more efficiently? Extraction of triiodide // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 277. Art. 119364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119364>
2. Nghiem V. N., Jinki J., Doyun S., Byung-Su K., Jae-chun L., Pandey B. D. Simultaneous recovery of gold and iodine from the waste rinse water of the semiconductor industry using activated carbon // Materials Transactions. 2012. Vol. 53, № 4. P. 760–765. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012009>
3. Kireev S. V., Shnyrev S. L. Study of molecular iodine, iodate ions, iodide ions, and triiodide ions solutions absorption in the UV and visible light spectral bands // Laser Physics. 2015. Vol. 25, № 7. Art. 075602. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/7/075602>
4. Brown C. F., Geiszler K. N., Vickerman T. S. Extraction and quantitative analysis of iodine in solid and solution matrixes // Analytical Chemistry. 2005. Vol. 77, № 21. P. 7062–7066. <https://doi.org/10.1021/ac050972v>
5. Пат. № 35178, СССР, С01В 7/14, Способ извлечения иода из растворов / Шпитальский Е. И.; заявитель и патентообладатель Шпитальский Е. И. Заявл. 14.09.1928; опубл. 31.03.1934. Бюл. № 32597.
6. Пат. № 1263616, СССР, С01В 7/14, С01В 7/09, Способ извлечения брома и иода из природных рассолов / Холькин А. И., Кузьмин В. И., Безрукова Н. П., Перевозникова Л. Н., Сахарова И. Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО АН СССР. Заявл. 18.07.1984; опубл. 15.10.1986. Бюл. № 3773058.
7. Пат. № 2060929, Российская Федерация, С01В 7/09, B01D 61/00, С01В 7/14. Способ извлечения брома и иода из растворов / Самойлов Ю. М., Исупов В. П.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН. Заявл. 11.07.1993; опубл. 27.05.1996. Бюл. № 93034317/26.
8. Пат. № 2326810, Российская Федерация, С01В 7/14, B01D11/00. Способ извлечения иода / Пономарева П. А., Строева Э. В., Киекпаев М. А.; заявитель и патентообладатель Оренбургский государственный университет. Заявл. 12.09.2006; опубл. 20.06.2008. Бюл. № 17.
9. Пат. № 2331576, Российская Федерация, С01В7/14, B01D11/00. Способ извлечения иода / Горяева А. С., Гаврюченко Ю. В., Строева Э. В., Киекпаев М. А., Пономарева П. А.; заявитель и патентообладатель Оренбургский государственный университет. Заявл. 27.07.2006; опубл. 20.08.2008. Бюл. № 23.
10. Пат. № 2112080, Российской Федерации, С25В 1/24, B01D 61/42. Способ извлечения иода / Образцов А. А., Бобринская Г. А., Бобрешова О. В., Селеменев В. Ф., Викулина Г. Л., Капишников Е. В., Киселев Ю. И., Лебединская Г. А., Ошеров С. Б., Суслина Т. Г., Федорова Н. Н., Яценко К. И; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. Заявл. 17.05.1995; опубл. 27.05.1998. Бюл. № 95108034/25.
11. Умбаров И. А., Тураев Х. Х., Набиев Д. А., Тураханов М. И., Холтураев К. Б. Процессы выделений иода из концентратов // Universum: технические науки. 2019. № 10 (67). С. 48–51. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7983> (дата обращения: 19.09.2023).
12. Пономарева П. А., Каныгина О. Н., Сальникова Е. В. Термодинамические и кинетические параметры экстракции иода из хлоридных водных растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12, № 2. С. 222–230. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-222-230>
13. Wadt W. R., Hay P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi // The Journal of Chemical Physics. 1985. Vol. 82, № 1. P. 284–298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
14. Пономарева П. А., Строева Э. В. Определение термодинамических и кинетических параметров экстракции иода ТБФ в смеси с изооктаном из бессолевых растворов // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 12. С. 22–26.
15. Пономарева П. А. Определение равновесных параметров экстракции иода смесями экстрагентов различной природы // Вестник Оренбургского государственного университета. 2017. № 9. С. 40–43.
16. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М. : Металлургия, 1982. 376 с.
17. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tension // The Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 113, № 18. P. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
18. Заика Ю. В., Кобзев Г. И., Давыдов К. С., Казаева А. Н., Урваев Д. Г. Особенности электронного спектра иона гидроксония и малых кластеров $^1(H_3O^+ nH_2O)$, $n = 1, 3, 5, 6$ // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 3. С. 18–27. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030127>



References

1. Li J., Zhang H., Xue T., Xiao Q., Qi T., Chen J., Huang Z. How to recover iodine more efficiently? Extraction of triiodide. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 277, art. 119364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119364>
2. Nghiem V. N., Jinki J., Doyun S., Byung-Su K., Jae-chun L., Pandey B. D. Simultaneous recovery of gold and iodine from the waste rinse water of the semiconductor industry using activated carbon. *Materials Transactions*, 2012, vol. 53, no. 4, pp. 760–765. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012009>
3. Kireev S. V., Shnyrev S. L. Study of molecular iodine, iodate ions, iodide ions, and triiodide ions solutions absorption in the UV and visible light spectral bands. *Laser Physics*, 2015, vol. 25, no. 7, art. 075602. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/7/075602>
4. Brown C. F., Geiszler K. N., Vickerman T. S. Extraction and quantitative analysis of iodine in solid and solution matrixes. *Analytical Chemistry*, 2005, vol. 77, no. 21, pp. 7062–7066. <https://doi.org/10.1021/ac050972v>
5. Pat. 35178 USSR, C01B 7/14. *Method for extracting iodine from solutions*. Shpitalsky E. I., patent holder Shpitalsky E. I., filed 14.09.1928, published 31.03.1934. Bulletin no. 32597 (in Russian).
6. Pat. 1263616 USSR, C01B 7/14, C01B 7/09. *Method for extracting bromine and iodine from natural brines*. Kholkin A. I., Kuzmin V. I., Bezrukova N. P., Perevoznikova L. N., Sakharova I. N., patent holder: Institute of Chemistry and Chemical Technology SB AS USSR, filed 18.07.1984, published 15.10.1986. Bulletin no. 3773058 (in Russian).
7. Pat. 2060929 Russian Federation, C01B 7/09, B01D 61/00, C01B 7/14. *Method for extracting bromine and iodine from solutions*. Samoilov Yu. M., Isupov V. P.; patent holder: Institute of Solid State Chemistry and Processing of Mineral Raw Materials SB RAS, filed 11.07.1993; published 27.05.1996. Bulletin no. 93034317/26 (in Russian).
8. Pat. 2326810 Russian Federation, C01B 7/14, B01D11/00. *Method of iodine extraction*. Ponomareva P. A., Stroeva E. V., Kiekpaev M. A.; patent holder: Orenburg State University, filed 12.09.2006, published 20.06.2008. Bulletin no. 17 (in Russian).
9. Pat. 2331576 Russian Federation, C01B7/14, B01D11/00. *Method of iodine extraction*. Goryaeva A. S., Gavryushenko Yu.V., Stroeva E. V., Kiekpaev M. A., Ponomareva P. A., patent holder: Orenburg State University, filed 27.07.2006, published 20.08.2008. Bulletin no. 23 (in Russian).
10. Pat. 2112080 Russian Federation, C25B 1/24, B01D 61/42. *A method for extracting iodine*. Samples A. A., Bobrinskaya G. A., Bobreshova O. V., Selemenev V. F., Vikulina G. L., Kapishnikov E. V., Kiselev Yu. I., Lebedinskaya G. A., Osherov S. B., Suslina T. G., Fedorova N. N., Yatsenko K. I., patent holder: Voronezh State University, filed 17.05.1995, published 27.05.1998. Bulletin no. 95108034/25 (in Russian).
11. Umbarov I., Turaev H., Nabiev D., Turakhanov M., Kholturaev K. Processes of isolation of iodine from concentrates. *Universum: Technical Sciences*, 2019, no. 10 (67), pp. 48–51 (in Russian) Available at: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7983> (accessed September 19, 2023).
12. Ponomareva P. A., Kanygina O. N., Salnikova E. V. Thermodynamic and kinetic parameters of iodine extraction from chloride aqueous solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2022, vol. 12, no. 2, pp. 222–230 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-222-230>
13. Wadt W. R., Hay P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, vol. 82, no. 1, pp. 284–298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
14. Ponomareva P. A., Stroeva E. V. Determination of thermodynamic and kinetic parameters of iodine extraction by TBP in a mixture with isoctane from salt-free solutions. *Chemical Industry Developments*, 2007, no. 12, pp. 22–26 (in Russian). Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12938542> (accessed March 2, 2024).
15. Ponomareva P. A. Determination of equilibrium parameters of extraction of iodine by mixtures of extractants of various nature. *Vestnik Orenburg State University*, 2017, no. 9, pp. 40–43 (in Russian). Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32274019> (accessed
16. Vol'dman G. M. *Osnovy ekstraktionsionnykh i ionoobmennykh protsessov gidrometallurgii* [Fundamentals of extraction and ion exchange processes of hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1982. 376 p. (in Russian).
17. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tension. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
18. Zaika Yu. V., Kobzev G. I., Davydov K. S., Kazaeva A. N., Urvaev D. G. Features of the electronic spectrum of the hydroxonium ion and small clusters ${}^1(\text{H}_3\text{O}^+ n\text{H}_2\text{O})$, $n = 1, 3, 5, 6$. *Adv. Chem. Phys.*, 2015, vol. 34, no. 3, pp. 18–27 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030127>

Поступила в редакцию 02.08.2024; одобрена после рецензирования 26.03.2025; принята к публикации 28.03.2025
The article was submitted 02.08.2024; approved after reviewing 26.03.2025; accepted for publication 28.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 254–263

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 254–263

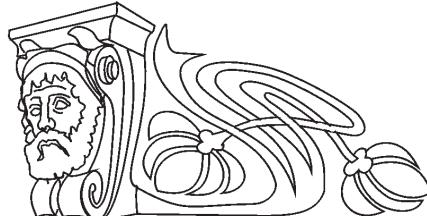
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-254-263>, EDN: FAMVVG

Научная статья

УДК 543.07

Проточная фотометрическая ячейка для онлайн-определения содержания биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. в культуральной среде



Е. В. Базарнов , А. Ю. Богомолов

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

Базарнов Евгений Вячеславович, аспирант кафедры «Аналитическая и физическая химия», eugene.bazarnov@yandex.ru, <http://orcid.org/0009-0002-5924-7297>

Богомолов Андрей Юрьевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Аналитическая и физическая химия», c11b0f5057f5@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4832-638X>

Аннотация. Одним из перспективных направлений развития углеродно-нейтральной энергетики является развитие технологий получения биотоплив из микроводорослей. Для эффективного управления биотехнологическими процессами в области культивации таких микроводорослей требуются экспрессные и эффективные методы контроля протекания процесса. В ходе исследования спроектирована и изготовлена проточная фотометрическая ячейка для онлайн определения содержания биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. в культуральной среде. Была произведена культивация биомассы микроводоросли в специально изготовленном фотобиореакторе. При помощи изготовленной ячейки произведена серия фотометрических измерений растворов выращенной биомассы в культуральной среде. По результатам измерений получена линейная зависимость поглощения от содержания биомассы. Показана возможность онлайн-определения содержания биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. в среде процесса культивации при помощи разработанной проточной фотометрической ячейки на основе лазера с рабочей длиной волны 650 нм.

Ключевые слова: содержание биомассы, онлайн-мониторинг, проточная фотометрическая ячейка, культивация *Nannochloropsis* sp., Arduino

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

Для цитирования: Базарнов Е. В., Богомолов А. Ю. Проточная фотометрическая ячейка для онлайн-определения содержания биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. в культуральной среде // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 254–263. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-254-263>, EDN: FAMVVG

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

Article

Flow-through photometric cell for online determination of the biomass content of microalgae *Nannochloropsis* sp. in the cultural environment

Е. В. Bazarnov , А. Ю. Bogomolov

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

Evgeniy V. Bazarnov, eugene.bazarnov@yandex.ru, <http://orcid.org/0009-0002-5924-7297>

Andrey Yu. Bogomolov, c11b0f5057f5@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4832-638X>

Abstract. One of the promising directions of carbon-neutral energy development is the development of technologies for biofuel production from microalgae. Effective control of biotechnological processes in the field of cultivation of such microalgae requires express and effective methods of process control. In this study, a flow-through photometric cell has been designed and fabricated for online determination of the biomass content of the microalgae *Nannochloropsis* sp. in the culture medium. The microalgae biomass has been cultured in a custom-made photobioreactor. Using the fabricated cell, a series of photometric measurements of solutions of the grown biomass in the culture medium have been made. A linear dependence of absorbance on biomass content has been obtained from the results of measurements. The possibility of online determination of the biomass content of microalgae *Nannochloropsis* sp. in the culture medium using the developed flow-through photometric cell based on a laser with a working wavelength of 650 nm has been shown.

Keywords: biomass content, online monitoring, flow photometric cell, cultivation of *Nannochloropsis* sp., Arduino



Acknowledgements. The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as a part of the state assignment of the Samara State Technical University.

For citation: Bazarnov E. V., Bogomolov A. Yu. Flow-through photometric cell for online determination of the biomass content of microalgae *Nannochloropsis* sp. in the cultural environment. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 254–263 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-254-263>, EDN: FAMVVG

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

Введение

Тема энергетического перехода от ископаемых ресурсов к «зеленой энергетике» не теряет своей актуальности. Основной движущей силой исследований в области «зеленой энергетики» выступает стремление к декарбонизации мировой экономики к 2050 г. Возобновляемые источники энергии привлекательны, в первую очередь, повсеместной доступностью солнечного света и ветра – такой источник энергии можно расположить в любой точке земного шара. Но у солнечных и атмосферных электростанций есть существенный недостаток – нестабильная выработка электроэнергии, зависящая от сезона и времени суток. В период пиковой нагрузки на электросети дефицит электроэнергии нивелируется за счет генерации недостающих объемов на базе ТЭЦ путем сжигания традиционных ископаемых топлив [1]. Полную декарбонизацию энергетического комплекса могли бы обеспечить углеродно-нейтральные топлива. К примеру, биотопливо обладает нулевым углеродным следом и при этом не требует перестройки энергетической инфраструктуры – его углеродная нейтральность достигается поглощением углекислого газа на этапе производства самого топлива [2, 3].

Существует три поколения биотоплив – получаемые из биомассы пищевых сельскохозяйственных культур, из биомассы непищевых сельскохозяйственных культур, из биомассы водорослей. Третье поколение признано наиболее перспективным как по удельному выходу биомассы на единицу производственной площади, так и по скорости прироста биомассы. Выращивание биомассы для получения биотоплив относится к отрасли биотехнологий [4]. В отличие от традиционных ископаемых топлив, на химический состав биомассы, выступающей сырьем для получения биотоплив, можно повлиять на стадии ее роста за счет изменения условий культивации [5]. Для получения биодизельных топлив наиболее ценными соединениями в составе биомассы считаются липиды или триацилглицериды. Известно, что азотная

депривация *Nannochloropsis* sp. в сочетании с повышением яркости освещения позволяет увеличить содержание липидов в составе биомассы в 1.5 раза [6]. В целом же на химический состав биомассы фотоавтотрофных микроводорослей оказывают влияние следующие параметры процесса культивации: количество световой энергии, концентрация углекислого газа в реакционной среде, температура процесса, концентрация питательных соединений в реакционной среде и кислотность реакционной среды. При этом в первую очередь необходимо обеспечить контроль содержания биомассы в реакционной среде процесса в реальном времени. Контроль значений всех вышеперечисленных параметров необходим для обеспечения стабильного роста клеток культуры.

В фотовибраторах биомасса представлена микроводорослями или бактериями, рост которых происходит в результате фотосинтеза. Стадии фотосинтеза протекают 10^{-5} – 10^{-3} с, а этапы деления клеток и их последующего роста до нового деления исчисляются минутами. В связи с высокой скоростью протекания процесса, традиционные методы определения биомассы, такие как камеры для подсчета клеток (камера Горяева, камера Фукса – Розенталя), являются слишком продолжительными и трудоемкими и не подходят для оперативного получения данных о концентрации биомассы в реакторе [7]. Таким образом, для эффективного управления биотехнологическими процессами требуется реализация поточных методов анализа.

Современные методы аналитического контроля технологических процессов (АКТП) позволяют проводить анализ различных процессов в режиме «онлайн» практически в реальном времени и не требуют постоянного отбора проб. В среде биотехнологического процесса неразрушающий контроль успешно достигается применением оптических методов анализа, в том числе спектральных. В качестве примеров такого рода в биотехнологии можно привести создание миниатюрного биореактора для брожения дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, позволяющего в режиме реального времени



определять стадию развития культуры и поддерживать условия протекания процесса [8], мультиспектральную методику онлайн-определения содержания биомассы и кислорода в среде ферментации тех же дрожжей [9], а также внедрение методов АКТП на биотехнологических производствах биотоплива второго поколения [10].

АКТП только начинает применяться в биотехнологических производствах. Тем более, контроль за концентрацией биомассы микроводорослей в онлайн-режиме в промышленных масштабах еще не реализован, а в экспериментальных установках реализован недостаточно эффективно [11]. Существующие методы поточного определения биомассы в культуральной среде с помощью датчиков мутности [11, 12] не могут быть применены в промышленном процессе. Существуют факторы, критически влияющие на точность и правильность результатов поточного анализа. В указанных датчиках луч немонохроматического света в видимом и ИК диапазонах спектра пропускается через слой анализируемого раствора, а результат измеряется фотометрическим детектором. С точки зрения классификации, эти анализаторы относятся к фототурбидиметрическим. Принцип турбидиметрического и сходного ему нефелометрического методов анализа состоит в измерении падения интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, содержащий взвешенные рассеивающие свет частицы [13, 14]. Ожидается, что интенсивность проходящего света уменьшается преимущественно вследствие рассеяния; поглощение в этой группе методов является нежелательным. Поэтому при разработке систем онлайн-мониторинга биотехнологических процессов необходимо руководствоваться углубленными знаниями о реакционной системе, в том числе ее спектральными характеристиками [15]. Раствор биомассы представляет собой негомогенную мультидисперсную систему, в которой происходит как поглощение, так и многократное рассеяние светового излучения частицами разных размеров. Поэтому турбидиметрический и нефелометрический методы анализа биомассы, хотя и применяются на практике для определения некоторых параметров такой системы, но при разработке оптических сенсоров для АКТП биотехнологических процессов предпочтение следует отдавать спектрофотометрическим методам анализа, как более точным [16].

Настоящее исследование ставило своей целью разработку прототипа поточной фотометрической ячейки на основе коммерчески доступных компонентов для проверки возможности поточного определения содержания биомассы фотосинтезирующих микроводорослей в реакционной среде культивации.

Материалы и методы

Материалы

Культура микроводоросли *Nannochloropsis* sp. была получена из коллекции РГАУ-МСХА им. К. А. Тимирязева (г. Москва). Для культивации биомассы микроводорослей из полученного образца культуры *Nannochloropsis* sp. применялась питательная среда Guillard f/2 (Aqua Algae, США).

Процесс культивации биомассы

Для проектирования поточной фотометрической ячейки, позволяющей определять содержание биомассы в растворе, была выбрана микроводоросьль *Nannochloropsis* sp. На первой стадии культивация минимального объема биомассы для посева в фотобиореактор производилась в колбах с питательной средой Guillard f/2 [17] в шейкере Elmi S-3 (Elmi, Латвия). На основе полученной культуры микроводорослей была произведена культивация биомассы в спроектированном и изготовленном фотобиореакторе закрытого типа. Применявшийся фотобиореактор относится к реакторам идеального смешения с глубинной культивацией биомассы, с контролем температуры среды, концентрации кислорода и углекислого газа в культуральной жидкости (рис. 1).

Выбор источника освещения для культивации производился по спектральным характеристикам с учетом пиков поглощения хлорофилла «*a*». В качестве наиболее подходящего источника была выбран светодиод модели Lm281b+ (Samsung, Южная Корея) с наиболее соответствующими требованиям спектральными характеристиками (рис. 2), на его основе были изготовлены светодиодные линейки мощностью 42 Вт.

Проточная фотометрическая ячейка

Проточная фотометрическая ячейка была спроектирована и изготовлена в виде трубы с двумя боковыми отводами для ввода и вывода анализируемого раствора биомассы (рис. 3). На противоположных концах пря-

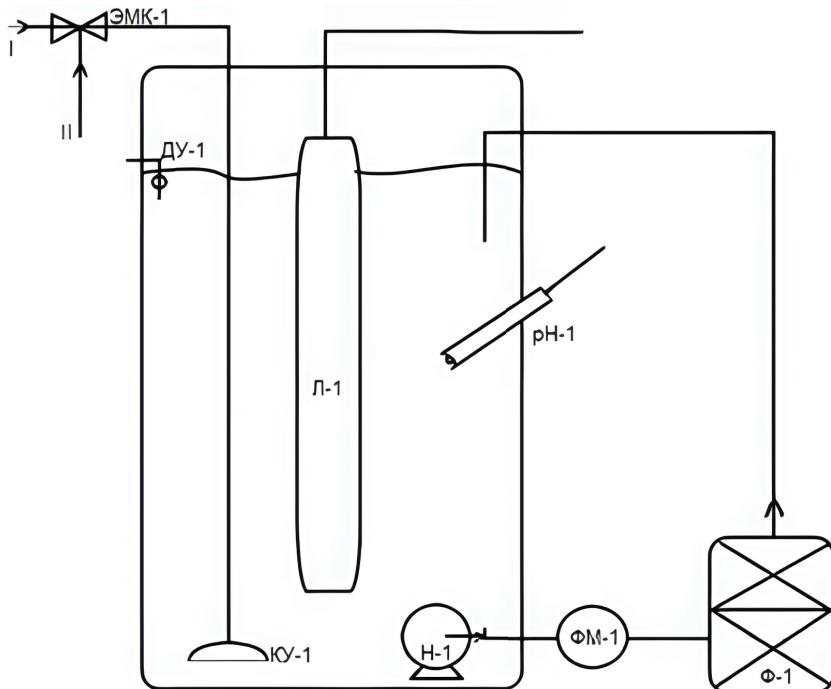


Рис. 1. Схема фотобиореактора: Л-1 – система освещения; Н-1 – циркуляционный насос, Ф-1 – фильтр, FM-1 – проточная фотометрическая ячейка, КУ-1 – колокол ввода CO_2 , pH-1 – pH электрод, ДУ-1 – датчик уровня суспензии, ЭМК – электромагнитный трехходовой клапан. I – линия подачи воздуха, II – линия подачи CO_2

Fig. 1. Photobioreactor diagram: L-1 – lighting system; H-1 – circulation pump, F-1 – filter, FM-1 – flow photometric cell, KU-1 – CO_2 dissolving cone, pH-1 – pH sensor, DU-1 – level sensor, EMK – electromagnetic three-way valve. I – air supply line, II – CO_2 supply line

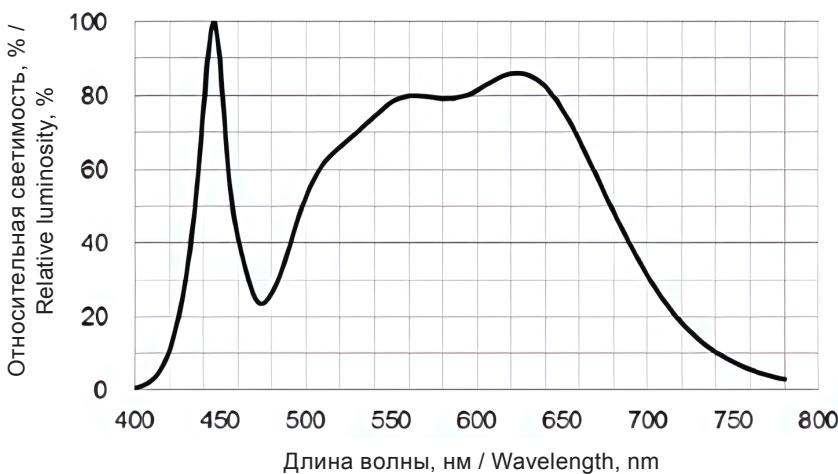


Рис. 2. Нормированный спектр излучения светодиодов Samsung Lm281b+ [18]
Fig. 2. Normalized emission spectrum of Samsung Lm281b+ LEDs [18]

мого участка трубы расположены источник когерентного электромагнитного излучения (лазерный диод) с центральной длиной волны 650 нм и фотодиод, регистрирующий излучение, прошедшее сквозь слой анализируемого

образца. Ввод образца производился через боковой отвод со стороны излучателя.

Лазерный источник света был оснащен схемой, обеспечивающей стабильную во времени яркость излучения.

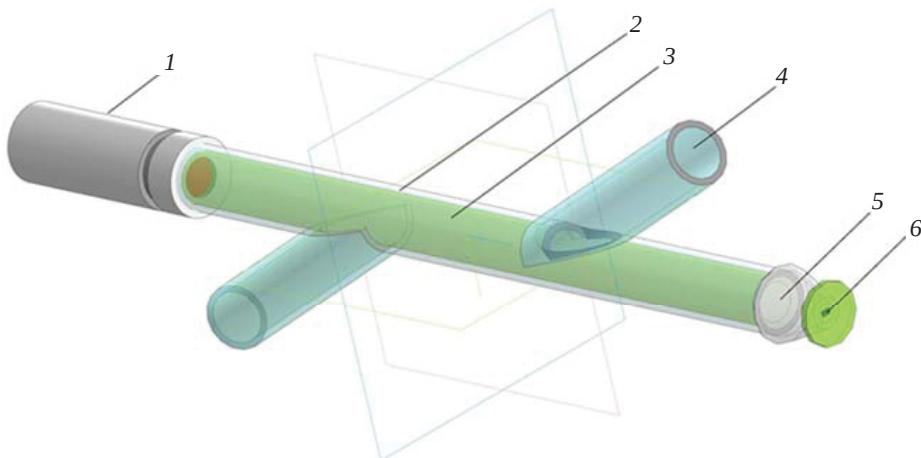


Рис. 3. Проточная фотометрическая ячейка: 1 – лазерный диодный модуль, 2 – проточная ячейка, 3 – слой образца, 4 – ввод/вывод образца, 5 – фокусирующая линза, 6 – фотоэлемент

Fig. 3. Flow photometric cell: 1 – laser diode module, 2 – flow cell, 3 – sample layer, 4 – sample input/output, 5 – focus lens, 6 – photocell

Для регистрации аналитического сигнала применялся фотодиод BPW-34 (Osram, Германия) (спектральные характеристики поглощения представлены на рис. 4).

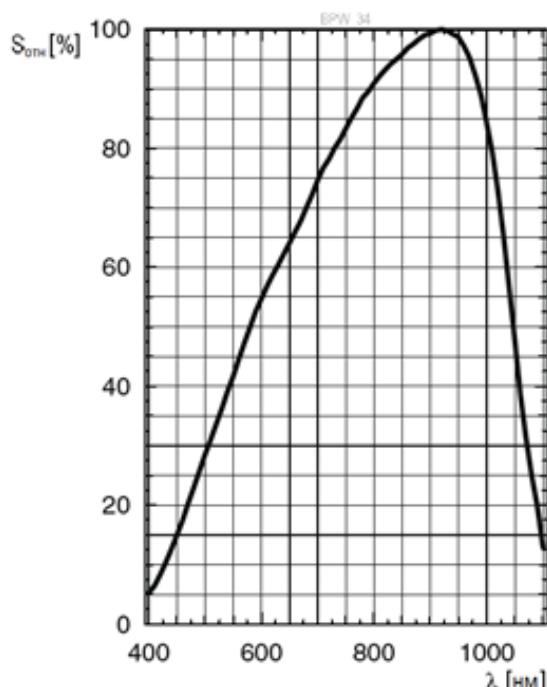


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотодиода Osram BPW-34 [19]

Fig. 4. Spectral sensitivity of Osram BPW-34 photodiode [19]

Электрический сигнал с фотоэлемента преобразовывался с помощью $\Delta\Sigma$ аналого-

цифрового преобразователя (АЦП) MCP3421, по каналу I²C передавался в память микроконтроллера Arduino Uno (Atmel, США), где количественно оценивался в виде долей поглощения относительно поглощения чистым раствором среды культивации и записывался на диск памяти. Количественная оценка интенсивности падающего на фотодиод света производилась с помощью Arduino Uno. Интенсивность падающего на элемент света была пропорциональна сигналу с фотоэлемента, который измерялся в милливольтах (мВ) [20].

Фотометрические измерения

Фотометрические измерения на спектрофотометре «ЮНИКО 1201» (UNICO, США) производились в две стадии. На первой стадии эксперимента были проведены измерения поглощения света с длиной волны 650 нм раствором биомассы на спектрофотометре «ЮНИКО 1201».

На второй стадии эксперимента фотометрические измерения производились на спроектированной и изготовленной проточной фотометрической ячейке. Пропускание и поглощение вычислялись по формулам:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

$$A = -\lg(T), \quad (2)$$

где I – значения сигнала с фотодиода для исследуемой пробы, I_0 – значение сигнала для эталонного образца, T – пропускание.



Референтные измерения содержания клеток в растворе

В качестве референтного метода измерения концентрации клеток в растворах культуральной жидкости применялся счетный метод в счетной камере Горяева [7]. Для подсчета клеток в камере Горяева использовали микроскоп МИКМЕД-6 (МТПК-ЛОМО, Россия) с вмонтированной камерой Levenhuk C1400NG (Levenhuk, Россия). Удельная плотность клеток водоросли в счетной камере Горяева определялась независимо для каждого раствора. Каждый отобранный образец раствора был помещен под счетное стекло камеры Горяева, после чего содержание клеток было подсчитано под микроскопом в 5 больших квадратах, расположенных по диагонали, разделенных на 16 малых, и усреднено между отдельными квадратами счетной камеры.

Программное обеспечение

При проектировании проточной фотометрической ячейки использовалось программное обеспечение KOMPAS-3D (ООО «АСКОН – Системы проектирования», Россия) (моделирование), PIPESIM (Schlumberger, США) (гидродинамический расчет).

При анализе полученных экспериментальных данных с построением графических зависимостей применялось ПО Microsoft Office Excel (Microsoft, США).

При написании программного кода к микроконтроллеру Arduino Uno использовалась программная среда Arduino IDE (Atmel, США).

Результаты и их обсуждение

Культивация биомассы в колбах с питательной средой производилась в шейкере с заданной скоростью 110 об/мин при режиме освещения 16/8 ч день/ночь при температуре 27°C. После получения биомассы в количестве 10% от расчетного объема реакционной зоны в фотобиореакторе был осуществлен пересев культуры в фотобиореактор в асептических условиях.

Культивация в фотобиореакторе производилась в питательной среде Guillard f/2, pH среды 7.5–8.2, температура 30°C, световой режим 16/8 – дневная/ночная фаза, ч. Концентрация биомассы в растворе поддерживалась на уровне перехода от стадии экспоненциального роста к лаг-фазе.

Предложенный оптический метод определения содержания биомассы в потоке куль-

туральной жидкости основан на ослаблении интенсивности лазерного излучения на выбранной длине волны при прохождении его через трубку с образцом, от источника к детектору. Причиной падения интенсивности являются два физических явления: многократное рассеяние светового потока взвешенными частицами водоросли размером 3–5 мкм и его поглощение теми же клетками биомассы [21]. Культуральная жидкость, не содержащая клеток биомассы, не показывает собственного поглощения, поскольку используется в качестве образца сравнения (уравнение 1). Согласно молекулярно-кинетической теории, нерастворимые частицы размером 1–3 мкм подвержены воздействию броуновского движения, которое заставляет их хаотично двигаться в объеме жидкости. Размер клеток микроводорослей может составлять от 1 до 20 мкм, поэтому нельзя полагаться на природные способности клеток оставаться во взвешенном состоянии, и требуется обеспечить турбулентность среды в области аналитического сигнала для поддержания раствора биомассы в оптимальном состоянии для фотометрического анализа.

В связи с тем что химический состав клетки может меняться в зависимости от условий культивации, в качестве определяемого вещества был выбран хлорофилл «а». Его содержание в составе клетки также может изменяться в зависимости от стадии развития клетки, но он всегда присутствует в живой клетке микроводоросли, и при стабильных условиях культивации его удельное содержание в клетке остается стабильным [22].

Спектр поглощения видимого света хлорофилла «а» обладает двумя пиками – в зонах 410–440 и 650–660 нм [23]. Исходя из этого, для обеспечения селективности проектируемого сенсора в качестве источника излучения был выбран полупроводниковый лазер с длиной волны монохроматического когерентного излучения 650 нм. С учетом вышеописанных факторов была сконструирована проточная фотометрическая ячейка для оптического определения концентрации биомассы (см. рис. 3).

Форма проточной фотометрической ячейки была спроектирована с учетом гидродинамического расчета застойных зон, углы ввода и вывода анализируемого раствора были выбраны по наименьшему гидродинамическому сопротивлению потока при наименьшем объеме застойных зон в области сенсоров. Таким образом



обеспечивалась наибольшая скорость потока и предотвращалось зарастание ячейки биомассой.

Для градуировочной модели на содержание биомассы создали серию из 5 растворов (1:4, 1:2, 1:1, 1:0,5, 1:0) с различной концентрацией клеток *Nannochloropsis* sp. (таблица). Растворы изготовили путем разбавления исходного образца, взятого из реактора после достижения лаг-фазы развития биомассы, раствором исходной культуральной жидкости. В качестве эталонного образца для получения спектра

сравнения использовалась питательная среда без биомассы. Таким образом, значение пропускания среды, не содержащей биомассы, составляло 1. Фотометрические измерения проводили на ячейке, изъятой из реактора. Для обеспечения циркуляции измеряемого образца использовали циркуляционный насос, обеспечивающий турбулентный режим потока образца. Эксперимент повторили трижды с разницей отбора проб в 7 дней. Результаты измерений представлены в таблице.

Результаты фотометрических измерений
Table. Photometric measurement results

Раствор / Solution	Удельная плотность клеток, млн×мл ⁻¹ / Cell concentration, mln×ml ⁻¹	T, пропускание / T, transmittance		A, поглощение / A, adsorption	
		Среднее значение / Mean value	Стандартное отклонение / Standard deviation	Среднее значение / Mean value	Стандартное отклонение / Standard deviation
0:1 (культуральная среда / Culture medium)	0	1.000	0.000	0.000	0.003
1:4	5.0	0.913	0.007	0.039	0.003
1:2	8.0	0.820	0.001	0.086	0.000
1:1	12.4	0.753	0.008	0.123	0.005
1:0,5	16.1	0.669	0.007	0.174	0.005
1:0	24.5	0.612	0.007	0.213	0.005

На основании полученных данных были построены графики зависимостей пропускания и поглощения от концентрации клеток в исследуемых растворах (рис. 5). Наблюдалась

хорошая сходимость результатов измерений при среднем значении стандартного отклонения 0,0063 внутри троек значений пропускания и 0,0036 внутри троек значений поглощения для

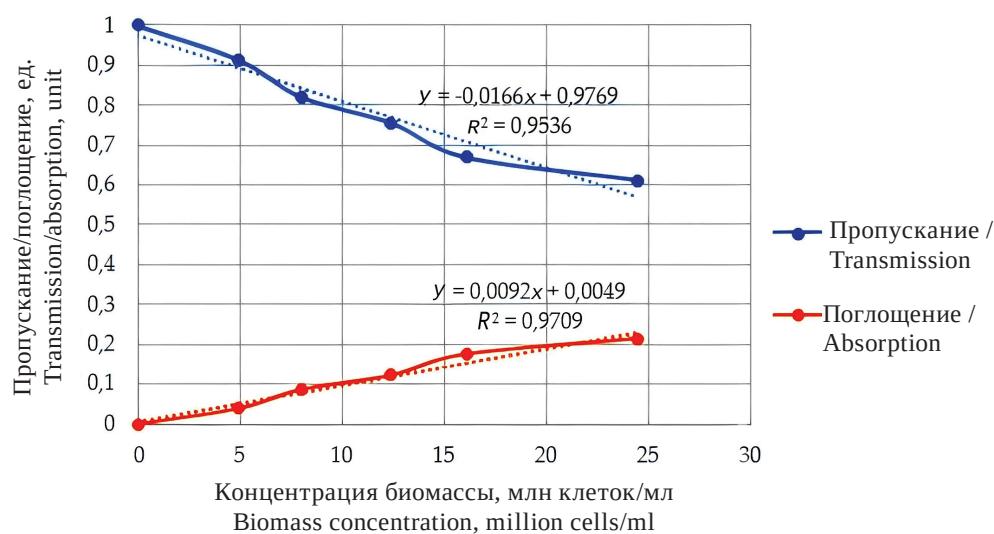


Рис. 5. Графические зависимости пропускания и поглощения от концентрации биомассы
Fig. 5. Graphical dependencies of transmittance and absorbance with biomass concentration

каждой концентрации. Воспроизводимость не оценивалась в связи с проведением 3 серий измерений на одной и той же культуре биомассы. Функции зависимости наблюдаемого сигнала в единицах пропускания и поглощения описываются уравнением прямой. Причем зависимость A от содержания биомассы показывает заметно лучшую точность ее определения ($R^2 = 0.97$), чем зависимость от T ($R^2 = 0.95$), т. е. именно поглощение должно быть использовано для построения градуировочной модели на определение биомассы.

Этот эмпирически полученный результат можно объяснить, исходя из следующих соображений. Раствор биомассы представляет собой мультидисперсную систему, в которой происходит многократное рассеяние светового излучения частицами разных размеров. При этом клетки биомассы способны не только рассеивать, но и поглощать световое излучение. Полученная почти прямая зависимость A от содержания клеток показывает, что оба физических эффекта имеют в рассматриваемом концентрационном диапазоне зависимости, близкие к линейным. Необходимо подчеркнуть, что это наблюдение имеет чисто эмпирический характер и не имеет прямого теоретического объяснения. Поскольку закон Бугера – Ламберта – Бера, строго говоря, к дисперсным системам не применим, при теоретическом рассмотрении нельзя было с уверенностью ожидать линейной зависимости поглощения от концентрации. Тем не менее, результаты показывают, что полученная зависимость A близка к линейной. Аналогично, результат может быть объяснен предположением, что рассеяние света биомассой в проточной ячейке также имеет линейный характер в рассматриваемом диапазоне концентраций.

Для оценки вклада обоих эффектов в результат градуировки необходимы дальнейшие исследования с использованием значительно большего числа измерений на представительном наборе образцов, полученных в различных условиях, в частности на разных стадиях роста культуры биомассы.

Необходимо отметить, что пропорция содержания хлорофилла в клетке относительно других веществ может также меняться в экстремальных условиях, вне стадий логарифмического роста клеток. Таким образом, иногда низкое поглощение света хлорофиллом в растворе биомассы может указывать не на снижение концентрации клеток, а на смену стадии раз-

вития клеток биомассы, поэтому действующая градуировочная модель должна быть построена с учетом основных факторов, влияющих на измерение. Учитывая сложность системы, для построения точной модели для поточного определения биомассы, вероятно, потребуется использование не единичного сенсора, а мультисенсорной системы на основе нескольких оптимизированных источников монохроматического (или близкого к таковому) излучения, таких как стандартные или лазерные светодиоды.

Заключение

В работе проверена гипотеза о возможности измерения концентрации биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. фотометрическим методом с использованием проточной фотометрической ячейки. Полученные по результатам эксперимента данные указывают на возможность построения математической модели при использовании хемометрических методов анализа данных с нескольких сенсоров.

Таким образом, принцип может использоваться для экспрессного анализа содержания биомассы в потоке и позволит существенно продвинуться в оптимизации биотехнологического процесса культивации фототрофных микроорганизмов.

Несмотря на линейность в исследованном диапазоне условий, нет гарантий, что линейность будет соблюдана в других диапазонах условий.

Для разработки метода фотометрического определения концентрации биомассы микроводоросли *Nannochloropsis* sp. необходимо провести спланированный эксперимент в разных диапазонах условий, учитывающий основные факторы, влияющие на процесс).

Построение количественных моделей должно производиться с учетом анализа многомерных данных (хемометрических методов).

Список литературы

- Кулапин А. И. Энергетический переход: Россия в глобальной повестке // Энергетическая политика. 2021. № 7 (161). С. 10–15. https://doi.org/10.46920/2409-5516_7161_10
- Смоляков А. Ф., Бандель А. Л. Биомасса: топливо и энергия // Научно-техническая конференция института технологических машин и транспорта леса по итогам научно-исследовательских работ 2018 года (30 января – 6 февраля 2019 г., Санкт-



- Петербург) : сб. ст. СПб. : Институт технологических машин и транспорта леса, 2019. С. 142–146.
3. Muhammad U., Shamsuddin I., Danjuma A., RuS M., Dembo U. Biofuels as the starring substitute to fossil fuels // Petrol. Sci. and Eng., 2018. Vol. 2, № 1. P. 44–49. <https://doi.org/10.11648/j.pse.20180201.17>
 4. Aresta M., Dibenedetto A., Dumeignil F. Biorefineries: An Introduction. Berlin : De Gruyter, 2015. 348 p. <https://doi.org/10.1515/9783110331585>
 5. Mishra N., Mishra P., Gupta E., Singh P. Synergistic effects of nitrogen deprivation and high irradiance to enhance biomass and lipid production in *Nannochloropsis* // J. of Microbiol., Biotech. and Food Sci. 2023. Vol. 12, № 6. Art. 3632. <https://doi.org/10.55251/jmbfs.3632>
 6. Чернова Н. И., Киселева С. В., Калинина О. Ю. Биодизель из микроводорослей: методы индукции липидов и скрининга перспективных штаммов // Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 21 (185). С. 44–54. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.21.006>
 7. ГОСТ 31960-2012. Приложение Д.В.1. Вода. Методы определения токсичности по замедлению роста морских одноклеточных водорослей *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve. М. : Стандартинформ, 2014. 44 с.
 8. Lladó Maldonado S., Panjan P., Sun S., Rasch D., Sesay A. M., Mayr T., Krull R. A fully online sensor-equipped, disposable multiphase microbioreactor as a screening platform for biotechnological applications // Biotechnology and Bioengineering. 2019. Vol. 116, № 1. P. 65–75. <https://doi.org/10.1002/bit.26831>
 9. Bogomolov A., Grasser T., Hessling M. In line monitoring of *Saccharomyces cerevisiae* fermentation with a fluorescence probe: New approaches to data collection and analysis // Journal of Chemometrics. 2011. Vol. 25, № 7. P. 389–399. <https://doi.org/10.1002/cem.1365>
 10. Jorissen T., Oraby A., Recke G., Zibek S. A systematic analysis of economic evaluation studies of second generation biorefineries providing chemicals by applying biotechnological processes // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2020. Vol. 14, № 5. P. 1028–1045. <https://doi.org/10.1002/bbb.2102>
 11. Трофимчук О. А., Малахов А. С. Автоматизированный фотобиореактор для культивирования микроводорослей *Chlorella vulgaris* // Современные техника и технологии : сборник трудов XXI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Томск, 5–9 октября 2015 г.). Томск : Изд-во ТПУ, 2015. Т. 2. С. 85–87.
 12. Nguyen B., Rittmann B. Low-cost optical sensor to automatically monitor and control biomass concentration in micro-algal cultivation // Algal Res. 2018. Vol. 32. P. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.03.013>
 13. Cáceres I., Alsina J., Zanden J., Ribberink D., Sánchez-Areilla A. The effect of air bubbles on optical backscatter sensor measurements under plunging breaking waves // Coast. Eng. 2020. Vol. 159. Art. 103721. <https://doi.org/10.1016/j.coastaleng.2020.103721>
 14. Выучейская Д. С., Еремин Г. Б., Фридман К. Б. Возможности применения нефелометрии в качестве экспресс-метода вирусного загрязнения питьевой воды. Опыт зарубежных стран // Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. 2018. Т. 13, № 2. С. 785–795.
 15. Жирнов А. А., Мецлер Э. А., Титов С. С., Павленко А. А., Кудряшова О. Б. Границы применимости высокоселективного турбидиметрического метода // Ползуновский вестник. 2016. № 4, ч. 1. С. 55–58.
 16. Bogomolov A. Multivariate process trajectories: Capture, resolution and analysis // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2011. Vol. 108, № 1. P. 49–63.
 17. Shah M. M. R., Alam M. J., Islam M. L., Khan M. S. A. Growth performance of three microalgae species in filtered brackish water with different inorganic media // Bangladesh Journal of Fisheries Research. 2003. Vol. 7, № 1. P. 69–76.
 18. Samsung : official site. URL: https://download-led.samsung.com/led/file/resource/2022/05/Data_Sheet_LM281B_Plus_RG_.pdf (дата обращения: 12.12.2024).
 19. ЧИП и ДИП : оф. сайт. URL: <https://static.chipdip.ru/lib/303/DOC011303067.pdf> (дата обращения: 12.12.2024).
 20. Iterheimová P., Foret F., Kubáň P. High-resolution Arduino-based data acquisition devices for microscale separation systems // Anal. Chim. Act. 2021. Vol. 1153. Art. 338294. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338294>
 21. Baroni É. G., Yap K. Y., Webley P. A., Scales P. J., Martin G. J. The effect of nitrogen depletion on the cell size, shape, density and gravitational settling of *Nannochloropsis salina*, *Chlorella* sp. (marine) and *Haematococcus pluvialis* // Algal Research. 2019. Vol. 39. Art. 101454. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101454>
 22. Sá M., Bertinetto C. G., Ferrer-Ledo N., Jansen J. J., Wijffels R., Crespo J. G., Barbosa M., Galinha C. F. Fluorescence spectroscopy and chemometrics for simultaneous monitoring of cell concentration, chlorophyll and fatty acids in *Nannochloropsis oceanica* // Scientific Reports. 2020. Vol. 10, № 1. Art. 7688.
 23. Shipman L. L., Cotton T. M., Norris J. R., Katz J. J. An analysis of the visible absorption spectrum of chlorophyll a monomer, dimer, and oligomers in solution // Journal of the American Chemical Society. 1976. Vol. 98, № 25. P. 8222–8230. <https://doi.org/10.1021/ja00441a056>

References

1. Kulapin A. I. Energy transition: Russia in the global agenda. *Energeticheskaiia politika*, 2021, vol. 7 (161), pp. 10–15 (in Russian). https://doi.org/10.46920/2409-5516_7161_10
2. Smoliakov A. F., Bandel' A. L. Biomass: Fuel and energy. In: *Scientific and Technical Conference of the Institute of Technological Machines and Forest Trans-*

- port on the results of research works in 2018 (January 30–06 February 2019, St. Petersburg): Collection of articles.* St. Petersburg, Institute of technological machines and forest transport Publ., 2019, pp. 142–146 (in Russian).
3. Muhammad U., Shamsuddin I., Danjuma A., RuS M., Dembo U. Biofuels as the starring substitute to fossil fuels. *Petrol. Sci. and Eng.*, 2018, vol. 2, no. 1, pp. 44–49. <https://doi.org/10.11648/j.pse.20180201.17>
 4. Aresta M., Dibenedetto A., Dumeignil F. *Biorefineries: An Introduction*. Berlin, De Gruyter, 2015. 348 p. <https://doi.org/10.1515/9783110331585>
 5. Mishra N., Mishra P., Gupta E., Singh P. Synergistic effects of nitrogen deprivation and high irradiance to enhance biomass and lipid production in *Nannochloropsis*. *J. of Microbiol., Biotech. and Food Sci.*, 2023, vol. 12, no. 6, art. 3632. <https://doi.org/10.55251/jmbfs.3632>
 6. Chernova N. I., Kiseleva S. V., Kalinina O. Iu. Biodiesel from microalgae: Methods for lipid induction and screening of promising strains. *Alternative Energy and Ecology*, 2015, vol. 21 (185), pp. 44–54 (in Russian). <https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.21.006>
 7. ГОСТ 31960-2012. Annex D.B.1. Water. Methods for determination of toxicity by growth retardation of marine unicellular algae *Phaeodactylum tricornutum Bohlin* and *Skeletonema costatum (Greville) Cleve*. Moscow, Standartinform, 2014. 44 p. (in Russian).
 8. Lladó Maldonado S., Panjan P., Sun S., Rasch D., Sesay A. M., Mayr T., Krull R. A fully online sensor-equipped, disposable multiphase microbioreactor as a screening platform for biotechnological applications. *Biotechnology and Bioengineering*, 2019, vol. 116, no. 1, pp. 65–75. <https://doi.org/10.1002/bit.26831>
 9. Bogomolov A., Grasser T., Hessling M. In line monitoring of *Saccharomyces cerevisiae* fermentation with a fluorescence probe: New approaches to data collection and analysis. *Journal of Chemometrics*, 2011, vol. 25, no. 7, pp. 389–399. <https://doi.org/10.1002/cem.1365>
 10. Jorissen T., Oraby A., Recke G., Zibek S. A systematic analysis of economic evaluation studies of second generation biorefineries providing chemicals by applying biotechnological processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2020, vol. 14, no. 5, pp. 1028–1045. <https://doi.org/10.1002/bbb.2102>
 11. Trofimchuk O. A., Malakhov A. S. Automated photobioreactor for cultivation of microalgae *Chlorella vulgaris*. *Modern Engineering and Technology: Proceedings of the XXI International Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists (Tomsk, October 5–9, 2015)*. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2015, vol. 2, pp. 85–87 (in Russian).
 12. Nguyen B., Rittmann B. Low-cost optical sensor to automatically monitor and control biomass concentration in micro-algal cultivation. *Algal Res.*, 2018, vol. 32, pp. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.03.013>
 13. Cáceres I., Alsina J., Zanden J., Ribberink D., Sánchez-Areilla A. The effect of air bubbles on optical backscatter sensor measurements under plunging breaking waves. *Coast. Eng.*, 2020, vol. 159, art. 103721. <https://doi.org/10.1016/j.coastaleng.2020.103721>
 14. Vyucheiskaia D. S., Eremin G. B., Fridman K. B. Possibilities of using nephelometry as an express method of viral contamination of drinking water. Experience of foreign countries. *Health – the basis of human potential: Problems and ways to solve them*, 2018, vol. 13, no. 2, pp. 785–795 (in Russian).
 15. Zhirnov A. A., Metsler E. A., Titov S. S., Pavlenko A. A., Kudryashova O. B. Boundaries of applicability of highly selective turbidimetric method. *Polzunovskii vestnik*, 2016, no. 4, pt. 1, pp. 55–58 (in Russian).
 16. Bogomolov A. Multivariate process trajectories: Capture, resolution and analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, vol. 108, no. 1, pp. 49–63.
 17. Shah M. M. R., Alam M. J., Islam M. L., Khan M. S. A. Growth performance of three microalgae species in filtered brackish water with different inorganic media. *Bangladesh Journal of Fisheries Research*, 2003, vol. 7, no. 1, pp. 69–76.
 18. Samsung. *Datasheet LED LM281B+* (online). Available at: https://download.led.samsung.com/led/file/resource/2022/05/Data_Sheet_LM281B_Plus_RG_.pdf (accessed December 20, 2024).
 19. CHIPDIP. *DOC029027961.pdf*. (online). Available at: <https://static.chipdip.ru/lib/303/DOC011303067.pdf> (accessed December 20, 2024).
 20. Itterheimová P., Foret F., Kubáň P. High-resolution Arduino-based data acquisition devices for microscale separation systems. *Anal. Chim. Act.*, 2021, vol. 1153, art. 338294. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338294>
 21. Baroni É. G., Yap K. Y., Webley P. A., Scales P. J., Martin G. J. The effect of nitrogen depletion on the cell size, shape, density and gravitational settling of *Nannochloropsis salina*, *Chlorella* sp. (marine) and *Haematococcus pluvialis*. *Algal Research*, 2019, vol. 39, art. 101454. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101454>
 22. Sá M., Bertinetto C. G., Ferrer-Ledo N., Jansen J. J., Wijffels R., Crespo J. G., Barbosa M., Galinha C. F. Fluorescence spectroscopy and chemometrics for simultaneous monitoring of cell concentration, chlorophyll and fatty acids in *Nannochloropsis oceanica*. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, art. 7688.
 23. Shipman L. L., Cotton T. M., Norris J. R., Katz J. J. An analysis of the visible absorption spectrum of chlorophyll a monomer, dimer, and oligomers in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, vol. 98, no. 25, pp. 8222–8230. <https://doi.org/10.1021/ja00441a056>

Поступила в редакцию 27.01.2025; одобрена после рецензирования 02.04.2025; принятая к публикации 04.04.2025
The article was submitted 27.01.2025; approved after reviewing 02.04.2025; accepted for publication 04.04.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 264–272

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 264–272

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-264-272>, EDN: FJKXJM

Научная статья

УДК 615.322:543.545

Определение флавоноидов в надземной части мелиссы лекарственной и котовника кошачьего методом капиллярного электрофореза



Н. А. Толочилин¹✉, Ю. Г. Кураева¹, Л. А. Онучак¹, В. А. Куркин²

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, Россия, 443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34

²Самарский государственный медицинский университет, Россия, 443099, г. Самара, ул. Чапаевская, д. 89

Толочилин Никита Алексеевич, аспирант кафедры физической химии и хроматографии, nitol98@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8060-6023>

Кураева Юлия Геннадьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, kuraeva81@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1512-8421>

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и хроматографии, onuchakla@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>

Куркин Владимир Александрович, доктор фармакологических наук, профессор, заведующий кафедрой фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, v.a.kurkin@samsmu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7513-9352>

Аннотация. Актуальной задачей современной аналитической химии является изучение многокомпонентных объектов, в том числе лекарственных растений, как с клинически доказанной фармакологической активностью, так и перспективных с точки зрения фармации растений, не являющихся официальными, но относящихся к одному и тому же семейству. Кроме того, особый интерес для фармации представляет определение содержания в этих растениях ценных видов флавоноидов (рутин, цинароизид, лютеолин), ввиду их высокой противоопухолевой активности. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны мелисса лекарственная (*Melissa officinalis* L.) и котовник кошачий (*Népeta catária* L.), которые относятся к семейству Яснотковые (*Lamiaceae*). Растения собраны в ботаническом саду Самарского национально-исследовательского университета им. ак. С. П. Королева. Цель работы заключалась в определении флавоноидов рутина, цинароизида и лютеолина в высущенных образцах этих растений. С применением стандартных образцов рутина, цинароизида и лютеолина показана возможность их селективного разделения в режиме капиллярного зонного электрофореза с УФ-детектированием ($\lambda = 355$ нм) при использовании боратного буферного электролита (рН 9,2). Предложена методика определения флавоноидов рутина, цинароизида и лютеолина в осущенных ботанических образцах растений после извлечения водно-этанольным раствором. Установлено, что присутствующие на электрофореграммах пики основных компонентов располагаются после пиков исследованных флавоноидов и они не оказывают мешающего влияния на определение рутина, цинароизида и лютеолина при их низком содержании в исследованных растительных объектах. Содержание исследованных флавоноидов в образцах мелиссы лекарственной в расчете на 1 г сухого сырья составило, мг/г: рутин – 0,351, лютеолин – 0,011, цинароизид не обнаружен. В котовнике кошачьем содержание флавоноидов составило, мг/г: рутин – 0,218, лютеолин – 0,027, цинароизид – 0,026.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, лекарственное растительное сырье, флавоноиды, мелисса лекарственная, котовник кошачий

Для цитирования: Толочилин Н. А., Кураева Ю. Г., Онучак Л. А., Куркин В. А. Определение флавоноидов в надземной части мелиссы лекарственной и котовника кошачьего методом капиллярного электрофореза // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 264–272. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-264-272>, EDN: FJKXJM

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

Article

Determination of flavonoids in the aerial parts of lemon balm and catnip using capillary electrophoresis

N. A. Tolochilin¹✉, Yu. G. Kuraeva¹, L. A. Onuchak¹, V. A. Kurkin²

¹Samara National Research University named after academician S. P. Korolev, 34 Moskovskoe Hwy, Samara 443086, Russia

²Samara State Medical University, 89 Chapaevskaya St., Samara 443099, Russia

Nikita A. Tolochilin, nitol98@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8060-6023>

Yulia G. Kuraeva, kuraeva81@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1512-8421>

Liudmila A. Onuchak, onuchakla@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>

Vladimir A. Kurkin, v.a.kurkin@samsmu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7513-9352>

Abstract. An important aspect of modern analytical chemistry is the study of multicomponent objects, including medicinal plants with clinically proven pharmacological activity, and promising plants from the point of view of pharmacy, which are not officinal, but belong to the same family. In addition, it is of interest for pharmacy to determine the content of valuable types of flavonoids (rutin, cynaroside, luteolin) in these plants, due to their high antitumor activity. In this study, lemon balm (*Melissa officinalis* L.) and catnip (*Nepeta cataria* L.), both belonging to the Lamiaceae family, have been chosen as research objects. These plants have been collected from the botanical garden at Samara National Research University named after S. P. Korolev. The aim of the research was to quantify flavonoids such as rutin, cynaroside, and luteolin in dried samples of these plants. Using standard samples of rutin, cynaroside, and luteolin, we demonstrated the possibility of separating them selectively through capillary zone electrophoresis with UV detection at a wavelength of 355 nm using a borate buffer as an electrolyte with a pH of 9,2. A method for the determination of rutin, cynaroside, and luteolin, in dried botanical plant samples after extraction using an aqueous ethanol solution has been proposed. It has been found that the peaks of the main components of plants in electrophoregram spectra are located after the peaks of the studied flavonoids, and they do not interfere with the determination of these flavonoids at low concentrations in the plant samples under investigation. The content of flavonoids in lemon balm samples per 1 g of dry raw material is, mg/g: rutin – 0,351, luteolin – 0,011, cynaroside has not been detected. In catnip, the content of flavonoids is, mg/g: rutin – 0,218, luteolin – 0,027, cynaroside – 0,026.

Keywords: capillary electrophoresis, medicinal plant raw materials, flavonoids, lemon balm, catnip

For citation: Tolochilin N. A., Kuraeva Yu. G., Onuchak L. A., Kurkin V. A. Determination of flavonoids in the aerial parts of lemon balm and catnip using capillary electrophoresis. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 264–272 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-264-272>, EDN: FJKXJM

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

Введение

Флавоноиды – это большой класс природных фенольных соединений, обладающих большим структурным многообразием и широтой терапевтического действия. Лекарственные растения, содержащие флавоноиды, применяются в качестве антиоксидантных, капилляроукрепляющих, гепатопротекторных, гипотензивных и других лекарственных средств [1].

Согласно нормативным документам [2] при стандартизации многих видов лекарственного растительного сырья (ЛРС) и фитопрепаратов, содержащих флавоноиды, определяют сумму флавоноидов в пересчете на рутин. Между тем для оценки фармакологического действия ЛРС необходимо также иметь информацию о содержании индивидуальных флавоноидов. Для этого может быть использован метод капиллярного электрофореза (КЭ), который является более предпочтительным, чем метод высокоеффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) ввиду меньшей стоимости оборудования, разделительных колонок, применения экологически безопасных фоновых электролитов в качестве подвижных фаз. Немаловажное значение имеет и повышенная селективность метода КЭ по сравнению с ВЭЖХ ввиду особенностей механизма разделения компонентов, поскольку величины отношений заряда к радиусу молекул могут иметь большую разницу, чем величины их гидрофобности в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ [3]. Метод капиллярного электрофореза впервые был внесен в Государственную Фармакопею Российской Федерации XIII изда-

ния еще в 2015 г. Однако даже Государственная Фармакопея XIV издания не содержит фармакологических статей по анализу флавоноидов в ЛРС данным методом.

В качестве объектов исследования были выбраны растения мелисса лекарственная (*Melissa officinalis*) и котовник кошачий (*Nepeta cataria*). Оба растения относятся к семейству Яснотковые (Lamiaceae). Мелисса лекарственная несколько тысячелетий успешно используется в медицинской практике, обладает антидепрессивными, спазмолитическими, иммуномодулирующими, противовирусными, антиаллергическими и антиоксидантными свойствами [4], входит в состав широко известного лекарственного средства «Новопассит». Котовник кошачий, в отличие от мелиссы, не является официальным видом, однако в настоящее время многие ученые проявляют интерес к этому растению ввиду близкого к мелиссе спектра полезных свойств. В литературных источниках отсутствует информация о применении метода КЭ для исследования флавоноидов и других биологически активных соединений в вышеназванных растениях. Этим методом изучался состав экстрактов других ЛРС – татарника колючего, розмарина лекарственного, леспедецы двухцветной [5–7].

В настоящей работе показана возможность проведения обнаружения/идентификации и определения рутина, цинарозида и лютеолина в мелиссе лекарственной и котовнике кошачьем методом капиллярного зонного электрофореза. Указанные флавоноиды не входят в число домinantных компонентов исследованных лекарственных растений, однако их определе-



ние представляет существенный интерес для фармакологии. Так, цинарозид и лютеолин обладают повышенной противоопухолевой активностью среди соединений своего класса [8]. Рутин является стандартом при определении общего содержания флавоноидов в ЛРС. Проблема прямого определения низких концентраций флавоноидов в многокомпонентном ЛРС достаточно сложна и не всегда решается современными инструментальными методами.

Материалы и методы

Объектами исследования являлись высушенные образцы надземных частей растений «трава мелиссы лекарственной» и

«трава котовника кошачьего», собранные в ботаническом саду Самарского национально-исследовательского университета имени академика С. П. Королева. Заготовку сырья проводили в период цветения (июль). В ходе исследования также применяли стандартные образцы флавоноидов (рис. 1), полученные по методикам, разработанным в Самарском государственном медицинском университете и зарегистрированным в виде фармакологических статей: цинарозид (ФС 42-3150-95), рутин (ФС 42-2508-87), лютеолин (ВФС 42-1709-87). Подлинность и индивидуальность стандартных образцов подтверждена методами УФ-, ^1H -ЯМР-, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

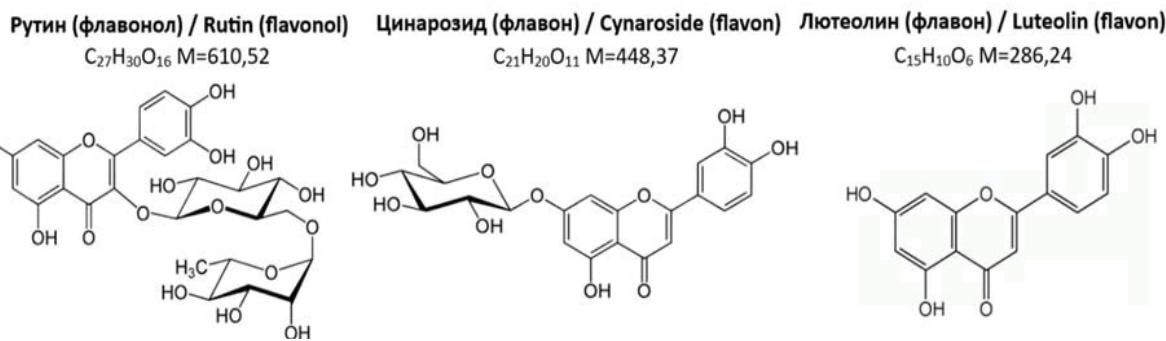


Рис. 1. Структурные формулы исследованных флавоноидов
Fig. 1. Structural formulas of the studied flavonoids

Водно-этанольные экстракты для электрофоретических исследований получали следующим образом: навеску сухого сырья массой 1 г помещали в колбу со шлифом и приливали 20 мл 70% этанола. Нагревали смесь на водяной бане с обратным холодильником в течение 1,5 ч. После чего экстракт фильтровали в колбу объемом 50 мл с доведением объема до метки 70% этанолом.

Электрофоретическое разделение смеси стандартных образцов флавоноидов и экстрактов ЛРС проводилось на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» со спектрофотометрическим детектором, снабженной кварцевым капилляром диаметром 75 мкм и эффективной длиной $L_{\text{эфф}} = 50$ см (общая длина $L_{\text{общ}} = 60$ см), с гидродинамическим вводом пробы 30 мбар/с. Условия эксперимента: $U = 20$ кВ; $T = 20^\circ\text{C}$. Рабочий электролит – боратный буфер с $\text{pH} 9,2$ и концентрацией $C = 0,05$ моль/л, обоснованный и рекомендо-

ванный в работе [3] для разделения и определения 15 флавоноидов методом капиллярного зонного электрофореза.

Раствор рабочего электролита готовили из стандарт-титра натрия тетраборнокислого («Экрос», Россия). Содержимое стандарт-титра перенесли в колбу объемом 1 л, растворили, довели до метки дистиллированной водой и перемешали.

Значение длины волны, при которой проводили определение флавоноидов, выбрано после серии экспериментов, в которых было установлено, что в интервале концентраций 1–200 мг/л стандартных образцов этих флавоноидов в экстрактах наиболее удовлетворительные характеристики аналитического сигнала (высота пика, уровень шума) и эффективности при совместном определении исследованных флавоноидов наблюдаются при значении 355 нм. Спектр поглощения лютеолина представлен на рис. 2.

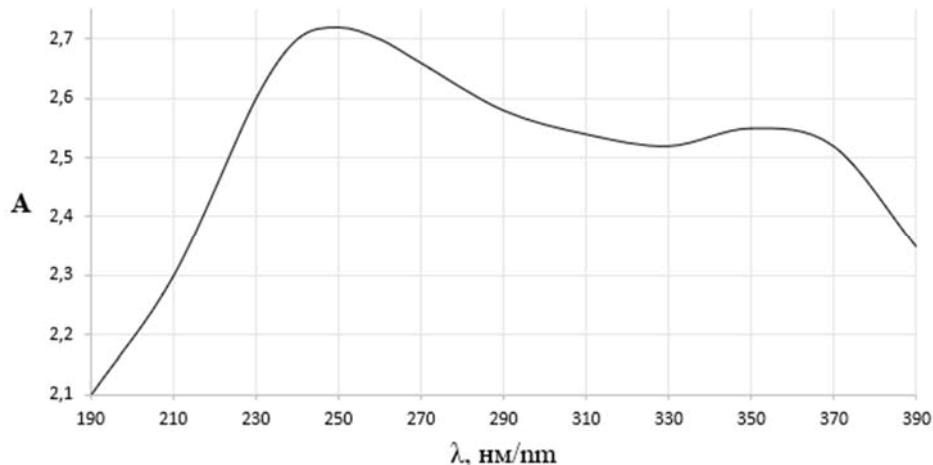


Рис. 2. Спектр поглощения стандартного образца лютеолина
Fig. 2. Absorption spectrum of standard sample luteolin

Идентификацию исследуемых флавоноидов в экстрактах проводили методом стандартной добавки. Определение флавоноидов

в экстрактах осуществляли с применением полученных градуировочных зависимостей (рис. 3).

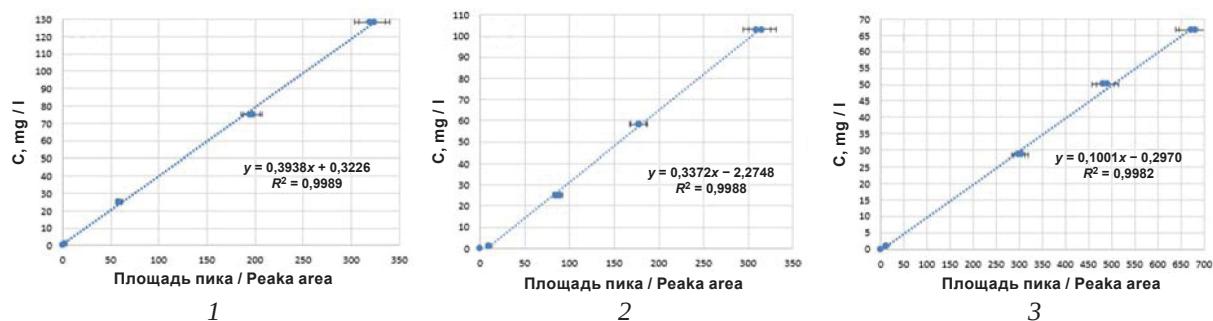


Рис. 3. Градуировочные зависимости концентрация – площадь пика растворов стандартных образцов: 1 – рутин, 2 – цинарозида, 3 – лютеолина
Fig. 3. Calibration dependences concentration – peak area of solutions of standard samples: 1 – rutin, 2 – cynaroside, 3 – luteolin

Статистическую обработку полученных результатов проводили при 4-кратной повторяемости измерений с применением компьютерной программы Excel. Кроме того, были рассчитаны пределы обнаружения целевых флавоноидов, мг/л: рутин – 1,95, лютеолин – 0,13, цинароэзид – 0,38.

Результаты и их обсуждение

Определение флавоноидов методом КЭ в растительных объектах возможно только при достаточно высоких параметрах эффективности, селективности и чувствительности разработанной методики из-за присутствия большого количества компонентов. В работе

[3] на основании изучения электрофоретического поведения 15 флавоноидов (флавоны, флаваноны, флавонолы) сформулированы методологические подходы по их определению в боратном, карбонатном и фосфатном буферных растворах при различных концентрациях и pH. Установлено, что для анализа флавоноидов предпочтительно использовать боратный электролит с pH 9,2–10,8, так как он позволяет достичь более высоких параметров эффективности и селективности, чем при применении карбонатного и фосфатного электролитов.

Основываясь на результатах работ [9–12], поведение флавоноидов в боратном буфере авторы связывают с процессами комплексо-



образования борной кислоты как с фенольными диольными группами, так и с диольными группами фрагментов гликозидов флавоноидов, а также с близкорасположенными карбонильными и гидроксильными группами в молекулах флавоноидов. Образующиеся отрицательно заряженные боратные комплексы обладают собственной эффективной электрофоретической подвижностью (ЭЭП), направленной в противоположную сторону от направления электрофоретического потока. Поэтому собственная ЭЭП в боратном буфере возрастает с уменьшением массы (размера) молекулы флавоноида, а также с увеличением

количества гидроксильных групп за счет повышения отрицательного заряда комплекса. Именно поэтому в боратном буфере флавоноиды с углеводными фрагментами (гликозиды) мигрируют в направлении движения электротензометрического потока, как правило, быстрее, чем агликоны, что связано с большим размером частиц гликозидов. Последовательность миграции зон цинароэзид→рутин→лютеолин, представленная на электрофореграмме (ЭФГ) модельной смеси (рис. 4), подтверждает вышеуказанную закономерность.

ЭФГ экстракта растительного сырья «мелисса лекарственная» представлена на рис. 5.

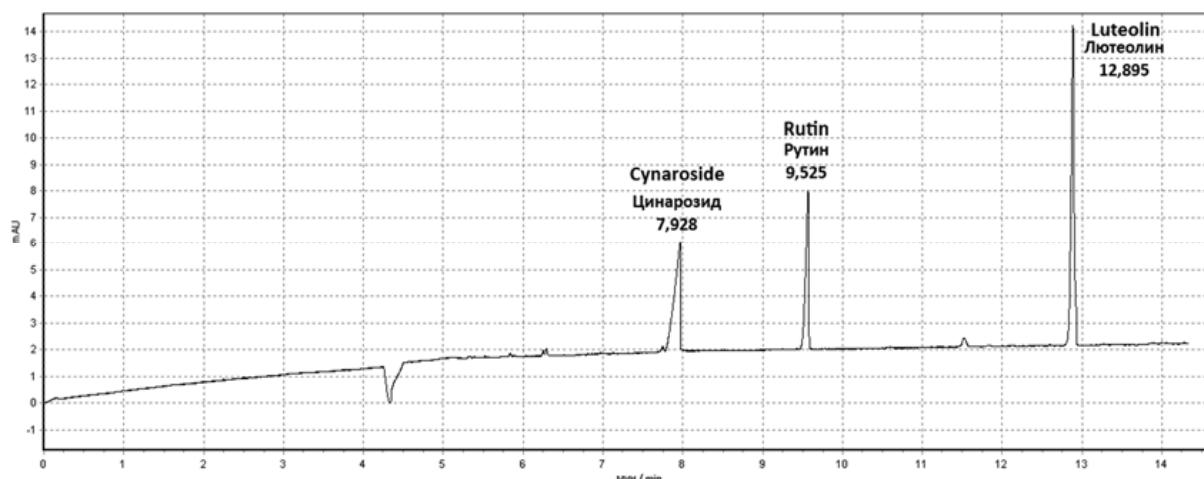


Рис. 4. ЭФГ раствора модельной смеси цинароэзида, рутина и лютеолина: боратный буфер, pH 9,2, концентрация 0,05 моль/л

Fig. 4. Electropherogram of a solution of a model mixture of cynaroside, rutin and luteolin: borate buffer, pH 9,2, concentration 0,05 mol/l

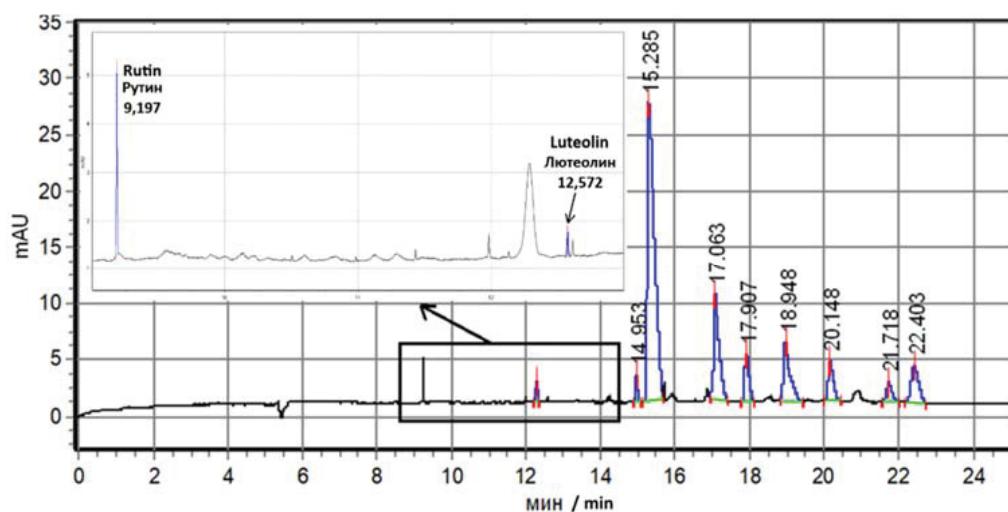


Рис. 5. ЭФГ экстракта растительного сырья «трава мелиссы лекарственной»

Fig. 5. Electrophoregram of the extract of plant raw materials "lemon balm herb"

На ЭФГ экстракта мелиссы лекарственной пики с временами миграции 9,197 и 12,572 мин на начальном участке ЭФГ соответствуют рутину и лютеолин, соответственно; цинароизид в экстракте не обнаружен. Всего зарегистрировано 14 различных пиков компонентов.

Согласно литературным данным, полученным методом ВЭЖХ [13], рутин и лютеолин действительно относятся к миорным компо-

нентам мелиссы лекарственной, а основными компонентами являются флавоноиды (мирицетин, кверцетин, кемпферол) и фенольные кислоты (розмариновая, сиреневая, галловая, *n*-кумаровая, кофейная, хлорогеновая, эллаговая, феруловая), причем доминирующим компонентом является розмариновая кислота (время миграции 15,285 мин).

ЭФГ экстракта растительного сырья «котовник кошачий» представлена на рис. 6.

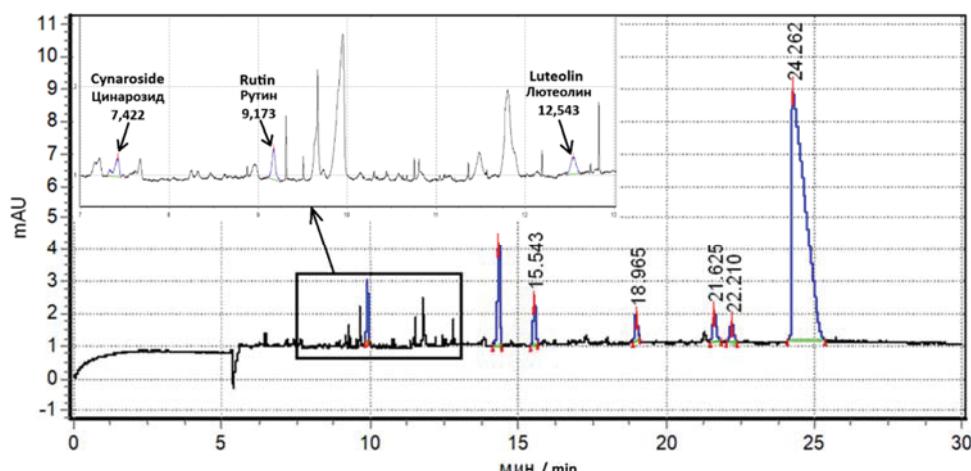


Рис. 6. ЭФГ экстракта растительного сырья «трава котовника кошачьего»

Fig. 6. Electrophoregram of the extract of plant raw materials “catnip herb”

На ЭФГ экстракта котовника кошачьего пики с временами миграции 9,173 и 12,543 мин соответствуют рутину и лютеолину соответственно. Цинароизиду соответствует пик с временем миграции 7,422 мин. Всего зарегистрировано 20 различных пиков компонентов, причем максимальный пик со временем миграции 24,262 мин, согласно литературным данным, полученным методом ВЭЖХ [14], соответствует хлорогеновой кислоте.

Следует указать на то, что при выбранных условиях электрофоретического эксперимента пики исследуемых флавоноидов хорошо разде-

лены и регистрируются до пиков доминантных компонентов (фенольных кислот, флавоновых агликонов), следовательно, они не оказывают мешающего влияния на определение этих флавоноидов даже при низких содержаниях.

Обобщенные данные по содержанию флавоноидов в экстрактах и высушенных образцах мелиссы лекарственной и котовника кошачьего, полученные методом КЭ (при количестве параллельных экспериментов не менее трех и величине доверительного интервала $P = 0,95$), представлены в таблице.

Результаты определения флавоноидов в экстрактах надземной части лекарственных растений и их содержание в пересчете на 1 г осущенных образцов ($P = 0,95$)

Table. Results of determination of flavonoids in extracts of the aerial parts of medicinal plants and their content in terms of 1 g of dried samples ($P = 0,95$)

Флавоноид / Flavonoid	Мелисса лекарственная / Lemon balm		Котовник кошачий / Catnip	
	Экстракт, мг/л / Extract, mg/g	Сухое сырье, мг/г / Dry raw material, mg/g	Экстракт, мг/л / Extract, mg/g	Сухое сырье, мг/г / Dry raw material, mg/g
Рутин / Rutin	7,013	0,351	4,351	0,218
Лютеолин / Luteolin	0,223	0,011	0,540	0,027
Цинароизид / Cynaroside	—	—	0,513	0,026



Следует указать на то, что определенное нами методом КЭ содержание рутина и лютеолина в высушеннной надземной части мелиссы лекарственной укладывается в диапазоны концентраций, представленных в литературных источниках (на 1 г сухого сырья) [15–18], мг/г: рутин (0,008–2,340), лютеолин (0,008–0,026). Информация о присутствии в мелиссе цинарозида противоречива и только в работе [15] указано, что содержание этого флавоноида в надземной части растения может достигать 0,408 мг/г, а в высушеннной листве он не был обнаружен. Сведений о содержании целевых флавоноидов в котовнике кошачьем в литературе крайне мало, однако часть из них обнаружена в эфирном масле котовника кошачьего (на 1 г эфирного масла) [19], мг/г: рутин – 0,331, цинарозид – 0,434.

Заключение

Проведенное исследование показало возможность селективного разделения смеси, содержащей флавоноиды рутин, лютеолин и цинарозид, в режиме капиллярного зонного электрофореза с УФ-детектированием ($\lambda = 355$ нм) при использовании боратного буферного электролита (рН 9,2).

Предложена методика обнаружения/идентификации и определения низких концентраций этих флавоноидов в осущенном растительном сырье «Мелисса лекарственная» и «Котовник кошачий». Установлено, что присутствующие на электрофорограммах экстрактов пики основных компонентов не оказывают мешающего влияния на определение рутина, цинарозида и лютеолина в исследованных растительных объектах. В мелиссе лекарственной содержание флавоноидов (на 1 г сухого сырья) составило, мг/г: рутин – 0,351, лютеолин – 0,011, цинарозид не обнаружен. В котовнике кошачьем содержание флавоноидов (на 1 г сухого сырья) составило, мг/г: рутин – 0,218, лютеолин – 0,027, цинарозид – 0,026.

Список литературы

1. Куркин В. А. Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевтических вузов (факультетов). 2-е изд., перераб. и доп. Самара : ООО «Офорт» ; ГОУВПО «СамГМУ Росздрава», 2007. 1239 с.
2. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV изд. Т. IV, Министерство здравоохранения Российской Федерации (2018). URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopeia.php>. (дата обращения: 10.11.2024).
3. Сенченко С. П., Компанцева Е. В. Изучение электрофоретического поведения флавоноидов с целью разработки методологических подходов к их анализу в условиях капиллярного зонного электрофореза // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 4. С. 556. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=20806> (дата обращения: 10.11.2024). EDN: VDXBXJ
4. Алексеева А. В., Мазур Л. И., Куркин В. А. Мелисса лекарственная: перспективы использования в педиатрической практике // Педиатрия. Журнал им. Г. Н. Сперанского. 2011. № 1. С. 90–95.
5. Гарсия Е. Р., Шамилов А. А., Коновалов Д. А. Капиллярный электрофорез в анализе фенольных соединений травы татарника колючего // Современные достижения фармацевтической науки и практики : материалы Международной конференции, посвященной 60-летию фармацевтического факультета учреждения образования «Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет» (Витебск, 31 октября 2019 г.) / под ред. А. Т. Щастного. Витебск : ВГМУ, 2019. С. 59–61.
6. Никитина А. С., Феськов С. А., Гарсия Е. Р., Шамилов А. А., Никитина Н. В. Изучение фенольных соединений листьев розмарина лекарственного (*Rosmarinus officinalis* L.) из коллекции Никитского ботанического сада // Биология растений и садоводство: теория, инновации. 2018. № 146. С. 201–204. <https://doi.org/10.25684/NBG.scbook.146.2018.32>
7. Сампиеев А. М., Хочава М. Р., Онбыш Т. Е., Парфенюк А. А. Исследование химического состава леспедецы двухцветной, произрастающей в Краснодарском крае // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2020. № 3. С. 119–126.
8. Зверев Я. Ф. Противоопухолевая активность флавоноидов // Бюллетень сибирской медицины. 2019. № 2. С. 181–194. <https://doi.org/10.20538/1682-0363-2019-2-181-194>
9. Morin Ph., Villard F., Dreux M. Borate complexation of flavonoid-0-glycosides in capillary electrophoresis II. Separation of flavonoid-3-O-glycosides differing in their sugar moiety // Journal of Chromatography. 1993. Vol. 628. P. 161–169. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80345-9](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80345-9)
10. Vaher M., Koel M. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis // Journal of Chromatography A. 2003. Vol. 990. P. 225–230. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)02013-7](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)02013-7)
11. Volpi N. Separation of flavonoids and phenolic acids from propolis by capillary zone electrophoresis // Electrophoresis. 2004. Vol. 25. P. 1872–1878. <https://doi.org/10.1002/elps.200405949>
12. Weser U. Chemistry and structure of some borate polyol compounds of biochemical interest // Structure and Bonding. 1967. Vol. 2. P. 160–180.

13. Arceusz A., Wesolowski M., Ulewicz-Magulska B. Flavonoids and phenolic acids in methanolic extracts, infusions and tinctures from commercial samples of lemon balm // *Natural Product Communications*. 2015. Vol. 10, № 6. P. 977–981. <https://doi.org/10.1177/1934578X1501000645>
14. Палий А. Е., Палий И. Н., Марко Н. В., Работягов В. Д. Биологически активные вещества *Nepeta cataria* L. // Бюллетень ГНБС. 2016. Вып. 118. С. 38–44.
15. Petrisor G., Motelica L., Craciun L. N., Oprea O. C., Ficai D., Ficai A. *Melissa officinalis*: Composition, pharmacological effects and derived release systems – a review // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23, № 7. Art. 3591. <https://doi.org/10.3390/ijms23073591>
16. Гребенникова О. А., Палий А. Е., Логвиненко Л. А. Биологически активные вещества мелиссы лекарственной // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2013. № 1 (65). С. 43–50.
17. Arceusz A., Wesolowski M. Quality consistency evaluation of *Melissa officinalis* L. commercial herbs by HPLC fingerprint and quantitation of selected phenolic acids // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2013. № 83. P. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.05.020>
18. Abdellatif F., Begaa S., Messaoudi M., Benarfa A., Ouakouak H., Hassani A., Sawicka B., Gandara J. S. HPLC–DAD analysis, antimicrobial and antioxidant properties of aromatic herb *Melissa officinalis* L., aerial parts extracts // *Food Anal. Methods*. 2023. Vol. 16. P. 45–54. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02385-1>
19. Кащенко Н. И. Оленников Д. Н. Химический профиль и биологическая активность флавоноидов и фенилпропаноидов *Nepeta cataria* L. (*Lamiaceae*), итродуцированного в Восточной Сибири // Химия растительного сырья. 2016. № 2. С. 25–32. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2016021084>
- no. 4. (in Russian). Available at: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=20806> (accessed November 10, 2024).
4. Alekseeva A. V., Mazur L. I., Kurkin V. A. *Melissa officinalis*: Prospects for use in pediatric practice. *Pediatrics. Journal named after G. N. Speransky*, 2011, no. 16, pp. 90–95 (in Russian).
5. Garsija E. R., Shamilov A. A., Konovalov D. A. Capillary electrophoresis in the analysis of phenolic compounds of the herb of the spiny thistle. In: Shchastny A. T., ed. *Modern Achievements of Pharmaceutical Science and Practice: Proceedings of the International Conference dedicated to the 60th anniversary of the pharmaceutical faculty of the educational institution “Vitebsk State Order of Friendship of Peoples Medical University”* (Vitebsk, October 31, 2019). Vitebsk, Vitebsk State Medical University Publ., 2019, pp. 59–61 (in Russian).
6. Nikitina A. S., Feskov S. A., Garsija E. R., Shamilov A. A., Nikitina N. V. Study of phenolic compounds of rosemary leaves (*Rosmarinus officinalis* L.) from the collection of the Nikitsky Botanical Garden. *Plant Biology and Gardening: Theory, Innovation*, 2018, vol. 146, pp. 201–204 (in Russian). <https://doi.org/10.25684/NBG.scbook.146.2018.32>
7. Sampiev A. M., Hochava M. R., Onbysh T. E., Parfenjuk A. A. Study of the chemical composition of *Lespedeza bicolor* growing in Krasnodar Krai. *VSU Bulletin, Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2020, no. 3, pp. 119–126 (in Russian).
8. Zverev Ja. F. Antitumor activity of flavonoids. *Bulletin of Siberian Medicine*, 2019, no. 2, pp. 181–194 (in Russian). <https://doi.org/10.20538/1682-0363-2019-2-181-194>
9. Morin Ph., Villard F., Dreux M. Borate complexation of flavonoid-0-glycosides in capillary electrophoresis II. Separation of flavonoid-3-O-glycosides differing in their sugar moiety. *Journal of Chromatography*, 1993, vol. 628, pp. 161–169. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80345-9](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80345-9)
10. Vaher M., Koel M. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 2003, vol. 990, pp. 225–230. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)02013-7](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)02013-7)
11. Volpi N. Separation of flavonoids and phenolic acids from propolis by capillary zone electrophoresis. *Electrophoresis*, 2004, vol. 25, pp. 1872–1878. <https://doi.org/10.1002/elps.200405949>
12. Weser U. Chemistry and structure of some borate polyol compounds of biochemical interest. *Structure and Bonding*, 1967, vol. 2, pp. 160–180.
13. Arceusz A., Wesolowski M., Ulewicz-Magulska B., Ulewicz-Magulska B. Flavonoids and phenolic acids in methanolic extracts, infusions and tinctures from commercial samples of lemon balm. *Natural Product Communications*, 2015, vol. 10, no. 6, pp. 977–981. <https://doi.org/10.1177/1934578X1501000645>

References

1. Kurkin V. A. *Farmakognziya: uchebnik dlya studentov farmatsveticheskikh vuzov (fakultetov)*. 2-e izd., pererab. i dop. [Pharmacognosy: A textbook for students of pharmaceutical universities (faculties)]. Samara, OOO “Ofort” Publ., GOUVPO “SamGMU Roszdrava” Publ., 2007. 1239 p. (in Russian).
2. *State Pharmacopoeia of the Russian Federation, edition XIV. Vol. IV, Ministry of Health of the Russian Federation (2018)*. Available at: <http://femb.ru/femb/pharmacopeia.php>. (accessed November 10, 2024) (in Russian).
3. Senchenko S. P., Kompanceva E. V. Study of electrophoretic behavior of flavonoids with the aim of developing methodological approaches to their analysis under conditions of capillary zone electrophoresis. *Modern Problems of Science and Education*, 2015,



14. Palij A. E., Palij I. N., Marko N. V., Rabotjagov V. D. Biologically active substances of *Nepeta cataria* L. *Bulletin of the GNBS*, 2016, iss. 118, pp. 38–44.
15. Petrisor G., Motelica L., Craciun L. N., Oprea O. C., Ficai D., Ficai A. *Melissa officinalis*: Composition, pharmacological effects and derived release systems – a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, vol. 23, no. 7, art. 3591. <https://doi.org/10.3390/ijms23073591>
16. Grebennikova O. A., Palij A. E., Logvinenko L. A. Biologically active substances of lemon balm. *Scientific Notes of the Crimean Federal University named after V. I. Vernadsky. Biology. Chemistry*, 2013, no. 1 (65), pp. 43–50 (in Russian).
17. Arceusz A., Wesolowski M. Quality consistency evaluation of *Melissa officinalis* L. commercial herbs by HPLC fingerprint and quantitation of selected phenolic acids. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, no. 83, pp. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.05.020>
18. Abdellatif F., Begaa S., Messaoudi M., Benarfa A., Ouakouak H., Hassani A., Sawicka B., Gandara J. S. HPLC-DAD analysis, antimicrobial and antioxidant properties of aromatic herb *Melissa officinalis* L., aerial parts extracts. *Food Anal. Methods*, 2023, vol. 16, pp. 45–54. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02385-1>
19. Kashhenko N. I., Olennikov D. N. Chemical profile and biological activity of flavonoids and phenylpropanoids of *Nepeta cataria* L. (Lamiaceae), introduced in Eastern Siberia. *Chemistry of Plant Raw Materials*, 2016, no. 2, pp. 25–32 (in Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2016021084>

Поступила в редакцию 27.01.2025; одобрена после рецензирования 02.04.2025; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 27.01.2025; approved after reviewing 02.04.2025; accepted for publication 04.04.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 273–286

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 273–286

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-273-286>, EDN: HERBGI

Научная статья

УДК 663.4

Многофакторный анализ методом главных компонент качества пива с добавлением зерна и солода тритикале



А. Н. Кожухов, Н. А. Бабаков, А. Ю. Богомолов, В. В. Бахарев

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

Кожухов Александр Николаевич, ведущий инженер лаборатории бродильных процессов Высшей биотехнологической школы, sandro_2@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4034-5305>

Бабаков Николай Алексеевич, магистр Высшей биотехнологической школы, babakov01@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5207-3033>

Богомолов Андрей Юрьевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, a.bogomolov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4832-638X>

Бахарев Владимир Валентинович, доктор химических наук, доцент, профессор Высшей биотехнологической школы, knilsstu@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8515-9309>

Аннотация. Расширение ассортимента пива за счет частичной замены ячменного солода новым сырьем зерновых культур – перспективное направление развития отрасли. Многообещающей культурой, способной частично заменить ячменный солод, является тритикале. Цель работы – исследование возможности использования зерна и солода тритикале для частичной замены ячменного солода в производстве пива и оценка влияния этого сырья на физико-химические и органолептические показатели качества методом главных компонент (МГК). В качестве сырья использовали ячменный солод, зерно тритикале сорта *Стика*, хмель и дрожжи низового брожения. Для соотношений смесей ячменный солод/зерно тритикале (солод тритикале) 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 определены физико-химические и органолептические показатели. Для образцов пива определены массовая доля этилового спирта, кислотность, цветность, содержание изогумулона, содержание диацетила, массовая доля белка и органолептические показатели. Для оценки основных факторов, влияющих на качество пива, использован МГК. Показано, что с увеличением доли тритикале в зерновых смесях увеличивается содержание белка, снижается экстрактивность, возрастает цветность и вязкость экстракта. Замена части ячменного солода на зерно и солод тритикале не нарушает корреляции между экстрактивностью и массовой долей этилового спирта. Добавка зерна тритикале снижает показатель цветности пива, добавка солода – увеличивает. По органолептическим показателям самая высокая оценка была у образца с 15% солода тритикале. Применение МГК выявило взаимосвязи между вкусовыми характеристиками пива и данными его физико-химического анализа. МГК-модель показывает многомерную природу данных, когда общая органолептическая оценка складывается из совместного вклада нескольких факторов (до четырех). По физико-химическим показателям полученные образцы пива с использованием зерна и солода тритикале полностью соответствуют светлому пиву с экстрактивностью начального сусла 11–13% согласно ГОСТ 31711-2012. Предложенный МГК может быть использован для оптимизации бродильных и других пищевых производств.

Ключевые слова: пиво, зерно тритикале, солод тритикале, оптимизация технологии, многофакторный анализ, метод главных компонент

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам филиала ООО «Пивоваренная компания «Балтика» – «Балтика-Самара» за проведение анализов физико-химических показателей пива.

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

Для цитирования: Кожухов А. Н., Бабаков Н. А., Богомолов А. Ю., Бахарев В. В. Многофакторный анализ методом главных компонент качества пива с добавлением зерна и солода тритикале // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 273–286. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-273-286>, EDN: HERBGI

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

Article

Multivariate principal component analysis of beer quality with addition of triticale grain and malt

А. Н. Кожухов, Н. А. Бабаков, А. Ю. Богомолов, В. В. Бахарев

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

Alexander N. Kozhukhov, sandro_2@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4034-5305>

Nikolay A. Babakov, babakov01@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5207-3033>

Andrey Yu. Bogomolov, a.bogomolov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4832-638X>

Vladimir V. Bakharev, knilsstu@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8515-9309>



Abstract. Expanding the beer assortment by partially replacing barley malt with new types of raw materials based on grain crops is a promising direction for the industry development. A promising grain crop that can partially replace barley malt is triticale. The aim of the work is to study the possibility of using triticale grain and malt for partial replacement of barley malt in beer production and to evaluate the effect of this raw material on the physicochemical and organoleptic quality indicators using the principal component analysis (PCA). Barley malt, *Spica triticea* grain, granulated hops and bottom-fermenting yeast have been used as raw materials. Physicochemical and organoleptic indicators have been determined for grain percent mixtures 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 barley malt/triticale grain (or triticale malt). Beer has been produced using decoction and infusion methods. The mass fraction of ethyl alcohol, acidity, color, isohumulone content, diacetyl content, mass fraction of protein and organoleptic indicators were determined for the beer samples. The PCA has been used to assess the main factors affecting the quality of beer. It has been shown that with an increase in the proportion of triticale in grain mixtures, the protein content increases, extractivity decreases, and the color and viscosity of the extract increase. Replacing part of the barley malt with triticale grain and malt does not violate the correlation between extractivity and the mass fraction of ethyl alcohol. Adding triticale grain reduces the color index of beer, while adding malt increases it. Total protein increases slightly with an increase in the share of triticale. According to organoleptic indicators, the highest score has been given to the sample with 15% triticale malt. The use of PCA revealed the relationship between the taste characteristics of beer and the data of its physicochemical analysis. The PCA model shows the multivariate nature of the data, when the overall organoleptic assessment consists of the combined contribution of several factors (up to four). According to the physicochemical parameters, the obtained beer samples using triticale grain and malt fully correspond to light beer with an initial wort extract of 11–13% according to GOST 31711-2012. The proposed principal component analysis can be used to optimize fermentation and other food production.

Keywords: beer, triticale grain, triticale malt, technology optimization, multivariate analysis, principal component analysis

Acknowledgments. The authors express their gratitude to the employees of the branch of Baltika Brewing Company LLC – Baltika-Samara for conducting analyses of the physical and chemical parameters of beer.

Funding. The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) within the framework of the state assignment of Samara State Technical University.

For citation: Kozhukhov A. N., Babakov N. A., Bogomolov A. Yu., Bakharev V. V. Multivariate principal component analysis of beer quality with addition of triticale grain and malt. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 273–286 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-273-286>, EDN: HERBGI

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

Введение

В последние годы производители прохладительных слабоалкогольных и безалкогольных напитков стали уделять больше внимания расширению ассортимента за счет использования вторичных сырьевых ресурсов, новых микрородствий и нетрадиционных видов сырья [1]. В пивоваренной отрасли одним из перспективных направлений расширения ассортимента является частичная замена ячменного солода несоложеным сырьем на основе зерновых культур: пшеницы, овса, ржи, проса, гречихи и др. Использование повышенных количеств несоложенного сырья при производстве пива стало возможным благодаря применению микробных ферментных препаратов по специфичности действия схожих с ферментными системами солода [1]. Вторым многообещающим направлением являются разработки по получению солода из различных зерновых культур, который затем используется при создании новых сортов пива с частичной заменой ячменного солода. Перспективной зерновой культурой, способной частично заменить ячменный солод, является тритикале [1, 2].

Тритикале (лат. *Triticosecale*, от лат. «*tritici*» – пшеница и лат. «*secale*» – рожь) – новый

вид, созданный человеком путем объединения хромосомных комплексов двух разных ботанических родов – пшеницы и ржи. Ранее не существовавший в природе, искусственно созданный злак – тритикале – является культурой, не описываемой лишь свойствами, промежуточными между рожью и пшеницей, а имеющей свои яркие особенности [3]. Современные сорта тритикале успешно конкурируют по урожайности зерна и зеленой массы с лучшими сортами ржи, ячменя, овса и пшеницы. При этом тритикале обладает рядом уникальных агротехнических свойств: способны расти на бедных, подтопляемых и кислых почвах; хорошо переносят неблагоприятные условия перезимовки и резкие похолодания в весенне-летний период; устойчивы ко многим грибным болезням; лучше других зерновых культур подходят для малозатратных, ресурсосберегающих технологий (из-за способности усваивать больше питательных веществ из почвы и существенно меньшей потребности в химической защите) [4].

Целый ряд исследований посвящен изучению углеводного состава, состава белков и их аминокислотного состава, липидного состава тритикале и сравнительного анализа с другими зерновыми культурами [5–9]. Имеется ряд



разработок по использованию этой культуры в качестве сырья для бродильной отрасли [10–13] и получения солода для производства пива, пивных напитков и кваса [14–23].

Тритикале превосходит ячмень по общему количеству экстракта, ферментативной активности и белковому растворению. Эти показатели предполагают использование ее в качестве сырья для производства пивоваренного солода [24]. Поэтому расширение ассортимента пивоваренного сырья за счет использования тритикале является актуальной научной задачей, практически и экономически значимой, отвечающей перспективным направлениям развития пивоваренной отрасли.

Одним из важнейших факторов, определяющих качество пива, является используемое для производства сырье: солод, несоложеные материалы, ферментные препараты, хмель, пивные дрожжи и вода. Введение новых компонентов или замена части сырья на новые компоненты требует тщательного исследования его химического состава и физико-химических показателей. Технология процесса производства и качество получаемого продукта должны соответствовать нормативным документам, а потребительская оценка его вкусовых качеств определяется проведением органолептического анализа. Оптимизация качества пива требует изучения влияния на него множества различных факторов. Исследование их поодиночке чрезвычайно трудоемко и едва ли приведет к желаемому результату, поскольку многие показатели взаимосвязаны и действуют в совокупности [25]. В связи с этим планирование эксперимента и анализ получаемых результатов требуют применения специальных методов анализа многомерных данных, называемых хемометрикой [26], таких как метод главных компонент (МГК) [27]. Использование хемометрики позволяет установить основные факторы качества и их взаимозависимость, с тем чтобы правильно учитывать их влияние при разработке технологии производства.

Целью работы является исследование возможности использования зерна и солода тритикале для частичной замены ячменного солода в производстве пива и оценка влияния доли этого сырья на физико-химические и органолептические показатели качества при помощи метода главных компонент.

Материалы и методы

Зерно озимой тритикале сорта *Спика* выведено в лаборатории селекции серых хлебов ФГБНУ «Самарский НИИСХ имени Н. М. Тулейкова» – филиал СамНЦ РАН.

Солодорощение зерна тритикале проводили по методике МЕВАК [28] в климатической камере при температуре $14,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Образцы пива производились по отварочному и настойному способам согласно классическим технологиям приготовления пива с соблюдением всех температурных режимов и временных интервалов [29–31]. При производстве образцов пива использовали ячменный солод *Премиум* производства АО «Суффле», гранулированный хмель *Magnum* компании «BarthHaas» и пивные дрожжи низового брожения *SafLager S-23* компании «Fermentis». Образцы пива были получены путём добавления в затор разного процентного соотношения зерна/солода тритикале и ячменного солода. Содержания зерна/солода тритикале варьировалось от 10 до 25%.

Для полученных смесей ячменного солода и зерна/солода тритикале определяли следующие показатели: влажность [32], экстрактивность, кислотность [33] массовую долю белка [34], энергию и способность прорастания солода [35], массы 1000 зерен [36], органолептические показатели [37].

После приготовления затора определяли экстрактивность начального сусла (ГОСТ 12787-2021) [38]. У полученных образцов готового пива определяли следующие показатели: массовая доля этилового спирта (ГОСТ 12787-2021) [38], кислотность (ГОСТ 12788-87) [39], цветность (ГОСТ 12789-2022) [40], содержание изогумулона [41], содержание диацетила [41], массовая доля белка по Кельдалю (ГОСТ 34789-2021) [42].

Метод главных компонент – инструмент разведочного анализа данных, основной целью которого является исследование их внутренней структуры. МГК основан на декомпозиции исходной матрицы данных X ($n \times m$, содержащей n образцов в строках и m переменных в столбцах) на две комплементарные матрицы: счетов T ($n \times a$) и нагрузок P ($m \times a$) в соответствии с уравнением:

$$X = TP^T + E = \sum_{t=1}^a t_i p_i^T + E,$$



где $a \ll n, m$ – число главных компонент (ГК); $t_i (n \times 1)$ и $p_i (m \times 1)$ – ортогональные/ортонормальные векторы, соответственно, составляющие матрицы Т и Р.

Продукт Т и P^T воспроизводит наиболее важную дисперсию (информацию) в X, оставляя шум (или ошибку) в матрице остатков E ($n \times m$). Фактически МГК проецирует данные X на пространство ГК меньшей размерности a , где они могут быть эффективно представлены и проанализированы. Уменьшение размерности данных достигается благодаря присутствию корреляций между исходными переменными в X. По этой причине метод особенно хорошо подходит для анализа данных с большим числом взаимосвязанных переменных.

Матрицы Т и Р несут ценную информацию о внутренней структуре данных. Их интерпретация основана на фундаментальном факте, что корреляция между двумя переменными и аналогично – сходство двух образцов соответствует расстоянию между ними в пространстве ГК. Попарные графики счетов $t_i - t_j$ часто называют «карточкой образцов» выявляющими группировки и выбросы; в особенности $t_1 - t_2$ как передающий максимальную дисперсию. Сходным образом графики нагрузок («карта переменных») показывают корреляции между переменными. Расстояние от центра координат до образца на графике счетов или до переменной на графике нагрузок вдоль определенного ГК отражает их важность в отношении данного ГК. Сравнение соответствующих графиков счетов и нагрузок выявляет взаимосвязи между образцами и переменными. В настоящей работе МГК счета были использованы для исследования взаимосвязи образцов с целевыми параметрами качества пива. Установленные взаимосвязи позволяют интерпретировать влияние доли соложенного сырья на качество продукта и использовать эти выводы для его оптимизации.

Для МГК-анализа полученные данные были преобразованы в матрицу X таким образом, чтобы строки матрицы соответствовали пробам, а столбцы – исследуемым переменным (транспонированы). Это конвенциональное правило, принятное в большинстве хемометрических ПО. МГК проводили с использованием пакета Matlab 2020a (The MathWorks, USA) с хемометрическим тулбоксом PLS_Toolbox v8.2 (Eigenvector Research Inc., USA).

Результаты и их обсуждение

Анализ физико-химических и органолептических показателей зерновых смесей ячменного солода, зерна и солода тритикале

Были приготовлены и проанализированы 9 образцов, содержащих разные соотношения ячменного солода, зерна тритикале и солода тритикале. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из полученных значений четырёх образцов с зерном тритикале, можно заметить возрастание влажности на 0,2% с увеличением содержания зерна тритикале в смеси. Это объясняется повышенным содержанием влаги в зерне тритикале, достигающим 11,8%. Вследствие повышения процентного содержания более влажного зернового сырья в смеси, увеличивается суммарная влажность всего образца.

Экстрактивность зерновых смесей зависит как от их влажности, так и от содержания зерна тритикале в ней. Влажность отрицательно сказывается на экстрактивности, что отчётливо видно из значений четырёх образцов с зерном тритикале. Значение экстрактивности падает с повышением содержания зерна тритикале в смеси. Это обусловлено снижением экстрактивности несоложенного сырья по сравнению с ячменным солодом. При добавлении 20% зерна тритикале показатель экстрактивности оказывается наименьшим среди всех образцов, имеющих в смеси несоложенный зернопродукт, и составляет 81,03%.

Содержание белка в солодовой смеси с повышением доли солода тритикале закономерно увеличивается вплоть до 11,6%, что может свидетельствовать о повышенном содержании белка в солоде тритикале. И это может быть причиной снижения индекса Кольбаха на 5% относительно контрольного образца, содержащего 11% белка.

Экстрактивность закономерно уменьшается, как и у четырёх образцов с зерном тритикале, с увеличением количества заменителя ячменного солода в смеси. В образце, содержащем 20% солода тритикале в смеси, значение экстрактивности наименьшее (79,88%). Следовательно, солод тритикале обладает более низкими значениями экстрактивности в сравнении с ячменным солодом.

Цветность сусла до и после кипячения прямо пропорционально увеличивается с повышением в смеси доли солода тритикале, что



Таблица 1 / Table 1

Показатели качества образцов зерновой смеси для получения пива
Quality indicators of grain mixture samples for beer production

№	Показатель / Parameter	ГОСТ 29294-2021 / GOST 29294-2021	100 % ячменный солод / barley malt	Соотношение компонентов / The ratio of components								
				Ячменный солод / зерно тритикале, % / Barley malt / triticale grain, %	Ячменный солод / солод тритикале, % / Barley malt / triticale malt, %	90/10	85/15	80/20	75/25	90/10	85/15	80/20
1	Влажность (не более), % / Humidity (max), %	5,0	7,3	7,3	7,3	7,4	7,5	7,0	6,9	6,8	6,8	6,7
2	Белок (не более), % / Protein (max.)	11,5	11,0	11,5	11,4	11,2	11,0	11,3	11,3	11,6	11,6	11,7
3	Экстрактивность (не менее), % / Extractivity (min.), %	78	83,3	82,3	82,0	81,0	80,7	81,5	80,2	79,8	79,8	79,1
4	Запах, вкус / Smell, taste	Солодовый / malt	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper	Свойственный / proper
5	Продолжительность осахаривания (не более), мин / Duration of saccharification (max.), min	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
6	Цвет сусла (не более), EBC / Wort color (max.), EBC	5	4,3	4,3	4,2	4,1	4,0	5,2	5,5	5,9	5,9	6,2
7	Число Кольбаха, % / Kohlbach's number, %	39-41	38	35	36	38	38	37	38	33	33	32



свидетельствует о повышенной цветности солода тритикале и о более высоком содержании меланоидных соединений в данном зернопродукте в сравнении с ячменным солодом.

Анализ физико-химических и органолептических показателей пива, полученного из ячменного солода с добавлением зерна и солода тритикале

Образцы пива с использованием солода и зерна тритикале анализировали по следующим показателям: экстрактивность начального сусла, содержание алкоголя, кислотность, цветность, содержание изогумолона, содержание диацетила, общее содержание белка, высота пены, пеностойкость. Физико-химические показатели и органолептические оценки полученных образцов пива приведены в табл. 2.

Массовая доля этилового спирта колеблется от 4,6 до 5,0% об. и хорошо коррелируется с экстрактивностью начального сусла (исключение было только для образца с 20% зерна тритикале). Таким образом, замена ячменного солода на зерно или солод тритикале не нарушает корреляцию между массовой долей этилового спирта в полученном пиве и экстрактивностью начального сусла.

Цветность пива с использованием зерна тритикале снижается с увеличением доли зерна тритикале в зерновой смеси, вплоть до 0,5 ц.е. А у пива, с использованием солода тритикале, наоборот, возрастает и достигает значений в 2,5 ц.е. Тенденция в изменении цветности готового пива хорошо коррелируется с характером изменения цветности сусла до и после кипячения (см. данные по цветности в табл. 1). Таким образом, добавление зерна и солода тритикале по-разному влияет на цветность готового пива.

Пеностойкость пива зависит от наличия поверхностно-активных веществ в продукте, к которым относят полипептиды и горькие вещества хмеля. Следовательно, по количеству общего белка и содержания изогумолона в напитке можно судить о пеностойкости получаемого продукта. Так, образцы пива, приготовленные с добавлением 25% солода или зерна тритикале и имеющие наивысшие значения содержания изогумолона в 21,9 и 30,9 мг/л, обладали наибольшей пеностойкостью, составляющей 5 мин.

МГК-анализ данных органолептического исследования

Для установления взаимосвязей между отдельными органолептическими оценками

качества тритикалиевого пива была построена МГК-модель на данных панельного тестирования, представленных в табл. 2 (строки 9–16). Наиболее информативная ГК1, отражающая 73,6% общей дисперсии данных, главным образом говорит о том, что пиво с высокими добавками зернового сырья (расположены слева) сильно отличается от других проб в органолептическом восприятии. Это видно из графика счетов ГК1–ГК4, который представлен на рис. 1.

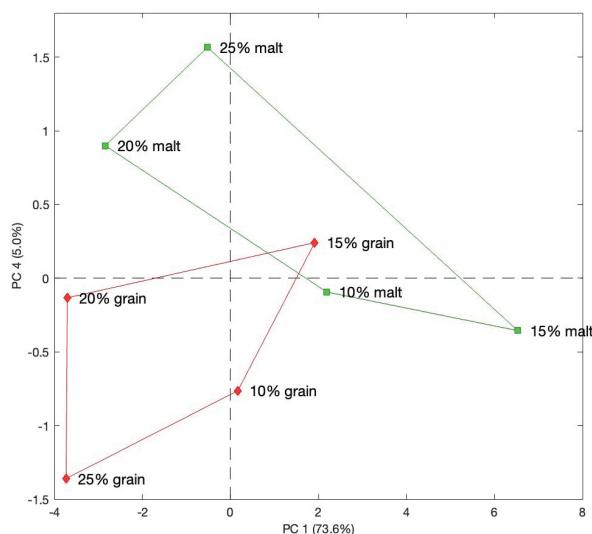


Рис. 1. График счетов ГК1–ГК4 для МГК-модели данных органолептического исследования проб тритикалиевого пива. В скобках на осах указана доля дисперсии данных, описываемая соответствующей ГК (цвет онлайн)

Fig. 1. Graph of the PC1–PC4 scores for the PCA model of the organoleptic study data of triticale beer samples. The proportion of data dispersion described by the corresponding PC is indicated in brackets on the axes (color online)

Наилучшее разделение классов тритикалиевого сырья «соложеное/несоложеное» достигается именно при сочетании главных компонент 1 и 4 (ГК4 описывает около 5,0% дисперсии данных). Основное направление четвертой главной компоненты МГК-модели задается именно разницей проб с максимальным содержанием сырья разного вида – соложенного и несоложеного. Пиво со средним содержанием зернового сырья (15%) в целом не сильно отличается от проб на соложеном сырье и находится в середине противоположного класса (см. рис. 1).

Компоненты ГК2 (13.2%) и ГК3 (9.8%) не показывают столь явной связи с органолептическими оценками проб. Для более детального изучения взаимосвязей органолептических



Таблица 2 / Table 2

Физико-химические показатели и органолептические оценки качества пива на основе зерновых смесей ячменного солода, зерна и солода тритикале
Physicochemical parameters and organoleptic quality assessments of beer based on grain mixtures of barley malt, triticale grain and malt

№	Показатель / Parameter	ГОСТ 31711-2012 / GOST 31711-2012	Соотношение компонентов / The ratio of components						
			Ячменный солод / зерно тритикале, % / barley malt / triticale grain, %			Ячменный солод / солод тритикале, % / Barley malt / triticale malt, %			
			90/10	85/15	80/20	75/25	90/10	85/15	80/20
Физико-химические показатели / Physico-chemical parameters									
1	Экстрактивность начального сусла, % / Extractivity of the initial wort, %		8-22	12,1	11,50	11,95	12,4	11,7	12,00
2	Объёмная доля спирта (не менее), % / Volume fraction of alcohol (min.), %	4,0	5	4,64	4,07	4,9	4,7	4,67	4,66
3	Кислотность (не более), к. ед. / Acidity (max.), a. un.	3,2	2,0	2,1	1,6	2,2	1,9	2,3	2,0
4	Цвет, ц.е. / Colour c. i.u.	0,2-2,5	0,8	0,70	0,65	0,5	1,1	1,7	2,4
5	Содержание изогумулона, мг/л / Isohumulone content, mg/l	-	12,5	15,7	15,4	30,9	16,5	11,5	16,7
6	Содержание диацетила, мг/л / Diacetyl content, mg/l	-	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05	0,04	0,08
7	Массовая доля белка, % / Mass fraction of protein, %	-	60,0	59,0	63,7	64,7	57,0	56,0	64,4
Органолептические оценки / Organoleptic assessments									
9	Пеностойкость, мин / Foam resistance, min		3	4	4	5	5	4	3
10	Горечь, баллы / Bitterness, points	-	6	6	3	3	7	8	3
11	Цвет, баллы / Color, points	-	5	4	5	6	4	8	4
12	Насыщенность CO ₂ , баллы / CO ₂ saturation, points	-	4	6	5	5	5	6	4
13	Мутность, баллы / Turbidity, points	-	6	6	3	5	7	7	4
14	Аромат, баллы / Flavor, points	-	5	6	4	3	6	8	5
15	Прозрачность, баллы / Transparency, points	-	5	7	4	3	6	9	4
16	Общая оценка, баллы / Overall score, points	-	4,8	5,8	4,1	4,3	5,8	7,5	4,3



параметров и их влияния на отдельные пробы рассмотрим биплоты – двойные (наложенные) графики разброса счетов и нагрузок (рис. 2). На первую ГК основное влияние оказывают Прозрачность и Горечь. В меньшей степени – Мутность и Аромат. Все эти переменные, в противоположность устойчивости пены, вкладывают в общую положительной оценкой вкусовых качеств пива. Параметры Цвета и Насыщенности почти не влияют на общее восприятие по ГК1. Можно предположить, что хорошее пенообразование связано с определенными вкусовыми дефектами, например, недостаточным ароматом. А вот свойство Прозрачности (Мутности) напитка не вредит его потребительским качествам. Насыщенность CO_2 и визуально воспринимаемый Цвет противоречат друг другу и образуют таким образом направление второй ГК. Типичными примерами в этом аспекте являются пробы, содержащие солод из тритикале в количестве 10% (относительно невысокое ощущение CO_2) и 25% (ярко выраженная цветность – 8, см. табл. 1). Ортогональность этих параметров остальным и близость к центру координат по оси ГК1 говорит о том, что они оказывают небольшое положительное влияние на общую оценку вкусовых качеств продукта. ГК3 (см. рис. 2, б) говорит о том, что высокая Мутность, более характерная для солодового сырья из тритикале (пробы 25% и 10%), показывает негативную корреляцию с Насыщенностью CO_2 и воспринимаемой Цветностью, что логично, особенно в последнем случае. Наконец, ГК4 показывает, что именно Аромат является отличительной особенностью солодового сырья тритикале, ответственной за разделение классов на рис. 2.

В целом следует отметить высокую контрастность МГК-модели, построенной на органолептических данных, где первая главная компонента описывает основные параметры, определяющие высокую вкусовую оценку пива – аромат в сочетании с ярко выраженной прозрачностью (или, напротив, мутностью). При этом устойчивая пена вносит лишь небольшой отрицательный вклад в общий балл. Следующие 3 главные компоненты (ГК2-4), составляющие лишь 27% всей информации дают важные, но дополнительные сведения о взаимосвязи вкусовых параметров по данным тестирования.

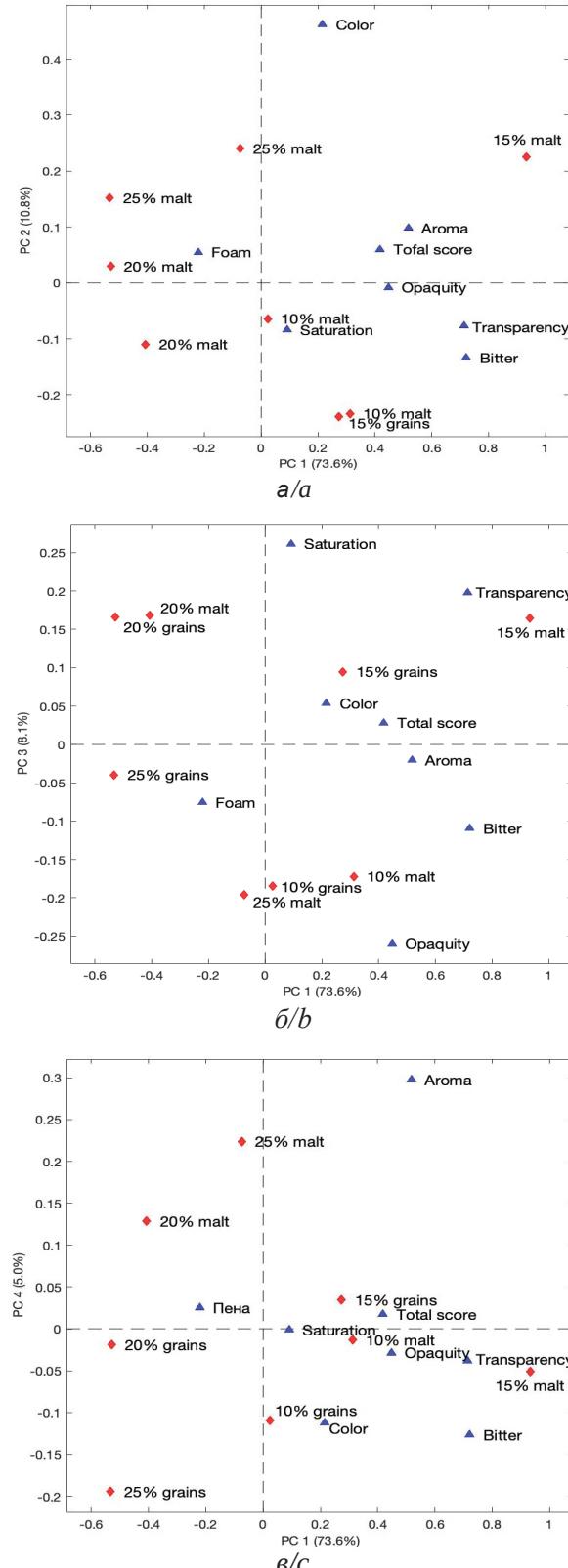


Рис. 2. Совмещенные графики счетов и нагрузок МГК-модели органолептических данных: а – ГК1 – ГК2; б – ГК1 – ГК3; в – ГК1 – ГК4

Fig. 2. Combined graphs of scores and loadings of the PCA model of organoleptic data: a – PC1 – PC2; b – PC1 – PC3; c – PC1 – PC4



МГК-анализ данных физико-химических методов

График разброса счетов МГК-модели на данных физико-химических методов исследования (строки 1–7 см. табл. 2 с добавленной к ним обобщенной органолептической оценкой – строка 16) представлены на рис. 3.

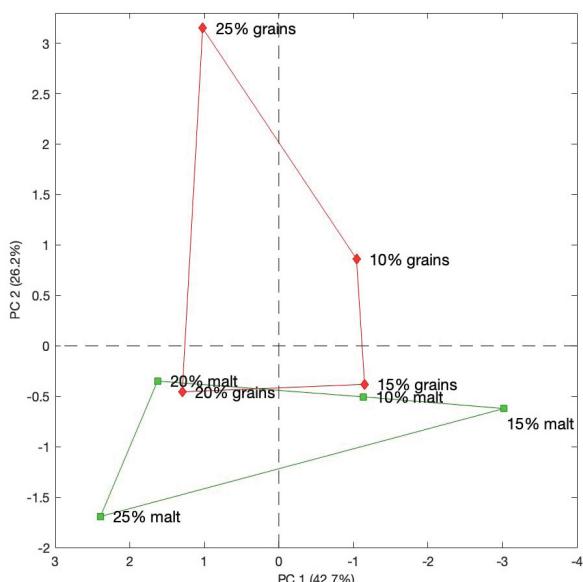


Рис. 3. График разброса счетов МГК-модели для данных физико-химического исследования, включая обобщенную органолептическую оценку

Fig. 3. Scatter plot of the PCA model scores for the physico-chemical study data, including the generalized organoleptic assessment

Полные органолептические данные не могут быть объединены с физико-химическими параметрами в одной МГК-модели из-за их слишком различной природы. Кроме того, высокий разброс субъективных оценок тестеров панели снижает общую точность модели, а следовательно, ее интерпретационные и прогностические возможности. Включение в модель обобщенной оценки результатов органолептических тестов в виде единой переменной является, таким образом, разумным компромиссом, позволяющим проследить основные взаимосвязи различных подходов к оценке качества пива.

Как и в случае органолептических данных, для основного анализа взаимосвязей достаточно четырех ГК, общая информативность которых составляет 92.2% (дисперсия, покрываемая проекцией данных на четырехмерное пространство первых главных компонент). МГК-модель, в отличие от построенной на

органолептических данных, более размыта (менее контрастна), учитывая, что ГК1 описывает лишь 42.7% дисперсии данных. Это свидетельствует о тесной взаимосвязи физико-химических параметров.

Важно отметить, что разделение классов «сложенное/несложенное» тритикалевое сырье достигается уже на попарной проекции первых двух ГК (см. рис. 3). Почти полное разделение классов в пространстве главных компонент принципиально разных данных (см. рис. 1 и 3) говорит о том, что классы объективно различны по своим свойствам, выявляемым как физико-химическими методами, так и органолептически. ГК1 имеет сходную трактовку с данными органолептического анализа (см. рис. 1). Ее направление в целом определяется содержанием тритикалевого сырья – от высокого к низкому (справа налево), независимо от использования солода. ГК2 при этом выявляет существенные различия между свойствами проб с высоким содержанием тритикалевого сырья, показывая, что при небольших добавках тритикале – до 15% – разница между солодом и зерном не так существенна, как при 25%-ной добавке.

Взаимосвязь проб с измеряемыми параметрами представлена попарными графиками счетов-нагрузок на рис. 4. Первая ГК во многом определяет вкусовые параметры. Причем содержание белка (общее), диацетила и изогумулона отрицательно влияет на вкус пива (по оси ГК1 эти переменные находятся с противоположной стороны от Общей оценки тестеров). Наиболее «вкусными» с точки зрения графика ГК1–ГК2 (см. рис. 4, а) являются сорта с невысоким содержанием сырья тритикале (10–15%), независимо от его природы. Кислотность имеет положительную корреляцию со вкусом по ГК1, но отрицательную по ГК2 (см. расположение соответствующих переменных на рис. 4, а). Переменные Цвет, Алкоголь (содержание этанола) и Экстрактивность занимают положение близкое к нулю, то есть не оказывают существенного влияния, по крайней мере, в факторе, описываемом ГК1. Однако они вместе с кислотностью и содержанием изогумулона оказывают явно отрицательный эффект по ГК2 (26.2%). В этом аспекте положительным параметром является только Цветность, в то время как содержание белка и диацетила по ГК2 не проявляются. Заметим, Белок и Диацетил, а также Алкоголь и Кислотность образуют пары

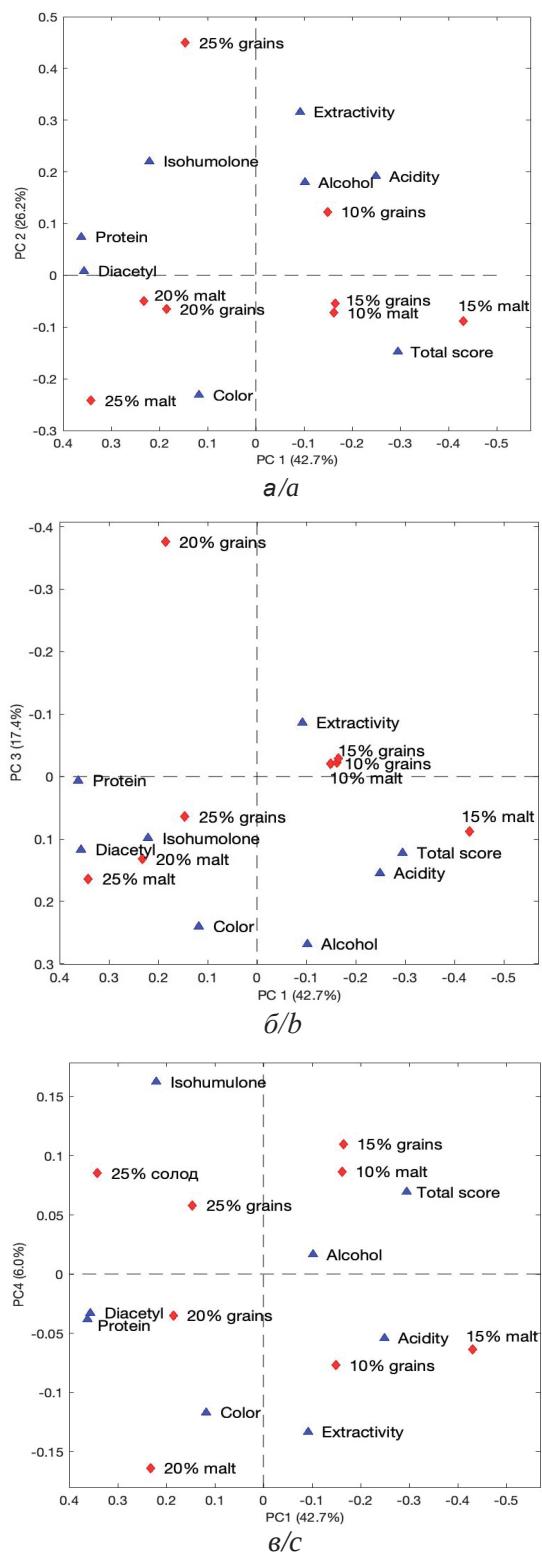


Рис. 4. Совмещенные графики счетов-нагрузок МГК-модели для данных физико-химического исследования, включая обобщенную органолептическую оценку:

а – ГК1-ГК2; б – ГК1-ГК3; в – ГК1-ГК4

Fig. 4. Combined graphs of the scores-loads of the PCA model for the physicochemical study data, including the generalized organoleptic assessment: а – PC1-PC2; б – PC1-PC3; в – PC1-PC4

(точки близко расположены друг к другу на см. рис. 4, а), что означает совокупное сходство этих свойств. Третья ГК (см. рис. 4, б) описывает 17,4% общей дисперсии данных. Она в основном определяется экстрактивностью сусла, которая оказывается характерной для проб с зерновой добавкой и вносит отрицательный вклад во вкусовое восприятие продукта. Переменная Экстрактивность отрицательно коррелирует с насыщенным цветом (Цветность) и крепостью (Алкоголь). ГК4 описывает лишь 6% общей информации, то есть рассматривая этот фактор с точки зрения вкуса пива, можно говорить лишь о нюансах. В этом случае положительный вклад в общую оценку экспертов вносит Изогумулон. Эта переменная далеко отстоит от всех остальных по оси ГК4. Зависимости проб от состава исходного сырья при этом не наблюдается.

Все четыре рассмотренные ГК являются «вкусовыми» компонентами, поскольку значение переменной Общая оценка органолептического анализа значительно отклоняется от нуля по любой из этих осей на графике (см. рис. 4), но вклад их в общее восприятие различен и должен сопоставляться со значением дисперсии соответствующей переменной. Поэтому именно комбинация ГК1-ГК2 (суммарная дисперсия около 69%). Из рис. 4, а можно сделать вывод о некотором предпочтении добавок тритикале, в особенности солодового, причем в умеренном количестве – 10–15%. Проба с добавкой 15% солода тритикале оказалась наиболее предпочтительной, поскольку находится вблизи переменной Общая оценка на рис. 4, а. Если рассматривать пространство всех четырех ГК, то лишь общее содержание белка (переменная Белок) ни по одной из компонент не обнаруживает положительной корреляции с приятным вкусовым восприятием.

В целом же выявленная картина показывает многофакторность вкусового восприятия. Одни и те же химические и физические компоненты пива могут иметь и положительное, и отрицательное влияние на вкус продукта в зависимости от содержания других. Кроме того, вкусовые предпочтения у людей (в данном случае – экспертов) могут отличаться. МГК-анализ помогает выявить скрытые закономерности в данных и учесть их в разработке новых сортов продукта, причем органолептический и физико-химический анализ несут комплементарную информацию и должны проводиться совместно.



Выводы

Проведенные исследования показали, что физико-химические и органолептические показатели зерновых смесей с частичной заменой ячменного солода на зерно и солод тритикале могут быть использованы для производства пива. Показано, что с увеличением доли тритикале в зерновых смесях увеличивается содержание белка, снижается экстрактивность, возрастает цветность и вязкость экстракта. Замена части ячменного солода на зерно и солод тритикале не нарушает корреляции между экстрактивностью начального сусла и массовой долей этилового спирта в готовом пиве. Добавление зерна тритикале снижает показатель цветности пива, добавление солода тритикале – увеличивает. Общий белок незначительно возрастает с увеличением доли тритикале. По органолептическим показателям самая высокая оценка была у образца с 15% солода тритикале.

По физико-химическим показателям полученные образцы пива с использованием зерна и солода тритикале полностью соответствуют светлому пиву с экстрактивностью начального сусла 11–12% и 12–13% согласно ГОСТ 31711-2012.

Метод главных компонент является полезным инструментом исследования технологических процессов приготовления пива и других продуктов биотехнологии. Благодаря учету множественных корреляций между измеряемыми параметрами как физико-химического, так и органолептического исследования, МГК-анализ позволяет адекватно оценить сложность исследуемой системы и получить углубленные знания о взаимосвязях между отдельными переменными и образуемыми ими факторами, влияющими в конечном счете на вкус пива. МГК способен формулировать обобщенные выводы, которые могут быть использованы как практические рекомендации для усовершенствования технологии производства и качества продукта.

Использованная в настоящей работе комбинация анализа данных органолептического тестирования, с одной стороны, и физико-химического исследования – с другой, важна для установления химической природы вкусового восприятия. Показано, что правильное сочетание разнородных переменных в одной

МГК-модели (в данном случае – суммарной органолептической оценки вместе с физико-химическими переменными) позволяет получить больше полезной информации о процессе, чем каждое исследование в отдельности.

Предложенный анализ данных методом главных компонент может быть использован для оптимизации бродильных и других пищевых производств.

Список литературы

1. Косминский Г. И. Научно-практические основы совершенствования технологии солода, пива и напитков брожения с использованием нетрадиционного сырья и новых культур микроорганизмов: дис. ... д-ра техн. наук. Могилев, 2001. 403 с.
2. Баязитова М. М. Исследование солодовенных свойств зерна тритикале и разработка технологии нового сорта пива: дис. ... д-ра филос. Алматы, 2019. 169 с.
3. Пащенко Л. П. Тритикале: состав, свойства, рациональное использование в пищевой промышленности. Воронеж : ИПФ «Воронеж», 2005. 207 с.
4. Mergoum M., Singh P. K., Pena R. J., Lozano-Del Rio A. J., Cooper K. V., Salmon D. F., Gomez Macpherson H. Triticale: A ‘new’ crop with old challenges // Cereals / ed. by M. J. Carena. N. Y. : Springer, 2009. P. 267–287. https://doi.org/10.1007/978-0-387-72297-9_9
5. Blazek J., Copeland L. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content // Carbohydrate Polymers. 2008. № 71. P. 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.06.010>
6. O'Brien L. Genotype and environment effects on feed grain quality // Australian Journal of Agricultural Research. 1999. № 50. P. 703–719.
7. Chun-Yan Li, Wei-Hua Li, Lee B., Laroche A., Lian-Pu Caol, Zhen-Xiang Lu. Morphological characterization of triticale starch granules during endosperm development and seed germination // Canadian Journal of Plant Science. 2008. Vol. 91, № 1. P. 57–67. <https://doi.org/10.1139/cjps10039>
8. Тритикале России. Селекция, агротехника возделывания, переработка и использование сырья из тритикале : сб. материалов заседаний селекции тритикале РАСХН (Ростов-на-Дону, 8–10 июля 1999 г.). Ростов н/Д : Юж.-Рост. гос. техн. ун-т, 2000. 132 с.
9. Rakha A., Aman P., Andersson R. Dietary fiber in triticale grain: Variation in content, composition, and molecular weight distribution of extractable components // Journal of Cereal Science. 2011. Vol. 54, № 3. P. 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.06.010>
10. Гунькина Н. И., Фараджева Е. Д. Оптимизация переработки тритикале // Производство спирта и ликероаливочных изделий. 2002. № 2. С. 16–17.



11. Glatthar J., Heinisch J., Senn T. The Use of Unmalted Triticale in Brewing and its Effect on Wort and Beer Quality // *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 2003. Vol. 61, № 4. P. 182–190. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-61-0182>
12. Glatthar J., Heinisch J., Senn T. A Study on the Suitability of Unmalted Triticale as a Brewing Adjunct // *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 2002. Vol. 60, № 4. P. 181–187. <https://doi.org/10.1002/jfsa.1941>
13. Пат. № 2595369 RU, МПК C12C 1/8. № 2015132168/10; Способ получения солодового экстракта / Агафонов Г. В., Коротких Е. А., Новикова И. В., Чусова А. Е. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий». Заявл. 03.08.2015; опубл. 27.08.2016, Бюл. № 24.
14. Косминский Г. И., Моргунова Е. М. Влияние температурных режимов сушки тритикалевого солода на активность гидролитических ферментов // *Известия вузов. Пищевая технология*. 2002. № 6. С. 17–18.
15. Косминский Г. И., Моргунова Е. М., Хотомцева М. А. Исследование процесса замачивания зерна тритикале при получении из него пивоваренного солода // *Известия вузов. Пищевая технология*. 1998. № 4. С. 56–57.
16. Болотов Н. А., Болотов Д. Н. Способ производства темного ферментированного солода из тритикале // Материалы XXXIX отчетной научной конференции за 2000 год. Воронеж : Воронеж. гос. технол. академ., 2001. Ч. 1. С. 98.
17. Ande B., Pieper H. J., Senn T. Production of glucose syrup by direct saccharification from triticale with high autoamylolytic activity // *Starch*. 1998. № 50. P. 518–523.
18. Zarnkow M., Schultze B., Burberg F., Krahl M., Gastl M. Triticale malt (xTriticosecale Wittmack) a raw material for brewing – Using response surface methodology to optimise malting conditions // *Brewing Science*. 2009. № 62 (5-6). P. 54–66.
19. Фараджева Е. Д., Болотов Н. А., Чусова А. Е. Использование тритикалевого солода для получения светлого сорта пива // *Вестн. Рос. акад. с.-х. наук*. 1994. № 6. С. 67–68.
20. Чусова А. Е. Получение и исследование α - и β -амилаз тритикалевого солода для использования его в пивоварении: автореф. ... канд. техн. наук. Воронеж, 1997. 18 с.
21. Gruji O., Pejin J. The application of triticale malt as the substitute for barley malt in wort production // *Acta Periodica Technologica*. 2007. Vol. 38. P. 117–126. <https://doi.org/10.2298/APT0738117G>
22. Кобелев К. В., Гернет М. В. Свойства тритикале и перспективы её использования в бродильных производствах // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2013. № 5. С. 51–53.
23. Болотов Д. Н. Совершенствование технологии солов из тритикале и их применение в пищевой промышленности: автореф. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2004. 24 с.
24. Меледина Т. В. Сырье и вспомогательные материалы в пивоварении. СПб. : Профессия, 2003. 205 с.
25. Leardi R. Experimental design in chemistry: A tutorial // *Anal. Chim. Acta*. 2009. Vol. 652. P. 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>
26. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / под ред. О. Е. Родионовой ; пер. с англ. С. В. Кучерявского. Черноголовка : Изд-во ИПХФ РАН, 2005. 157 с.
27. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 1987. Vol. 2. P. 37.
28. Рам Ф. Требования к качеству пивоваренного ячменя и их значение в процессах солодорощения и пивоварения // Материалы VLB–семинара «Сырьевая база для солодовенного и пивоваренного производства» (Переславль-Залесский, 2–4 июня 2010 г.). Переславль-Залесский, 2010. С. 10–13.
29. Нарцисс Л. Краткий курс пивоварения / пер. с нем. А. А. Куреленкова. СПб. : Профессия, 2007. 640 с.
30. Фараджева Е. Д., Фёдоров В. А. Общая технология бродильных производств. М. : Колос, 2002. 408 с.
31. Федоренко Б. Н. Пивоваренная инженерия: техническое оборудование отрасли. СПб. : Профессия, 2009. 1048 с.
32. ГОСТ 13586.5-2015 Зерно. Метод определения влажности. М. : Стандартинформ, 2019. 16 с.
33. ГОСТ 29294-21 Солод пивоваренный ячменный. М. : Российский институт стандартизации, 2021. 32 с.
34. ГОСТ 10846-91 Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка. М. : Стандартинформ, 2009. 9 с.
35. ГОСТ 10968-88 Зерно. Методы определения энергии прорастания и способы прорастания. М. : Стандартинформ, 2009. 4 с.
36. ГОСТ 10842-89 Зерно зерновых и бобовых культур и семена масличных культур. Метод определения массы 1000 зёрен или 1000 семян. М. : Стандартинформ, 2009. 4 с.
37. ГОСТ 10967-2019 Зерно. Методы определения запаха и цвета. М. : Стандартинформ, 2019. 9 с.
38. ГОСТ 12787-2021 Продукция пивоваренная. Методы определения объёмной доли этилового спирта, массовой доли действительного экстракта и расчёт экстрактивности начального сусла. М. : Российский институт стандартизации, 2021. 32 с.
39. ГОСТ 12788-87 Пиво. Методы определения кислотности М. : Стандартинформ, 2011. 5 с.
40. ГОСТ 12789-2022 Пивоваренная продукция. Методы определения цвета. М. : Российский институт стандартизации, 2022. 20 с.
41. Ермолова Г. А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия. СПб. : Профессия, 2004. 536 с.
42. ГОСТ 34789-2021 Продукция пивоваренная. Идентификация. Определение массовой концентрации общего азота методом Кильдаля. М. : Российский институт стандартизации, 2021. 12 с.



References

1. Kosminsky G. I. *Scientific and Practical Foundations with the Emergence of Malt, Beer and Beverage Technologies Using Non-traditional Raw Materials and New Cultural Research*. Diss. Dr. Sci. (Technical). Mogilev, 2001. 403 p. (in Russian).
2. Bayazitova M. M. *Study of Malting Properties of Triticale Grain and Development of Technology for a New Type of Beer*. Diss. Dr. Sci. (Philosophy). Almaty, 2019. 169 p. (in Russian).
3. Pashchenko L. P. *Triticale: sostav, svoistva, ratsional'noe ispol'zovanie v pishchevoi promyshlennosti*. [Triticale: Composition, properties, rational use in the food industry]. Voronezh, IPF "Voronezh", 2005. 207 p. (in Russian).
4. Mergoum M., Singh P. K., Pena R. J., Lozano-Del Rio A. J., Cooper K. V., Salmon D. F., Gomez Macpherson H. Triticale: A 'new' crop with old challenges. In: Carena M. J., ed. *Cereals*. New York, Springer, 2009, pp. 267–287. https://doi.org/10.1007/978-0-387-72297-9_9
5. Blazek J., Copeland L. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. *Carbohydrate Polymers*, 2008, no. 71, pp. 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.06.010>
6. O'Brien L. Genotype and environment effects on feed grain quality. *Australian Journal of Agricultural Research*, 1999, no. 50, pp. 703–719.
7. Chun-Yan Li, Wei-Hua Li, Lee B., Laroche A., Lian-Pu Caol, Zhen-Xiang Lu. Morphological characterization of triticale starch granules during endosperm development and seed germination. *Canadian Journal of Plant Science*, 2008, vol. 91, no. 1, pp. 57–67. <https://doi.org/10.1139/cjps10039>
8. *Triticale Rossii. Seleksiya, agrotekhnika vozdelyvaniya, perekabotka i ispol'zovanie syr'ya iz triticale*: sb. materialov zasedaniy selektsii triticale RASKhN (Rostov-na-Donu, 8–10 iyulya 1999 g.) [Triticale of Russia. Selection, Cultivation Technology, Processing and Use of Raw Materials from Triticale: Collection of materials from triticale selection meetings of Russian Academy of Agricultural Sciences (Rostov-on-Don, July 8–10, 1999)]. Rostov-on-Don, South-Russian State Polytechnic University Publ., 2000. 132 p. (in Russian).
9. Rakha A., Aman P., Andersson R. Dietary fiber in triticale grain: Variation in content, composition, and molecular weight distribution of extractable components. *Journal of Cereal Science*, 2011, vol. 54, no. 3, pp. 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.06.010>
10. Gun'kina N. I., Faradzheva E. D. Optimization of triticale processing. *Production of Alcohol and Liquor Products*, 2002, no. 2, pp. 16–17 (in Russian).
11. Glatthar J., Heinisch J., Senn T. The use of unmalted triticale in brewing and its effect on wort and beer quality. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 2003, vol. 61, no. 4, pp. 182–190. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-61-0182>
12. Glatthar J., Heinisch J., Senn T. A Study on the suitability of unmalted triticale as a brewing adjunct. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 2002, vol. 60, no. 4, pp. 181–187. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1941>
13. Patent № 2595369 RU *Method for obtaining malt extract*. Agafonov G. V., Korotkikh E. A., Novikova I. V., Chusova A. E. Application no. 2015132168/10 dated 03.08.2015; published 27.08.2016, Bulletin no. 24. (in Russian).
14. Kosminsky G. I., Morgunova E. M. Effect of temperature regimes of triticale malt drying on the activity of hydrolytic enzymes. *Izvestiya vuzov. Food Technology*, 2002, no. 6, pp. 17–18 (in Russian).
15. Kosminsky G. I., Morgunova E. M., Khotomtseva M. A. Study of the process of soaking triticale grain during the production of brewing malt. *Izvestiya vuzov. Food Technology*, 1998, no. 4, pp. 56–57 (in Russian).
16. Bolotov N. A., Bolotov D. N. Method of production of dark fermented malt from triticale. *Materialy XXXIX otchetnoi nauchnoi konferentsii za 2000 god* [Materials of the XXXIX reporting scientific conference for 2000]. Voronezh, Voronezh State Technological Academy Publ., 2001, part 1, pp. 98 (in Russian).
17. Ande B., Pieper H. J., Senn T. Production of glucose syrup by direct saccharification from triticale with high autoamylolytic activity. *Starch*, 1998, no. 50, pp. 518–523.
18. Zarnkow M., Schultze B., Burberg F., Krahl M., Gastl M. Triticale malt (xTriticosecale Wittmack) a raw material for brewing – Using response surface methodology to optimise malting conditions. *Brewing Science*, 2009, no. 62 (5–6), pp. 54–66.
19. Farajeva E. D., Bolotov N. A., Chusova A. E. Use of triticale malt for obtaining light beer. *Bulletin of the Russian Academy of Agricultural Sciences*, 1994, no. 6, pp. 67–68 (in Russian).
20. Chusova A. E. *Obtaining and studying α- and β-amylases of triticale malt for its use in brewing*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Technical). Voronezh, 1997. 18 p. (in Russian).
21. Gruji O., Pejin J. The application of triticale malt as the substitute for barley malt in wort production. *Acta Periodica Technologica*, 2007, vol. 38, pp. 117–126. <https://doi.org/10.2298/APT0738117G>
22. Kobelev K. V., Gernet M. V. Properties of triticale and prospects for its use in fermentation industries. *Storage and Processing of Agricultural Raw Materials*, 2013, no. 5, pp. 51–53 (in Russian).
23. Bolotov D. N. *Improvement of triticale malt technology and its application in the food industry*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Technical). Voronezh, 2004. 24 p. (in Russian).
24. Meledina T. V. *Syr'ye i vspomogatel'nyye materialy v pivovarenii* [Raw materials and auxiliary materials in brewing]. St. Petersburg, Profession, 2003. 205 p. (in Russian).
25. Leardi R. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 652, pp. 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>



26. Rodionova O. E., ed. Esbensen K. *Multivariate Data Analysis. Selected Chapters*. Trans. from English by S. V. Kucheravsky. Chernogolovka, Publishing House of the Institute of Problems of Problems of the Russian Academy of Sciences, 2005. 157 p. (in Russian).
27. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1987, vol. 2, pp. 37.
28. Rath F. Requirements for the quality of malting barley and their importance in the processes of malting and brewing. In: *Materialy VLB-seminara "Syr'evaia baza dlia solodovennogo i pivovarenного proizvodstva"* (Pereslavl-Zalessky, 2–4 iyunya 2010 g.) [Proceedings of the VLB-seminar “Raw materials for malting and brewing production” (Pereslavl-Zalessky, June 2–4, 2010)]. Pereslavl-Zalessky, 2010, pp. 10–13 (in Russian).
29. Narcissus L. A. *Brief Course in Brewing*. Trans. from German by A. A. Kurelenkova. St. Petersburg, Profession, 2007. 640 p. (in Russian).
30. Farajeva E. D., Fedorov V. A. *Obshchaya tekhnologiya brodil'nykh proizvodstv* [General technology of fermentation production]. Moscow, Kolos, 2002. 408 p. (in Russian).
31. Fedorenko B. N. *Pivovarennaya inzheneriya: tekhnologicheskoye oborudovaniye otrazhi* [Brewing engineering: Technological equipment of the industry]. St. Petersburg, Profession, 2009. 1048 p. (in Russian).
32. GOST 13586.5-2015 *Grain. A method for determining humidity*. Moscow, Standartinform, 2019. 16 p. (in Russian).
33. GOST 29294-21 *Malted malted barley*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2021. 32 p. (in Russian).
34. GOST 10846-91 *Grain and its processed products. The method of protein determination*. Moscow, Standartinform, 2009. 9 p. (in Russian).
35. GOST 10968-88 *Grain. Methods for determining germination energy and methods of germination*. Moscow, Standartinform, 2009. 4 p. (in Russian).
36. GOST 10842-89 *Grain of cereals and legumes and seeds of oilseeds. A method for determining the mass of 1000 grains or 1000 seeds*. Moscow, Standartinform, 2009. 4 p. (in Russian).
37. GOST 10967-2019 *Grain. Methods for determining odor and color*. Moscow, Standartinform, 2019. 9 p. (in Russian).
38. GOST 12787-2021 *Brewing products. Methods for determining the volume fraction of ethyl alcohol, the mass fraction of the actual extract and the calculation of the extractivity of the initial wort*. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2021. 32 p. (in Russian).
39. GOST 12788-87 *Beer. Methods for determining acidity*. Moscow, Standartinform, 2011. 5 p. (in Russian).
40. GOST 12789-2022 *Brewing products. Methods of color determination*. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2022. 20 p. (in Russian).
41. Ermolaeva G. A. *Spravochnik rabotnika laboratori pivo-varennogo predpriyatiya* [Handbook of an employee of the laboratory of a brewing enterprise]. St. Petersburg, Profession, 2004. 536 p. (in Russian).
42. GOST 34789-2021 *Brewing products. Identification. Determination of the mass concentration of total nitrogen by the Kjeldahl method*. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2021. 12 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.02.2025; одобрена после рецензирования 18.04.2024; принята к публикации 21.04.2025
The article was submitted 10.02.2025; approved after reviewing 18.04.2024; accepted for publication 21.04.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 287–293

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 287–293

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-287-293>, EDN: IOVUMQ

Научная статья

УДК 544.01+544.971+544.013



Моделирование химического взаимодействия в тройной взаимной системе $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$

И. К. Гаркушин , О. В. Лаврентьева, А. И. Замалдинова, М. А. Истомова

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», olav1965olga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Замалдинова Алена Игоревна, студент, alenazamzam@yandex.ru

Истомова Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», mariaistomova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2210-2046>

Аннотация. Вещества, составляющие трехкомпонентную взаимную систему из фторидов и хлоридов калия и кадмия, имеют различное применение как в индивидуальном виде, так и в смесях. Ограничивающие элементы тройной взаимной системы включают в двойных системах образование соединений $KF\text{-}CdF_2$, $KCl\text{-}CdCl_2$ конгруэнтного и соединения $4KCl\text{-}CdCl_2$ инконгруэнтного плавления. С учетом соединений построено древо кристаллизации, имеющее линейное строение и включающее пять стабильных вторичных треугольников, разделяющихся между собой четырьмя стабильными секущими, из которых три секущих имеют квазибинарный характер. Древо кристаллизации позволяет осуществить прогноз кристаллизующихся фаз во вторичных фазовых треугольниках. В четырех вторичных фазовых треугольниках отмечено образование тройных точек нонвариантных четырехфазных равновесий. Вторичный фазовый треугольник $KCl\text{-}K_4CdCl_6\text{-}KCdF_3$ не содержит нонвариантной точки. Система из фторидов и хлоридов калия и кадмия относится к адиагональному типу разбиения. Описано химическое взаимодействие при стандартных условиях. Моделирование химического взаимодействия для фигуративных точек состава, отвечающих пересечениям стабильных и нестабильных секущих, проведено по термодинамическим данным исходных веществ и двойных соединений. На двух стабильных секущих отмечено образование по три точки эквивалентности. На остальных двух стабильных секущих отмечено по две точки эквивалентности. Согласно термодинамическим расчетам для двух смесей из десяти при стандартных условиях реакции не могут быть реализованы. Предложенная методика описания химического взаимодействия может быть использована для других типов тройных взаимных систем с реакциями обмена как с адиагональным, так и с диагональным типом разбиения. Смеси, отвечающие точкам эквивалентности на нестабильных секущих, с тепловым эффектом реакций более 50 кДж, можно использовать как экзотермические одноразового действия.

Ключевые слова: тройная взаимная система, фториды, хлориды, моделирование, стабильные и нестабильные секущие, двойные соединения

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

Для цитирования: Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Замалдинова А. И., Истомова М. А. Моделирование химического взаимодействия в тройной взаимной системе $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$ // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 287–293. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-287-293>, EDN: IOVUMQ

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

Article

Modeling of chemical interaction in the ternary reciprocal system $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$

I. K. Garkushin , O. V. Lavrenteva, A. I. Zamaldinova, M. A. Istomova

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, olav1965olga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Alena I. Zamaldinova, zamaldinovaa@yandex.ru

Mariya A. Istomova, mariaistomova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2210-2046>



Abstract. The substances that make up the three-component reciprocal system of fluorides and chlorides of potassium and cadmium have various applications, both individually and in mixtures. The faceting elements of the ternary reciprocal system include in binary systems the formation of compounds $KF\cdot CdF_2$, $KCl\cdot CdCl_2$ of congruent and compound $4KCl\cdot CdCl_2$ of incongruent melting. The crystallization tree is constructed. Taking into account the compounds, a crystallization tree has been constructed that has a linear structure and includes five stable secondary triangles. The triangles are separated from each other by four stable secants, of which three secants have a quasi-binary character. The crystallization tree allows one to predict crystallizing phases in secondary phase triangles. In four secondary phase triangles, the formation of triple points of invariant four-phase equilibria is noted. The secondary phase triangle $KCl-K_4CdCl_6-KCdF_3$ does not contain an invariant point. The system of fluorides and chlorides of potassium and cadmium belongs to the adiagonal triangulate type. Chemical interaction under standard conditions is described. Modeling of chemical interaction for figurative points of composition corresponding to intersections of stable and unstable secants has been carried out using thermodynamic data of the starting materials and binary compounds. The formation of three equivalence points is noted on two stable secants. On the other two stable secants, two equivalence points are noted. According to thermodynamic calculations, for two mixtures out of ten, reactions cannot be realized under standard conditions. The proposed technique for describing chemical interactions can be used for other types of ternary reciprocal systems with exchange reactions with both diagonal and diagonal types of partitioning. Mixtures corresponding to equivalence points on unstable secants with a heat effect of reactions greater than 50 kJ can be used as single-action exothermic mixtures.

Keywords: ternary reciprocal system, fluorides, chlorides, modeling, stable and unstable secants, binary compounds

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation: Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Zamaldinova A. I., Istomova M. A. Modeling of chemical interaction in the ternary reciprocal system $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 287–293 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-287-293>, EDN: IOVUMQ

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

Введение

Компоненты системы интересны тем, что они имеют разнообразное применение как индивидуальные вещества, так и в смесях. Фторид калия входит в качестве добавки в нанокомпозитный люминофор, который излучает белый свет высокой яркости при возбуждении с помощью диодного лазера [1], применяется в качестве компонента боратного стекла, используемого в фотонных устройствах [2], тонкопленочных солнечных элементов [3]. Фторидом калия пропитывают наночастицы природного цеолита для получения нового гетерогенного катализатора для синтезаベンзодиазепинов [4]. Также фторид калия применяется в качестве флюса [5, 6], как реагент при фторировании органических соединений. Гидрофториды калия используют в качестве электролитов при получении фтора [5].

Хлорид калия применяется в металлургии, пиротехнике, фотографии, а также в текстильной, стекольной, мыловаренной, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, кожевенной и многих других отраслях промышленности [7], для производства гидроксида калия методом электролиза. При ремонте скважин раствор хлорида калия используют в качестве бурового раствора. На кристаллах хлорида калия возможно формирование голограмм [8]. Хлорид калия – основное калийное удобрение практически во всем мире [9].

Фторид кадмия применяется в качестве оптического материала. Как компонент стекол, люминофоров, лазерных материалов, твердых электролитов в химических источниках тока [10]. Изучаются магнитные и голограммические свойстваnanoструктур и кристаллов фторида кадмия [11]. Хлорид кадмия является компонентом гальванических элементов, применяется как протрава при крашении и печатании тканей, в качестве компонента сорбентов для газовой хроматографии, катализаторов органического синтеза, флюсов для выращивания полупроводниковых кристаллов и исходное вещество для получения кадмийорганических соединений [10].

Смеси фторидов и хлоридов s^1 - и других элементов используются при создании флюсов для сварки и пайки металлов [5], в качестве растворителей неорганических солей, сред для электролитического выделения металлов и расплавляемых электролитов химических источников тока [12–14], в процессах аккумулирования тепловой энергии [15–17].

Получение новых материалов и композиций и их применение в большинстве своем основано на данных о фазовых диаграммах и физико-химическом взаимодействии в расплавах.

Целью данной работы является построение древа фаз и термодинамическое моделирование химического взаимодействия в тройной взаимной системе $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$.

Методы и материалы

Ранее проведен термодинамический анализ химического взаимодействия в тройных оксидных системах $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ и солевой системе $\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ в работах [18–20]. Тройная взаимная система $\text{K}^+,\text{Cd}^{2+}\parallel \text{F}^-,\text{Cl}^-$ исследована ранее в работе [21]. Она включает в элементах ограничения три двойных соединения. Термические и термодинамические свойства, взятые

для расчетов, приняты по данным [22, 23] (табл. 1). Вначале на квадрат состава нанесены все исходные вещества, двойные соединения, стабильные и нестабильные секущие (рис. 1). Концентрации соединений выражены в молярных концентрациях эквивалентов веществ. На основе данных [21] построено древо кристаллизации (рис. 2), включающее пять стабильных вторичных треугольников, разделяющихся между собой четырьмя стабильными секущими.

Таблица 1 / Table 1

Термодинамические свойства исходных веществ, двойных и тройного соединения системы

$\text{K}^+,\text{Cd}^{2+}\parallel \text{F}^-,\text{Cl}^-$ [22, 23]

Thermodynamic properties of mother substances, binary and ternary compounds $\text{K}^+,\text{Cd}^{2+}\parallel \text{F}^-,\text{Cl}^-$ [22, 23]

№	Вещество / Substance	Температура плавления, °C / Melting temperature, °C	Энталпия образования $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль / Enthalpy of formation $\Delta_f H_{298}^0$, kJ/mol	Энергия Гиббса $\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль / Gibbs energy $\Delta_f G_{298}^0$, kJ/mol
1	KCl	771.0	-436.558	-408.642
2	KF	858.0	-566.095	-536.426
3	CdF_2	1072.0	-700.401	-649.482
4	CdCl_2	568.5	-390.785	-343.242
5	KCdF_3	949.0	-1266.496	-1175.908
6	KCdCl_3	428.0	-844.749	-751.884
7	K_4CdCl_6	462.0	-2137.017	-1977.810

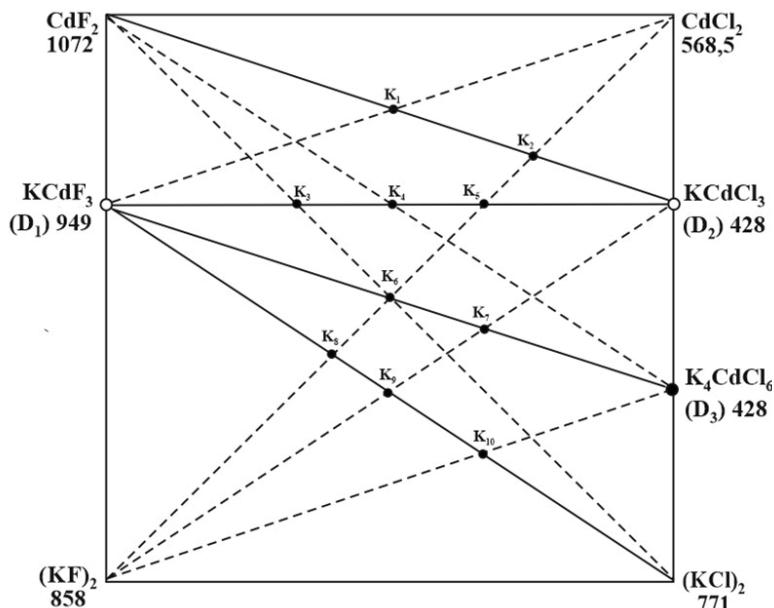


Рис. 1. Расположение точек эквивалентности при пересечении стабильных и нестабильных секущих (составы – в эквивалентных долях): \circ – соединение конгруэнтного плавления; \bullet – соединение инконгруэнтного плавления; \bullet – точки пересечения стабильных и нестабильных секущих
Fig. 1. The location of equivalence points at the intersection of stable and unstable secants (compositions – in equivalent proportions): \circ – congruent melting compounds; \bullet – incongruent melting compounds; \bullet – intersection points of stable and unstable secants

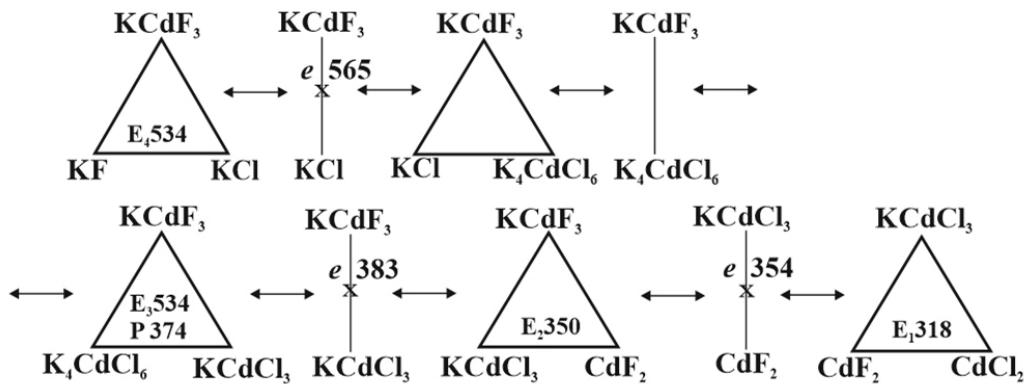


Рис. 2. Древо кристаллизации системы $\text{K}^+, \text{Cd}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$
Fig. 2. Crystallization tree of system $\text{K}^+, \text{Cd}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$

Для описания химического взаимодействия необходимо в соответствии с законом эквивалентов [24] использовать смеси, отвечающие точкам эквивалентности, т.е. точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих во взаимных системах [25–28].

Как видно из рис. 1, четырем стабильным секущим отвечает шесть нестабильных секущих, которые пересекаются в 10 точках эквивалентности.

Экспериментально-расчетная часть

Стабильные и нестабильные секущие пересекаются в 10 точках эквивалентности (см. рис. 1, табл. 2), для которых описано химическое взаимодействие и проведен расчет тепловых эффектов и энергий Гиббса для стандартных условий.

В табл. 2 приведены уравнения реакций, тепловые эффекты и энергии Гиббса реакций обмена при стандартных условиях для смесей, отвечающих точкам эквивалентности.

Таблица 2 / Table 2

Уравнения реакций, тепловые эффекты и энергии Гиббса для стандартных условий в точках эквивалентности

Reaction equations, heat effects and Gibbs energies for standard conditions at equivalence points

Точка	Уравнение реакции (точка на рис. 1) / Reaction equation (point in Fig. 1)	Тепловой эффект реакций $\Delta_f H_{298}^0$, кДж / Heat effects of reaction $\Delta_f H_{298}^0$, kJ	Энергия Гиббса реакций $\Delta_f G_{298}^0$, кДж / Gibbs energy of reaction $\Delta_f G_{298}^0$, kJ
K ₁	$2\text{KCdF}_3 + 3\text{CdCl}_2 = 3\text{CdF}_2 + 2\text{KCdCl}_3$	-55.354	-70.872
K ₂	$2\text{KF} + 3\text{CdCl}_2 = \text{CdF}_2 + 2\text{KCdCl}_3$	-85.354	-70.672
K ₃	$3\text{CdF}_2 + 3\text{KCl} = 2\text{KCdF}_3 + \text{KCdCl}_3$	33.136	100.872
K ₄	$3\text{CdF}_2 + \text{K}_4\text{CdCl}_6 = 2\text{KCdF}_3 + 2\text{KCdCl}_3$	15.730	70.872
K ₅	$3\text{KF} + 3\text{CdCl}_2 = \text{KCdF}_3 + 2\text{KCdCl}_3$	-85.354	-70.662
K ₆	$6\text{KF} + 3\text{CdCl}_2 = 2\text{KCdF}_3 + \text{K}_4\text{CdCl}_6$	-101.084	-141.144
K ₇	$3\text{KF} + 2\text{KCdCl}_3 = \text{KCdF}_3 + \text{K}_4\text{CdCl}_6$	-15.730	-70.672
K ₈	$3\text{KF} + \text{CdCl}_2 = \text{KCdF}_3 + 2\text{KCl}$	-50.542	-70.672
K ₉	$3\text{KF} + \text{KCdCl}_3 = \text{KCdF}_3 + 3\text{KCl}$	-33.136	-70.667
K ₁₀	$3\text{KF} + \text{K}_4\text{CdCl}_6 = \text{KCdF}_3 + 6\text{KCl}$	-50.542	-70.672

Как видно из табл. 2, только для реакций смесей в точках эквивалентности K₃ и K₄ тепловые эффекты реакций и энергии Гиббса

больше нуля для стандартных условий. Кристаллизующиеся фазы приведены в правой части уравнений.



Результаты и их обсуждение

Система $K^+, Cd^{2+} \parallel F^-, Cl^-$ относится к адиагональному типу, т.е. отсутствует стабильная диагональ. В системе образуется три двойных соединения $KCdF_3$, $KCdCl_3$ и K_4CdCl_6 , которые позволили разбить квадрат состава и построить древо кристаллизации. Древо кристаллизации имеет линейное строение и включает пять вторичных фазовых треугольников, соединя-

ющихся между собой четырьмя стабильными секущими. Три из четырех стабильных секущих имеют квазибинарный характер. Древо кристаллизации позволяет провести анализ кристаллизующихся фаз для различных интервалов концентраций смесей на нестабильных секущих (табл. 3).

Как видно из табл. 3, для всех интервалов концентраций на нестабильных секущих кристаллизуются три фазы.

Таблица 3 / Table 3

Кристаллизующиеся фазы для участков нестабильных диагоналей Crystallizing phases for unstable diagonal sections

Интервал концентраций на нестабильных секущих / Concentration range on unstable secants	Прогноз кристаллизующихся фаз / Forecast of crystallizing phases
$KF-K_8$, $KF-K_9$, $KF-K_{10}$	$KF+KCl+KCdF_3$
K_8-K_6 , K_9-K_7 , $K_{10}-K_4CdCl_6$, K_6-KCl	$KCdF_3+KCl+K_4CdCl_6$
K_6-K_3 , K_6-K_5 , $K_7-KCdCl_3$, $K_4-K_4CdCl_6$	$KCdF_3+K_4CdCl_6+KCdCl_3$
K_5-K_2 , CdF_2-K_4 , CdF_2-K_3 , $KCdF_3-K_1$	$KCdF_3+KCdCl_3+CdF_2$
K_1-CdCl_2 , K_2-CdCl_2	$CdF_2+CdCl_2+KCdCl_3$

Проведено термодинамическое моделирование реакций химического взаимодействия для смесей, отвечающих точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих (точкам эквивалентности). Нестабильная секущая K F - $CdCl_2$ пересекает стабильные секущие в четырех точках эквивалентности. На стабильных секущих $KCdF_3$ - $KCdCl_3$ и $KCdF_3$ - KCl образуются по три точки эквивалентности, на стабильных секущих $KCdF_3$ - K_4CdCl_6 и CdF_2 - $KCdCl_3$ – по две точки эквивалентности. Как показали расчеты стандартных значений энталпий и энергий Гиббса реакций обмена, некоторые реакции для смесей K_3 и K_4 не реализуются. Также следует учитывать последовательность образования фаз в случае пересечения стабильных секущих с нестабильными в нескольких точках эквивалентности и возможное влияние кинетики на взаимодействие.

Заключение

Смеси, отвечающие тепловым эффектам более 50 кДж, могут быть использованы в качестве одноразовых экзотермических. Смеси, отвечающие квазидвойным и тройным эвтек-

тикам [21], могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих или в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока.

Список литературы

1. Xin M. White light KF-KYb₃F₁₀: Tm³⁺ nanocomposite upconversion phosphor synthesized by a hydrothermally treatment // Opt. Mater. 2022. Vol. 127. Art. 112303. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112303>
2. Belachew K., Laxmi Kanth C., Fekede L. Conversion of Mn²⁺ into Mn³⁺ in manganese ions doped KF-CaO-B₂O₃ glasses: Electrical and spectroscopic properties // Physica B: Cond. Matter. 2022. Vol. 645. Art. 414225. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414225>
3. Eslam A., Wuerz R., Hauschild D., Weinhardt L. Impact of substrate temperature during NaF and KF post-deposition treatments on chemical and optoelectronic properties of alkali-free Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cell absorbers // Thin Solid Films. 2021. Vol. 739. Art. 138979. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138979>
4. Noushin A., Sayyed-Alangi S.Z., Varasteh-Moradi A., Hossaini Z. KF Impregnated Natrolite Zeolite as a New Heterogeneous Nanocatalyst Promoted One-Pot Synthesis of Benzo [1,4]-Diazepin-5-One Derivatives // Polycyclic Aromat. Compd. 2021. Vol. 42, iss. 10. P. 1–16. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.2002377>
5. Шретер В., Лаутенишлегер К.-Х., Бибрак Х., Шнабель А. Химия : Справочник. М. : Химия, 2000. 648 с.



6. Пат. 2217272 Российская Федерация, (51) МПК B23K 1/19 (2000.01). Способ пайки алюминия и алюминиевых сплавов, флюс для пайки алюминия и алюминиевых сплавов (варианты) / Зезеке-Койро Ульрих (DE), Патентообладатель(и): Солвей Флуор Унд Деривате Гмбх (DE). № 2000126749/02 заявл: 23.03.1999; опубл. 27.11.2003, Бюл. № 33.
7. Муравин Э. А. Агрохимия : учеб. пособие. М. : Колос, 2003. 384 с.
8. Владимиров Д. А., Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99, № 1. С. 147–150.
9. Кореньков Д. А. Удобрения, их свойства и способы использования. М. : Колос, 1982. 415 с.
10. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 2 / редкол.: Кунянец И. Л. (глав. ред.) и др. М. : Сов. энцикл., 1990. 671 с.
11. Багаев Н. Т., Брилинская Е. С., Даниловский Э. Ю., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Романов В. В. Магнитные свойства наноструктур фторида кадмия // Атомная физика, физика кластеров и наноструктур. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2011. № 3. С. 38–45.
12. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
13. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наукова думка, 1988. 192 с.
14. Баталов Н. Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // Тезисы докладов XI конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных твердых электролитов. Екатеринбург : Институт высокотемпературной электрохимии УО РАН, 1998. Т. 1. С. 3–4.
15. Аймбетова И. О., Сулейменов У. С., Камбаров М. А., Калшабекова Э. Н., Риставлетов Р. А. Теплофизические свойства фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, применяемых в строительстве // Успехи современного естествознания. 2018. № 12, ч. 1. С. 9–13. <https://doi.org/10.17513/use.36966>
16. Чернеева Л. И., Родионова Е. К., Мартынова Н. М. Энтальпии плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическими свойствам веществ. М. : ИВТАН, 1980. № 3 (23). 56 с.
17. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. 112 с.
18. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Shterenberg A. M. Forecast of Crystallizing Phases and Description of the Chemical Interaction in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ System // Glass Phys. Chem. 2021. Vol. 47. № 6. P. 622–629. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060109>
19. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Shterenberg A. M. Forecast of Crystallizing Phases and Modeling of Chemical Interaction in the System $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-SiO}_2$ // Glass Phys. Chem. 2023. Vol. 49, № 2. P. 121–128. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659622601058>
20. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В. Описание химического взаимодействия в системе $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // 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
21. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М. : Химия, 1977. 325 с.
22. Термические константы веществ. Вып. IX / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. 574 с.
23. Термические константы веществ. Вып. X / под ред. акад. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. 441 с.
24. Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа : учеб. для хим.-технол. спец. вузов. М. : Высш. шк., 1989. 320 с.
25. Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С. С. Дифференциация четырехкомпонентной системы из шести солей Na , K , $\text{Ca} \parallel \text{Cl}$, MoO_4 и схема описания химического взаимодействия // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 3. С. 752–755.
26. Посыпайко В. И., Штер Г. Е., Васина Н. А. Практическое применение конверсионного метода анализа при исследовании пятicomпонентной взаимной системы из девяти солей Na , K , $\text{Ba} \parallel \text{F}$, MoO_4 , WO_4 // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228, № 3. С. 613–618.
27. Посыпайко В. И., Тарасевич С. А., Алексеева Е. А. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М. : Наука, 1984. 216 с.
28. Посыпайко В. И. Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.

References

1. Xin M. White light $\text{KF-KYb}_3\text{F}_{10}$: Tm^{3+} nanocomposite upconversion phosphor synthesized by a hydrothermally treatment. *Opt. Mater.*, 2022, vol. 127, art. 112303. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112303>
2. Belachew K., Laxmikanth C., Fekede L. Conversion of Mn^{2+} into Mn^{3+} in manganese ions doped $\text{KF-CaO-B}_2\text{O}_3$ glasses: Electrical and spectroscopic properties. *Physica B: Cond. Matter.*, 2022, vol. 645, art. 414225. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414225>
3. Eslam A., Wuerz R., Hauschild D., Weinhardt L. Impact of substrate temperature during NaF and KF post-deposition treatments on chemical and optoelectronic properties of alkali-free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cell absorbers. *Thin Solid Films*, 2021, vol. 739, art. 138979. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138979>
4. Noushin A., Sayyed-Alangi S. Z., Varasteh-Moradi A., Hossaini Z. KF Impregnated Natrolite Zeolite as a New Heterogeneous Nanocatalyst Promoted One-Pot Synthesis of Benzo [1,4]-Diazepin-5-One Derivatives. *Polycyclic Aromat. Compd.*, 2021, vol. 42, no. 10, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.2002377>
5. Schröter W., Lautenschläger K.-H., Bibrak H., Schnabel A. *Khimiya: spravochnik* [Chemistry: A handbook]. Moscow, Khimiya, 2000. 648 p. (in Russian).

6. Pat. 2217272 Russian Federation, (51) IPC B23K 1/19 (2000.01). *Method for soldering aluminum and its alloys, flux for soldering aluminum and its alloys (variants)*. Zezeke-Kojo Ulrikh (DE), patent holder(s): Solvej Fluor and Derivate Gmbkh (DE), no. 2000126749/02 filed 23.03.1999, published 27.11.2003, Bulletin no. 33.
7. Muravin E. A. *Agrokhimiya: ucheb. posobiye* [Agrochemistry: Textbook]. Moscow, Kolos, 2003. 384 p. (in Russian).
8. Vladimirov D. A., Mandel V. E., Popov A. Y., Tyurin A. V. Optimization of the recording conditions for holograms recorded in additively colored KCl crystals. *Optics and Spectroscopy*, 2005, vol. 99, no. 1, pp. 137–140 (in Russian).
9. Korenkov D. A. *Udobreniya, ikh svoystva i sposoby ispol'zovaniya* [Fertilizers, their properties and methods of use]. Moscow, Kolos, 1982. 415 p. (in Russian).
10. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* [The chemical encyclopedia: in 5 vols]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya, 1990, vol. 2. 671 p. (in Russian).
11. Bagraev N. T., Brilinskaya E. S., Danilovsky E. Yu., Klyachkin L. E., Molyarenko A. M., Romanov V. V. Magnetic properties of cadmium fluoride nanostructures. *Atomic Physics, Physics of Clusters and Nanostructures. Scientific and Technical Statements of St. Petersburg State Polytechnical University. Phys. and Mathematics*, 2011, no. 3, pp. 38–45 (in Russian).
12. Korovin N. V. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical power engineering]. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 264 p. (in Russian).
13. Delimarskij Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied Chemistry of Ionic Melts]. Kiev, Naukova dumka, 1988. 192 p. (in Russian).
14. Batalov N. N. High-temperature electrochemical power engineering. Successes and challenges. *Theses of the reports of XI Conference by Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten Solid Electrolytes*. Yekaterinburg, Institute of High Temperature Electrochemistry UrO RAN Publ., 1998, vol. 1, pp. 3–4 (in Russian).
15. Aymbetova I. O., Suleymenov U. S., Kambarov M. A., Kalshabekova E. N., Ristavletov R. A. Thermophysical properties of phase transparent heat-storing materials used in construction. *J. Advances in Current Natural Sciences*, 2018, no. 12, part 1, pp. 9–13 (in Russian). <https://doi.org/10.17513/use.36966>
16. Cherneeva L. I., Rodionova E. K., Martynova N. M. *Melting enthalpies of salt eutectics. Reviews on the thermophysical properties of substances*. Moscow, IVTAN, 1980, no. 3 (23). 56 p. (in Russian).
17. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskie svoystva mnogokomponentnykh soleykh sistem* [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. Moscow, Khimiya, 1984. 112 p. (in Russian).
18. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Shterenberg A. M. Forecast of crystallizing phases and description of the chemical interaction in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ system. *Glass Phys. Chem.*, 2021, vol. 47, no. 6, pp. 622–629. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060109>.
19. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Shterenberg A. M. Forecast of crystallizing phases and modeling of chemical interaction in the system $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-SiO}_2$. *Glass Phys. Chem.*, 2023, vol. 49, no. 2, pp. 121–128. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659622601058>.
20. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V. Description of the chemical interaction in the system $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *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: KPVLJX
21. Posypayko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti soleykh sistem. Troynyye vzaimnyye sistemy* [Fusibility diagrams of salt systems. Ternary Reciprocal Systems]. Moscow, Khimiya, 1977. 325 p. (in Russian).
22. *Termicheskie konstanty veshchestv. Pod red. V. P. Glushko. Vyp. IX* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Iss. IX]. Moscow, VINITI Publ., 1981. 574 p. (in Russian).
23. *Termicheskie konstanty veshchestv. Pod red. V. P. Glushko. Vyp. X* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Iss. X]. Moscow, VINITI, 1981. 441 p. (in Russian).
24. Vasiliev V. P. *Analiticheskaya khimiya: v 2 ch. Ch. 1. Gravimetricheskiy i titrimetricheskiy metody analiza: ucheb. dlya khim.-tekhnol. spets. vuzov* [Analytical chemistry: in 2 parts. Part 1. Gravimetric and titrimetric methods of analysis: Textbook for chemical-technological specialty universities]. Moscow, Vysshaya shkola, 1989. 320 p. (in Russian).
25. Sechnoy A. I., Garkushin I. K., Trunin A. S. Differentiation of a four-component system of six salts $\text{Na}, \text{K}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4$ and the scheme for the chemical interaction description. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 1988, vol. 33, no. 3, pp. 752–755 (in Russian).
26. Posypayko V. I., Shter G. E., Vasina N. A. Practical application of the conversion method of analysis in the study of a five-component reciprocal system of nine salts $\text{Na}, \text{K}, \text{Ba} \parallel \text{F}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$. *Report the USSR Academy of Sciences*, 1976, vol. 228, no. 3, pp. 613–618 (in Russian).
27. Posypayko V. I., Tarasevich S. A., Alekseeva E. A. *Prognozirovanie khimicheskogo vzaimodeistviya v sistemakh iz mnogikh komponentov* [Forecasting of chemical interaction in systems of many components]. Moscow, Nauka, 1984. 216 p. (in Russian).
28. Posypayko V. I. *Metody issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Research methods for multicomponent systems]. Moscow, Nauka, 1978. 255 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.03.2025; одобрена после рецензирования 07.04.2025; принята к публикации 14.04.2025
The article was submitted 29.03.2025; approved after reviewing 07.04.2025; accepted for publication 14.04.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 294–307

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 294–307

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-294-307>, EDN: WBTDAX

Научная статья

УДК 547.458:[544.77.052+53.096]



Удаление нестехиометрической аспарагиновой кислоты из водной дисперсии наночастиц аспарагината хитозана

Д. С. Чернова, О. С. Ушакова, К. М. Шипенок, А. Б. Шиповская

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

Чернова Дарья Сергеевна, студент Института химии, darianna1703@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7575-574X>

Ушакова Ольга Сергеевна, аспирант Института химии, olgakol4ina777@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-6189-4567>

Шипенок Ксения Михайловна, аспирант Института химии, kshipenok@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9733-751X>

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

Аннотация. В традиционном методе удаления избытка кислоты, используемой для получения солевой формы хитозана, имеет место не только реакция с нейтрализующими основаниями, но и частичное депротонирование макроцепей. Поскольку заряженные аминогруппы ответственны за биологическую активность полисахарида, актуальна разработка способов оптимизации кислотно-основного состава хитозанодержащей системы без элиминирования протона. В работе представлены результаты исследования удаления нестехиометрической аспарагиновой кислоты из водной дисперсии наночастиц аспарагината хитозана, полученных самосборкой *in situ* в процессе ассоциации контрионов на заряженных полимерных цепях и стабилизированных полисилоксановым оболочечным покрытием, с использованием подходов изогидрической и изотермической кристаллизации. Показано, что снижение температуры в диапазоне 50–4°C в сочетании с отгонкой воды на 50–85% приводит к пересыщению нанодисперсии и кристаллизации малорастворимого компонента дисперсионной среды с выпадением осадка. Оценено влияние мольного соотношения кислота/полимер (1.3–1.7 моль/осново-моль) в целевом веществе дисперской фазы, скорости охлаждения (10 и 30°C/ч) и степени концентрирования дисперсии (50–85%), а также температуры (22±2 и 4°C) и времени выдержки (1–200 сут) на морфоструктуру, химический состав, кристаллическое упорядочение и количественный выход твердой фазы. Методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифракции, потенциометрии и гравиметрии доказано соответствие воздушно-сухой формы выделенного осадка кристаллам цвиттер-ионной формы аспарагиновой кислоты. Установлено, что наиболее оптимальным вариантом для препаративного удаления нестехиометрических двойных биполярных ионов является концентрирование нанодисперсии на 85% с последующим переохлаждением с 50 до 4°C со скоростью 10°C/ч. Разработанный подход сочетания изогидрической и изотермической кристаллизации нестехиометрической аспарагиновой кислоты успешно протестирован на умеренно-концентрированных растворах комплексной соли гидрохлорида-аспарагината хитозана.

Ключевые слова: хитозан, L-аспарагиновая кислота, аспарагинат хитозана, наночастицы, кислотно-основной состав, изогидрическая и изотермическая кристаллизация

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-16-00172, <https://rscf.ru/project/24-16-00172>.

Для цитирования: Чернова Д. С., Ушакова О. С., Шипенок К. М., Шиповская А. Б. Удаление нестехиометрической аспарагиновой кислоты из водной дисперсии наночастиц аспарагината хитозана // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 294–307. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-294-307>, EDN: WBTDAX

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

Article

Removal of non-stoichiometric aspartic acid from an aqueous dispersion of chitosan aspartate nanoparticles

D. S. Chernova, O. S. Ushakova, X. M. Shipenok, A. B. Shipovskaya

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

Daria S. Chernova, darianna1703@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7575-574X>

Olga S. Ushakova, olgakol4ina777@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-6189-4567>

Xenia M. Shipenok, kshipenok@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9733-751X>

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



Abstract. In the traditional method of removing excess acid used to obtain the salt form of chitosan, not only a reaction with neutralizing bases proceeds, but also partial deprotonation of macrochains. Since charged amino groups are responsible for the biological activity of the aminopolysaccharide, it seems important to develop methods for optimizing the acid–base composition of a chitosan-containing system without proton elimination. The paper presents the results of our study on the removal of non-stoichiometric aspartic acid from an aqueous dispersion of chitosan aspartate nanoparticles obtained by *in situ* self-assembly during counterion association on charged polymer chains and stabilized by a polysiloxane shell coating using isohydric and isothermal crystallization approaches. It is shown that a temperature decrease in the range of 50–4°C in combination with water distillation by 50–85% leads to supersaturation of the nanodispersion and crystallization of the poorly soluble component of the dispersion medium with precipitation. The influence of the acid/polymer molar ratio (1.3–1.7 mol/mol of NH₂) in the target substance of the dispersed phase, the cooling rate (10 and 30°C/h) and the dispersion concentration degree (50–85%), as well as the temperature (22±2 and 4°C) and holding time (1–200 days) on the morphostructure, chemical composition, crystalline ordering and quantitative yield of the solid phase has been estimated. The correspondence of the air-dry form of the isolated precipitate to crystals of the zwitterionic form of aspartic acid has been proven by IR spectroscopy, X-ray structural analysis, dialysis, potentiometry and gravimetry. It has been found that the most optimal option for preparative removal of non-stoichiometric double bipolar ions is the concentration of nanodispersion by 85% followed by supercooling from 50 down to 4°C at a rate of 10°C/h. The developed approach to combining isohydric and isothermal crystallization of non-stoichiometric aspartic acid has been successfully tested on moderately concentrated solutions of the complex salt of chitosan hydrochloride–aspartate.

Keywords: chitosan, L-aspartic acid, chitosan aspartate, nanoparticles, acid–base composition, isohydric and isothermal crystallization

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 24-16-00172, <https://rscf.ru/project/24-16-00172/>.

For citation: Chernova D. S., Ushakova O. S., Shipenok X. M., Shipovskaya A. B. Removal of non-stoichiometric aspartic acid from an aqueous dispersion of chitosan aspartate nanoparticles. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 294–307 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-294-307>, EDN: WBTDX

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

Введение

Аминополисахарид хитозан – сополимер D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина со степенью дезацетилирования выше ~75 мольн.% – растворяется в водных растворах органических и одноосновных неорганических кислот с формированием водорстворимой солевой (протонированной ~NH₃⁺) формы. Наиболее часто применяются и изучены водно-кислотные растворы хитозана в соляной, уксусной и муравьиной кислотах [1–5]. Для практического применения в биомедицине, фармакологии и агробиотехнологии наиболее перспективны биологически активные органические кислоты и аминокислоты (гликолевая, янтарная, молочная, аскорбиновая, аспарагиновая и др.), значительно повышающие биологическую активность солевого хитозана [6–10].

Вследствие сополимерного строения и наличия в элементарных звеньях двух типов функциональных групп (–NH₂, –OH), участвующих в формировании развитой системы меж- и внутримолекулярных водородных связей, растворение хитозана проводят в мольном избытке кислоты (в пересчете на –NH₂ группы), особенно при использовании многоосновных карбоновых кислот и аминокислот [6, 11–14]. При этом обеспечивается максимально возможная степень протонирования аминогрупп и, соответственно, концентрация полимера в растворе. В результате в получаемых из таких

растворов конечных продуктах сохраняется не прореагировавшая с аминогруппами полимера кислота, которая может негативно влиять на характеристики хитозансодержащего материала. Например, в пленке хитозана, сформованной из раствора в янтарной кислоте, присутствуют не только противоионы (находящиеся у –NH₃⁺ групп), но и микрокристаллогидраты свободной янтарной кислоты [15]. Последние разлагаются при нагревании, что сопровождается не термомодификацией (повышением водостойкости и прочности [16]), а разрушением структуры пленочного материала. Избыток кислоты усиливает антибактериальные, противовирусные и фунгицидные свойства аминополисахаридной соли [14, 17–20], однако затрудняет определение индивидуальных вкладов хитозанового поликатиона и свободной кислоты. Для удаления нестехиометрической кислоты из раствора хитозана используют, как правило, реакцию нейтрализации неорганическими (NaOH, NH₃·H₂O), реже органическими основаниями (триэтаноламин) [13, 21–24]. Несмотря на то что образующиеся при этом соли относятся к слабощелочным или нейтральным соединениям и, как правило, биоинертны, их присутствие в системе может влиять на объективность и точность проводимых экспериментов. Сказанное предопределяет разработку иных подходов для удаления не связанной с хитозаном кислоты.

В настоящей работе поставлена задача удаления избытка аспарагиновой кислоты из



водных дисперсий наночастиц аспарагината хитозана, полученных на начальном этапе фазового разделения системы хитозан + аспарагиновая кислота + вода и стабилизированных полисилоксановым оболочечным покрытием [6, 11, 25]. Поскольку наночастицы получены самосборкой *in situ* поликатиона хитозана с аспарагин-анионами ($\sim\text{NH}_3^+\cdot\text{HAsp}^-$) в процессе противоионной ассоциации [6, 26, 27] и представляют собой оболочечные гидратированные макролубки с высокой лабильностью, введение даже слабого основания сопровождается поджиманием макроцепей, уменьшением размера наноструктурированных ассоциатов и значительно влияет на физико-химические и биохимические свойства нанодисперсий. Применение неорганических оснований, даже малой концентрации, нарушает коллоидную стабильность наночастиц. Так как аспарагиновая кислота является слабой кислотой ($pK_a = 1.88$ для $\alpha\text{-COOH}$, 3.65 для $\beta\text{-COOH}$ и 9.60 для $\alpha\text{-NH}_3^+$) и ограниченно растворима в воде (0.5 г на 100 мл при 25°C), для удаления ее нестехиометрического количества из нанодисперсии аспарагината хитозана можно использовать подходы изогидрической или изотермической кристаллизации, либо их сочетание. Предположили, что несмотря на значимое повышение растворимости аспарагиновой кислоты в присутствии хитозана [28], снижение температуры ниже критической или частичное удаление водной среды путём выпаривания будет понижать растворимость нестехиометрической кислоты в водной среде нанодисперсии, вызывая пересыщение и самоизвестный переход системы в равновесное состояние. В результате должна образоваться новая фаза, в частности, кристаллический осадок аспарагиновой кислоты. При этом необходимо учитывать, что на процесс фазообразования будут влиять не только условия полигидрической или изотермической кристаллизации, но и концентрация кислоты и, соответственно, мольное соотношение кислота/полимер в системе, а также концентрация полимера (в нашем случае наночастиц) в нанодисперсии. Высокая концентрация высокомолекулярного вещества повышает вязкость полимерной системы и существенно замедляет образование новой фазы.

Цель работы – оптимизация кислотно-основного состава водной дисперсии наночастиц аспарагината хитозана методами изогидрической и изотермической кристаллизации в условиях ограниченной растворимости аспарагиновой кислоты.

Материалы и методы

Использовали образец порошкообразного хитозана (CS) со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мол. % и влажностью 8±1 мас. % (ООО «Биопрогресс», Россия); порошок полученной биокатализитическим синтезом х. ч. *L*-аспарагиновой кислоты (*L*-AspA, ЗАО «Биоамид», РФ); 58.7% глицериновый раствор тетраглицеролата кремния ($\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$), синтезированный в лаборатории Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург, РФ) [29]; 1.0 N HCl (ЗАО «УралХимИнв», РФ); бидистиллированную воду.

Для получения водной дисперсии наночастиц аспарагината хитозана (CS·*L*-AspA) навески порошков CS, *L*-AspA растворяли в бидистиллированной воде на колбонагревателе UED-100DS (UED Group, Китай) при перемешивании магнитной мешалкой в течение 3 ч при 50°C. Систему фильтровали через воронку Шотта-160, добавляли $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$ из расчета ~0.08 г на 25 мл дисперсии CS·*L*-AspA, перемешивали при 50°C в течение 6 ч, как описано выше, и охлаждали до 22±2°C в термоустойчивом стакане с утеплением со скоростью охлаждения не более 10°C/ч (способ I), либо в условиях комнатной атмосферы посредством теплообмена с окружающим воздухом при скорости охлаждения ~30°C/ч (способ II). В результате формировалась дисперсия оболочечных наночастиц аспарагината хитозана (CS·*L*-AspA·Si). Концентрация CS при приготовлении исходной системы составила $C_{\text{CS}} = 0.3\text{--}0.6 \text{ г/дл}$, $L\text{-AspA} - C_{\text{AspA}} = 0.3\text{--}0.6 \text{ г/дл}$, мольное соотношение $[\text{AspA}]/[\text{CS}]$ в пересчете на $-\text{NH}_2$ группы полимера – 1.3–1.7 моль/осново-молль.

Использовали также комплексную соль гидрохлорид-аспарагинат хитозана (CS·HCl·*L*-AspA), которую готовили путём диспергирования навески CS в бидистиллированной H_2O с последующим добавлением навески *L*-AspA в эквимольном соотношении к полимеру, затем раствора HCl до pH 3.8 при перемешивании магнитной мешалкой в течение 4 ч при 50°C и последующим охлаждением до 22±2°C, как описано выше (способы I и II). Концентрация основных компонентов раствора составила $C_{\text{CS}\cdot\text{HCl}} = 4.0 \text{ г/дл}$, $C_{\text{AspA}} = 3.2 \text{ г/дл}$, мольное соотношение $[\text{AspA}]/[\text{CS}] = 1.0 \text{ моль/осново-молль}$, $[\text{HCl}]/[\text{CS}] = 0.2 \text{ моль/осново-молль}$.

Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах «OhausDiscovery» (США), точность взвешивания ±0.01 мг. Влажность



измеряли на влагомере AND MX-50 (Япония). Водородный показатель измеряли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 (Германия).

Изогидрическую кристаллизацию нестехиометрической L-AspA в случае оболочечных наночастиц CS·L-AspA·Si проводили понижением температуры водной дисперсии в диапазоне 50–4°C, изотермическую – концентрированием (K, %) путем удаления воды отгонкой на 50–85% от исходного объема. Концентрирование нанодисперсии проводили на роторном испарителе

Labtex ИР-1ЛТ (РФ) при температуре отгонки 50°C и остаточном давлении 0.2 атм (рис. 1, I). Сконцентрированные дисперсии выдерживали во времени (*t*, сут) при 22±2°C (стандартные условия) или 4°C (холодильная камера Liebherr LKPv 6520 MedLine) до выпадения осадка (см. рис. 1, II), который отделяли фильтрованием через предварительно доведенный до постоянной массы бумажный фильтр (см. рис. 1, III) и сушили до воздушно-сухого состояния при комнатной атмосфере.

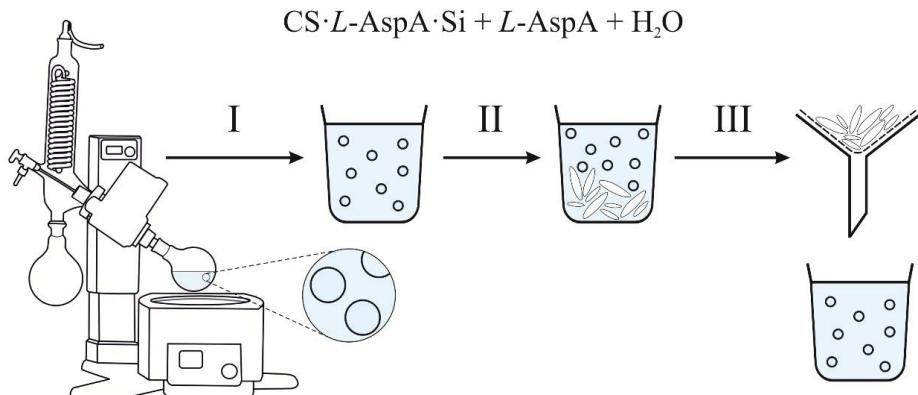


Рис. 1. Схема процесса удаления нестехиометрической аспарагиновой кислоты из водной дисперсии оболочечных наночастиц аспарагината хитозана: I – концентрирование нанодисперсии CS·L-AspA·Si на роторном испарителе при 50°C (изотермическая кристаллизация); II – охлаждение сконцентрированной нанодисперсии CS·L-AspA·Si до 22±2 или 4°C и выдерживание до образования твердой фазы осадка (изогидрическая кристаллизация); III – отделение осадка фильтрованием

Fig. 1. Scheme of the process of removing non-stoichiometric aspartic acid from an aqueous dispersion of shell nanoparticles of chitosan aspartate: I – concentrating the CS·L-AspA·Si nanodispersion on a rotary evaporator at 50°C (isothermal crystallization); II – cooling the concentrated CS·L-AspA·Si nanodispersion down to 22±2 or 4°C and holding until a solid phase is formed (isohydric crystallization); III – separation of the precipitate by filtration

Для комплексной соли CS·HCl·L-AspA стадию концентрирования не применяли, поскольку использовали раствор с высокой концентрацией полимера. Изогидрическую кристаллизацию несвязанной L-AspA осуществляли охлаждением раствора с 50 до 22±2°C и последующем выдерживании при комнатной температуре до выпадения осадка. Твердую фазу отделяли фильтрованием через мембранный фильтр Владивосток МФАС-МА № 6 (ЗАО НЦТ, РФ) с размером пор 0.3 мкм, предварительно разбавив в 4 раза исходный раствор холодной дистиллированной водой.

Изображения выделенного из нанодисперсии осадка получали на поляризационном микроскопе (ПМ) ЛабоПол-2 (РФ) при увеличении в 4–40 раз. Источником света служила галогенная лампа (12 В, 30 Вт). Фотографии получены USB-камерой DMC 300 с разрешением 3 Мпх

(Ханчжоу, Китай). Изображения нерастворимой фазы в водной среде нанодисперсии получали на многофункциональном конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (КЛСМ) Leica TCS SP8 (Leica Microsystems, UK) при длине волны возбуждения 488 нм и диапазоне детекции эмиссии 520–600 нм. Фотография осадка в растворе комплексной соли сделана фотокамерой смартфона Sony XQ-BT52 в режиме фотосъёмки.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR (США) с разрешением 4 cm^{-1} , используя усреднение из 32 сканов в диапазоне 4000–500 cm^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Отнесение колебательных полос поглощения к колебаниям связей проводили с использованием стандартных корреляционных таблиц ИК-спектров основных классов органических соединений.



Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия) с CuK_α -излучением, кремниевой кюветой, параболическим зеркалом Гёбеля (AXO Dresden GmbH, Германия) и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R1D с 640 каналами (Dectris, Швейцария) и дискретностью $2\theta = 0.0144$ град. Геометрия фокусного луча: щели аксиальная 6–10 мм, экваториальная 0.25 мм. Регистрацию осуществляли при вращении кюветы 0.2 об/с в диапазоне углов $2\theta = 5$ –50 град по точкам с шагом 0.1 град для центрального канала детектора и временем экспозиции в точке 4 с. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программы АО «ИЦ «Буревестник», качественный анализ – с применением базы данных PDF-2 версии 2.2102 (2021 г.). Пробоподготовка включала дополнительное перетирание порошка выделенного осадка в агатовой ступке.

Диализ проводили с использованием трубчатой мембранны Cellu-Sep (США) с пределом 12–14 кДа против воды в течение 3 сут с заменой воды каждые сутки. Проводимость определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе «Zetasizer Nano ZS» (Великобритания) с гелий-неоновым лазером мощностью 4 мВт в кювете DTS1070.

Результаты и их обсуждение

При проведении исследований для разработки подхода к удалению из водной дисперсии оболочечных наночастиц аспарагината хитозана нестехиометрической кислоты и, соответственно, регулирования кислотно-основного состава полимерной системы варьировали концентрацию (C_{CS} и C_{AspA} , г/дл) и мольное соотношение ($[\text{AspA}]/[\text{CS}]$, моль/осново-моль) основных компонентов целевого вещества $\text{CS}\cdot L\text{-AspA}\cdot \text{Si}$ дисперской фазы, степень концентрирования полимерной системы (K , %), а также скорость охлаждения (10 и 30°C/ч), температуру (22±2 и 4°C) и время (1–200 сут) выдерживания нанодисперсии.

Поскольку на выход твердой фазы мало-растворимого вещества при изогидрической кристаллизации влияет скорость охлаждения системы, на первом этапе оценена кинетическая стабильность нанодисперсии $\text{CS}\cdot L\text{-AspA}\cdot \text{Si}$, охлажденной согласно способам I и II. В основе процесса выделения не связанной с полимером $L\text{-AspA}$ лежит ее нерастворимость в холодной

воде, поэтому температура выдерживания составила 4°C. На примере дисперсии наночастиц $\text{CS}\cdot L\text{-AspA}\cdot \text{Si}$ с $C_{\text{CS}} = 0.3$ г/дл, $C_{\text{AspA}} = 0.4$ г/дл, $[\text{AspA}]/[\text{CS}] = 1.7$ моль/осново-моль установлено, что независимо от скорости охлаждения система остается агрегационно и седиментационно стабильной при 4°C в течение длительного времени. Так, даже при медленном охлаждении (способ I), заведомо предопределяющим благоприятные условия зародышеобразования и кристаллизации, дисперсия не показывает признаков выделения осадка в течение ~200 сут хранения. При быстром охлаждении (способ II), когда времени для формирования центров кристаллизации недостаточно, нанодисперсия сохраняет стабильность ~950 сут. В связи с этим для перевода нестехиометрической кислоты в дисперсионной среде в состояние пересыщения увеличили концентрацию целевого вещества в системе.

После отгонки 50% водной среды выделение твердой фазы из нанодисперсии наблюдается на 17-е сут выдерживания при 4°C (табл. 1). Как и следовало ожидать, наиболее легко в состояние пересыщения переводится дисперсия, полученная при медленном охлаждении (способ I). Осадок легко отделяется фильтрованием полимерной системы через бумажный фильтр и после сушки представляет собой мелкодисперсные игольчатые макрочастицы, форма которых подобна морфологии кристаллов исходного порошка $L\text{-AspA}$ (табл. 2). Вместе с тем, через 192 сут выдерживания в тех же температурных условиях наблюдается повторное выпадение осадка, гравиметрическая форма которого представлена кристаллами той же морфологической формы, но частично агрегированными в более крупные частицы.

Исследование воздушно-сухих осадков методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показало соответствие ИК-спектров и рентгенограмм исходному образцу порошкообразной $L\text{-AspA}$, молекулы которой в твердофазном состоянии находятся преимущественно в виде внутренней соли (цвиттер-ионов). Результаты согласуются также с имеющимися в литературе спектроскопическими и дифрактометрическими характеристиками данного соединения [30, 31]. Так, в ИК-спектрах присутствуют все характеристические для $L\text{-AspA}$ частоты колебаний (рис. 2, а, кривые 1–3). Полоса поглощения при ~ 3420 – 3320 см $^{-1}$ соответствует валентным колебаниям N–H ассоциированных

Таблица 1 / Table 1

Физико-химические характеристики и условия изогидрической/изотермической кристаллизации водной дисперсии оболочечных наночастиц CS·L·AspA·Si, комплексной соли CS·HCl·L·AspA и выделенного из данных систем осадка

Physicochemical characteristics and conditions of isohydric/isothermal crystallization of an aqueous dispersion of CS·L·AspA·Si shell nanoparticles, CS·HCl·L·AspA complex salt, and the precipitate isolated therefrom

Система / System	Концентрация, г/дл / Concentration, g/dl	Способ охлаждения / Cooling method	Соотношение [AspA]/[CS], моль/осново- моль / Ratio [AspA]/[CS], mol/mol of NH ₂	pH	Концентри- рование K, % / Concentra- tion degree K, %	Время формирования осадка t, сут / Precipitation time t, days	Морфология осадка / Morphology of precipitate	Масса осадка, г / Precipitate weight, g	
								Рассчитано / Calculated	Найдено / Found
CS·L·AspA·Si	0.3	0.4	I		50	17	Игольчатый / Needles	0.160* 0.064**	0.072±0.035
					3.7	4	Агрегированный / Aggregated		
					70	192	Игольчатый / Needles		
	0.3	0.3	II		85	17	Игольчатый / Needles	0.060* 0.036**	0.001
	0.6	0.6			50	15	Мелкодисперсный / Finely dispersed		
	CS·HCl·L·AspA	4.0	3.2	1	3.9	22±2	Студнеобразный / нитевидный / Gelatinous filiform		

Примечание. * Теоретически рассчитанная масса нестехиометрической L-AspA (HAsp^- , H_2Asp). ** Теоретически рассчитанная масса нестехиометрических цвиттер-ионов (~40, 52 и 60% H_2Asp при pH 3.7, 3.8 и 3.9 соответственно).

Note. *Theoretically calculated mass of non-stoichiometric L-AspA (HAsp^- , H_2Asp). **Theoretically calculated mass of non-stoichiometric zwitterions (~40, 52, and 60% H_2Asp at pH 3.7, 3.8, and 3.9, respectively).



Таблица 2 / Table 2

ПМ-изображения исходного порошка L-AspA и выделенного из водной дисперсии наночастиц CS_L-AspA·Si воздушно-сухого осадка; КЛСМ-изображения водонерастворимой фазы в водной среде нанодисперсии CS_L-AspA·Si; фотография осадка в растворе комплексной соли CS·HCl·L-AspA TM images of the initial L-AspA L-AspA powder and the air-dry precipitate isolated from the aqueous dispersion of CS_L-AspA·Si nanoparticles; CLSM images of the water-insoluble phase in a aqueous medium of the CS_L-AspA·Si nanodispersion; photo of the precipitate in a CS·HCl·L-AspA complex salt solution

Система / System	Концентрация, г/дл / Concentration, g/dl		[AspA]/[CS], моль/осново-моль / [AspA]/[CS], mol/mol of NH ₂	K, %	t, сут / t, days	Изображения объектов / Images of the objects
	CS	AspA				
Исходный порошок L-AspA / Raw L-AspA powder			—			
Осадок, выделенный из нанодисперсии CS _L -AspA·Si / Sediment isolated from CS _L -AspA·Si nanodispersion	0.3	0.4	1.7	50	17	
Водонерастворимая фаза нанодисперсии CS _L -AspA·Si / Water-insoluble phase of CS _L -AspA·Si nanodispersion	0.3	0.3	1.3	85	1	
Осадок в растворе комплексной соли CS·HCl·L-AspA / Precipitate in a CS·HCl·L-AspA complex salt solution	4.0	3.2	1.0	—	5	

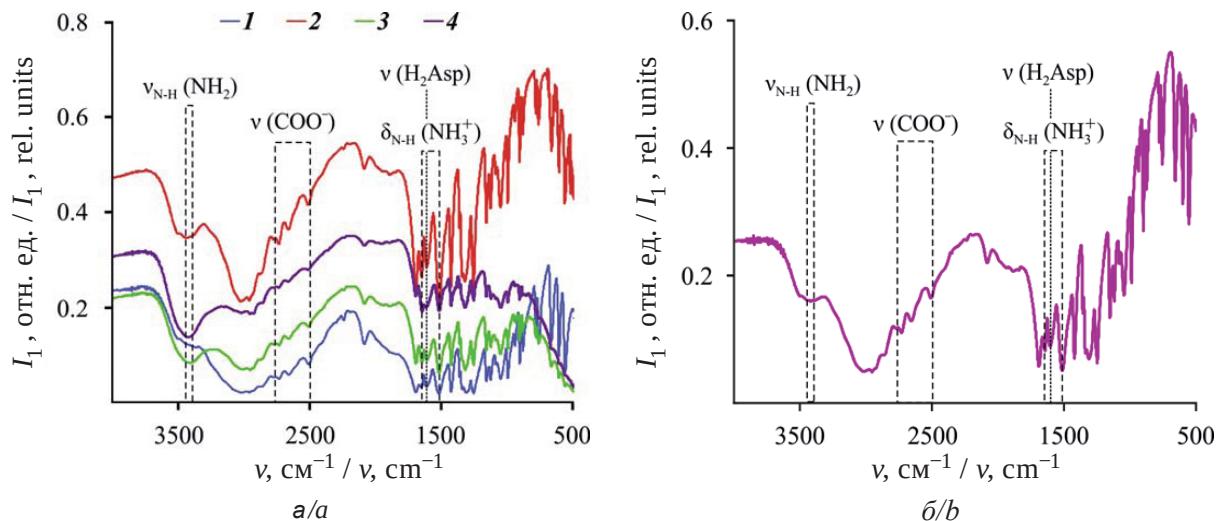


Рис. 2. ИК-спектры: а – исходного порошка *L*-AspA (1) и воздушно-сухого осадка, выделенного из дисперсии наночастиц CS·*L*-AspA·Si с $C_{\text{CS}} = 0.3 \text{ г/дл}$, $C_{\text{AspA}} = 0.4 \text{ г/дл}$ ($[\text{AspA}]/[\text{CS}] = 1.7 \text{ моль/осново-моль}$) при $K = 50\%$ и $t = 17$ (2) и 192 сут (3), $K = 85\%$ и $t = 1$ сут (4); б – воздушно-сухого осадка, выделенного из раствора комплексной соли CS·HCl·*L*-AspA с $C_{\text{CS-HCl}} = 4.0 \text{ г/дл}$, $C_{\text{AspA}} = 3.2 \text{ г/дл}$ ($[\text{AspA}]/[\text{CS}] = 1.0 \text{ моль/осново-моль}$) при $t = 5$ сут (цвет онлайн)

Fig. 2. IR spectra: a – of the initial *L*-AspA powder (1) and the air-dried precipitate isolated from the dispersion of CS·*L*-AspA·Si nanoparticles with $C_{\text{CS}} = 0.3 \text{ g/dL}$, $C_{\text{AspA}} = 0.4 \text{ g/dL}$ ($[\text{AspA}]/[\text{CS}] = 1.7 \text{ mol/mol of NH}_2$) at $K = 50\%$ and $t = 17$ (2) and 192 days (3), $K = 85\%$ and $t = 1$ day (4); b – of the air-dried precipitate isolated from the solution of the complex salt CS·HCl·*L*-AspA with $C_{\text{CS-HCl}} = 4.0 \text{ g/dL}$, $C_{\text{AspA}} = 3.2 \text{ g/dL}$ ($[\text{AspA}]/[\text{CS}] = 1.0 \text{ mol/mol of NH}_2$) at $t = 5$ days (color online)

NH_2 -групп, при $3130\text{--}3030 \text{ см}^{-1}$ – валентным, а при $1660\text{--}1610$ и $1550\text{--}1485 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ в $-\text{NH}_3^+$. За колебания COO^- группы ответственны полосы поглощения в диапазоне частот $2760\text{--}2530 \text{ см}^{-1}$. Интенсивные характеристические полосы в области $1615\text{--}1610 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о бетаиновой структуре *L*-AspA. Отсутствие поглощения в области $1740\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ указывает на локализацию протона не при карбоксилат-ионе, а при аминогруппе, что служит дополнительным доказательством цвиттер-ионной структуры анализируемого химического вещества [30].

Сравнительный анализ рентгенограмм осадка и исходного порошка *L*-AspK показывает идентичность формы и ширины дифракционных пиков, а также их положения при углах 2θ и, соответственно, значений межплоскостных расстояний в кристаллитах (рис. 3, а, кривые 1 и 2). Практически одинаковая высокая интенсивность максимума пиков указывает на высокую степень кристалличности всех анализируемых веществ. Сопоставление рентгенограмм в сочетании с данными ИК-спектроскопии демонстрирует, что при сочетании изогидрической и изотермической кристаллизации образуются химически чистые кристаллы *L*-AspK, а фазовое разделение полимерной системы отсутствует.

Экспериментально найденная суммарная масса высушенных осадков, выделенных на 17-е и 192-е сут хранения нанодисперсии при 4°C , составила $0.072\pm 0.035 \text{ г}$ и значительно ниже теоретически рассчитанной массы нестехиометрической кислоты (см. табл. 1). Однако при пересчете на долю свободных цвиттер-ионов ($\sim 40\%$ от всех ионных форм *L*-AspA при данных условиях) экспериментальная и теоретическая массы имеют близкие значения. Результаты гравиметрии, наряду с данными микроскопии и прямых методов идентификации химического состава вещества, являются дополнительным подтверждением, что выделенная из водной дисперсии CS·*L*-AspA·Si нерастворимая фаза состоит из кристаллов цвиттер-ионной формы *L*-AspA.

Как и следовало ожидать, при диализной обработке фазово-разделившейся дисперсии наночастиц CS·*L*-AspA·Si наблюдается растворение осадка (рис. 4). При этом отмечается снижение pH диализата с 6.6 до 4.1 и проводимости нанодисперсии с 1.4 до 0.9 мСм/см. Это свидетельствует о достижении на конечном этапе диализа равенства химических потенциалов анионов и цвиттер-ионов *L*-AspA в водной среде диализата и диализуемой дисперсной системе и, соответственно, термодинамического равновесия.

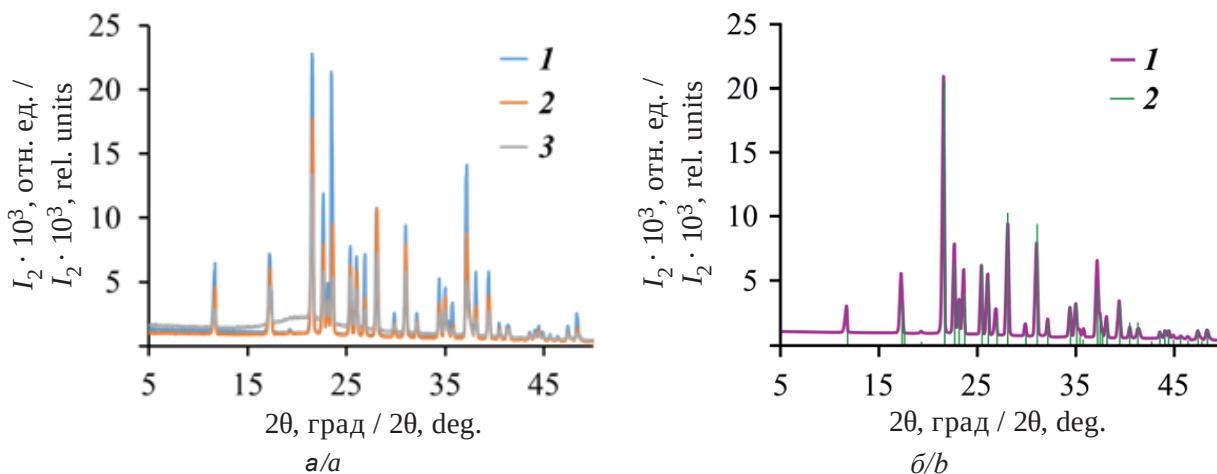


Рис. 3. Рентгенограммы: а – исходного порошка L-AspA (1) и воздушно-сухого осадка, выделенного из дисперсии наночастиц CS-L-AspA-Si с $C_{CS} = 0.3$ г/дл, $C_{AspA} = 0.4$ г/дл ($[AspA]/[CS] = 1.7$ моль/осново-моль) при $K = 50\%$ и $t = 17$ сут (2), $K = 85\%$ и $t = 1$ сут (3); б – воздушно-сухого осадка, выделенного из раствора комплексной соли CS·HCl·L-AspA с $C_{CS-HCl} = 4.0$ г/дл, $C_{AspA} = 3.2$ г/дл ($[AspA]/[CS] = 1.7$ моль/осново-моль) при $t = 5$ сут (1); зеленым цветом показана штрих-дифрактограмма эталонного образца L-AspA из базы данных PDF-2 (2) (цвет онлайн)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns: a – of the initial L-AspA powder (1) and of the air-dried precipitate isolated from the dispersion of CS-L-AspA-Si nanoparticles with $C_{CS} = 0.3$ g/dL, $C_{AspA} = 0.4$ g/dL ($[AspA]/[CS] = 1.7$ mol/mol of NH_2) at $K = 50\%$ and $t = 17$ days (2), $K = 85\%$ and $t = 1$ day (3); b – of the air-dried precipitate isolated from the solution of the complex salt CS·HCl·L-AspA with $C_{CS-HCl} = 4.0$ g/dL, $C_{AspA} = 3.2$ g/dL ($[AspA]/[CS] = 1.7$ mol/mol of NH_2) at $t = 5$ days (1); The green lines show the X-ray diffraction pattern of the L-AspA reference sample from the PDF-2 database (2) (color online)

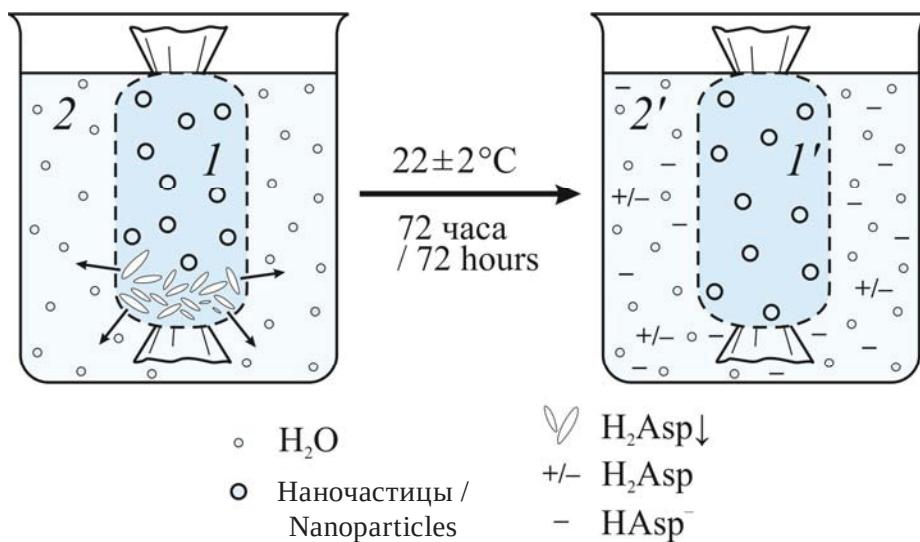


Рис. 4. Схематическое представление осмотических и диффузионных процессов, протекающих при диализе водной дисперсии оболочечных наночастиц аспарагината хитозана после изогидрической и изотермической кристаллизации: 1 – нанодисперсия CS·L-AspA-Si с кристаллами осадка H₂Asp[↓], 1' – нанодисперсия CS·L-AspA-Si после растворения осадка, 2 – H₂O, 2' – H₂O + HAsp⁻ + H₂Asp, где HAsp⁻ и H₂Asp – анион и цвиттер-ион аспарагиновой кислоты соответственно

Fig. 4. Schematic representation of the osmotic and diffusion processes occurring during dialysis of an aqueous dispersion of shell nanoparticles of chitosan aspartate after isohydric and isothermal crystallization: 1 – CS·L-AspA-Si nanodispersion with H₂Asp[↓] precipitate crystals, 1' – CS·L-AspA-Si nanodispersion after precipitate dissolution, 2 – H₂O, 2' – H₂O + HAsp⁻ + H₂Asp, where HAsp⁻ and H₂Asp are the anion and zwitterion of aspartic acid, respectively

Логично, что удаление из системы цвиттер-ионов не приводит к изменениям в водородном показателе: pH исходной дисперсии оболочечных наночастиц CS·L-AspA·Si и после удаления H₂Asp составляет 3.7. При этом в исходной системе постоянные показатели pH-метра устанавливаются в течение ~5–7 мин, а в системе с удаленным избытком кислоты – практически мгновенно. Стало быть, кислотно-основные свойства как исходной нанодисперсии, так и после удаления двойных биполярных ионов определяются солевой формой хитозана [~NH₃⁺] · HAsp⁻ и нестехиометрической диссоциированной кислотой (HAsp⁻, H⁺). В этой связи предположили, что понижение концентрации L-AspA и, соответственно, мольного соотношения [AspA]/[CS] при изготовлении исходной нанодисперсии должно способствовать уменьшению времени выпадения кристаллов H₂Asp.

На основании проведенного анализа и интерпретации данных, на следующем этапе для выявления влияния количества свободной L-AspA на время её фазового выделения исследовали дисперсию наночастиц CS·L-AspA·Si, полученную при меньшем мольном соотношении полимера и кислоты. При той же, что и в вышеописанных экспериментах, концентрации полимера C_{CS} = 0.3 г/дл, но меньшей концентрации кислоты C_{AspA} = 0.3 г/дл, т.е. при снижении мольного соотношения [AspA]/[CS] до 1.3 моль/осново-моль, в сконцентрированной на 50% нанодисперсии даже при охлаждении до комнатной температуры по способу II практически сразу формируются твердофазные игольчатые частицы. Визуализация последних методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показала, что их поперечный размер соответствует субмикронному диапазону (см. табл. 2). Малый размер частиц слабо влияет на интенсивность их броуновского движения, вследствие чего время выпадения осадка снижается незначительно и составляет 15 сут после получения дисперсии (см. табл. 1). Выделенный из системы высушенный осадок представляет собой мелкодисперсный порошок, а его весовая гравиметрическая форма существенно меньше теоретической массы цвиттер-ионов.

Повышение концентрации полимера и кислоты в исходной нанодисперсии в два раза (C_{CS} = 0.6 г/дл, C_{AspA} = 0.6 г/дл) при неизменности остальных характеристик системы и параметров эксперимента ([AspA]/[CS] =

= 1.3 моль/осново-моль, K = 50%, 22±2°C) снижает время формирования нерастворимого осадка в тех же условиях до 12 сут (см. табл. 1). Однако осадок имеет студнеобразную нитевидную текстуру и с трудом выделяется из полимерной системы. Это указывает на незавершенность фазового разделения вследствие, вероятно, повышенной вязкости нанодисперсии при такой концентрации CS, L-AspA и K = 50%. Как и для нанодисперсии меньшей концентрации и с тем же соотношением [AspA]/[CS], экспериментально найденная масса осадка не соответствует теоретически рассчитанной. При снижении температуры выдерживания дисперсий с [AspA]/[CS] = 1.3 моль/осново-моль и концентрацией хитозана 0.3 и 0.6 г/дл до 4°C время выпадения осадка, его морфология и гравиметрические показатели практически не изменяются.

Как выяснилось, снижение C_{AspA} и, соответственно, количества нестехиометрических ионов HAsp⁻ и H₂Asp слабо влияет на время достижения пересыщения в дисперсионной среде нанодисперсии относительно мало растворимого компонента и, соответственно, не приводит к заметному сокращению времени фазового выделения кислоты, а одновременное повышение C_{CS} и C_{AspA} при том же мольном соотношении [AspA]/[CS] изменяет морфоструктуру осадка и затрудняет его отделение из полимерной системы. Поэтому для ускорения фазового отделения цвиттер-ионов L-AspA было предложено увеличить степень вакуумной отгонки водной среды дисперсии CS·L-AspA·Si, полученной при [AspA]/[CS] = 1.7 моль/осново-моль способом I, и сохранить условия выдерживания при 4°C.

Оказалось, что концентрирование дисперсии наночастиц CS·L-AspA·Si с C_{CS} = 0.3 г/дл, C_{AspA} = 0.4 г/дл на 70% не влияет на время выпадения осадка. Как и при K = 50%, кристаллы образуются на 17-е сут после приготовления системы (см. табл. 1). Однако после удаления 85% водной среды скорость фазового разделения существенно повышается и образование твердой фазы происходит в течение 24 ч. Осадок, выделенный из нанодисперсии при K = 70 и 85%, представлен частицами игольчатой формы, степень упорядоченности которых значимо выше по сравнению с частицами твердой фазы при K = 50% (см. табл. 2). ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ подтверждают соответствие осадка кристаллам L-AspA (см. рис. 2, а, кривая 4; рис. 3, а, кривая 3).



Как и в случае нанодисперсии с $K = 50\%$, экспериментально найденная масса осадка соответствует теоретически найденной массе биполярных ионов (см. табл. 1). Таким образом, для эффективного удаления нестехиометрических цвиттер-ионов кислоты лучше всего использовать сконцентрированную на 85% дисперсию наночастиц CS·L-AspA·Si, полученную при $[AspA]/[CS] = 1.7$ моль/осново-моль способом I и выдержанную в течение суток в условиях холодильной камеры.

Для проверки применимости предложенного подхода к удалению двойных биполярных ионов аналогичные эксперименты были проведены с растворами комплексной соли гидрохлорида аспарагината хитозана. Этап концентрирования был заменен получением исходной системы с максимально возможной концентрацией полимера при эквимолярном содержании кислоты. Раствор соли CS·HCl·L-AspA с $C_{CS \cdot HCl} = 4.0$ г/дл, $C_{AspA} = 3.2$ г/дл, $[AspA]/[CS] = 1.0$ моль/осново-моль представлял собой высоковязкую, но визуально однородную жидкость. Выпадение кристаллов из медленно охлажденного по способу I раствора фиксируется уже через 1.5–2.0 сут с момента его приготовления и продолжается до 5 сут хранения полимерной системы при комнатной температуре (см. табл. 2). Как и в случае осадка, выделенного из сконцентрированных дисперсий наночастиц CS·L-AspA·Si, выделенная из комплексной соли CS·HCl·L-AspA фаза соответствует кристаллам цвиттер-ионной формы L-AspA: положение и относительная интенсивность полос поглощения ИК-спектра (см. рис. 2, б) совпадают с таковыми для исходного образца кислоты (см. рис. 2, а, кривая 1), а рефлексы на рентгенограмме соответствуют дифрактометрическим пикам штрих-дифрактограммы эталонного образца L-AspA (см. рис. 3, б). Примечательно, что масса воздушно-сухого осадка близка к теоретическому значению массы присутствующих в системе при pH 3.8 биполярных ионов (см. табл. 1). При быстром охлаждении раствора по способу II кроме образования кристаллов кислоты фиксируется и фазовое выделение твердой фазы полимера, хотя и в малом количестве.

Заключение

Проведенное исследование показало, что комбинация изогидрической и изотермической

криSTALLизации обеспечивает оптимальные условия для пересыщения хитозансодержащей системы малорастворимой в данных условиях аспарагиновой кислоты и ее последующей кристаллизации с выделением осадка. Это позволяет в сравнительно мягких условиях количественно удалять нестехиометрическую кислоту из водной дисперсии оболочечных наночастиц солевой формы хитозана без использования нейтрализующих оснований, приводящих к понижению степени протонирования макроцепей и биологической активности биогенного аминополисахарида. Предложенный подход демонстрирует высокую степень универсальности и может быть использован для оптимизации кислотно-основного состава как дисперсных, так и молекулярных растворов хитозана, используемых в научных исследованиях и практических приложениях для получения полимерных материалов. Не исключено, что описанный способ может быть применен в различных областях химии и биотехнологии для разработки методик определения аспарагинат-ионов в многокомпонентных смесях, включая смеси аминокислот, а также целевого вещества в фармацевтических препаратах и биологически активных добавках на основе L-AspA и ее солей.

Список литературы

1. Lewandowska K., Szulc M. Rheological and film-forming properties of chitosan composites // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23, № 15. Art. 8763. <https://doi.org/10.3390/ijms23158763>
2. Morin-Crini N., Lichtfouse E., Torri G., Crini G. Fundamentals and applications of chitosan // Sustainable Agriculture Reviews. 2019. Vol. 35. P. 49–123. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16538-3_2
3. Михайлов Г. П., Тучков С. В., Лазарев В. В., Кулиш Е. И. Комплексообразование хитозана с уксусной кислотой по данным Фурье-спектроскопии комбинационного рассеяния света // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, № 6. С. 973–978. <https://doi.org/10.7868/S0044453714060193>
4. Кузина Л. Г., Мурзагильдина А. С., Чернова В. В., Кулиш Е. И. Влияние степени протонирования хитозана на некоторые его свойства // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, № 2. С. 902–905.
5. Nicu R., Bobu E., Desbrieres J. Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking systems // Cellul. Chem. Technol. 2011. Vol. 45, № 1. P. 105–111. URL: https://www.researchgate.net/publication/249999122_Chitosan_as_cationic_polyelectrolyte_in_wet-end_papermaking_systems (дата обращения: 02.03.2025).
6. Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B., Shmakov S. L., Shipenok X. M. Formation, structure, properties of

- chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles // Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 277. ID: 118773. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
7. Ашурев Н. Ш., Югай С. М., Шахобутдинов С. Ш., Кулумбетов А. С., Атаканов А. А. Физико-химические исследования структуры наночастиц хитозана и аскорбат хитозана // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. №2. С. 227–231.
 8. Kumaraswamy R. V., Kumari S., Choudhary R. C., Sharma S. S., Pal A., Raliya R., Biswas P., Saharan V. Salicylic acid functionalized chitosan nanoparticle: A sustainable biostimulant for plant // Int. J. Biol. Macromol. 2018. Vol. 123. P. 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.202>
 9. Malinkina O. N., Shmakov S. L., Shipovskaya A. B. Structure, the energy, sorption and biological properties of chiral salts of chitosan with L- and D-ascorbic acid // Int. J. Biol. Macromol. 2024. Vol. 257, part 2. ID: 128731. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128731>
 10. Soares L. de S., Tonole B., Milião G. L., Teixeira A. V. N. de C., Coimbra J. S. dos R., Oliveira E. B. Aqueous solutions of glycolic, propionic, or lactic acid in substitution of acetic acid to prepare chitosan dispersions: A study based on rheological and physicochemical properties // J. Food Sci. Technol. 2021. Vol. 58, № 5. P. 1797–1807. <https://doi.org/10.1007/S13197-020-04691-0>
 11. Шипенок К. М., Луговицкая Т. Н., Шиповская А. Б. Процессы структурообразования при получении наночастиц L- и D-аспарагината хитозана // Журнал физической химии. 2024. Т. 98, № 8. С. 133–141. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=PHYLHZ>
 12. Amorim M. L., Ferreira G. M. D., Soares L. de S., Soares W. A. dos S., Ramos A. M., Coimbra J. S. dos R., Silva L. H. M. da, Oliveira E. B. de. Physicochemical aspects of chitosan dispersibility in acidic aqueous media: Effects of the food acid counter-anion // Food Biophysics. 2016. Vol. 11, № 4. P. 388–399. <https://doi.org/10.1007/S11483-016-9453-4>
 13. Ing L. Y., Zin N. M., Sarwar A., Katas H. Antifungal activity of chitosan nanoparticles and correlation with their physical properties // Int. J. Biomater. 2012. Vol. 2012. P. 1–9. ID: 632698. <https://doi.org/10.1155/2012/632698>
 14. Pillai C. K. S., Paul W., Sharma C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation // Progress in Polymer Science. 2009. Vol. 34. P. 641–678. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>
 15. Бочек А. М., Забивалова Н. М., Попова Е. Н., Лебедева М. Ф., Лаврентьев В. К., Юдин В. Е. Влияние природы кислоты на свойства растворов смесей метилцеллюлозы с хитозаном и композиционных пленок на их основе // Высокомолекулярные соединения (серия А). 2021. Т. 63, № 1. С. 66–80. <https://doi.org/10.31857/S2308112021010028>
 16. Зоткин М. А., Вихорева Г. А., Кечекьян А. С. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2004. Т. 46, № 2. С. 359–363.
 17. Cano-Vicent A., Tuñón-Molina A., Martí M., Serrano-Aroca Á. Biocompatible chitosan films containing acetic acid manifested potent antiviral activity against enveloped and non-enveloped viruses // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol. 24, № 15. Art. 12028. <https://doi.org/10.3390/ijms241512028>
 18. Poznanski P., Hameed A., Orczyk W. Chitosan and chitosan nanoparticles: parameters enhancing antifungal activity // Molecules. 2023. Vol. 28, № 7. Art. 2996. <https://doi.org/10.3390/molecules28072996>
 19. Omogbai B. A., Ikeneboromeh M. J., Obazenu E. I., Imoni A. A. Changes in pH affects bioactivity of chitosans from *Callinectes sapidus* // J. Appl. Sci. Environ. Manage. 2019 Vol. 23, № 3. P. 411–415. <https://doi.org/10.4314/JASEM.V23I3.7>
 20. Jung J., Cavender G., Zhao Y. The contribution of acidulant to the antibacterial activity of acid soluble α- and β-chitosan solutions and their films // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2014. Vol. 98, № 1. P. 425–435. <https://doi.org/10.1007/S00253-013-5334-7>
 21. Актуганов Г. Э., Сафина В. Р., Галимзянова Н. Ф., Кузьмина Л. Ю., Гильванова Е. А., Бойко Т. Ф., Мелентьев А. И. Устойчивость к хитозану бактерий и микромицетов, различающихся по способности к продукции внеклеточных хитиназ и хитозаназ // Микробиология. 2018. Т. 87, № 5. С. 599–609. <https://doi.org/10.1134/S0026365618050026>
 22. Lemma S. M., Bossard F., Rinaudo M. Preparation of pure and stable chitosan nanofibers by electrospinning in the presence of poly(ethylene oxide) // Int. J. Mol. Sci. 2016. Vol. 17, № 11. Art. 1790. <https://doi.org/10.3390/ijms17111790>
 23. Qin C., Li H., Xiao Q., Liu Y., Zhu J., Du Y. Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 63, № 3. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.023>
 24. Shmakov S. L., Babicheva T. S., Kurochkina V. A., Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B. Structural and morphological features of anisotropic chitosan hydrogels obtained by ion-induced neutralization in a triethanolamine medium // Gels. 2023. Vol. 9, № 11. ID: 876. <https://doi.org/10.3390/gels9110876>
 25. Shipenok X. M., Mazhikenova A. M., Glukhovskoy E. G., Shipovskaya A. B. Phase separation of l-menthol an aqueous dispersion of biologically active nanoparticles of chitosan L- and D-aspartate // J. of Biomedical Photonics & Eng. 2024. Vol. 10, № 4. P. 040316-1–040316-7. <https://doi.org/10.18287/JBPE24.10.040316>
 26. Shipovskaya A. B., Ushakova O. S., Volchkov S. S., Shipenok X. M., Shmakov S. L., Gegel N. O., Burov A. M. Chiral nanostructured glycerohydrogel sol–gel plates of chitosan L- and D-aspartate: Supramolecular ordering and optical properties // Gels. 2024. Vol. 10, № 7. ID: 427. <https://doi.org/10.3390/gels10070427>
 27. Шиповская А. Б., Луговицкая Т. Н., Зудина И. В. Биоцидная активность наночастиц аспарагината хитозана // Микробиология. 2023. Т. 92, № 1. С. 68–76. <https://doi.org/10.31857/S0026365622600547>



28. Луговицкая Т. Н., Шиповская А. Б. Физико-химические свойства водных растворов L-аспарагиновой кислоты с добавкой хитозана // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 4. С. 650–656.
29. Шадрина Е. В., Малинкина О. Н., Хонина Т. Г., Шиповская А. Б., Фомина В. И., Ларченко Е. Ю., Попова Н. А., Зырянова И. Г., Ларионов Л. П. Исследование процесса образования и фармакологической активности кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей, полученных методом биомиметической минерализации // Известия Академии наук. Серия химич. 2015. Т. 64, № 7. С. 1633–1639.
30. Логинова Е. С., Никольский В. М. Биоразлагаемые комплексоны. влияние оптической изомерии на физико-химические свойства // Химическая физика. 2017. Т. 36, № 8. С. 94–100.
31. Lee T., Lin Y. K. The origin of life and the crystallization of aspartic acid in water // Crystal Growth & Design. 2010. Vol. 10, iss. 4. P. 1652–1660.

References

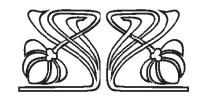
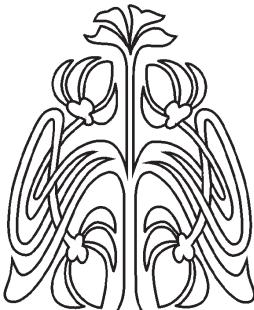
1. Lewandowska K., Szulc M. Rheological and film-forming properties of chitosan composites. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, no. 15, art. 8763. <https://doi.org/10.3390/ijms23158763>
2. Morin-Crini N., Lichtfouse E., Torri G., Crini G. Fundamentals and applications of chitosan. *Sustainable Agriculture Reviews*, 2019, vol. 35, pp. 49–123. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16538-3_2
3. Mikhailov G. P., Tuchkov S. V., Lazarev V. V., Kulish E. I. Complexation of chitosan with acetic acid according to Fourier-transform Raman spectroscopy data. *Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 88, no. 6, pp. 973–978 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0044453714060193>
4. Kuzina L. G., Murzagildina A. S., Chernova V. V., Kulish E. I. Influence of the degree of protonation of chitosan on some of its properties. *Bulletin of the Bashkir University*, 2012, vol. 17, no. 2, pp. 902–905 (in Russian).
5. Nicu R., Bobu E., Desbrieres J. Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking systems. *Cellul. Chem. Technol.*, 2011, vol. 45, no. 1, pp. 105–111. Available at: https://www.researchgate.net/publication/249999122_Chitosan_as_cationic_polyelectrolyte_in_wet-end_papermaking_systems (accessed March 2, 2025).
6. Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B., Shmakov S. L., Shipenok X. M. Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 277. ID: 118773. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
7. Ashurov N. Sh., Yugai S. M., Shakhobutdinov S. Sh., Kulumbetov A. S., Atakhanov A. A. Physico-chemical studies of the structure of chitosan nanoparticles and chitosan ascorbate. *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series*, 2022, no. 2, pp. 227–231 (in Russian).
8. Kumaraswamy R. V., Kumari S., Choudhary R. C., Sharma S. S., Pal A., Raliya R., Biswas P., Saharan V. Salicylic acid functionalized chitosan nanoparticle: A sustainable biostimulant for plant. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, vol. 123, pp. 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.202>
9. Malinkina O. N., Shmakov S. L., Shipovskaya A. B. Structure, the energy, sorption and biological properties of chiral salts of chitosan with L- and D-ascorbic acid. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, vol. 257, part 2. ID: 128731 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128731>
10. Soares L. de S., Tonole B., Milião G. L., Teixeira A. V. N. de C., Coimbra J. S. dos R., Oliveira E. B. Aqueous solutions of glycolic, propionic, or lactic acid in substitution of acetic acid to prepare chitosan dispersions: A study based on rheological and physicochemical properties. *J. Food Sci. Technol.*, 2021, vol. 58, no. 5, pp. 1797–1807. <https://doi.org/10.1007/S13197-020-04691-0>
11. Shipenok K. M., Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B. Processes of structure formation in the production of L- and D-aspartate chitosan nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*, 2024, vol. 98, no. 8, pp. 133–141 (in Russian).
12. Amorim M. L., Ferreira G. M. D., Soares L. de S., Soares W. A. dos S., Ramos A. M., Coimbra J. S. dos R., Silva L. H. M. da, Oliveira E. B. de. Physicochemical aspects of chitosan dispersibility in acidic aqueous media: Effects of the food acid counter-anion. *Food Biophysics*, 2016, vol. 11, no. 4, pp. 388–399. <https://doi.org/10.1007/S11483-016-9453-4>
13. Ing L. Y., Zin N. M., Sarwar A., Katas H. Antifungal activity of chitosan nanoparticles and correlation with their physical properties. *Int. J. Biomater.*, 2012, vol. 2012, pp. 1–9. ID: 632698. <https://doi.org/10.1155/2012/632698>
14. Pillai C. K. S., Paul W., Sharma C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 2009, vol. 34, pp. 641–678. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>
15. Bochek A. M., Zabivalova N. M., Popova E. N., Lebedeva M. F., Lavrentiev V. K., Yudin V. E. Influence of the nature of the acid on the properties of solutions of mixtures of methylcellulose with chitosan and composite films based on them. *High-Molecular Compounds (Series A)*, 2021, vol. 63, no. 1, pp. 66–80 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S2308112021010028>
16. Zotkin M. A., Vikhoreva G. A., Kechekyan A. S. Thermal modification of chitosan films in the form of salts with various acids. *High-Molecular Compounds. Series B*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 359–363 (in Russian).
17. Cano-Vicent A., Tuñón-Molina A., Martí M., Serrano-Aroca Á. Biocompatible chitosan films containing acetic acid manifested potent antiviral activity against enveloped and non-enveloped viruses. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, no. 15, art. 12028. <https://doi.org/10.3390/ijms241512028>
18. Poznanski P., Hameed A., Orczyk W. Chitosan and chitosan nanoparticles: parameters enhancing antifungal activity. *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 7, art. 2996. <https://doi.org/10.3390/molecules28072996>

19. Omogbai B. A., Ikenebomeh M. J., Obazenu E. I., Imoni A. A. Changes in pH affects bioactivity of chitosans from *Callinectes sapidus*. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 2019, vol. 23, no. 3, pp. 411–415. <https://doi.org/10.4314/JASEM.V23I3.7>
20. Jung J., Cavender G., Zhao Y. The contribution of acidulant to the antibacterial activity of acid soluble α - and β -chitosan solutions and their films. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2014, vol. 98, no. 1, pp. 425–435. <https://doi.org/10.1007/S00253-013-5334-7>
21. Aktuganov G. E., Safina V. R., Galimzyanova N. F., Kuzmina L. Yu., Gilvanova E. A., Boyko T. F., Melentyev A. I. Resistance to chitosan of bacteria and micromycetes differing in their ability to produce extracellular chitinases and chitosanases. *Microbiology*, 2018, vol. 87, no. 5, pp. 599–609 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0026365618050026>
22. Lemma S. M., Bossard F., Rinaudo M. Preparation of pure and stable chitosan nanofibers by electrospinning in the presence of poly(ethylene oxide). *Int. J. Mol. Sci.*, 2016, vol. 17, no. 11, art. 1290. <https://doi.org/10.3390/ijms17111790>
23. Qin C., Li H., Xiao Q., Liu Y., Zhu J., Du Y. Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 63, no. 3, pp. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.023>
24. Shmakov S. L., Babicheva T. S., Kurochkina V. A., Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B. Structural and morphological features of anisotropic chitosan hydrogels obtained by ion-induced neutralization in a triethanolamine medium. *Gels*, 2023, vol. 9, no. 11. ID: 876. <https://doi.org/10.3390/gels9110876>
25. Shipenok X. M., Mazhikenova A. M., Glukhovskoy E. G., Shipovskaya A. B. Phase separation of *L*-menthol an aqueous dispersion of biologically active nanoparticles of chitosan *L*- and *D*-aspartate. *J. of Biomedical Photonics & Eng.*, 2024, vol. 10, no. 4, pp. 040316-1–040316-7. <https://doi.org/10.18287/JBPE24.10.040316>
26. Shipovskaya A. B., Ushakova O. S., Volchkov S. S., Shipenok X. M., Shmakov S. L., Gegel N. O., Burrov A. M. Chiral nanostructured glycerohydrogel sol-gel plates of chitosan *L*- and *D*-aspartate: Supramolecular ordering and optical properties. *Gels*, 2024, vol. 10, no. 7. ID: 427. <https://doi.org/10.3390/gels10070427>
27. Shipovskaya A. B., Lugovitskaya T. N., Zudina I. V. Biocidal activity of chitosan aspartate nanoparticles. *Microbiology*, 2023, vol. 92, no. 1, pp. 68–76 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0026365622600547>
28. Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B. Physicochemical properties of aqueous solutions of *L*-aspartic acid containing chitosan. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 4, pp. 782–787.
29. Shadrina E. V., Malinkina O. N., Khonina T. G., Shipovskaya A. B., Fomina V. I., Larchenko E. Yu., Popova N. A., Zyryanova I. G., Larionov L. P. Formation and pharmacological activity of silicon-chitosan-containing glycerohydrogels obtained by biomimetic mineralization. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2015, vol. 64, no. 7, pp. 1633–1639 (in Russian).
30. Loginova E. S., Nikolsky V. M. Biodegradable complexes. The influence of optical isomerism on physicochemical properties. *Chemical Physics*, 2017, vol. 36, no. 8, pp. 94–100 (in Russian).
31. Lee T., Lin Y. K. The origin of life and the crystallization of aspartic acid in water. *Crystal Growth & Design*, 2010, vol. 10, iss. 4, pp. 1652–1660.

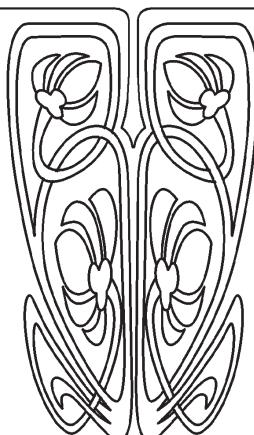
Поступила в редакцию 05.06.2025; одобрена после рецензирования 22.06.2025; принята к публикации 24.06.2025
The article was submitted 05.06.2025; approved after reviewing 22.06.2025; accepted for publication 24.06.2025



БИОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.
2025. Т. 25, вып. 3. С. 308–317

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 308–317
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-308-317>
EDN: KIUWDP

Научная статья
УДК 582.573.76:631.5

Итоги изучения вегетативного размножения представителей рода *Hemerocallis* L. в Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН

И. С. Пятina[✉], А. В. Крюкова, А. А. Реут

Южно-Уральский ботанический сад-институт – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Россия, 450080, г. Уфа, ул. Менделеева, д. 195, корп. 3

Пятина Ирина Сергеевна, инженер лаборатории цветоводства и селекции, katakena@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-2010>

Крюкова Анастасия Владимировна, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории флоры и растительности, anastasiya.ufa@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3788-1879>

Реут Антонина Анатольевна, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории цветоводства и селекции, cvetok.79@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4809-6449>

Аннотация. Обобщены результаты исследования способности к вегетативному размножению некоторых видов и сортов рода *Hemerocallis* L., интродуцированных в лесостепную зону Башкирского Предуралья, как ценного хозяйственного признака растений при использовании в озеленении. Объектом изучения стали 6 видов и 43 сорта рода *Hemerocallis* L. В результате проведенных исследований установлено, что в условиях лесостепной зоны Башкирского Предуралья через один год после посадки растений коэффициент вегетативного размножения видов лилейника составляет $6,12 \pm 0,77$ шт., через два – $14,07 \pm 1,98$ шт., через три – $20,65 \pm 2,92$ шт. У сортов лилейника данный показатель через один год составляет $3,50 \pm 0,28$ шт., через два – от $7,73 \pm 0,51$ шт., через три – от $11,31 \pm 1,05$ шт. Среди изученных видов максимальным коэффициентом вегетативного размножения обладает *H. middendorfii*, минимальным – *H. fulva*, сортов – 'Mini Stella' и 'Always Liberty' соответственно. Обнаружено, что количество вегетативных и генеративных побегов видов и сортов лилейника достоверно связаны с фактором года вегетации и генетическими особенностями растений.

Ключевые слова: *Hemerocallis* L., виды, сорта, вегетативное размножение, коэффициент вегетативного размножения

Благодарности. Работа выполнена в рамках программы «Биологическое разнообразие растительных ресурсов России: состояние, динамика, экология видов и сообществ, сохранение генофонда, проблемы интродукции, воспроизводства и неистощительного использования» № 125012200599-6.

Для цитирования: Пятина И. С., Крюкова А. В., Реут А. А. Итоги изучения вегетативного размножения представителей рода *Hemerocallis* L. в Южно-Уральском ботаническом саду-институте УФИЦ РАН // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 308–317. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-308-317>, EDN: KIUWDP

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



Article

Results of the study of vegetative propagation of representatives of the genus *Hemerocallis* L. in the South Ural Botanical Garden-Institute of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences

I. S. Pyatina , A. V. Kryukova, A. A. Reut

South-Ural Botanical Garden-Institute of Ufa Federal Research Center of Russian Academy of Sciences, 195/3 Mendeleev St., Ufa 450080, Russia

Irina S. Pyatina, katakena@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-2010>

Anastasia V. Kryukova, anastasiya.ufa@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-2010>

Antonina A. Reut, cvetok.79@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4809-6449>

Abstract. The article summarizes the results of the study of the ability of some species and varieties of the genus *Hemerocallis* L. to vegetative reproduction, introduced into the South Ural Botanical Garden-Institute, a separate structural division of the Federal State Budgetary Scientific Institution of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, as a valuable economic trait of plants when used in landscaping. The objects of the study were 6 species and 43 varieties of the genus *Hemerocallis* L. As a result of the studies, it was found that in the conditions of the forest-steppe zone of the Bashkir Cis-Urals, one year after planting the vegetative reproduction coefficient of daylily species is 6.12 ± 0.77 , two years later – 14.07 ± 1.98 , and three years later – 20.65 ± 2.92 . In daylily varieties, this indicator after one year is 3.50 ± 0.28 , after two – from 7.73 ± 0.51 , after three – from 11.31 ± 1.05 . Among species, the maximum vegetative reproduction coefficient is possessed by *H. middendorffii*, the minimum – by *H. fulva*, among the varieties 'Mini Stella' and 'Always Liberty', respectively. It was found that the number of vegetative and generative shoots of daylily species and varieties are reliably associated with the factor of the year of vegetation and the genetic characteristics of the plants.

Keywords: *Hemerocallis* L., species, cultivar, vegetative propagation, coefficient of vegetative propagation

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the program "Biological diversity of plant resources of Russia: state, dynamics, ecology of species and communities, conservation of the gene pool, problems of introduction, reproduction and sustainable use" No. 125012200599-6.

For citation: Pyatina I. S., Kryukova A. V., Reut A. A. Results of the study of vegetative propagation of representatives of the genus *Hemerocallis* L. in the South Ural Botanical Garden-Institute of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 308–317 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-308-317>, EDN: KIUWDP

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

Введение

Представители рода *Hemerocallis* L. – декоративные многолетние травянистые растения с мощной корневой системой. В корневой системе различают два типа корней: одни корни длинные шнуровидные – для всасывания питательных веществ, другие – запасающие, из которых образуются утолщения с запасом питательных веществ. Во время вегетации у основания побегов идет непрерывное нарастание новых корней. Лилейники обладают способностью развивать подземные побеги – столоны. Каждый подземный побег заканчивается почкой, из которой образуется побег с розеткой листьев. Из середины куста, образованного каскадом листьев, поднимаются прочные, в основном безлистные цветоносы [1, 2].

Для размножения представителей рода *Hemerocallis* L. используют семенное и вегетативное размножение, при котором сохраняются все признаки материнского растения. Ведущий способ вегетативного размножения – деление

куста [3]. Единицу вегетативного размножения лилейников принято называть деленкой или веером. Это посадочная единица, представляющая собой единичную розетку листьев с частью корневища и мочкой придаточных корней, без усилий отделяемая от материнского растения с помощью заостренного клина. При вегетативном размножении посредством деления куста количество посадочных единиц из куста равно количеству вегетативных побегов [4, 5].

Целью работы является исследование способности к вегетативному размножению некоторых видов и сортов рода *Hemerocallis* L. в условиях культуры в лесостепной зоне Башкирского Предуралья, как важной хозяйственной характеристики растений при использовании в озеленении.

Материалы и методы

Исследования проводились в 2019–2024 гг. в лесостепной зоне Башкирского Предуралья на коллекционном участке лилейников в Юж-



но-Уральском ботаническом саду УФИЦ РАН. Объектами изучения были 6 видов и 43 сорта из рода *Hemerocallis* L.

Климатические условия района интродукции (г. Уфа): среднегодовая температура воздуха составляет +3,7°C; сумма осадков – 590 мм; отрицательные средние месячные температуры – 5 мес. в году; средняя январская температура –14,5°C; абсолютный минимум –55°C; средняя температура июля +19°C; абсолютный максимум +40°C; безморозный период в среднем составляет 135 дней [6].

Район расположения ботанического сада характеризуется большой амплитудой колебаний температуры в ее годовом ходе, быстрым переходом от суровой зимы к жаркому лету, поздними весенними и ранними осенними заморозками [7]. Почва на опытном участке – серая лесная, содержание гумуса – 5,7%, pH 6,1, нитратного азота – 2,6 мг/кг, подвижного фосфора – 150 мг/кг, подвижного калия – 155,7 мг/кг, обменного кальция – 13,9 мг-экв/100 г, обменного магния – 0,94 мг-экв/100 г.

Для исследования особенностей вегетативного размножения лилейников подготовили открытый солнечный участок с умеренным режимом увлажнения. Во время перекопки почвы внесли речной крупнозернистый песок и перегной. В I–II декаде мая высаживали по 10 образцов каждого вида и сорта в широкие ряды с расстоянием 70 см между рядами и 60 см между растениями в ряду. От маточного растения отделяли деленки наиболее крупного размера с одним веером листьев. Перед посадкой листья укорачивали до 5–10 см, а длинные корни – до 10–15 см. Агротехнический уход за посаженными растениями (прополка, полив, подкормка, обрезка, рыхление почвы) проводили в течение всего вегетационного периода.

Полив осуществляли в момент посадки и регулярно впоследствии, по мере надобности (1–2 раза в неделю, с учетом атмосферных осадков). Весной, в начале отрастания растений (II–III декада апреля), проводили подкормку водорастворимыми комплексными минеральными удобрениями. Вторую подкормку – калий и фосфорсодержащими удобрениями – осуществляли в III декаде августа – I декаде сентября. Растения подкармливали сухими удобрениями по влажной почве с последующим рыхлением. Цветочные побеги срезали после окончания цветения. Под зиму убирали всю надземную

часть, оставляя только молодые листья. Зимовали лилейники без укрытия. Выпадов расстений даже после суровой зимы не наблюдалось. Подсчет образовавшихся вегетативных и генеративных побегов проводили в I–II декаде августа после 1, 2, 3 лет после посадки растений в открытый грунт.

Изучение репродуктивной способности лилейников проводили по общепринятой методике [8]. Коэффициент вегетативного размножения (КВР) определялся с помощью подсчета количества посадочных единиц (деленок), вегетативных побегов, сформировавшихся из одной посадочной единицы через 1, 2, 3 года вегетации после ее посадки. КВР равен числу посадочных единиц, которые можно получить при делении одного куста лилейника, учитывая его возраст.

На основании показателей КВР лилейники подразделяются на 3 группы: 1) с низким КВР (< 10); 2) со средним КВР (10–15); 3) с высоким КВР (> 15). Оценку декоративного эффекта лилейников производили по количеству образовавшихся вегетативных и генеративных побегов, в разных вариантах опыта.

Статистическую обработку полученных данных проводили с помощью программ MS Excel 2007 и Statistica 10 согласно методике Г. Н. Зайцева [9]. Уровень индивидуальной изменчивости устанавливали по эмпирической шкале С. А. Мамаева [10].

Результаты и их обсуждение

В результате проведённого исследования выявлено, что через год после посадки культиваров КВР изучаемых сортов лилейников в условиях лесостепной зоны Башкирского Предуралья колеблется в пределах от 1,3 до 10,6 шт., в среднем образуется $3,50 \pm 0,28$ шт. вегетативных побегов (табл. 1). Число генеративных побегов, за это время образовавшихся на молодых растениях, находилось в диапазоне от 1,2 до 7,9 шт., что в среднем составило $2,70 \pm 0,26$ шт. Наибольший показатель образования вегетативных побегов через год культивирования после деления отмечен у сортов ‘Sammy Russell’ (6,9 шт.) и ‘Mini Stella’ (10,6 шт.), тогда как большинство сортов образовали 2–3 посадочные единицы, из которых развились 1–5 генеративных побегов. Наименьший показатель числа вегетативных побегов определили у со-



Таблица 1 / Table 1

Динамика развития деленных частей некоторых представителей рода *Hemerocallis L.*
Dynamics of development of divided parts of some representatives of the genus *Hemerocallis L.*

Таксон / Taxon	Год культивирования / Year of cultivation					
	1-й / 1st		2-й / 2nd		3-й / 3rd	
	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.
<i>H. citrina</i>	6,7±0,15	2,9±0,18	8,7±0,15	3,6±0,22	15,6±0,22	7,7±0,21
Cv	7,21	19,57	5,55	19,42	9,20	8,77
<i>H. dumortieri</i>	6,5±0,22	1,2±0,13	13,5±0,45	8,5±0,18	24,5±0,22	15,7±0,15
Cv	10,88	35,14	10,62	33,88	2,89	2,58
<i>H. fulva</i>	5,1±0,38	3,1±0,18	9,3±0,63	3,7±0,33	13,2±0,47	6,5±0,43
Cv	23,47	18,31	16,30	28,63	13,18	20,83
<i>H. lilioasphodelus</i>	6,1±0,31	1,2±0,13	16,2±1,44	1,3±0,15	21,7±2,65	2,6±0,16
Cv	16,30	35,14	17,33	37,16	27,34	19,86
<i>H. middendorffii</i>	9,0±0,82	4,4±0,22	24,7±0,72	5,0±0,33	32,5±1,67	8,7±0,15
Cv	28,69	15,89	7,45	21,08	13,36	5,55
<i>H. minor</i>	3,3±0,21	1,7±0,15	12,0±0,13	2,1±0,18	16,4±0,22	4,8±0,20
Cv	20,45	28,41	2,67	27,03	2,96	13,18
‘Always Liberty’	1,6±1,16	1,4±0,16	3,2±0,25	1,6±0,17	3,3±0,15	2,2±0,13
Cv	14,64	36,89	32,77	35,14	37,16	35,14
‘Amadeus’	1,4±0,16	5,7±0,54	3,0±0,15	7,6±1,12	3,7±0,15	8,1±0,18
Cv	36,89	29,88	15,71	46,50	17,89	27,03
‘Autumn Red’	3,9±0,18	2,3±0,21	4,7±0,50	2,6±0,22	7,7±0,15	3,3±0,21
Cv	14,56	29,35	10,28	26,89	7,21	51,92
‘Bali Hai’	4,0±0,21	1,3±0,16	8,5±0,31	1,7±0,13	12,6±0,31	1,8±0,15
Cv	16,69	32,27	11,43	23,42	8,33	28,41
‘Bela Lugosi’	2,3±0,15	1,5±0,17	5,8±0,13	1,9±0,10	6,7±0,15	3,9±0,10
Cv	21,00	35,14	7,27	16,64	8,47	8,11
‘Big Smile’	2,8±0,13	1,4±0,16	7,8±0,20	1,6±0,16	8,6±0,22	2,1±0,11
Cv	15,06	36,89	8,11	32,20	9,20	24,88
‘Black Prince’	4,9±0,18	4,8±0,25	8,6±0,31	5,1±0,16	11,7±0,15	6,0±0,15
Cv	11,58	16,43	12,50	9,56	4,51	7,86
‘Blizzard Bay’	3,1±0,18	1,2±0,13	4,5±0,21	1,3±0,15	4,7±0,15	1,9±0,44
Cv	18,33	35,14	15,71	37,16	13,06	10,12
‘Bonanza’	4,2±0,13	2,6±0,27	14,8±0,25	3,0±0,21	29,3±0,33	8,0±0,21
Cv	10,04	32,43	5,33	22,24	3,62	8,33



Продолжение табл. 1 / Continuation of the Table 1

Таксон / Taxon	Год культивирования / Year of cultivation					
	1-й / 1st		2-й / 2nd		3-й / 3rd	
	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.
‘Bourbon Kings’	5,1±0,18	2,1±0,28	11,9±0,38	2,4±0,16	15,5±0,22	7,8±0,13
Cv	11,13	41,70	10,06	21,52	4,88	5,41
‘Cameroon Night’	1,4±0,16	1,2±0,13	5,8±0,49	1,3±0,15	8,1±0,69	2,5±0,17
Cv	36,89	35,14	26,71	37,16	35,79	21,08
‘Campfire Embers’	3,7±0,30	1,3±0,15	7,4±0,27	1,4±0,16	11,5±0,27	4,8±0,20
Cv	25,64	37,16	11,40	36,89	8,09	13,18
‘Cherry Eyed Pumpkin’	2,0±0,15	1,1±0,10	3,2±0,30	1,2±0,13	4,3±0,13	1,3±0,13
Cv	23,57	28,75	22,06	35,14	13,18	35,14
‘Childrens Festival’	4,4±0,67	3,5±0,27	12,1±1,10	4,0±0,26	17,9±1,21	5,8±0,73
Cv	48,15	24,28	28,75	20,41	29,56	39,65
‘Clothed in Glory’	4,0±0,15	3,9±0,23	11,6±0,22	4,4±0,16	11,7±0,15	4,8±0,15
Cv	11,79	18,92	6,30	11,74	4,51	11,23
‘Double River Wye’	5,0±2,98	3,8±0,42	12,9±1,16	3,9±0,67	18,2±1,63	4,7±0,79
Cv	10,37	34,65	28,41	34,66	42,29	53,12
‘Elegant Candy’	1,8±0,13	6,5±0,26	7,6±0,27	8,0±0,27	8,7±0,15	9,8±0,13
Cv	23,42	10,21	8,78	8,78	6,27	6,20
‘Emerald Joy’	2,2±0,13	7,9±0,35	10,0±0,68	9,6±0,60	11,2±0,29	10,2±0,57
Cv	19,17	13,93	21,60	19,76	9,01	29,25
‘Frans Hals’	6,5±1,18	4,7±0,60	13,2±0,98	5,2±0,74	18,8±1,00	10,8±0,61
Cv	57,22	40,18	23,36	45,15	22,86	17,89
‘Golden Scroll’	2,4±0,27	1,6±0,16	3,5±0,50	1,8±0,13	3,7±0,15	1,9±0,15
Cv	35,14	32,27	35,14	23,42	17,89	28,41
‘Hellbraun mit Gelb’	5,8±0,25	3,3±0,26	12,8±0,13	3,7±0,15	21,3±0,26	8,9±0,23
Cv	13,60	24,95	3,29	13,06	4,27	8,29
‘Holiday Delight’	1,3±0,15	2,1±0,23	3,5±0,27	2,3±0,15	3,8±0,13	2,8±0,16
Cv	37,16	35,14	24,28	21,00	23,42	21,52
‘Kwanso’	3,5±0,28	4,5±0,37	9,4±0,27	4,8±0,44	10,4±0,27	4,9±0,54
Cv	11,69	26,19	8,97	29,13	8,97	19,86
‘Longfields Pearl’	3,2±0,25	3,1±0,23	7,6±0,22	3,4±0,22	18,3±0,26	6,3±0,21
Cv	24,05	23,80	9,20	20,56	4,76	10,71
‘Mauna Loa’	1,3±0,15	2,2±0,25	3,6±0,72	2,5±0,27	5,6±0,16	3,0±0,33
Cv	37,16	35,86	63,07	33,99	9,22	52,70
‘Mildred Mitchell’	2,1±0,18	1,2±0,13	6,4±0,16	1,3±0,15	7,6±0,16	8,5±0,37
Cv	27,03	35,14	8,07	37,16	7,82	13,86



Окончание табл. 1 / Continuation of the Table 1

Таксон / Taxon	Год культивирования / Year of cultivation					
	1-й / 1st		2-й / 2nd		3-й / 3rd	
	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.	Число побегов, шт. / Number of shoots, pcs.	Число цветоносов, шт. / Number of peduncles, pcs.
'Mini Stella'	10,6±0,31	3,3±0,45	16,3±1,37	3,5±0,50	33,1±1,91	4,2±0,53
Cv	9,11	42,97	26,67	45,18	21,60	52,70
'On and On'	5,4±0,27	3,1±0,10	7,8±0,13	3,2±0,13	10,7±0,15	4,6±0,16
Cv	15,62	10,20	5,41	13,18	4,98	32,27
'Pandora's Box'	4,0±0,15	2,6±0,27	7,7±0,13	2,8±0,20	13,7±0,21	3,8±0,20
Cv	11,79	32,43	6,27	22,59	4,93	35,14
'Pat Garrity'	2,3±0,15	2,0±0,22	5,8±0,20	2,8±0,29	7,8±0,36	3,7±0,47
Cv	21,00	26,89	10,90	32,82	19,57	55,35
'Red Rum'	4,2±0,13	3,4±0,37	7,6±0,93	3,7±0,45	10,7±0,63	3,9±0,67
Cv	10,04	34,52	38,83	38,33	23,02	64,66
'Red Shans'	2,0±0,15	2,3±0,21	5,4±0,22	2,6±0,22	7,7±0,21	2,9±0,18
Cv	23,57	29,35	12,95	26,89	10,07	29,88
'Roswitha'	2,2±0,13	1,4±0,16	3,5±0,27	1,5±0,16	3,7±0,15	2,0±0,15
Cv	19,17	36,89	24,28	38,99	28,41	23,57
'Ruby Stella'	3,4±0,31	1,2±0,13	6,0±0,21	1,3±0,15	7,2±0,33	3,5±0,27
Cv	28,41	35,14	11,11	37,16	16,66	24,28
'Sammy Russell'	6,9±0,53	1,4±0,16	9,5±0,17	1,5±0,17	27,7±0,65	1,9±0,22
Cv	21,11	36,89	5,55	35,14	7,71	28,14
'Scentual Sundance'	5,0±0,15	4,4±0,34	10,8±0,53	4,6±0,40	13,5±0,70	6,5±0,45
Cv	9,43	24,43	15,62	27,50	19,34	22,06
'Siloam Jim Cooper'	1,7±0,15	1,2±0,13	6,5±0,15	1,3±0,15	7,7±0,15	6,3±0,21
Cv	28,41	35,14	0,27	37,16	8,47	10,71
'Solar Moon Glow'	1,9±0,18	2,2±0,25	5,6±0,22	2,5±0,17	7,9±0,35	4,6±0,16
Cv	29,88	35,86	12,49	21,08	22,46	11,23
'Stella de Oro'	3,4±0,22	1,7±0,15	5,2±0,13	1,8±0,13	10,7±0,15	2,7±0,25
Cv	20,56	28,41	8,11	23,42	4,98	33,12
'Summer Wine'	3,1±0,18	2,4±0,16	8,2±0,33	2,9±0,18	9,2±0,33	3,9±0,46
Cv	18,31	21,52	12,60	19,57	12,60	37,16
'Tropical Summer'	2,0±0,21	1,3±0,15	6,2±0,20	1,4±0,16	7,2±0,13	1,9±0,18
Cv	33,33	37,16	10,20	36,89	5,86	29,88
'Verbesserte'	5,8±0,13	3,2±0,10	10,3±1,11	3,5±0,17	14,4±0,21	5,7±0,45
Cv	7,27	13,18	23,99	15,06	7,26	24,88
'Your Angel'	2,8±0,20	1,2±0,13	6,7±0,31	1,3±0,15	8,6±0,15	1,9±0,16
Cv	22,59	35,14	11,23	37,16	8,47	35,89



ртов – ‘Holiday Delight’ и ‘Mauna Loa’ (1,3 шт.). Наибольший прирост числа генеративных побегов – для ‘Amadeus’ (5,7 шт.), ‘Elegant Candy’ (6,5 шт.) и ‘Emerald Joy’ (7,9 шт.).

На второй год культивирования побегообразование увеличилось в 2,3 раза. В среднем образовалось $7,73 \pm 0,51$ вегетативных побега за два года, минимальное значение анализируемого показателя составило 3,0 шт. у сорта ‘Amadeus’, максимальное – 16,3 шт. у сорта ‘Mini Stella’. Количество генеративных побегов – от 1,2 шт. у сорта ‘Cherry Eyed Pumpkin’ до 9,6 шт. у сорта ‘Emerald Joy’, что в среднем составило $3,06 \pm 0,31$ шт.

На третий год исследования подсчитали число посадочных единиц и наименьший прирост (до 4 вегетативных побегов) обнаружили у сортов ‘Always Liberty’, ‘Amadeus’, ‘Blizzard Bay’, ‘Cherry Eyed Pumpkin’, ‘Golden Scroll’, ‘Holiday Delight’ и ‘Roswitha’, количество генеративных побегов которых варьировало от 1,3 до 8,1 шт. Наибольший прирост вегетативных побегов – от 12 до 18 шт. – у сортов ‘Bali Hai’, ‘Pandora’s Box’, ‘Scentual Sundance’, ‘Verbesserte’, ‘Bourbon Kings’, ‘Childrens Festival’, ‘Double River Wye’, ‘Longfields Pearl’ и ‘Frans Hals’, с образованием от 1,8 до 10,8 шт. генеративных побегов.

Максимальный прирост вегетативных побегов за три года отметили для ‘Hellbraun mit Gelb’ (21,3 шт.), ‘Sammy Russell’ (27,7 шт.), ‘Bonanza’ (29,3 шт.) и ‘Mini Stella’ (33,1 шт.) – этим сортам соответствует стабильно хороший прирост в первый и во второй год вегетации. В среднем после трех лет вегетации показатель числа вегетативных побегов у изученных сортов составил $11,31 \pm 1,05$ шт., генеративных – $4,65 \pm 0,39$ шт. Данный показатель количества вегетативных побегов указывает на то, что исследованные сорта характеризуются средним коэффициентом вегетативного размножения.

Виды рода *Hemerocallis* L. в первый год вегетации после деления образовали от 3,3 до 6,7 шт. (в среднем – $6,12 \pm 0,77$ шт.) посадочных единиц с развитием из них от 1,2 до 3,1 шт. (в среднем – $2,42 \pm 0,52$ шт.) генеративных побегов (см. табл. 1). Увеличение числа вегетативных побегов до 9,0 шт. и генеративных до 4,4 шт. отмечено у вида *H. middendorfii*, отличающегося интенсивным начальным ростом.

КВР видов на второй год культивирования находится в пределах от 8,7 до 24,7 шт. (в среднем – $14,07 \pm 1,98$ шт.), количество образовавшихся генеративных побегов варьировало в диапазоне от 1,3 до 8,5 шт. (в среднем – $4,03 \pm 1,04$ шт.). Увеличение числа вегетатив-

ных побегов *H. dumortieri*, *H. lilioasphodelus*, *H. middendorfii* было наибольшим среди изученных видов – 13,5, 16,2 и 24,7 шт. соответственно.

На третий год культивирования *H. lilioasphodelus*, *H. dumortieri* и *H. middendorfii* значительно увеличили число образовавшихся единиц вегетативного размножения – до 21,7, 24,5 и 32,5 шт., для видов *H. fulva*, *H. citrina* и *H. minor* это значение составило 13,2, 15,6 и 16,4 шт. Максимальное число генеративных побегов наблюдали у *H. dumortieri* – 15,7 шт., минимальное обнаружили у *H. lilioasphodelus* – 2,6 шт. В среднем после трех лет вегетации показатель числа вегетативных побегов у изученных видов составил $20,65 \pm 2,92$ шт. (высокий показатель КВР), генеративных – $7,67 \pm 1,83$ шт. Полученные нами результаты в целом согласуются с данными других авторов [5, 11–13].

Анализ изменчивости изученных параметров показал, что число генеративных побегов характеризуется большей степенью изменчивости ($C_V > 50\%$), чем вегетативных. Изменчивость большинства признаков лилейников находится в пределах нормы реакции вида ($C_V < 45\%$), значения имеют нормальное варьирование.

При использовании лилейников в озеленении важным является получение наибольшего декоративного эффекта за максимально короткий срок [13]. Был проведен опыт по делению 5–8-летних растений и выращиванию разных типов посадочных единиц: I тип – с одним вегетативным побегом; II тип – с двумя вегетативными побегами; III тип – с тремя вегетативными побегами. Для исследования были выбраны 3 сорта лилейника с высоким показателем КВР – ‘Childrens Festival’, ‘Double River Wye’, ‘Frans Hals’. На протяжении 3 лет после высадки в открытый грунт разных типов посадочных единиц осуществляли подсчет вегетативных и генеративных побегов (рис. 1, 2).

Выявлено, что максимально коротким сроком получения наибольшего декоративного эффекта характеризуются посадочные единицы III типа, в то время как растения I типа отличаются более продолжительным периодом роста и развития вегетативных и генеративных побегов. Для использования в озеленении наиболее эффективно разделять 5–8-летние кусты лилейников на несколько посадочных единиц, имеющих 2–3 хорошо сформированных вегетативных побега с почками возобновления.

С помощью двухфакторного дисперсионного анализа (табл. 2) установлено, что количество

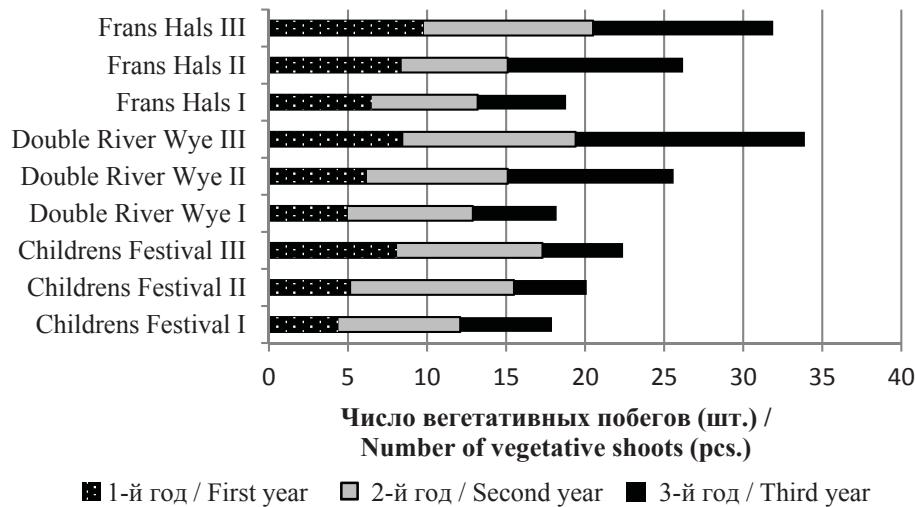


Рис. 1. Динамика образования вегетативных побегов у некоторых представителей рода *Hemerocallis L.*

Fig. 1. Dynamics of formation of vegetative shoots in some representatives of the genus *Hemerocallis L.*

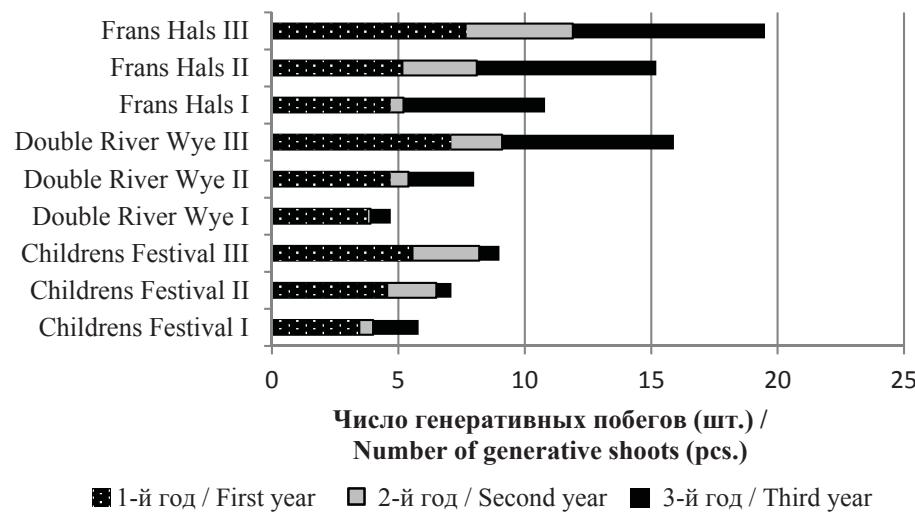


Рис. 2. Динамика образования генеративных побегов у некоторых представителей рода *Hemerocallis L.*

Fig. 2. Dynamics of formation of generative shoots in some representatives of the genus *Hemerocallis L.*

Таблица 2 / Table 2

Влияние генетических особенностей и метеоусловий на число вегетативных и генеративных побегов видов/сортов лилейника

The influence of genetic characteristics and meteorological conditions on the number of vegetative and generative shoots of daylily species/varieties

Показатель / Indicator	Влияние фактора вида/сорта / Influence of species/variety factor		Влияние фактора года / Influence of the year factor	
	F	p	F	p
Число вегетативных побегов / Number of vegetative shoots	5,21*/10,34*	0,0130/0,0011	20,75*/63,44*	0,0003/0,0000
Число генеративных побегов / Number of generative shoots	1,03/15,47*	0,4512/0,0002	5,30*/17,01*	0,0270/0,0006

Примечание. * – значимые величины при $p = 0,05$.

Note. * – significant values at $p = 0.05$.



вегетативных побегов у лилейников зависит в первую очередь от фактора года ($F = 20,75; p = 0,0003$), но достоверная связь выявлена и для генетически обусловленных особенностей ($F = 5,21; p = 0,0130$). Для количества генеративных побегов значимо влияние фактора года ($F = 5,30; p = 0,0270$), а связь с фактором вида отсутствует. Для сортовых лилейников установлено, что количество вегетативных побегов в большей степени зависит от фактора года ($F = 63,44; p < 0,0001$) и в меньшей степени – от фактора сорта ($F = 10,34; p = 0,0011$). На количество генеративных побегов также более значимо влияние фактора года ($F = 17,02; p = 0,0006$) и менее значимо влияние генетических особенностей ($F = 15,47; p = 0,0002$). При помощи корреляционного анализа обнаружено, что между количеством вегетативных и генеративных побегов установлена слабая корреляционная зависимость, как для видов ($r = 0,36$), так и для сортов лилейника ($r = 0,34$), причем корреляция значима с вероятностью 95% ($p < 0,05$).

Заключение

Установлено, что в условиях лесостепной зоны Башкирского Предуралья для исследованных видов и сортов лилейника целесообразно использовать вегетативный способ размножения. Выявлено, что через три года после посадки изученные виды характеризуются высоким показателем коэффициента вегетативного размножения ($20,65 \pm 2,92$ шт.), а сорта – средним ($11,31 \pm 1,05$ шт.). Максимальное значение КВР наблюдаются у вида *H. middendorffii* ($32,5 \pm 1,67$ шт.) и сорта ‘*Mini Stella*’ ($33,1 \pm 1,91$ шт.). Через год после посадки данный показатель у всех изученных видов в среднем характеризуется значением $6,12 \pm 0,77$ шт., через два – $14,07 \pm 1,98$ шт. У сортов коэффициент вегетативного размножения через год в среднем составляет $3,50 \pm 0,28$ шт., через два – $7,73 \pm 0,51$ шт.

Обнаружено, что для использования в озеленении и достижения в короткие сроки высокого декоративного эффекта наиболее эффективно разделять 5–8-летние кусты лилейников на несколько посадочных единиц, имеющих 2–3 хорошо сформированных вегетативных побега с почками возобновления. С помощью двухфакторного дисперсионного анализа выявлена достоверная зависимость числа вегетативных и генеративных побегов от генетических особенностей и фактора года вегетации.

Список литературы

- Химина Н. И. Лилейники. М. : Издательский дом МПС, 2002. 242 с.
- Бородич Г. С. Лилейники. М. : Издательский дом МПС, 2006. 32 с.
- Русинова Т. С. Лилейники. М. : ACT ; Астрель, 2005. 175 с.
- Турчинская Т. Н. Лилейники гибридные. Тбилиси : Мецниереба, 1973. 89 с.
- Бжицких Н. В. Сравнительная оценка сортов и гибридов лилейника и эффективные способы их размножения в условиях умеренно-засушливой и кочевой степи Алтайского края : автореф. дис. ... канд. с/х наук. Барнаул, 2009. 18 с.
- Атлас Республики Башкортостан. Уфа : Изд-во Башкортостан, 2005. 420 с.
- Абрамова Л. М., Анищенко И. Е., Вафин Р. В., Голованов Я. М., Жигунов О. Ю., Зарипова А. А., Кашиева Г. Г., Лебедева М. В., Полякова Н. В., Рейт А. А., Шигапов З. Х. Растения Южно-Уральского ботанического сада-института УФИЦ РАН. Уфа : Мир печати, 2019. 304 с.
- Методика Государственного сортиспытания сельскохозяйственных культур. М. : Колос, 1968. Вып. 6. Декоративные культуры. 222 с.
- Зайцев Г. Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М. : Наука, 1990. 295 с.
- Богослов А. В., Кашин А. С., Пархоменко А. С., Куликова Л. В., Шилова И. В., Князева А. К. Виталиевская структура популяций *Colchicum bulbocodium* subsp. *Versicolor* (*Colchicaceae*, *Liliopsida*) в условиях Нижнего Поволжья // Поволжский экологический журнал. 2021. № 2. С. 127–145.
- Крестова И. Н. Род *Hemerocallis* L. (*Hemerocallidaceae*) в условиях культуры в Приморском крае : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2010. 21 с.
- Бородич Г. С. Интродукция лилейников в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси // Известия НАН Беларуси. Серия биол. наук. 2014. № 2. С. 17–21.
- Улановская И. В. Особенности размножения *Hemerocallis × hybrida* hort. в условиях Южного берега Крыма // Сборник научных трудов Государственного Никитского ботанического сада. 2017. Т. 145. С. 305–311.

References

- Khimina N. I. *Lileyniki* [Daylilies]. Moscow, MPS Publishing House, 2002. 242 p. (in Russian).
- Borodich G. S. *Lileyniki* [Daylilies]. Moscow, MPS Publishing House, 2006. 32 p. (in Russian).
- Rusinova T. S. *Lileyniki* [Daylilies]. Moscow, ACT, Astrel, 2005. 175 p. (in Russian).
- Turchninskaya T. N. *Lileyniki gibridnyye* [Hybrid Daylilies]. Tbilisi, Metsnireba, 1973. 89 p. (in Russian).



5. Bzhitskikh N. V. *Comparative Evaluation of Daylily Varieties and Hybrids and Effective Methods of Their Propagation in Conditions of Moderately Arid and Tussocky Steppe of the Altai Territory*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Agricultural sciences). Barnaul, 2009. 18 p. (in Russian).
6. *Atlas Respubliki Bashkortostan [Atlas of the Republic of Bashkortostan]*. Ufa, Izdatel'stvo Bashkortostan, 2005. 420 p. (in Russian).
7. Abramova L. M., Anishchenko I. E., Vafin R. V., Golovanov Ya. M., Zhigunov O. Yu., Zaripova A. A., Kashaeva G. G., Lebedeva M. V., Polyakova N. V., Reut A. A., Shigapov Z. Kh. *Rasteniya Yuzhno-Ural'skogo botanicheskogo sada-instituta UFITs RAN* [Plants of the South Ural Botanical Garden-Institute of the UFIC RAS]. Ufa, Mir pechati, 2019. 304 p. (in Russian).
8. *Metodika Gosudarstvennogo sortoispytaniya sel'skokhozyaystvennykh kul'tur. Vyp. 6. Dekorativnye kultury* [Methodology of the State variety testing of agricultural crops. Iss. 6. Ornamental crops]. Moscow, Kolos, 1968. 222 p. (in Russian).
9. Zaitsev G. N. *Matematicheskaya statistika v eksperimental'noy botanike* [Mathematical statistics in experimental botany]. Moscow, Nauka, 1990. 295 p. (in Russian).
10. Bogoslov A. V., Kashin A. S., Parkhomenko A. S., Kulikova L. V., Shilova I. V., Knyazeva A. K. Vitality structure of *Colchicum bulbocodium* subsp. *Versicolor* (*Colchicaceae, Liliopsida*) populations in the Lower Volga region. *Povelzhskiy Journal of Ecology*, 2021, no. 2, pp. 127–145 (in Russian).
11. Krestova I. N. *Genus Hemerocallis L. (Hemerocallidaceae) under Culture in the Primorsky Krai*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Vladivostok, 2010. 21 p. (in Russian).
12. Borodich G. S. Introduction of daylilies (*Hemerocallis*) in the Central Botanical Garden of NAS of Belarus. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Biological series*, 2014, no. 2, pp. 17–21 (in Russian).
13. Ulanovskaya I. V. Features of *Hemerocallis × hybrida* hort. reproduction in the conditions of the Southern Coast of Crimea. *Collection of Scientific Works of the State Nikitsky Botanical Garden*, 2017, vol. 145, pp. 305–311 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.02.2025; одобрена после рецензирования 19.04.2025; принята к публикации 23.04.2025
The article was submitted 10.02.2025; approved after reviewing 19.04.2025; accepted for publication 23.04.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 318–328
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 318–328
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-318-328>, EDN: LTYWLP

Научная статья
УДК 631.523:633.11

Изучение гетерогенности и специфичности проламинов сортов озимой пшеницы и их связь с хозяйствственно ценными признаками



И. С. Браилова[✉], Н. И. Юрьева, Ю. В. Белоусова, Е. П. Беляева

Воронежский федеральный аграрный научный центр им. В. В. Докучаева, Россия, 397463, Воронежская область, Таловский район, пос. 2-го участка Института им. В. В. Докучаева, квартал 5, д. 81

Браилова Ирина Сергеевна, кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник отдела генетики и иммунитета, ira.brailova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5844-4614>

Юрьева Наталья Ивановна, кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник, vip.yureva1978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4874-1233>

Белоусова Юлия Владимировна, научный сотрудник отдела генетики и иммунитета, ylia25081983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3481-4128>

Беляева Елена Петровна, младший научный сотрудник отдела генетики и иммунитета, elenabelyaeva75@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9097-2617>

Аннотация. На базе существующего в ФГБНУ «Воронежский ФАНЦ им В. В. Докучаева» отдела генетики и иммунитета были проведены электрофоретические исследования, основанные на детальном изучении и анализе полиморфизма проламинов 5 сортов озимой пшеницы и их сопряженности с хозяйственно ценными признаками. Исследования были проведены в 2022–2024 гг. в условиях юго-востока Центрального Черноземья. В процессе работы проводилась идентификация глиадиновых биотипов методом электрофореза в 6,5% полиакриламидном геле. На основании получившихся по каждому сорту эталонных спектров, содержащих все возможные компоненты этого белка, было установлено, что в структуре генома исследуемых сортов присутствует: Черноземка 115 – 2 биотипа, Черноземка 130 – 2 биотипа, Базальт 2 – 3 биотипа, Крастал – 2 биотипа (данные сорта полиморфные), Блюдо – 1 биотип (сорт мономорфный). Выделенные биотипы в течение 3 лет были размножены, проанализированы и оценены по показателям структурного анализа основных элементов продуктивности, качества и устойчивости к неблагоприятным факторам среды. На основании этого была дана их хозяйственно-биологическая характеристика. Анализ данных показал, что наиболее ценными по элементам продуктивности выделились: второй биотип сорта Черноземка 115, второй биотип сорта Черноземка 130, первый и третий биотипы сорта Базальт 2, первый и второй биотипы сорта Крастал. По качественным показателям выделенные биотипы были на уровне стандарта. За все годы исследования по устойчивости к бурой листовой ржавчине все изучаемые биотипы показали себя как умеренно устойчивые и умеренно восприимчивые. Наибольшую стабильную устойчивость за весь период исследования к твердой головне проявил второй биотип сорта Крастал, он относится к группе слабовосприимчивых. Выделенные лучшие биотипы могут использоваться в селекции в качестве доноров хозяйственно ценных признаков, в селекционных программах при подборе родительских форм для гибридизации с учетом их фенотипических особенностей.

Ключевые слова: биотип, пшеница, полиморфизм, бурая ржавчина, твердая головня, белок

Для цитирования: Браилова И. С., Юрьева Н. И., Белоусова Ю. В., Беляева Е. П. Изучение гетерогенности и специфичности проламинов сортов озимой пшеницы и их связь с хозяйственно ценными признаками // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 318–328. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-318-328>, EDN: LTYWLP

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

Article

The study of heterogeneity and the specificity of prolamins of the varieties of winter wheat and their connection with economic values

I. S. Brailova[✉], N. I. Yuryeva, Yu. V. Belousova, E. P. Belyaeva

Voronezh Federal Agricultural Scientific Centre named after V. V. Dokuchaev, 81 quarter 5, pos. 2 sites of the Institute V. V. Dokuchaeva, Talovsky district, Voronezh region 397463, Russia

Irina S. Brailova, ira.brailova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5844-4614>

Natalya I. Yuryeva, vip.yureva1978@mail.ru, <https://orcid.org/0002-4874-1233>

Yulia V. Belousova, ylia25081983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3481-4128>

Elena P. Belyaeva, Elenabelyaeva75@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9097-2617>

Abstract. Based on the Voronezh ANC named after V. V. Dokuchaev of the Department of Genetics and Immunity, electrophoretic studies were conducted, based on detailed study and analysis of polymorphism of prolamins of 5 varieties of winter wheat and their conjugation with economic and valuable features. Studies were conducted in 2022–2024 in the conditions of the southeast of the Central Black Earth Region. In the process, gliadin biotypes were identified by electrophoresis in 6.5% polyacrylamide gel. On the basis of each variety of reference spectra, containing all possible components of this protein, it was found that in the structure of the genome of the studied varieties there is: black soot 115 – 2 biotype, black soot 130 – 2 biotype, basalt 2 – 3 biotype, sickening – 2 bio -biotype (Polymorphic varieties), dish – 1 biotype (monomorphic variety). The dedicated biotypes for 3 years have been propagated, analyzed and evaluated by the indicators of the structural analysis of the main elements of productivity, quality and resistance to adverse environmental factors. Based on this, their economic and biological characteristics were given. The analysis of the data showed that the most valuable in the elements of productivity distinguished: the second biotype of the Black – School 115 varieties, the second biotic Black – eating variety 130, the first and third biotypes of the Basalt 2 variety, the first and second biotypes of the variety sorted. According to quality indicators, the selected biotypes were at the standard level. Over all the years of research on stability to brown leaf rust, all the biotype packs studied have shown themselves as moderately resistant and moderate. The most stable stability over the entire period of the study to the solid head showed the second biotype of the variety of sorting, it belongs to the group of poorly permissible. The best biotypes can be selected as donors of economic and valuable features, and in breeding programs when selecting parental forms for hybridization, taking into account their phenotypic features.

Keywords: biotype, wheat, polymorphism, brown rust, solid head, protein

For citation: Brailova I. S., Yuryeva N. I., Belousova Yu. V., Belyaeva E. P. The study of heterogeneity and the specificity of prolamins of the varieties of winter wheat and their connection with economic values. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 318–328 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-318-328>, EDN: LTYWLP

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

Введение

Возрастающие требования к продуктивности и качеству зерна новых сортов пшеницы, с одной стороны, требуют совершенствования существующей системы оценки этого признака во всех звеньях селекции, а с другой – более глубокого изучения связи качества зерна с другими свойствами генотипа для разработки и обоснования направлений селекции на перспективу. В этой связи актуально изучение полиморфизма белков зерна методами биохимической генетики, одной из задач которой является идентификация локусов глиадинов и других белков и установление их роли в определении признаков и свойств генотипа. Таким образом, на основе полученных данных по составу глиадинов можно составить генотипы с необходимым сочетанием полезных признаков – продуктивности, устойчивости к стрессам и болезням, высокого качества зерна [1, 2].

Молекула белка как сложная информативная система сама по себе в достаточной мере отражает принадлежность организма биологическому виду. Поэтому белок может быть использован как для маркирования отдельных генетических систем – генов, хромосом, геномов, так и для идентификации видов и оценки межвидовых отношений [3].

Некоторые особенности внутренней структуры сортов могут приводить к обеднению

и изменению генетической структуры сорта, дезорганизации «коадаптивного генного комплекса» и, как следствие, к вероятной утере (или ухудшению) ценных хозяйственных и биологически-адаптивных признаков. Для сохранения всех свойств, присущих сорту к моменту его районирования, сохранения популяционной целостности необходим контроль за внутренней структурой популяции на предмет оценки генетического качества с использованием современных биохимических методов оценки [4, 5].

Материалы и методы

Исследования были проведены в период 2022–2024 гг. на базе существующего в Воронежском федеральном аграрном научном центре имени В. В. Докучаева отдела генетики и иммунитета в условиях юго-востока Центрального Черноземья. Материалом для исследования служили сорта озимой мягкой пшеницы: Блюдо, Базальт 2, Черноземка 115, Черноземка 130 и Крастал. В качестве стандартов (контроля) использовали эти же сорта, не разложенные на биотипы.

В процессе работы в первый год исследований проводилась идентификация глиадиновых биотипов у вышеперечисленных сортов методом электрофореза в 6,5% полиакриламидном геле с использованием методики Всероссийского института растениеводства (ВИР, 1999).



Выделенные по результатам анализа биотипы в течение исследовательского периода высевали с помощью ручных сеялок на специальных питомниках для размножения селекционного материала, проведения спорового анализа по основным структурным элементам продуктивности, как целого растения, так и главного колоса (Методика ГСИ, 1989) [6]. Исследования на устойчивость к бурой листовой ржавчине и твердой головне проводили на стационарном участке с искусственным инфекционно-привакационным фоном. Инокуляцию растений бурой листовой ржавчиной проводили в начале фазы онтогенеза «выход в трубку» по методике Госкомиссии «Оценка сортов зерновых культур на устойчивость к ржавчине с применением искусственного заражения» [7]. В качестве инфекции использовали местную популяцию бурой ржавчины, собранную с кустящихся растений озимого сорта Одесская 267. Инфекционная нагрузка – 2 г жизнеспособных урединиоспор на 100 м². В качестве балласта использовали крахмал. Оценку устойчивости растений сортобразцов к бурой листовой ржавчине проводили в период молочно-восковой спелости зерна при максимальном поражении. При этом по шкале

Петерсона и др. определяли степень поражения сортобразцов в процентах, а по шкале Мейнса и Джексона – тип реакции растений на внедрение и развитие патогена [8, 9]. Характеристику поражаемости твердой головней определяли по шкале ВИР, выражали в %. Массу 1000 зерен определяли по ГОСТу ISO 520-2014, натурный вес – по ГОСТу Р 54895-2012, стекловидность – по ГОСТу 10987-76, седimentацию – методом А. Я. Пумянского, клейковину в зерне – по ГОСТу Р 54478-2011, определение белка проводилось по методу Кельдаля (ЦИНАО). Споровой анализ проводился на 30 растениях в двух повторениях. Статистическую обработку результатов осуществляли по Б. А. Доспехову с использованием компьютерных программ Excel, Statistica [10].

Результаты и их обсуждение

Выявленные биотипы изучаемых сортов представлены в виде формул, отличительные особенности которых определялись числом и сочетанием биохимических компонентов α , β , γ , ω . Каждая зона содержит определенное число позиций (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

**Белковые формулы глиадина сортов озимой мягкой пшеницы
Protein formulas of gliadine varieties of winter soft wheat**

Биотип / Biotypes	Частота / Frequency	Электрофоретические компоненты / Electrophoretic components			
		α	β	γ	ω
Черноземка 115 / Chernozemka 115					
1	92	<u>2</u> 4 5 6 ₃ 7 ₁	<u>1</u> 2 4 ₁ 4 ₂ 5 ₁	1 <u>2</u> ₁ 3 ₁ 3 ₂	1 <u>2</u> ₁ 2 ₂ 3 <u>4</u> ₁ 4 ₂ 56 ₁ 6 ₃ 7 ₁ 8 ₂ 9 ₂ 10 ₁
2	8	<u>2</u> 4 5 6 ₃ 7 ₁	<u>1</u> 2 ₁ 3 ₁ 3 ₂ 4 ₅ 1 6	<u>1</u> 3 ₁ 3 ₂ 4 ₁ 4 ₂	1 <u>2</u> ₁ 2 ₂ 3 <u>4</u> ₁ 4 ₂ 56 ₁ 7 ₁ 8 ₂ 9 ₂ 10 ₁
Черноземка 130 / Chernozemka 130					
1	82	<u>2</u> 45 6 7 ₃	2 3 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 6 ₁ 7	1 <u>2</u> ₂ <u>3 3 4</u>	<u>2</u> ₂ 3 ₁ 4 ₁ 4 ₂ 6 ₃ 7 ₁ 8 ₁ 8 ₂ 9 ₂ 10 ₂
2	18	<u>2</u> 4 ₁ 4 ₃ 6 ₁ 7	23 ₁ 3 ₂ 5 ₂ 5 ₃ 6 ₁	1 <u>2</u> ₂ 3 ₂ 4	<u>2</u> 3 ₁ 4 5 6 ₁ 6 ₃ 7 ₁ 8 ₁ 9 ₂ 10 ₂
Базальт 2 / Basalt 2					
1	84	<u>2</u> 4 5	1 <u>2</u> ₁ 3 ₁ 4 ₂	1 <u>2</u> ₁ 3 ₂	1 <u>2</u> ₂ 2 ₃ 3 ₁ 4 ₂ 5 ₃ 6 ₁ 7 ₂ 8 ₂ 9 ₁ 10 ₂
2	12	<u>2</u> 4 5 67 ₂	2 4 5 ₂ 6 ₁	1 <u>2</u> ₁ 3 ₂	1 <u>2</u> ₂ 2 ₃ 3 ₁ 4 ₁ 5 ₁ 6 ₁ 8 ₂ 9 ₁ 10 ₂
3	4	<u>2</u> 4 5 67 ₁	1 <u>2</u> ₃ 1 45 ₂ 6 ₁	<u>1</u> 2 ₁ 2 ₂	1 <u>2</u> ₂ 2 ₃ 3 ₁ 4 ₃ 5 7 ₁ 8 ₂ 9 ₁ 10 ₂
Крастал / Crastal					
1	7	2 4 5	1 <u>2</u> ₁ 3 ₂ 4 ₂ 4 ₃	2 ₂ 2 ₃ 4 ₁ 5	1 <u>2</u> ₂ 3 ₂ 4 ₁ 5 ₁ 5 ₂ 6 78 9 ₁ 9 ₃ 10 ₁
2	93	2 4 ₂ 5	1 <u>2</u> ₁ 3 ₂ 4 ₂ 4 ₃	2 ₂ 2 ₃ 34 ₁ 5	2 3 ₂ 4 ₁ 5 ₁ 5 ₂ 6 ₂ 78 9 ₁ 9 ₃ 10 ₂
Блюдо / Bludo					
1	100	<u>2</u> 5 6 7 ₁ 7 ₂	1 <u>2</u> 3 4 5 ₁	2 <u>2</u> ₃ 5 ₁ 5 ₂	2 4 5 ₁ 5 ₂ 6 7 ₁ 8 9 ₂ 10 ₂

Примечание. Слабые компоненты представлены подчеркнутой цифрой, средние – обычной цифрой, сильные – жирным шрифтом, смещение компонента к катоду или аноду обозначается индексом возле цифры.

Note. Weak components are represented by the emphasized number, the middle one is represented by the usual number, strong – with bold font, the component displacement to the cathode or anode is indicated by the index near the number.

Идентификация компонентов электрофоретического спектра проламина индивидуальных зерновок растений сортов озимой пшеницы позволила установить, что у сорта Черноземка 115 92% изучаемых зерновок относятся к первому биотипу, второй биотип составил всего 8%. Существенное разнообразие глиадинов между этими биотипами составили компоненты β и γ зоны спектра.

У сорта Черноземка 130 к первому (основному) биотипу относятся 82% зерновок и 18% – ко второму биотипу. Существенное разнообразие глиадинов между биотипами составили α и β зоны спектра, а компоненты γ и ω зоны незначительно, но различаются экспрессией.

84% зерновок сорта Базальт 2 приходится на первый биотип, частота повторяемости второго и третьего биотипов составляет 12% и 4% соответственно. У всех трех биотипов существенное разнообразие составляют α , β , γ , ω зоны компонентов. Экспрессия компонентов β наблюдается от сильной к слабой. Сочетание компонентов $12_2\ 2_33_14_2\ 5_3$ в ω зоне тоже наблюдается с разной интенсивностью подвижности молекул проламина.

Сорт Крастал имеет незначительное разнообразие компонентов глиадинов между выявленными биотипами, различие составляет только сила экспрессии в ω зоне и смещение

компонентов от анода к катоду. Следует также отметить, что в биотипах данного сорта встречается много сдвоенных компонентов: $\beta\ 4_24_3$; $\omega\ 2_22_3$; $\omega\ 5_15_2$; $\omega\ 9_19_3$. Повторяемость первого биотипа встречается только у 7% зерновок, остальные 93% составляют второй биотип.

Полиморфизм по спектрам проламина указывает на генетическое разнообразие изучаемых сортов. Специфические черты электрофоретического спектра, отражающие его сортовую принадлежность, по α , β и γ -глиадинам проявляются уже к концу формирования зерна, по ω -глиадинам – в фазу налива зерна.

Для дальнейшего изучения полиморфизма выявленных биотипов селекционный материал изучаемых сортов озимой пшеницы высевали ручным способом и анализировали по элементам продуктивности и комплексу качественных показателей.

В результате проведенного структурного анализа каждому биотипу исследуемых пяти сортов дали индивидуальную хозяйственно-биологическую характеристику.

Анализ данных по ведущим элементам продуктивности за весь период исследования показал, что второй биотип сорта Черноземка 115 относительно стандарта обладает крупным, плотным, более озерненным колосом и более продуктивным целым растением (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Хозяйственно-биологическая характеристика биотипов озимой пшеницы сорта Черноземка 115, 2022–2024 гг.
Economic and biological characteristics of the biotypes of winter wheat of the Black Earth variety 115, 2022–2024**

Хозяйственно-биологический показатель / Economic and biological indicator	1-й биотип / 1 st biotype	2-й биотип / 2 nd biotype	St*	Среднее / Average	HCP ₉₅ / HCP ₉₅
Число растений, шт. / Number of plants, pcs	14,4	14,5	14,8	14,8	1,0
Количество стеблей, шт. / Number of stems, pcs	132,7	127,2	145,0	135,0	19,9
Количество продуктивных стеблей, шт. / Number of productive stems, pcs	89,5	84,9	95,4	89,9	8,0
Высота, см / Height, cm	97,0	91,4	91,5	93,3	2,2
Длина главного колоса, см / Main spike length, cm	10,9	11,1	11,0	11,0	0,4
Число колосков в колосе, шт. / The number of spikelets per ear, pcs	20,4	21,5	21,7	21,2	0,8
Число зерен с колоса, шт. / The number of grains per ear, pcs	52,6	54,1	51,6	52,8	2,7
Масса зерна с колоса, г / Grain weight per ear, g	2,1	2,3	2,1	2,2	0,2
Масса зерна с растения, г / Grain weight per plant, g	9,3	9,5	9,0	9,3	1,9
Масса 1000 зерен, г / Weight of 1000 grains, g	36,5	35,7	36,3	36,2	1,2

Примечание. *В качестве стандарта (контроля) взят этот же сорт, не разбитый на биотипы.

Note. *The same variety, not divided into biotypes, is taken as a standard (control).



По длине колоса, числу и массе зерна как с главного колоса, так и с целого растения этот биотип достоверно превосходит стандарт на 1,3% по длине колоса, на 4,6% по числу зерен с колоса, на 7,4% по массе зерна с колоса и на 5,4% по массе зерна с растения. Первый биотип данного сорта по показателям массы 1000 зерен, характеризующих крупность и

выполненност зерна, во все годы исследования стабильно находится на уровне стандарта.

Структурный анализ выявленных биотипов сорта Черноземка 130 показал, что второй биотип характеризуется длинным, плотным, хорошо озерненным, высокопродуктивными колосом и растением (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Хозяйственно-биологическая характеристика биотипов озимой пшеницы сорта Черноземка 130, 2022–2024 гг.

Economic and biological characteristics of the biotypes of winter wheat of the Black Earth variety 130, 2022–2024

Хозяйственно-биологический показатель / Economic and biological indicator	1-й биотип / 1 st biotype	2-й биотип / 2 nd biotype	St	Среднее / Average	HCP ₉₅ / HCP ₉₅
Число растений, шт. / Number of plants, pcs	11,0	11,4	11,9	11,4	0,6
Количество стеблей, шт. / Number of stems, pcs	93,0	103,0	117,3	104,4	16,9
Количество продуктивных стеблей, шт. / Number of productive stems, pcs	63,1	72,5	83,6	73,0	8,1
Высота, см / Height, cm	79,9	84,6	84,5	83,0	4,2
Длина главного колоса, см / Main spike length, cm	10,9	11,6	11,5	11,3	0,4
Число колосков в колосе, шт. / The number of spikelets per ear, pcs	19,4	21,4	19,2	20,0	1,1
Число зерен с колоса, шт. / The number of grains per ear, pcs	48,1	49,8	45,4	47,8	1,8
Масса зерна с колоса, г / Grain weight per ear, g	2,1	2,3	2,2	2,2	0,1
Масса зерна с растения, г / Grain weight per plant, g	6,8	8,1	7,7	7,5	1,0

Практически по всем показателям спорового анализа этот биотип значительно превосходил и сорт-контроль, и показатели среднего значения. Так, по длине колоса, числу колосков, числу и массе зерен с колоса второй биотип превосходит стандарт на 1,2, 10,1, 9,0, 3,5% соответственно. По массе зерна с растения этот же биотип превзошел стандарт на 4,6%. По показателю крупности и выполненност зерна (масса 1000 зерен) все биотипы этого сорта находились на уровне стандарта и варьировали от 37 до 37,5 г.

Лучшие результаты по комплексу показателей, характеризующих элементы продуктивности целого растения у сорта Базальт 2, наблюдались у первого и третьего биотипов (табл. 4).

Практически по всем показателям, касающимся озерненности растения (количество растений с делянки и продуктивных стеблей), эти же биотипы превосходили стандарт в среднем на 10,9–15,5%. По продуктивности главного колоса ни один биотип данного сорта стандарт

не превосходил. Следует отметить, что по показателям массы 1000 зерен второй биотип превзошел стандарт на 1,3%.

Первый биотип сорта Крастал по результатам структурного анализа в сравнении со стандартом характеризуется высокой продуктивностью растения (табл. 5).

Этот биотип значительно превзошел стандарт по массе зерна с растения – на 19,2%. Озерненность растений второго биотипа также выше показателей стандарта – на 14,0%. Важно отметить, что по показателям продуктивности главного колоса этот биотип находится на уровне стандарта. Второй биотип характеризуется максимальным значением массы 1000 зерен, превосходящим стандарт на 0,8%.

Сорт Блюдо однородный по биотипному составу, то есть состоит всего из одного биотипа, но мы также сравнили его со стандартом и дали ему свою хозяйствственно-биологическую характеристику (табл. 6).

Таблица 4 / Table 4

**Хозяйственно-биологическая характеристика биотипов озимой пшеницы сорта Базальт 2,
2022–2024 гг.**

The economic and biological characteristics of the biotypes of winter wheat of the Basalt 2, 2022–2024

Хозяйственно-биологический показатель / Economic and biological indicator	1-й биотип / 1 st biotypes	2-й биотип / 2 nd biotypes	3-й биотип / 3 rd biotypes	St	Среднее / Average	HCP ₉₅
Число растений, шт. / Number of plants, pcs	11,5	10,3	12,0	10,3	11,0	0,9
Количество стеблей, шт. / Number of stems, pcs	97,6	88,7	92,8	91,7	92,7	9,8
Количество продуктивных стеблей, шт. / Number of productive stems, pcs	66,3	57,4	63,2	58,2	61,3	5,4
Высота, см / Height, cm	92,9	88,7	83,8	88,4	88,4	3,9
Длина главного колоса, см / Main spike length, cm	11,9	11,0	10,3	11,8	11,3	0,6
Число колосков в колосе, шт. / The number of spikelets per ear, pcs	18,9	18,5	18,6	19,1	18,8	0,4
Число зерен с колоса, шт. / The number of grains per ear, pcs	50,6	47,5	44,9	54,0	49,2	2,8
Масса зерна с колоса, г / Grain weight per ear, g	2,5	2,4	2,1	2,8	2,4	0,2
Масса зерна с растения, г / Grain weight per plant, g	8,5	8,3	8,3	8,7	8,5	1,7
Масса 1000 зерен, г / Weight of 1000 grains, g	39,3	42,2	39,8	41,4	40,7	2,0

Таблица 5 / Table 5

**Хозяйственно-биологическая характеристика биотипов озимой пшеницы сорта Крастал,
2022–2024 гг.**

The economic and biological characteristics of the biotypes of winter wheat of the Crastal sorted, 2022–2024

Хозяйственно-биологический показатель / Economic and biological indicators	1-й биотип / 1 st biotypes	2-й биотип / 2 nd biotypes	St	Среднее / Average	HCP ₉₅
Число растений, шт. / Number of plants, pcs	13,1	13,2	14,1	13,5	1,0
Количество стеблей, шт. / Number of stems, pcs	101,8	103,8	112,1	105,9	25,5
Количество продуктивных стеблей, шт. / Number of productive stems, pcs	64,6	65,0	66,1	65,2	10,3
Высота, см / Height, cm	73,6	73,1	73,4	73,4	4,4
Длина главного колоса, см / Main spike length, cm	11,3	11,0	11,3	11,2	0,3
Число колосков в колосе, шт. / The number of spikelets per ear, pcs	20,3	19,9	20,0	20,1	0,9
Число зерен с колоса, шт. / The number of grains per ear, pcs	52,9	54,1	55,7	54,2	1,8
Масса зерна с колоса, г / Grain weight per ear, g	2,0	2,1	2,1	2,1	0,1
Масса зерна с растения, г / Grain weight per plant, g	6,0	5,6	4,9	5,5	0,5
Масса 1000 зерен, г / Weight of 1000 grains, g	32,5	34,0	33,8	33,4	1,1



Таблица 6 / Table 6

Хозяйственно-биологическая характеристика биотипов озимой пшеницы сорта Блюдо, 2022–2024 гг.
The economic and biological characteristics of the biotypes of winter wheat of the Bludo sorted, 2022–2024

Хозяйственно-биологический показатель / Economic and biological indicators	Биотип / Biotype	St	Среднее / Average	HCP ₉₅ / HCP ₉₅
	1			
Число растений, шт. / Number of plants, pcs	13,3	10,5	11,9	2,3
Количество стеблей, шт. / Number of stems, pcs	91,2	87,4	89,3	20,6
Количество продуктивных стеблей, шт. / Number of productive stems, pcs	58,7	53,3	56,0	13,2
Высота, см / Height, cm	76,6	69,6	73,1	4,7
Длина главного колоса, см / Main spike length, cm	11,6	11,3	11,5	0,9
Число колосков в колосе, шт. / The number of spikelets per ear, pcs	21,3	21,3	21,3	0,8
Число зерен с колоса, шт. / The number of grains per ear, pcs	64,5	57,1	60,8	6,6
Масса зерна с колоса, г / Grain weight per ear, g	2,9	2,4	2,5	0,5
Масса зерна с растения, г / Grain weight per plant, g	9,3	8,5	8,9	1,9
Масса 1000 зерен, г / Weight of 1000 grains, g	34,3	34,9	34,6	1,1

Практически по всем показателям, характеризующим продуктивность и целого растения, и главного колоса, биотип за все годы исследования либо стандарт превосходил, либо находился на его уровне.

Среди глиадинов за 3 года исследований были выявлены также диагностические белки-маркеры качества зерна. Качество зерна биотипов у изучаемых сортов озимой мягкой пшеницы в течение исследуемого периода изучали по показателям натуры (г/л), процентному содержанию белка, клейковины, стекловидности и уровню седimentации (мл) (табл. 7).

У первого биотипа сорта Черноземка 115 были самые высокие относительно стандарта результаты по содержанию клейковины – 32,9%, стекловидности – 87,9%, седimentации – 47 мл. По показателям индекса деформации клейковины (ИДК) качество клейковины у всех изучаемых биотипов данного сорта относилось ко второй группе и варьировало в пределах 86–93 единиц. Второй биотип превосходил стандарт по показателям натурной массы на 2,1%. В целом, в условиях 2022–2024 гг. по всем вышеперечисленным показателям качества, биотипы этого сорта относились к пшенице 2–3-го классов.

Высокий процент содержания клейковины у сорта Черноземка 130 (до 33,3%) показал второй биотип. Индекс ее деформации у всех биотипов относился к 2-й и 3-й группе. Содержание белка у первого и второго биотипов было на уровне показателей стандарта и достигало 14,4%. Процент стекловидности был достаточно высоким и варьировал в пределах 87,0–89,3%. Уровень седиментации также имел высокие значения, достигал 62 г/л. В целом, по качественным показателям биотипы данного сорта, опять же в условиях изучаемых лет, можно отнести к 2–3 классам по ценности пшеници.

Также у биотипов сорта Базальт 2 все изучаемые показатели качества имели высокие результаты и были на уровне стандарта. Содержание клейковины у этого сорта по всем биотипам варьировало в пределах 33,0–36,4%, но по индексу деформации относилось к 3-й группе. Особенно следует отметить высокие показатели стекловидности, у первого и второго биотипа этого сорта она достигала 92–94,0%. Все три биотипа показали себя как достаточно высокобелковые. Содержание белка варьировало в небольших пределах 14,8–15,1%. Изученные биотипы сорта Базальт 2 можно отнести по комплексу качественных показателей к пшеницам 3-го класса.

Таблица 7 / Table 7

Качественные показатели зерна глиадиновых биотипов изучаемых сортов озимой пшеницы, 2022–2024 гг.
High-quality indicators of gliadin biotypes of the studied varieties of winter wheat, 2022–2024

Сорт / Variety	Биотип / Biotype	Натура, г/л / Nature, g/l	Белок, % / Protein, %	Клейковина, % / Gluten, %	Стекловидность, % / Glassiness, %	Седиментация, мл / Sedimentation, ml
Черноземка 115 / Chernozemka 115	St	750	14,5	31,3	86,2	43
	1	755	14,5	32,9	87,9	47
	2	766	14,1	31,6	87,6	41
Черноземка 130 / Chernozemka 130	St	716	14,4	31,5	89,0	51
	1	721	14,4	32,5	87,0	62
	2	716	14,3	33,3	86,6	61
Базальт 2 / Basalt 2	St	732	15,1	36,4	91,6	58
	1	739	15,0	33,0	92,0	56
	2	739	14,8	34,1	94,0	59
	3	720	15,0	38,5	92,0	59
Крастал / Crastal	St	746	15,5	32,8	90,3	54
	1	752	15,5	32,9	88,1	57
	2	750	15,8	33,7	89,7	58
Блюдо / Bludo	St	734	13,5	28,9	87,6	42
	1	689	13,5	30,9	83,9	44
Среднее / Average		735	14,7	33,0	88,9	52,8
HCP ₉₅ / HCP ₉₅		10,9	0,4	1,3	1,5	4,2

Биотипы сорта Крастал в условиях исследуемых лет также показали хорошие результаты по всем изучаемым параметрам качества. Уровень седиментации у обоих биотипов варьировал в пределах 51–61 мл. Следует отметить высокие показатели белка – 15,8% и клейковины – до 33,7%. Причем по индексу деформации клейковины все исследуемые биотипы относятся к 2-й группе. Показатели стекловидности у всех биотипов сорта Крастал также имели высокие значения от 88,1 до 90,3%. Данные биотипы по качественным показателям относятся к группе ценных пшениц 2-го класса.

Что касается качественных показателей мономорфного сорта пшеницы Блюдо, единственный биотип в условиях всех исследуемых лет показал себя как достаточно высоко-стекловидный – 83,9%. Содержание белка в зерновках этого биотипа достигало 13,5%, клейковины – 30,9%, уровень седиментации – 44 мл и натурный вес – 689 г/л. По всем показа-

телям качества биотип имел средние значения и был стабильно на уровне стандартного сортаконтроля.

Разнокачественность глиадиновых биотипов очень важно учитывать в селекционной работе для повышения генетического разнообразия при создании высококачественных сортов. Выделенные биотипы могут использоваться в селекции в качестве доноров и источников с максимальным проявлением хозяйствственно ценных селекционно значимых признаков повышенного качества зерна.

Для изучения устойчивости данных биотипов к бурой ржавчине и твердой головне подготовленный семенной материал высевали на искусственно созданном в отделе генетики и иммунитета инфекционно-провокационном фоне. В табл. 8 представлены средние значения степени интенсивности поражения биотипов изучаемыми патогенами и название типа их поражения.



Таблица 8 / Table 8

Степень поражения зерна глиадиновых биотипов сортов озимой пшеницы изучаемыми патогенами, 2022–2024 гг.

The degree of damage to the grain of gliadin biotypes of winter wheat varieties studied pathogens, 2022–2024

Сорт / Variety	Биотип / Biotype	% поражения бурой ржавчиной / % lesion of brown rust	Тип / type	% поражения твердой головней / % damage to solid heads	Тип / Type
Черноземка 115 / Chernozemka 115	St	37,8	УВ*/ UV	19,0	Сл В* / Sl V
	1	38,0	УВ / UV	17,2	Сл В / Sl V
	2	39,0	УВ / UV	18,6	Сл В / Sl V
Черноземка 130 / Chernozemka 130	St	40,3	УВ / UV	19,1	Сл В / Sl V
	1	32,4	УУ* / UU	17,8	Сл В / Sl V
	2	30,1	УУ / UU	18,9	Сл В / Sl V
Базальт 2 / Basalt 2	St	29,0	УУ / UU	17,8	Сл В / Sl V
	1	32,2	УУ / UU	19,4	Сл В / Sl V
	2	41,4	УВ / UV	22,5	Сл В / Sl V
	3	31,1	УУ / UU	17,4	Сл В / Sl V
Крастал / Crastal	St	30,3	УУ / UU	22,6	Сл В / Sl V
	1	25,2	УУ / UU	21,1	Сл В / Sl V
	2	32,4	УУ	14,7	Сл В /
Блюдо / Bludo	St	36,0	УВ / UV	22,9	Сл В / Sl V
	1	34,2	УУ / UU	19,1	Сл В / Sl V
Среднее / Average		34,0		19,2	
HCP ₉₅ / HCP ₉₅		2,6		1,3	

Примечание. УВ* – умеренно восприимчивые (36–70%), УУ* – умерено устойчивые (20–35%), Сл В* – слабо восприимчивые (11–25%).

Note. UV* – moderately permissible (36–70%), UU* – moderately resistant (20–35%), Sl V* – poorly permissible (11–25%).

Степень поражения бурой листовой ржавчиной у всех изучаемых биотипов в условиях исследуемых лет наблюдалась разной интенсивности и варьировала в пределах 20–40%.

Погодные условия за все три года исследования для развития бурой ржавчины были достаточно благоприятными, благодаря часто повторяющимся дождям после инокуляции, которую проводили в начале мая. Через 2 недели на изучаемом селекционном материале выявлялись четкие урединии. Максимальный процент поражения наблюдался у вторых биотипов сортов Черноземка 115 – 39,0% и Базальт 2 – 41,4%. По интенсивности поражения бурой ржавчиной изучаемые биотипы

относились к группам умеренно устойчивых и умеренно восприимчивых. Анализ данных в течение трех лет показал, что наиболее стабильными по типу интенсивности поражения были второй и третий биотипы сорта Базальт 2, второй биотип сорта Крастал и единственный биотип сорта Блюдо.

Наибольшую стабильную устойчивость за весь период исследования к твердой головне проявил второй биотип сорта Крастал. Максимальное поражение этим патогеном было зафиксировано у второго биотипа сорта Базальт 2 – 22,5% и у первого биотипа сорта Крастал – 21,1%. Все биотипы по интенсивности поражения относились к группе слабо восприимчивых.

Заключение

1. Выделенным биотипам была дана индивидуальная хозяйствственно-биологическая характеристика. Анализ данных показал, что наиболее ценными по ведущим структурным элементам продуктивности, как целого растения, так и главного колоса были второй биотип сорта Черноземка 115, второй биотип сорта Черноземка 130, первый и третий биотипы сорта Базальт 2 и первый и второй биотипы сорта Крастал.

2. Была выявлена разнокачественность глиадиновых биотипов, которую важно учитывать в селекционной работе для повышения генетического разнообразия при создании высококачественных сортов.

3. За весь период исследования 2022–2024 гг. по устойчивости к бурой листовой ржавчине все изучаемые биотипы показали себя как умеренно устойчивые и умеренно восприимчивые. Наибольшую стабильную устойчивость к твердой головне проявил второй биотип сорта Крастал, он относится к группе слабовосприимчивых.

4. Результаты проделанной работы свидетельствуют о перспективности использования электрофореза запасных белков зерна – глиадина для изучения внутрисортового полиморфизма сортов мягкой озимой пшеницы и связи выявленных биотипов с комплексом качественных показателей, основных элементов продуктивности и устойчивости к неблагоприятным факторам среды. Все это дает принципиальную возможность отбирать лучшие по изучаемым показателям биотипы, отличающиеся от исходного сорта по ценным хозяйственным свойствам, и использовать их в селекционных программах в качестве доноров и в качестве генетических маркеров указанных признаков в селекции мягкой пшеницы.

Список литературы

1. Созинов А. А. Принципиально новые подходы к созданию сортов и сохранению биологического разнообразия // Молекулярно-генетические маркеры и селекция растений : материалы конф. (Киев, 1–13 мая 1994 г.). М. : Аграрная наука, 1994. С. 5–9.
2. Копус М. М., Игнатьева Н. Г., Дорохова Д. П., Кравченко Н. С., Сарычева Н. И. Биотипный состав и чистосортность сортов озимой мягкой пшеницы по проламинам зерна // Достижения науки и техники АПК. 2015. Т. 29, № 11. С. 52–54.
3. Конарев В. Г., Сидорова В. В., Конарев А. В. Молекулярно-биологические исследования генофонда культурных растений в ВИРе (1967–2007 гг.) / изд. 2-е доп. СПб. : ВИР, 2007. 134 с.
4. Алпат'ева Н. В., Губарева Н. К. Анализ биотипного состава староместных сортов мягкой пшеницы из коллекции ВИР в процессе хранения и репродукции // Аграрная Россия. 2002. № 3. С. 28–31.
5. Новосельская-Драгович А. Ю., Беспалова Л. А., Шишкова А. А. Изучение генетического разнообразия сортов мягкой озимой пшеницы по глиадинкодирующем локусам // Генетика. 2015. Т. 51, № 3. С. 324–333.
6. Методика государственного испытания сельскохозяйственных культур. Вып. 2. Зерновые, крупяные, зернобобовые, кукуруза и кормовые культуры. М. : Госагропром СССР, 1989. 194 с.
7. Воронкова А. А. Генетико-иммунологические основы селекции пшеницы на устойчивость к ржавчине. (Науч. тр. ВАСХНИЛ). М. : Колос, 1980. 192 с.
8. Mains E. B., Jackson A. C. Physiological specializations in the cereal rust of wheat *Puccinia triticina* Erikss // Phytopathol. 1926. Vol. 16, № 1. P. 89–120.
9. Peterson R. F., Campbell A. B., Hannah A. E. Diagrammatic skala for estimating rust infencity on leaves and stems of cereals // Canad. J. Res. 1948. Vol. 26, № 5. P. 496–500.
10. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). 5-е изд., доп. и перераб. М. : Агропромиздат, 1985. 351 с.

References

1. Sozinov A. A. Fundamentally new approaches to the creation of varieties and conservation of biological diversity. In: *Molekulyarno-geneticheskie markery i seleksiya rasteniy: materialy konferentsii* (Kiev, 1–13 maya 1994 g.) [Molecular Genetic Markers and Plant Breeding: Proceeding conference (Kyiv, May 1–13, 1994)]. Kiev, Agrarnaya nauka, 1994, pp. 5–9 (in Russian).
2. Kopus M. M., Ignat'eva N. G., Dorokhova D. P., Kravchenko N. S., Sar'ycheva N. I. Biotype composition and purity of winter soft wheat varieties according to grain prolamin. *Achievements of Science and Technology in the Agro-Industrial Complex*, 2015, vol. 29, no. 11, pp. 52–54 (in Russian).
3. Konarev V. G., Sidorova V. V., Konarev A. V. *Molekulyarno-biologicheskie issledovaniya genofonda kul'turnykh rasteniy v VIRe (1967–2007 gg.)*. 2-e izd. dop. [Molecular biological studies of the gene pool of cultivated plants at VIR (1967–2007). 2nd ed. additional]. St. Petersburg, VIR, 2007. 134 p. (in Russian).
4. Alpat'eva N. V., Gubareva N. K. Analysis of the biotype composition of old-local varieties of soft wheat from the VIR collection during storage and reproduction. *Agrarian Russia*, 2002, no. 3, pp. 28–31 (in Russian).



5. Novosel'skaya-Dragovich A. Yu., Bespalova L. A., Shishkina A. A. Study of the genetic diversity of varieties of soft winter wheat by gliadin-coding loci. *Genetics*, 2015, vol. 51, no. 3, pp. 324–333 (in Russian).
6. *Metodika gosudarstvennogo ispytaniya sel'sko-khozyaystvennykh kul'tur. Vyp. 2. Zernovyye, krupnyye, zernobobovyye, kukuruza i kormovyye kul'tury* [Methodology of State Testing of Agricultural Crops. Issue 2: Cereals, groats, legumes, corn, and fodder crops]. Moscow, Gosagroprom SSSR Publ., 1989. 194 p. (in Russian).
7. Voronkova A. A. *Genetiko-immunologicheskie osnovy selektsii pshenitsy na ustojchivost' k rzhavchine*. Nauchn. tr. VASKhNIL [Genetic and immunological foundations of wheat breeding for rust resistance. Scientific Works of the All-Union Agricultural Research Institute]. Moscow, Kolos, 1980. 192 p. (in Russian).
8. Mains E. B., Jackson A. C. Physiological specializations in the cereal rust of wheat *Puccinia triticina* Erikss. *Phytopathol.*, 1926, vol. 16, no. 1, pp. 89–120.
9. Peterson R. F., Campbell A. B., Hannah A. E. Diagrammatic skala for estimating rust infencity on leaves and stems of cereals. *Canad. J. Res.*, 1948, vol. 26, no. 5, pp. 496–500.
10. Dospekhov B. A. *Metodika polevogo opyta (s osnovami statisticheskoy obrabotki rezul'tatov issledovaniy)*. 5-e izd., dop. i pererab. [Methodology of field experience (with the basics of statistical processing of research results). 5th ed., additional. and outfit.]. Moscow, Agro-promizdat, 1985. 351 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.02.2025; одобрена после рецензирования 24.04.2025; принята к публикации 28.04.2025
The article was submitted 06.02.2025; approved after reviewing 24.04.2025; accepted for publication 28.04.2025

ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 329–341

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 329–341
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-329-341>
EDN: PZUCDX

Обзорная статья
УДК 595.444.2

Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Aranea: Dictynidae) в Самарской области

А. Е. Кузовенко¹*, О. А. Кузовенко², Е. А. Белослудцев³, А. М. Балтушко¹

¹Самарский зоологический парк, Россия, 443068, г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 146

²Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Россия, 443068, г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1

³Самарский государственный социально-педагогический университет, Россия, 443090, г. Самара, ул. Антонова-Овсеенко, д. 24

Кузовенко Александр Евгеньевич, кандидат биологических наук, заместитель директора по развитию и научно-просветительской работе, prirodnick@ya.ru, <https://orcid.org/0009-0009-0386-764X>

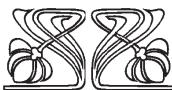
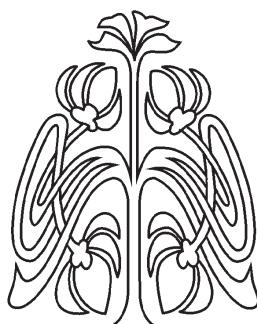
Кузовенко Оксана Анатольевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии, ботаники и охраны природы, stipa4@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3177-9590>

Белослудцев Евгений Александрович, заведующий Зоологическим музеем им. Д. Н. Флорова, eresus63@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2824-1864>

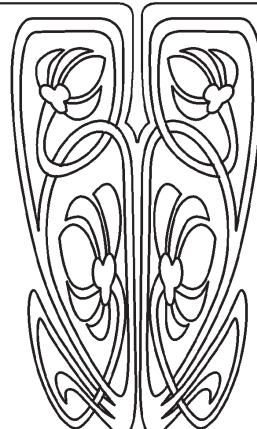
Балтушко Андрей Маркович, заведующий отделом Акватерриум, markovich74@ya.ru, <https://orcid.org/0009-0002-9913-0114>

Аннотация. Паук-серебрянка, или водяной паук *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757), является единственным в мире видом пауков, обитающим в толще воды. С территории Самарской области паук был известен лишь по двум единичным находкам – из Кинельского и Ставропольского районов. Цель настоящей работы – проанализировать данные о водяном пауке в Самарской области, о местах его обитания и факторах, лимитирующих его распространение и численность. В нашей работе представлены новые находки паука, сделанные на водоемах (реках, озерах и болотах) в Большечерниговском, Кинельском, Богатовском и Исаклинском районах Самарской области, а также, проведен анализ распространения паука-серебрянки *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) в сопредельных регионах. Авторами были проанализированы традиционные методики сбора водных беспозвоночных животных, в частности, методы сбора *Argyroneta aquatica*, предложена авторская природосберегающая методика отлова водных беспозвоночных, обитающих среди зарослей макрофитов. Авторами выявлены факторы, лимитирующие встречаемость паука-серебрянки: присутствие водной растительности, отсутствие быстрого течения, наличие прогреваемых мелководных участков, обитание в водоеме водных брюхоногих (легочных) моллюсков, а также соответствие качества воды в местах обитания не ниже «удовлетворительно чистой». Авторы работы считают, что следует изменить природоохраный статус *A. aquatica* в региональной Красной книге Самарской области с категории «3 – редкий вид» на категорию «4 – неопределенный по статусу вид». В работе приводятся авторские фотографии местообитаний паука-серебрянки и раковин легочных моллюсков, используемых пауком в качестве зимовальных камер.

Ключевые слова: пауки, Самарская область, *Argyroneta aquatica*, мониторинг, природосберегающая методика, Красная книга



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Благодарности. Авторы выражают благодарность А. А. Маленькову, Н. А. Березину, А. А. Кузовенко, А. Д. Луптаковой за помощь в проведении исследований, кандидату биологических наук О. В. Мухортовой – за консультации в процессе работы.

Для цитирования: Кузовенко А. Е., Кузовенко О. А., Белослудцев Е. А., Балтушко А. М. Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Aranea: Dictynidae) в Самарской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 329–341. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-329-341>, EDN: PZUCDX

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

Review

Water spider *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Aranea: Dictynidae) in the Samara region

A. E. Kuzovenko¹✉, O. A. Kuzovenko², E. A. Belosludtsev³, A. M. Baltushko¹

¹ Samara Zoo, 146 Novo-Sadovaya St., Samara 443068, Russia

² Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 1 Academician Pavlov St., Samara 443068, Russia

³ Samara State University of Social Sciences and Education, 24 Antonova-Ovseenko St., Samara 443090, Russia

Alexander E. Kuzovenko, prirodnick@ya.ru, <https://orcid.org/0009-0009-0386-764X>

Oksana A. Kuzovenko, stipa4@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3177-9590>

Evgeny A. Belosludtsev, eresus63@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2824-1864>

Andrei M. Baltushko, markovich74@ya.ru, <https://orcid.org/0009-0002-9913-0114>

Abstract. The diving bell spider or water spider *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) is the only spider species in the world that lives in the water column. From the territory of the Samara region, the spider was known only from two isolated finds – from the Kinelsky and Stavroposky districts. The purpose of this work is to analyze data on the water spider in the Samara region, on its habitats and factors limiting its distribution and abundance. Our work presents new spider finds made in reservoirs (rivers, lakes, and swamps) in Bolshechernigovsky, Kinelsky, Bogatovsky and Isaklinsky districts of the Samara Region, as well as an analysis of the distribution of *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) in adjacent regions. The authors analyzed the traditional methods of collecting aquatic invertebrates, and, in particular, the methods of collecting *Argyroneta aquatica*, and proposed the author's eco-friendly method of trapping aquatic invertebrates living among macrophyte thickets. The authors have identified factors limiting the occurrence of the silver spider: the presence of submerged macrophytes, the absence of a fast current, the presence of heated shallow water areas, the habitat of aquatic gastropods in the reservoir, as well as compliance with the quality of water in habitats not lower than "satisfactorily clean". The authors believe that the conservation status of *A. aquatica* in the regional Red List of the Samara region should be changed from category 3 – rare species to category 4 – undetermined species. The paper presents the author's photographs of the habitats of the silver spider and shells of gastropods used by the spider as wintering chambers.

Keywords: spiders, Samara region, *Argyroneta aquatica*, monitoring, eco-friendly methodology, Red Book

Acknowledgements. The authors would like to thank Andrey A. Malenkiy, Nikita A. Berezin, Alexander A. Kuzovenko, Anna D. Luptakova for their help in conducting the research, and Oksana V. Mukhortova, PhD, for their consultations during the work.

For citation: Kuzovenko A. E., Kuzovenko O. A., Belosludtsev E. A., Baltushko A. M. Water spider *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Aranea: Dictynidae) in the Samara region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 329–341 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-329-341>, EDN: PZUCDX

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

Введение

Паук-серебрянка, или водяной паук *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757), представлен единственным в мире видом пауков, обитающим в толще воды. Паук встречается в водоемах Палеарктики – в Европе, Турции, на Кавказе, в России (от европейской части до Дальнего Востока), Иране, Центральной Азии, Китае, Корее, Японии [1]. Из сопредельных с Самарской областью регионов *A. aquatica* отмечен в центральной части Республики Татарстан [2], в северо-восточной части Ульяновской области [3], из озера в районе реки Шыбынды в Оренбургской области [4]. В Саратовской

области паук известен из г. Саратов [5, 6] и из п. Самойловка: наблюдение [7]. В Республике Казахстан паук обнаружен в озере Балхаш [8].

С территории Самарской области *A. aquatica* известен лишь по двум единичным находкам. Один экземпляр *A. aquatica* собран 09.07.2004 в оз. Елшань в Красносамарском лесничестве [9]. Вторая находка приводится для оз. Пляжное в окрестностях г. Тольятти [10]. Более ранние данные были лишены точных сведений о местах находок этого паука и не были подтверждены полевым материалом [11, 12].

Паук *A. aquatica* занесен в Красную книгу Самарской области в статусе: 3 – редкий вид [13].



Цель работы – проанализировать данные о распространении *A. aquatica* в Самарской области, о местах его обитания и факторах, лимитирующих его распространение и численность, а также методах отлова водных пауков [13–38].

Материалы и методы

1. Исследования проводились в Самарской области – на реках Сестра (Большечерниговский р-н) и Домашка (Кинельский р-н), на оз. Старица (Богатовский р-н), болоте Моховое-1

(Кинельский р-н) и оз. Молочка (Исаклинский р-н); также проведен анализ водоемов, в которых *A. aquatica* был обнаружен ранее (рис. 1). Нами использованы литературные данные из отчетов и отчетных статей Самарского государственного социально-педагогического университета [14] (Отчет о проведении летней полевой практики по зоологии беспозвоночных естественно-географического факультета КПИ за 1980 г.; Отчет о проведении летней полевой практики по зоологии беспозвоночных естественно-географического факультета СГПУ за 1994 г.) (рис. 1).



Рис. 1. Распространение *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) в Самарской области: ● – места находок, подтвержденные коллекционным материалом: 1 – оз. Пляжное; 2 – болото Моховое-1; 3 – р. Домашка; 4 – оз. Елшань; 5 – р. Сестра; 9 – оз. Старица; 10 – оз. Молочка; ○ – коллекционный материал отсутствует: 6 – окр. с. Шелехметь; 7 – г. Самара, пруд Сухой; 8 – окр. с. Борское

Fig. 1. Distribution of *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) in the Samara region.

● – the sites of finds confirmed by the collection material are: 1 – Beach lake; 2 – Mokhovoe-1 swamp; 3 – Domashka river; 4 – Elshan lake; 5 – Sister river; 9 – Staritsa lake; 10 – Molochka lake; ○ – there is no collection material: 6 – the vicinity of the village of Shelekhmet; 7 – the city of Samara, Sukhoi pond; 8 – the vicinity of the village of Borskoye



Популяция *A. aquatica* была обнаружена 09.09.2019 г. в заросшей и пересыхающей в летний период степной реке Сестра (Большечерниговский район, в 1,5 км на СВ от п. Сестры на территории ООПТ «Сестринские окаменелости»). На открытом участке реки с площади 0,15 м² были отобраны водные растения для гербария. В лабораторных условиях, при промывании роголистника (*Ceratophyllum demersum L.*) сильным напором воды из-под водопроводного крана, вымылось 10 неполовозрелых особей *A. aquatica*. Данная находка стала третьей подтвержденной полевыми материалами точкой обитания вида в Самарской области. Позже, 19.09.2019 и 26.09.2023 гг., на р. Сестра были повторно проведены отлов и учет численности

A. aquatica (обнаружено 118 и 20 экз. соответственно). На р. Домашка (Кинельский р-н, окрестности с. Домашка) в сентябре 2019 г. было обнаружено и зафиксировано 5 экз. водяного паука. Сбор пауков из всплывших пустых раковин моллюсков проводился в период ухода паука на зимовку (болото Моховое-1, Кинельский р-н, ноябрь 2019 г.) и выхода с зимовки (оз. Старица, Богатовский р-н, май 2020 г.).

Ниже приведено описание точек находок *A. aquatica* на территории Самарской области.

1. Болото Моховое-1 (Кинельский район). Тростняково-осоковое болото в надпойменной террасе р. Самара; часть водоёма заглублена при добыче торфа в середине XX в. Максимальная глубина – 1,7 м (рис. 2).



Рис. 2. Места сбора *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) из всплывших раковин моллюсков. Болото Моховое-1 (стрелочками отмечены всплывшие пустые раковины моллюсков; увеличен участок со всплывшими раковинами моллюсков). Фото А. Е. Кузовенко

Fig. 2. The collection site of *Argyroneta aquatic* (Clerck, 1757) from surfaced mollusk shells. Mokhovoe -1 swamp (the arrows mark the empty shells of mollusks that have surfaced; the area with surfaced mollusk shells has been enlarged). Photo by A. E. Kuzovenko

2. Озеро Старица (Богатовский район). Озеро-старица в пойме р. Самара, максимальная глубина – 3 м.

3. Озеро Елшань (Кинельский район, Красно-самарское лесничество). Пойменное озеро, пойма р. Самара, максимальная глубина – 2,5 м (рис. 3).

4. Озеро Пляжное (г. Тольятти) – искус-

ственный водоем, заполненный водой при строительстве ГЭС, максимальная глубина – 7,1 м.

5. Озеро Молочка (Исаклинский район). Русловое озеро на р. Чёрная, водоем расположен в 2,9 км ЮВ деревни Новая Боголюбовка, особо охраняемая природная территория, максимальная глубина – 1,5 м.



Рис. 3. Место обитания *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) в Самарской области, озеро Елшань (фото А. Е. Кузовенко)

Fig. 3. *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) habitat in the Samara region, Elshan lake (photo by A. E. Kuzovenko)

6. Река Домашка. Река в степной зоне Самарской области, приток р. Самара (Кинельский район). Окрестности с. Домашка. Максимальная глубина – 2 м.

7. Река Сестра. Река в степной зоне Самарской области (юг Большечерниговского района). Исследовался участок водоема между посёлками Аверьяновский и Сестры, в 10–15 км от истока реки (рис. 4).

В связи с уникальным для пауков образом жизни (большую часть времени *A. aquatica* находится под водой в куполе, закрепленном на растениях, всплывая на поверхность воды лишь изредка за воздухом) изучение вида стандартными методами (энтомологическим сачком и сифтером, методом кошения зарослей макрофитов в прибрежной части водоемов гидробиологическим сачком) обычно не приносит результатов [15, 16].



Рис. 4. Место обитания *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) в Самарской области, река Сестра (фото А.Е. Кузовенко)

Fig. 4. *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) habitat in the Samara region, Sister river (photo by A.E. Kuzovenko)

Имеются данные о результативности отлова энтомологическим сачком при тотальном кощении водной растительности (на студенческой практике, 25–50 студентов с сачками), а также при кощении макрофитов скребком, зарослечер-пателем Жгаревой, промывании макрофитов или замачивании макрофитов в емкости с водой или химическим раствором [16, 17]. Такие методы исследования наносит ощутимый вред биотопу и их нельзя отнести к щадящим методикам отлова беспозвоночных. Также *A. aquatica* может попасться случайно при изучении бентоса водо-

емов [10]. Mammola et al. предлагают для отлова *A. aquatica* собирать плавающие на поверхности водоема растительные остатки (т.н. растительный мусор) с помощью погружной сети, выкладывать собранный материал на мелкую сетку и просушивать его [18]. В литературе приводится сбор зимующих *A. aquatica* из всплывших пустых раковин моллюсков, в которых паук оборудует свой зимовальный кокон [19]. По данным В. А. Вагнера, «осенью в окрестностях Москвы при обследовании 100 таких раковин лишь две из них оказались пустыми, без сидящего внутри паука» [19].



Авторами предложен новый, природосберегающий, метод обнаружения (отлова) *A. aquatica*. В водоеме собираются водные растения на площадке $0,25 \times 0,25$ м в 4 точках водоема (общая площадь всех проб составит $0,25$ м 2), после этого водные макрофиты ритмично ударяют о заранее подготовленную белую простыню (лист ватмана или другой белый материал), стряхивая таким образом водных беспозвоночных. Далее ведется осмотр полученного биоматериала: при находке *A. aquatica* проводится их подсчет и определение половой принадлежности (для половозрелых особей; самец и самка данного вида легко отличимы друг от друга по форме брюшка и без использования микроскопа) [20]. После этого пауков (и других водных беспозвоночных) можно выпустить обратно в водоем, что позволяет отнести настоящий метод отлова к природосберегающим, не наносящим урона экосистеме. Наиболее результативным лов пауков с макрофитов будет в начале осени, так как в сборах будут попадаться взрослые *A. aquatica* и многочисленные ювенильные особи (авторские данные), что соотносится с данными о встречах *A. aquatica* по сезонам, полученными для Дании [21]. Летом, в пробах будут или немногочисленные имаго, или только что вышедшие из кокона мелкие неполовозрелые пауки, обнаружение которых более проблематично. В связи с зимовкой пауков в пустых раковинах моллюсков, в период паводка результативным может быть метод осмотра раковин, плавающих на поверхности водоема (авторские данные), а также раковин, вмёрзших в лёд на поверхности воды [19; личные данные]. После первой находки на р. Сестра в 09.09.2019 г., используя предложенную щадящую методику, авторам удалось отловить *A. aquatica* еще в пяти точках, что подтверждает эффективность метода.

В местах отлова *A. aquatica* нами проведена предварительная оценка качества воды по индексу биоиндикации BMWP [22] и по индикаторным организмам макрозообентоса (по Вудивиссу, упрощенная методика) [23]. Данные отражены в таблице. Отлов пауков проводился с макрофитов по описанной выше авторской методике (09.09.2019, 19.09.2019, 23.09.2019, 26.09.2023, 13.07.2024) и из всплыvших пустых раковин моллюсков (14.11.2019, 07.05.2020). Определение видовой принадлежности водных беспозвоночных проводилось с использованием стандартных определителей [24, 25].

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения исследований нами была обнаружена популяция *A. aquatica* на р. Сестра (148 особей: 1♂, 2♀, 99 juv. (с площади 0,25 м 2 , 09.09.2019 г.); 1♂, 2♀, 23 juv. (0,06 м 2 , 19.09.2019 г.); 1♂, 1♀, 18 juv (с площади 0,25 м 2 , 26.09.2023 г.)). На р. Домашка было отловлено 5 особей *A. aquatica* (1♀, 4 juv. (с площади 0,125 м 2 , 23.09.2019 г.). В 14.11.2019 г. на болоте Моховое-1 было отловлено 29 особей водяного паука (4♂, 1♀, 24 juv.). На ООПТ «Озеро Молочка» (13.07.2024 г.) в зарослях макрофитов были отловлены 2 экземпляра серебрянки: 1♀, 1 juv. На территории болота Моховое-1 (14.11.2019) проведен сбор 40 всплыvших раковин моллюсков (Viviparidae, Physidae, Lymnaeidae, Planorbidae) высотой не менее 12 мм, 23 из них были использованы пауками *A. aquatica* (4♂, 1♀, 18 juv.) как зимовальные камеры. Обследовались также всплыvшие раковины моллюсков перед выходом пауков с зимовки (оз. Старица, Богатовский р-н, 07.05.2020 г.): из 100 обследованных раковин моллюсков (Viviparidae, Lymnaeidae, Planorbidae) *A. aquatica* (1♂, 3♀) был обнаружен лишь в четырех раковинах *Vivipara contectus* (Millet, 1813). Описание точек сбора *A. aquatica*, а также расположенных рядом биотопов, в которых пауки-серебрянки не были обнаружены, см. в таблице.

В настоящее время по подтвержденным коллекционным материалом *A. aquatica* обнаружен в пяти административных районах Самарской области: Ставропольском, Кинельском, Исаклинском, Богатовском и Большечерниговский районах [9, 10, авторские данные]. Согласно обобщенным данным, приведенным в работе Mammola et al., *A. aquatica* встречается в олиготрофных прудах, болотах, небольших озерах и медленно текущих реках [18]. По Райкову *A. aquatica* встречается «в стоячих и медленно текущих водоемах, богатых растительностью» [19]. Для Среднего Поволжья имеются данные для Республики Татарстан, там *A. aquatica* отловлен в пойменных озерах р. Казанка, в Ульяновской области – в озерах в гг. Ульяновск и Димитровград [2, 3]. В Самарской области *A. aquatica* отмечен в оз. Пляжное – искусственном водоеме, образовавшимся при заполнении котлована грунтовыми водами [26], оз. Елшань и оз. Старица – озерах в пойме р. Самара, озере Молочка, болоте Моховое-1, а также в малых реках Сестра и Домашка со слабым течением

**Обилие *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) и качественная оценка водоёмов его местообитаний
в Самарской области**

**Table. Abundance of *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) and qualitative assessment of reservoirs
of its habitats in the Samara region**

№, координаты и дата сбора / №, coordinates and date of collection	Кол-во <i>A. aquatica</i> (экз.) / Number of <i>A. aquatica</i> (copies)	Глубина места сбора, м / Depth of the collection point, m	Погруженные макрофиты (проекционное покрытие, %) / Submerged macrophytes (projection coverage, %)	Качество воды по BMWP (численное значение индекса) *** Класс качества воды по упрощенной методике Вудивисса / BMWP water quality (numerical value of the index)*** Water quality class according to the simplified Woodiwiss method
1	2	3	4	5
№ 1 река Сестра / Sister river 52°04'05.8"N, 50°14'30.8"E 09.09.2019	26	0,3–0,6	Урутъ, роголистник, нитчатые водоросли (50%) / <i>Myriophyllum</i> , <i>Ceratophyllum</i> , filamentous algae (50%)	Хорошее (60) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (60) At least «satisfactorily clean»
№ 2 река Сестра / Sister river 52°04'50.0"N, 50°16'26.0"E 19.09.2019	—	0,4	Урутъ (50%) / <i>Myriophyllum</i> (50%)	Плохое (8) Не ниже «грязной» / The bad (8) Not lower than «polluted».
№ 3 река Сестра / Sister river 52°08'16.4"N, 50°25'61.7"E 19.09.2019	—	0,8	Урутъ, нитчатые водоросли (50%) / <i>Myriophyllum</i> , filamentous algae (50%)	Невысокое (26) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Low (26) At least «satisfactorily clean»
№ 4 река Сестра / Sister river 52°04'48.5"N, 50°16'07.5"E 19.09.2019	—	0,35	Урутъ (30%) / <i>Myriophyllum</i> (30%)	Плохое (13) Не ниже «загрязненной» / The bad (13) Not lower than «polluted»
№ 5 река Сестра / Sister river 52°03'13.6"N, 50°13'34.6"E 19.09.2019	118	0,3	Роголистник, рдест (95–98%) <i>Ceratophyllum</i> , <i>Potamogeton</i> (95–98%)	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
№ 6 река Сестра / Sister river 52°03'13.6"N, 50°13'34.6"E 26.09.2023	20	0,3	Роголистник, рдест (95–98%) / <i>Ceratophyllum</i> , <i>Potamogeton</i> (95–98%)	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
№1 река Домашка / Domashka river 52°96'51.9"N, 50°75'36.8"E 23.09.2019	5	0,15–0,25	Элодея, рдест (80%) / <i>Elodea</i> , <i>Potamogeton</i> (80%)	Хорошее (59) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»



Продолжение таблицы / Continuation of the Table

1	2	3	4	5
№ 2 река Домашка / Domashka river 52°96'51.9"N, 50°75'36.8"E 23.09.2019	—	0,3–1	Рдест, уруть (10–15%) / <i>Potamogeton,</i> <i>Myriophyllum</i> (10–15%)	Хорошее (51) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
№ 1 болото Моховое-1 / Mokhovoe -1 swamp 53°07'47"N, 50°42'09"E 14.11.2019	5	0,2–0,4	Растительные остатки отмерших представителей водной флоры / Plant remains of dead representatives of aquatic flora	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
№ 2 болото Моховое-1 / Mokhovoe -1 swamp 53°07'35"N, 50°42'43"E 14.11.2019	—	0,5–1,3	Растительные остатки отмерших представителей водной флоры / Plant remains of dead representatives of aquatic flora	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
№ 3 болото Моховое-1 / Mokhovoe -1 swamp 53°07'.29"N, 50°43'08"E 14.11.2019	23	0,2–0,4	Растительные остатки отмерших представителей водной флоры / Plant remains of dead representatives of aquatic flora	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
№ 4 болото Моховое-1 / Mokhovoe -1 swamp 53°06'42"N, 50°42'43"E 14.11.2019	8	0,1–0,3	Растительные остатки отмерших представителей водной флоры / Plant remains of dead representatives of aquatic flora	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least “satisfactorily clean”
№ 5 болото Моховое-1 / Mokhovoe -1 swamp 53°07'08"N, 50°43'26"E 14.11.2019	—	0,4–0,8	Пузырчатка, телорез, рдест, уруть [37] / <i>Utricularia, Stratiotes,</i> <i>Myriophyllum</i> [37]	Хорошее (55) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (55) At least «satisfactorily clean»
озеро Пляжное* / Beach lake* 53°49'11"N, 49°50'70"E За период 1992, с 1999 по 2001, 2008 гг.	1	—	Представлены заросли макрофитов на небольшой глубине [38] / Macrophyte thickets are represented at shallow depths [38]	«Чистая»-«умеренно-грязная» / “Clean”-“moderately dirty”

Окончание таблицы / Continuation of the Table

1	2	3	4	5
озеро Елшань** / Elshan lake** 52°99'67"N, 51°06'09"E 09.07.2004	1	–	Роголистник, уруть, пузырчатка, водокрас лягушачий, сальвания плавающая (60%) / <i>Ceratophyllum</i> , <i>Myriophyllum</i> , <i>Utricularia</i> , <i>Hydrocharis morsus-ranae</i> L., <i>Salvinia natans</i> L. (60%)	Хорошее (58) Не ниже «удовлетворительно чистой» / Good (58) At least «satisfactorily clean»
озеро Старица / Staritsa lake 53°00'03"N, 51°06'67"E 07.05.2020	4	–	Погруженные макрофиты не отмечены вследствие высокого уровня паводковых вод / Submerged macrophytes are not marked due to the high level of flood waters	Оценка качества воды не проводилась / No water quality assessment was carried out
озеро Молочка / Molochka lake 53°51'044"N, 51°37'443"E 13.07.2024	2	0,4–0,5	Уруть (90–100%) / <i>Myriophyllum</i> (90– 100%)	Оценка качества воды не проводилась / No water quality assessment was carried out

Примечание. * – по [10]; ** – по [9]; *** – соответствие диапазона величин индекса BMWP и качества воды: >150 – исключительное, 101–150 – очень хорошее, 51–100 – хорошее, 26–50 – невысокое, <25 – плохое (по [22]).

Note. * – according to [10]; ** – according to [9]; *** – compliance of the range of values of the BMWP index and water quality: >150 – exceptional, 101–150 – very good, 51–100 – good, 26–50 – low, <25 – poor (according to [22]).

(скорость течения не превышает 0,1–0,2 м/с; в летний межень эти реки могут пересыхать, об разуя цепочку озер).

Во многих источниках [2, 18, 27] приводятся сведения о том, что *A. aquatica* требуетелен к состоянию воды. В Красной книге Республики Татарстан указано, что лимитирующим фактором может являться загрязнение водоема [2]. Данный вид пауков предложено использовать в качестве индикатора состояния окружающей среды [27]. Во всех местах находок *A. aquatica* в Самарской области воду можно отнести к классу качества воды (по BMWP; по Вудивиссу, упрощенная методика) – не ниже «удовлетворительно чистых» (см. таблицу). В работе Ю. А. Ромашковой исследована структура донных сообществ 11 малых озер окрестности г. Тольятти, при этом паук-серебрянка найден только в бентосе озера Пляжное, вода в прибрежье которого по составу и количеству донного населения соответствует II–III классу качества («чистая» и «умеренно-загрязненная»), вода в других

обследованных ею водоемах, где *A. aquatica* не был обнаружен, соответствует V–VI классу (вода «грязная» и «очень грязная») [10].

Кроме состояния водоема важным лимитирующим фактором для *A. aquatica* может являться недостаточное количество погруженных макрофитов. Так, наиболее высокая численность *A. aquatica* отмечена в р. Сестра (см. таблицу), где проективное покрытие погруженными макрофитами (*Myriaphillum*, *Potamogeton*) составляет 90–95%. На необходимость присутствия водной растительности в местах обитания паука-серебрянки указывают и другие современные исследования, приводятся данные о том, что мхи рода *Sphagnum* обеспечивают устойчивую опору для крепящих паутинных нитей конструкции воздушного колокола *A. aquatica* [18, 28, 29]. Для Самарской области к таким растениям, на которых *A. aquatica* строит свой подводный колокол, можно отнести представителей родов *Myriaphillum*, *Ceratophyllum*, *Elodea* и виды *Potamogeton* с мелкими листьями.



Водоем, подходящий для обитания *A. aquatica*, должен иметь мелководные, прогреваемые участки (в наших сборах все пауки были отмечены на глубине 15–50 см; пустые раковины с зимующими пауками были собраны также в неглубоких водоемах) – места концентрации и на жировки их потенциальных кормовых объектов (мелких ракообразных (*Daphnia* sp., *Asellus aquaticus* (Linnaeus 1758))), мелких и средних водных насекомых (Hydophilini, Notonectidae, мелкие Hirudinea, личинки Diptera), личинок Pisces и Amphibia [18, 30, 31].

Выводы

По нашим данным к факторам, лимитирующим распространение и численность *A. aquatica* можно отнести: 1) отсутствие подходящих водоемов (водоемы должны быть не глубокими, хорошо прогреваемыми, с участками со значительным, не менее 60%, проективным покрытием погруженных макрофитов); 2) уничтожение (осушение) мест обитания; 3) загрязнение водоемов.

Наши исследования соотносятся с данными, полученными для Берлина и Бранденбурга [32], где основными угрозами для жизни *A. aquatica* названы разрушение среды его обитания, эвтрофикация, осушение и понижение уровня грунтовых вод.

Учитывая обширный ареал вида, а также наличие в Среднем Поволжье и Приуралье водоемов, пригодных для обитания *A. aquatica*, можно ожидать частые встречи с данным видом пауков. Однако находки *A. aquatica* повсеместно крайне редки и практически всегда представлены единичными экземплярами [2, 3, 9], так как исследователи, вероятно, не используют трудоемкую методику сбора, и из-за этого может сложиться ошибочное мнение, что паук-серебрянка – крайне редкое животное, кандидат к внесению в Красную книгу (в настоящее время вид внесен в региональные Красные книги 6 субъектов Российской Федерации: Нижегородской, Самарской и Тамбовской областей, Республики Татарстан, Чувашия, Мордовия [2, 13, 33–36]).

Авторы работы считают, что следует изменить природоохраный статус *A. aquatica* в региональной Красной книге Самарской области с категории «3 – редкий вид» на категорию «4 – неопределенный по статусу вид».

Список литературы

1. World Spider Catalog. URL: <https://wsc.nmbe.ch/species/8306> (дата обращения: 15.02.2025).
2. *Беспятых А. В. Паук-серебрянка Argyroneta aquatica (Clerck, 1757)* // Красная книга Республики Татарстан: животные, растения, грибы / гл. ред. А. А. Назиров. 3-е изд. Казань : Идел-Пресс, 2016. С. 151–152.
3. Алексеенко Ю. Г., Кузьмин Е. А. Заметки по аранеофауне Ульяновской области (Arachnida: Aranei). Новые фаунистические находки // Природа Симбирского Поволжья : сборник научных трудов XII межрегиональной научно-практической конференции «Естественнонаучные исследования в Симбирском–Ульяновском крае» (Ульяновск, 9–10 декабря 2010 г.). Ульяновск : Корпорация технологий продвижения ; УлГПУ им. И. Н. Ульянова, 2010. Вып. 11. С. 99–103.
4. Esyunin S. L., Tuneva T. K., Farzalieva G. Sh. Remarks on the Ural spider fauna (Arachnida: Aranei). 12. Spiders of the steppe zone of Orenburg Region // Arthropoda Selecta. 2007. Vol.16, № 1. P. 43–63.
5. Пономарёв А. В. Пауки (Arachnida: Aranei) юго-востока Русской равнины: каталог, особенности фауны [Электронный ресурс]. Ростов-на-Дону : Изд-во ЮНЦ РАН, 2022. 640 с. .
6. Скориков А. С. Отчет [о деятельности] Волжской биологической станции за 1902 год // Труды Саратовского общества естествоиспытателей и любителей естествознания. Саратов, 1903. 62 с.
7. iNaturalist community. URL: www.inaturalist.org (дата обращения: 18.01.2025).
8. Logunov D. V., Gromov A. V. Spiders of Kazakhstan. Manchester : Siri Sci. Press, 2012. 232 p.
9. Белослудцев Е. А. Новые находки пауков (Arachnida: Aranei) на территории лесостепного Поволжья // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 196–199. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-2-196-199>
10. Ромашкова Ю. А. Малые озёра урбанизированных территорий г. Тольятти: таксономический состав, структура донных сообществ // Бюл. Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2015. Т. 24, № 4. С. 32–47.
11. Краснобаев Ю. П. Каталог пауков (Aranei) Среднего Поволжья. Самара : Жигулев. гос. природ. заповедник, 2004. 213 с.
12. Краснобаев Ю. П. Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) // Красная книга Самарской области : в 2 т. Т. 2. Редкие виды животных / под ред. чл.-корр. РАН Г. С. Розенберга и проф. С. В. Саконова. Тольятти : ИЭВБ РАН; Кассандра, 2009. С. 33.
13. Белослудцев Е. А. Краснобаев Ю. П. Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) // Красная книга Самарской области : в 2 т. Т. 2. Редкие виды

- животных / под ред. С. В. Симака, А. Е. Кузовенко, С. А. Сачкова, А. И. Файзулина. Самара : Изд-во Самарской государственной областной академии Наиновой, 2019. С. 33.
14. Носова Т. М., Ковригина А. М. Ракообразные и паукообразные в водоемах Самарской области // Биоэкологическое краеведение: мировые, российские и региональные проблемы : материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвящённой 85-летнему юбилею естественно-географического факультета ПГСГА. Самара : ПГСГА, 2014. С. 306–312.
 15. Кузьмин Е. А., Хайретдинова Э. И., Абросимова Е. Г. Аранеофауна пойменных биотопов озер Ульяновской области. Сообщение 1 // Природа Симбирского Поволжья. Вып. 17 : сб. науч. тр. XVIII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае». Ульяновск : Корпорация технологий продвижения, 2016. С. 119–127.
 16. Мороз М. Д., Шаванова Т. М. Водные и околоводные пауки (Arachnida: Aranei) пойменных дубрав Национального парка «Припятский» // Вестник БГУ. Сер. 2. 2007. № 3. С. 63–66.
 17. Голуб В. Б., Цуриков М. Н., Прокин А. А. Коллекции насекомых, Сбор, обработка и хранение материала. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2012. 339 с.
 18. Mammola S., Cavalante R., Isaia M. Ecological preference of the diving bell spider *Argyroneta aquatica* in a resurgence of the Po plain (Northern Italy) (Araneae: Cybaeidae) // Fragmenta Entomologica. 2016. Vol. 48, № 1. P. 9–16. URL: <https://studyres.com/doc/17124470/ecological-preference-of-the-diving-bell-spider-argyronet...> (дата обращения: 15.03.2025).
 19. Райков Б. Е., Римский-Корсаков М. Н. Зоологические экскурсии. М. : Цитадель-трейд, 2002. 640 с.
 20. Павловский Е. Н., Лепнева С. Г. Очерки из жизни пресноводных животных. М. : Советская наука, 1948. 297 с.
 21. A. *aquatica* (Denmark). URL: <https://www.gbif.org/species/2179068/metrics> (дата обращения: 15.03.2025).
 22. Особенности пресноводных экосистем малых рек Волжского бассейна / под ред. Г. С. Розенберга, Т. Д. Зинченко. Тольятти : Кассандра, 2011. 322 с.
 23. Методы экологических исследований. Модуль 1: Изучение животных: учебно-методическое пособие / сост. Е. С. Иванов, Е. В. Бирюкова, В. В. Черная. Рязань : Рязанский гос. ун-т им. С. А. Есенина, 2009. 68 с.
 24. Чертопруд М. В., Чертопруд Е. С. Краткий определитель беспозвоночных пресных вод центра Европейской России. 4-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2011. 219 с.
 25. Кутикова Л. А., Старобогатов Я. И. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР. М. : Гидрометеоиздат, 1977. 512 с.
 26. Бычек Е. А., Варламова О. Е., Выхристюк Л. А., Головатюк Л. А., Зинченко Т. Д., Иватин А. В., Ивакина В. М., Козловский С. В., Краснов С. В., Номоконова В. Н., Насыров Г. А., Сидоренко М. В., Тарасова Н. Г., Шитиков В. К., Юнина В. П. Экологический паспорт городского водоёма. Васильевские озёра. Озеро Пляжное / под ред. Г. С. Розенберга, Т. Д. Зинченко. Тольятти : Комитет экологии и природных ресурсов мэрии, 2000. 77 с.
 27. Seyyar O., Demir H., Kar M., Duman F. *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Araneae: Cybaeidae) as a Biological Indicator for Environmental Pollution of Sultan Marsh National Park, Turkey // Acta Zool. Bulg. 2010. Vol. 62, № 1. P. 107–112.
 28. Masumoto T., Masumoto T., Yoshida M., Nishikawa Y. Time budget of activity in the water spider *Argyroneta aquatica* (Araneae, Argyronetidae) under rearing conditions // Acta Arachnol. 1998. Vol. 47. P. 125–131.
 29. Seyyar O., Demir H. Distribution and habitats of the water spider, *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Araneae, Cybaeidae), in Turkey // Archives of Biological Sciences. 2009. Vol. 61, № 4. P. 773–776.
 30. Золотницкий Н. Ф. Аквариум любителя. М. : Терра, 1993. 784 с.
 31. Узенбаев С. Д., Лябзина С. Н. Экспериментальное изучение действия яда пауков на животных // Зоологический журнал, 2009. Т. 88, вып. 3. С. 300–307.
 32. Hendrich L., Platen R. Die Wasserspinne *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Arachnida: Araneae) in Berlin und Brandenburg. 2019. URL: <https://www.researchgate.net/publication/334848793> (дата обращения: 16.10.2019).
 33. Постановление Правительства Нижегородской области № 212 от 25.04.2024 «Об утверждении перечней видов (подвидов, популяций) живых организмов, занесенных в Красную книгу Нижегородской области и в приложения к Красной книге Нижегородской области». URL: <https://nobl.ru/upload/uf/987/zw6rox0jsv0brjbu06ymd692vnr2nzw8/pop212.pdf> (дата обращения: 18.01.2025).
 34. Лада Г. А., Усов Д. Н. Серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) // Артаев О. Н., Ганжа Е. А., Глушков В. В., Гудина А. Н., Емельянов А. В., Захаров Ю. В., Ишин Р. Н., Калинкина Е. В., Лада Г. А., Медведев Д. А., Миронова Т. А., Околелов А. Ю., Ручин А. Б., Самохин Д. М., Соколов А. С., Соколова Л. А., Усов Д. Н. Красная книга Тамбовской области: Животные. Тамбов : ООО «Издательство Юлис», 2012. С. 12.
 35. Приказ «Об утверждении перечней (списков) объектов животного мира, занесенных в Красную книгу Чувашской Республики (Том 1) и приложения к ней (по состоянию на 1 июля 2010 г.) (с изменениями на 23 декабря 2019 г.)». URL: <https://docs.cntd.ru/document/473609568/titles/2V1GQ75> (дата обращения: 18.01.2025).
 36. Каменев А. Г. Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) // Красная книга Республики Мордовия. Т. 2. Животные. Саранск : Мордовское книжное издательство, 2005. С. 60.
 37. Кузовенко А. Е., Балтушко А. М., Белослудцев Е. А., Березин И. А., Дюжаева И. В., Киреева А. С. Био-



- разнообразие болота Моховое-1 (Кинельский район, Самарская область). Предварительный обзор водной и околоводной биоты // Самарский край в истории России. Вып. 7 : материалы Межрегиональной научной конференции, посвященной 195-летию со дня рождения П. В. Алабина. Самара : СОИКМ им. П. В. Алабина, 2020. С. 132–140.
38. Зинченко Т. Д., Шитиков В. К., Выхристюк Л. А. Типологическая классификация малых озер // Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды : материалы III междунар. науч. конф. (Минск, 17–22 сентября 2006 г.). Минск ; Нарочь : Изд. центр БГУ, 2007. С. 17–18.
- ### References
1. World Spider Catalog. Available at: <https://wsc.nmbe.ch/species/8306> (accessed February 15, 2025).
 2. Bespiatikh A. V. Argyroneta aquatica silver spider (Clerck, 1757). In: Nazirov A. A., ed. Red Book of the Republic of Tatarstan: Animals, plants, fungi. 3rd ed. Kazan, Idel-Press, 2016, pp. 151–152 (in Russian).
 3. Alekseenko Yu. G., Kuzmin E. A. Notes on the araneofauna of the Ulyanovsk region (Arachnida: Aranei). New faunal finds. *The Nature of the Simbirsk Volga region: Collection of scientific papers of the XII interregional scientific and practical conference “Natural Science Research in the Simbirsk–Ulyanovsk Region”* (Ulyanovsk, December 9–10, 2010). Ulyanovsk, Corporation of Advancement Technologies Publ., UIGPU named after I. N. Ulyanov Publ., 2010, iss. 11, pp. 99–103 (in Russian).
 4. Esyunin S. L., Tuneva T. K., Farzalieva G. Sh. Remarks on the Ural spider fauna (Arachnida: Aranei). 12. Spiders of the steppe zone of Orenburg Region. *Arthropoda Selecta*, 2007, vol. 16, no. 1, pp. 43–63.
 5. Ponomarev A. V. *Spiders (Arachnida: Aranei) of the South-east of the Russian Plain: Catalog, fauna features* (Electronic resource). Rostov-on-Don, Publishing House of the UNC RAS, 2022. 640 p. (in Russian).
 6. Skorikov A. S. Report (on activities) Volga Biological Station for 1902. *Proceedings of the Saratov Society of Naturalists and Lovers of Natural Science*. Saratov, 1903. 62 p. (in Russian).
 7. iNaturalist community. Available at: www.inaturalist.org (accessed January 18, 2025).
 8. Logunov D. V., Gromov A. V. *Spiders of Kazakhstan*. Manchester, Siri Sci. Press, 2012. 232 p.
 9. Belosludtsev E. A. New finds of spiders (Arachnida: Aranei) in the territory of the forest-steppe Volga region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 196–199 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-2-196-199>
 10. Romashkova Yu. A. Small lakes of urbanized territories of Tolyatti: Taxonomic composition, structure of bottom communities. *Byull. Samara Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 32–47 (in Russian).
 11. Krasnobaev Yu. P. *Katalog paukov (Aranei) Srednego Povolzh'ya* [Catalog of spiders (Aranei) The Middle Volga region]. Samara, Zhiguli State Nature Museum. Nature Reserve, 2004. 213 p. (in Russian).
 12. Krasnobaev Yu. P. Silver spider *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757). In: Rosenberg G. S., Saxonov S. V., eds. *Red Book of the Samara region: in 2 vols. Vol. 2. Rare species of animals*. Tolyatti, IEVB RAS Publ., Kassandra, 2009, pp. 33 (in Russian).
 13. Belosludtsev E. A., Krasnobaev Yu. P. *Argyroneta aquatica* silver spider (Clerck, 1757). In: Simak S. V., Kuzovenko A. E., Sachkov S. A., Fayzulina A. I., eds. *Red Book of the Samara region: in 2 vols. Vol. 2. Rare species of animals*. Samara, Publishing house of the Samara State Regional Academy of Nayanova, 2019, pp. 33 (in Russian).
 14. Nosova T. M., Kovrigina A. M. Crustaceans and arachnids in the reservoirs of the Samara region. *Bio-ecological Local History: Global, Russian and Regional Problems: Materials of the 3rd All-Russian scientific and practical conference with international participation, dedicated to the 85th anniversary of the Faculty of Natural Geography of the PSGA*. Samara, Samara State University of Social Sciences and Education Publ., 2014, pp. 306–312 (in Russian).
 15. Kuzmin E. A., Khfyretdinova E. I., Abrosimova E. G. Araneofauna of floodplain biotopes of lakes in the Ulyanovsk region. Message 1. In: *Nature of the Simbirsk Volga Region. Iss. 17: Collection of sci. papers XVIII interregional scientific and practical conference “Natural Science Research in the Simbirsk-Ulyanovsk Region”*. Ulyanovsk, Publishing house “Corporation of Promotion Technologies”, 2016, pp. 119–127 (in Russian).
 16. Moroz M. D., Shavanova T. M. Aquatic and near-aquatic spiders (Arachnida: Aranei) of floodplain oak forests of the Pripyatsky National Park. *Bulletin of BSU. Ser. 2*, 2007, no. 3, pp. 63–66 (in Russian).
 17. Golub V. B., Tsurikov M. N., Prokin A. A. *Insect collections. Collection, processing and storage of the material*. Moscow, KMK Scientific Press, 2012. 339 p. (in Russian).
 18. Mammola S., Cavalcante R., Isaia M. Ecological preference of the diving bell spider *Argyroneta aquatica* in a resurgence of the Po plain (Northern Italy) (Araneae: Cybaeidae). *Fragmenta Entomologica*, 2016, vol. 48, no. 1, pp. 9–16. Available at: <https://studyres.com/doc/17124470/ecological-preference-of-the-diving-bell-spider-argyronet...> (accessed March 15, 2025).
 19. Raikov B. E., Rimsky-Korsakov M. N. *Zoologicheskiye ekskursii* [Zoological excursions]. Moscow, Citadel-trade, 2002. 640 p. (in Russian).
 20. Pavlovsky E. N., Lepneva S. G. *Ocherki iz zhizni presnovodnykh zhivotnykh* [Essays from the life of freshwater animals]. Moscow, Sovetskaya nauka, 1948. 297 p. (in Russian).

21. *A. aquatica* (Denmark). Available at: <https://www.gbif.org/species/2179068/metrics> (accessed March 15, 2025).
22. *Osobennosti presnovodnykh ekosistem malykh rek Volzhskogo basseina*. Pod red. G. S. Rosenberg, T. D. Zinchenko [Rosenberg G. S., Zinchenko T. D., eds. Features of freshwater ecosystems of small rivers of the Volga basin]. Tolyatti, Cassandra, 2011. 322 p. (in Russian).
23. *Metody ekologicheskikh issledovaniy. Modul' 1: Izuchenie zhivotnykh: uchebno-metodicheskoye posobiye*. Sost. E. S. Ivanov, E. V. Biryukova, V. V. Chernaya [Ivanov E. S., Biryukova E. V., Chernaya V. V., comp. Methods of environmental research. Module 1: Studying animals: An educational and methodical manual]. Ryazan, Ryazan State University named after S. A. Yesenin Publ., 2009. 68 p.
24. Tchertoprud M. V., Tchertoprud E. S. *Kratkiy opredelitel' bespozvonochnykh presnykh vod tsentra Evropeyskoy Rossii*. 4-e izd. [A brief definition of invertebrates of fresh waters of the center of European Russia. 4th ed.]. Moscow, KMK Scientific Press, 2011. 219 p.
25. Kutikova L. A., Starobogatov Ya. I. *Opredelitel' presnovodnykh bespozvonochnykh Evropeyskoy chasti SSSR* [Determinant of freshwater invertebrates of the European part of the USSR]. Moscow, Gidrometeoizdat, 1977. 512 p. (in Russian).
26. Bychek E. A., Varlamova O. E., Vykhristyuk L. A., Golovatyuk L. A., Zinchenko T. D., Ivatin A. V., Ivakina V. M., Kozlovskiy S. V., Krasnov S. V., Nomokonova V. N., Nasirov G. A., Sidorenko M. V., Tarasova N. G., Shitikov V. K., Yunina V. P. *Ekologicheskiy pasport gorodskogo vodoyёma. Vasil'yevskiy ozera. Ozero Plyazhnoye*. Pod red. G. S. Rosenberg, T. D. Zinchenko [Rozenberg G. S., Zinchenko T. D., eds. Ecological passport of an urban reservoir. Vasilyevsky lakes. Beach Lake]. Tolyatti, Committee of Ecology and Natural Resources of the City Hall Publ., 2000. 77 p. (in Russian).
27. Seyyar O., Demir H., Kar M., Duman F. *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Araneae: Cybaeidae) as a Biological Indicator for Environmental Pollution of Sultan Marsh National Park, Turkey. *Acta Zool. Bulg.*, 2010, vol. 62, no. 1, pp. 107–112.
28. Masumoto T., Masumoto T., Yoshida M., Nishikawa Y. *Argyroneta aquatica* budget of water in Time activity the spider (Araneae, Argyronetidae) under conditions rearing. *Acta Arachnol.*, 1998, vol. 47, pp. 125–131.
29. Seyyar O., Demir H. Water and Distribution of the spider habitats, *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Araneae, Cybaeidae), in Turkey. *Archives of Biological Sciences*, 2009, vol. 61, no. 4, pp. 773–776.
30. Zolotnitskiy N. F. *Akvarium lyubitelya* [Aquarium lovers]. Moscow, Terra, 1993. 784 p. (in Russian).
31. Uzenbayev S. D., Lyabzina S. N. Experimental study of the effect of spider venom on animals. *Zoological Journal*, 2009, vol. 88, iss. 3, pp. 300–307 (in Russian).
32. Hendrich L., Platen R. *Die Wasserspinne Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) (Arachnida: Araneae) in Brandenburg Berlin und. 2019. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/334848793> (accessed October 16, 2019).
33. Decree of the Government of the Nizhny Novgorod Region No. 212 dated 04/25/2024 “On Approval of the Lists of Species (subspecies, populations) of living organisms listed in the Red Book of the Nizhny Novgorod Region and in the Appendices to the Red Book of the Nizhny Novgorod Region”. Available at: <https://nobl.ru/upload/uf/987/zw6rox0jsv0brjbu06ymd692vn-r2nzw8/pop212.pdf> (accessed January 18, 2025).
34. Lada G. A., Usov D. N. *Serebryanka Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757). In: Artayev O. N., Ganzha E. A., Glushkov V. V., Gudina A. N., Emel'yanov A. V., Zakharov Yu. V., Ishin R. N., Kalinkina E. V., Lada G. A., Medvedev D. A., Mironova T. A., Okolelov A. Yu., Ruchin A. B., Samokhin D. M., Sokolov A. S., Sokolova L. A., Usov D. N. *The Red Book of the Tambov Region: Animals*. Tambov, Yulis Publishing House LLC, 2012, pp. 12 (in Russian).
35. Order “On Approval of the Lists (Lists) of wildlife listed in the Red Book of the Chuvash Republic (Volume 1) and its Appendices (as of July 1, 2010) (as amended on December 23, 2019)”. Available at: <https://docs.ctnd.ru/document/473609568/titles/2V1GQ75> (accessed January 18, 2025) (in Russian).
36. Kamenev A. G. Spider-*Argyroneta aquatica* silverfish (Clerck, 1757). In: *Red Book of the Republic of Mordovia. Vol. 2. Animals*. Saransk, Mordovian Book Publishing House, 2005, pp. 60 (in Russian).
37. Kuzovenko A. E., Baltushko A. M., Belosludtsev E. A., Berezin I. A., Dyuzhaeva I. V., Kireeva A. S. Biodiversity of the Mokhovoe-1 swamp (Kinelsky district, Samara region). A preliminary review of aquatic and near-aquatic biota. In: *Samara Region in the History of Russia. Iss. 7: Proceedings of the interregional scientific conference dedicated to the 195th anniversary of the birth of P. V. Alabin*. Samara, Samara Regional Museum of History and Local History named after P. V. Alabin Publ., 2020, pp. 132–140 (in Russian).
38. Zinchenko T. D., Shitikov V. K., Vykhristyuk L. A. Typological classification of small lakes. In: *Lake Ecosystems: Biological Processes, Anthropogenic Transformation, Water Quality. Proceedings of the III international scientific conference (Minsk, September 17–22, 2006)*. Minsk, Naroch Publishing Center of BSU, 2007, pp. 17–18 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.04.2025; одобрена после рецензирования 26.06.2025; принята к публикации 28.06.2025
The article was submitted 21.04.2025; approved after reviewing 26.06.2025; accepted for publication 28.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 342–353

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 342–353

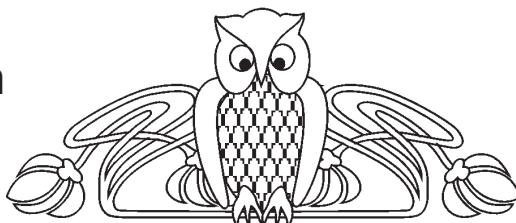
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-342-353>, EDN: VUTZ01

Научная статья

УДК [581.5:582.736] (470.44/.47)

Возрастная и виталитетная структура естественных и реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica*



Ю. И. Кулисёва, И. В. Шилова, Л. В. Гребенюк, А. С. Кашин

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

Кулисёва Юлия Игоревна, аспирант биологического факультета, yulya.kuliseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3715-5837>

Шилова Ирина Васильевна, кандидат биологических наук, ведущий биолог отдела биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», schiva1952@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9828-4229>

Гребенюк Людмила Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий биолог отдела биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», grebenuk2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0812-8861>

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

Аннотация. Представлены результаты анализа онтогенетической и виталитетной структуры *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. – редкого реликтового вида растений, палеоэндемика Юго-Восточной Европы. В рамках мониторинга состояния популяций данного вида в 2024 г. исследованы 21 естественная популяция на территории Волгоградской и Ростовской областей, Р. Калмыкия, Ставропольского края, а также пять реинтродукционных популяций на территории Саратовской области. Определены онтогенетические состояния растений. На основе соотношения возрастных групп установлены типы популяций по системе Л. А. Животовского. Измерены 14 морфологических параметров растений. Произведена оценка виталитетного состояния особей и популяций с использованием индексов IVС и Q. В большинстве естественных популяций *C. wolgarica* доминировали растения зрелого генеративного состояния. Преобладание в ряде популяций других возрастных групп связано с влиянием внешних факторов. Наблюдались все возможные типы онтогенетической структуры, кроме переходного. Все реинтродукционные популяции были молодыми, большинство природных популяций – зрелыми. Исходя из высоких значений жизненности, констатировано, что большая часть естественных и все реинтродукционные популяции процветающие, только две популяции оценены как депрессивные. В некоторых процветающих зрелых популяциях отсутствует самовозобновление, что потенциально может привести к гибели популяций в последующие годы. Показано, что из естественных популяций в наилучшем состоянии находятся те, которые расположены на северо-западе ареала, в наихудшем – несколько юго-восточных популяций. Отмечено негативное воздействие на некоторые популяции пожаров и чрезмерного выпаса скота.

Ключевые слова: *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC., морфометрия, возрастная структура, виталитет, реинтродукция

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-24-00305, <https://rscf.ru/project/24-24-00305/>.

Для цитирования: Кулисёва Ю. И., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кашин А. С. Возрастная и виталитетная структура естественных и реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 342–353. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-342-353>, EDN: VUTZ01

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

Article

Age and vitality structure of natural and reintroduced populations of *Calophaca wolgarica*

Yu. I. Kuliseva, I. V. Shilova, L. V. Grebenyuk, A. S. Kashin

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

Yulia I. Kuliseva, yulya.kuliseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3715-5837>

Irina V. Shilova, schiva1952@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9828-4229>

Lyudmila V. Grebenyuk, grebenuk2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0812-8861>

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



Abstract. The results of the analysis of ontogenetic and vitality structure of *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. – a rare relict plant species, a paleoendemic to South-Eastern Europe – are presented. As part of the monitoring of the condition of this species' populations, 21 natural populations on the territories of Volgograd and Rostov regions, the Republic of Kalmykia, Stavropol Krai, as well as five reintroduced populations on the territory of Saratov region were studied in 2024. The ontogenetic conditions of the plants were determined. Based on age group ratio, the population types were stated by L. A. Zhivotovsky system. 14 morphological parameters of the plants were measured. The vitality structure of the individuals and the populations was assessed using IVC and Q indexes. Mature generative plants prevailed in most natural populations of *C. wolgarica*. Predominance of the other age groups in a few populations was related to impact of the external factors. All possible types of the ontogenetic structure were observed, except a transitional one. All the reintroduced populations were young, most natural ones were mature. Considering the large vitality values, it is stated that the large majority of the natural populations and all the reintroduced populations are prosperous, only two populations are evaluated as depressive. In some prosperous mature populations there is no self-reproduction, which can lead potentially to death of those populations in the following years. It is shown that, among the natural populations, those placed in the north-west of the species area are in the best condition, and a few south-eastern populations are in the worst condition. The negative influence of fire and overgrazing on some populations was noted.

Key words: *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC., morphometry, age structure, vitality, reintroduction

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 24-24-00305, <https://rscf.ru/project/24-24-00305/>.

For citation: Kuliseva Yu. I., Shilova I. V., Grebenyuk L. V., Kashin A. S. Age and vitality structure of natural and reintroduced populations of *Calophaca wolgarica*. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 342–353 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-342-353>, EDN: VUTZOI

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

Введение

В настоящее время одной из важнейших глобальных экологических проблем является сокращение биологического разнообразия. Численность и ареалы многих видов уменьшаются, часть из них находится на грани исчезновения. Особенно уязвимы реликтовые эндемики, которые обычно имеют низкую численность популяций и занимают узколокальные, часто дизъюнктивные ареалы [1, 2].

К таким видам относится майкараган волжский (*Calophaca wolgarica* (L. fl.) DC.) – палеоэндемик Юго-Восточной Европы, реликт эпохи миоцена с дизъюнктивным ареалом. Это засухоустойчивый кустарник семейства Fabaceae Lindl., единственный вид рода, произрастающий в европейской части России [3].

Вид указывается для территорий Волгоградской, Ростовской областей, Ставропольского края, Р. Калмыкия, Донецкой Народной Республики. За пределами России обитает в степях Украины. Вид является асектором ковыльных степных сообществ. Он растёт на степных участках, на чернозёмах, глинистых и каменистых почвах, реже по опушкам горных сосновок или по склонам степных балок [4–6].

Вид включён в Красную книгу Российской Федерации и во все Красные книги регионов, в которых произрастает [4–6]. В настоящее время *C. wolgarica* считается исчезнувшим в Астраханской, Оренбургской, Ульяновской, Самарской и Саратовской областях; его присутствие в последние десятилетия не подтверждается на Кавказе, в Крыму, в Казах-

стане, вид находится на грани исчезновения и в Краснодарском крае [7–10]. В Саратовской области произрастание вида не подтверждается сборами с 1869–1870 гг. [11, 12].

Вид имеет низкий потенциал расселения, характеризуется низкой конкурентоспособностью. Легко выпадает из растительных сообществ под воздействием целого ряда факторов. Основными факторами, угрожающими существованию его популяций, выступают: низкая семенная продуктивность (небольшое число полностью вызревающих семян в бобах), немногочисленный самосев и медленное развитие; неблагоприятные погодные условия для прорастания семян в период диссеминации; затруднённое семенное возобновление на участках с ненарушенным верхним слоем почвенного покрова; высокая степень общего проективного покрытия в фитоценозах; интенсивный выпас, особенно мелкого рогатого скота; степные пожары в любое время года; прямое уничтожение растительного и почвенного покрова сельскохозяйственной и дорожно-строительной техникой; узкая экологическая амплитуда, малочисленность и географическая изолированность популяций [13].

Для разработки мер по увеличению численности и восстановлению популяций *C. wolgarica*, сохранения вида и его генофонда в природной среде важно изучать различные аспекты его биологии и экологии. Целью данной работы было выявление особенностей онтогенетической и виталитетной структуры естественных и реинтродукционных популяций *C. wolgarica*.



Материалы и методы

Материалом для исследования структуры популяций *C. wolgarica* послужили данные, полученные при определении возрастных состояний и соотношений возрастных групп, а также при измерении морфологических признаков у растений. Сбор материала проводился в июне-июле 2024 г. в фазу массового цветения и плодоношения *C. wolgarica*. Исследованы

21 естественная популяция на территории Волгоградской и Ростовской областей, Р. Калмыкия, Ставропольского края (рис. 1). Кроме того, изучены пять реинтродукционных популяций, созданных сотрудниками УНЦ «Ботанический сад» СГУ имени Н. Г. Чернышевского на территории Саратовской области в 2015 и 2020 гг., три из которых находятся в Пугачёвском р-не, и по одной – в Фёдоровском и Ершовском р-нах (табл. 1) [14, 15].

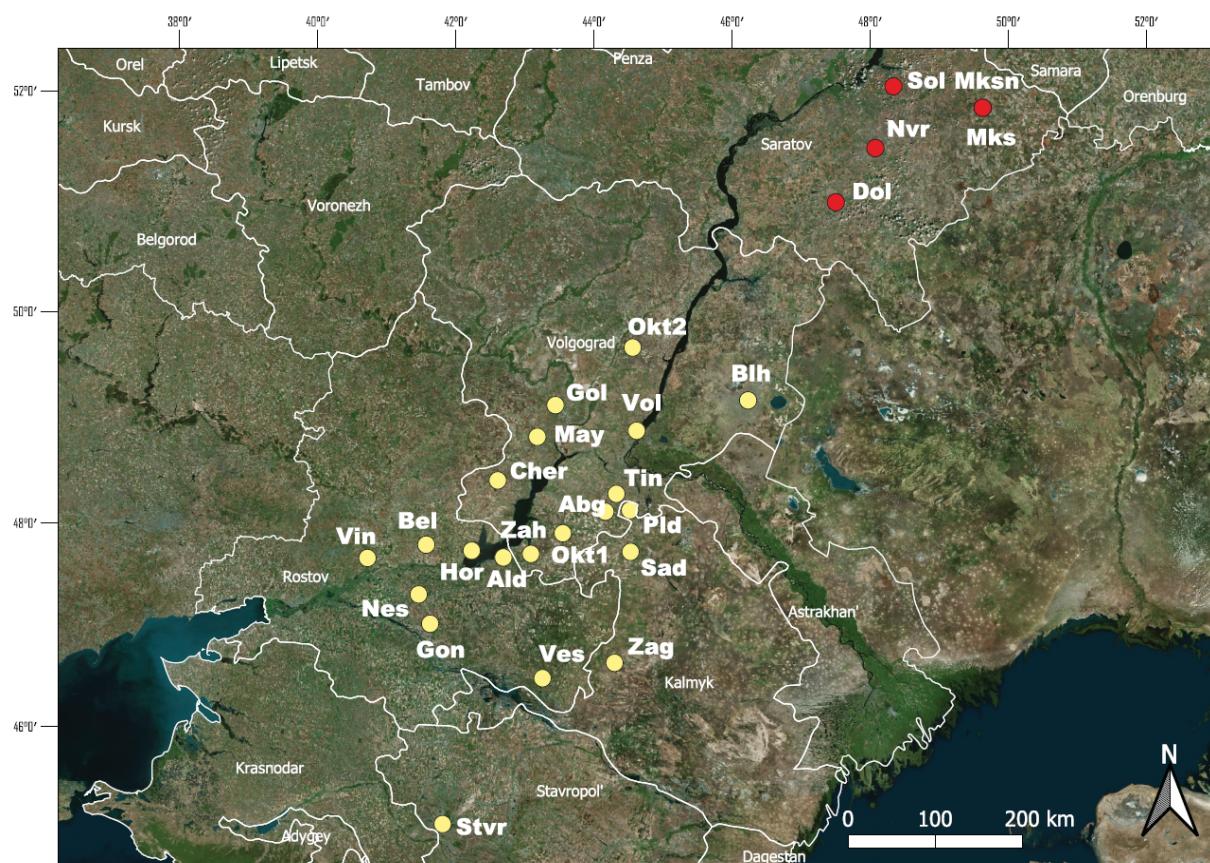


Рис. 1. Местоположение исследованных популяций *C. wolgarica*. Жёлтым отмечены естественные популяции, красным – реинтродукционные (цвет онлайн)

Fig. 1. Placement of *C. wolgarica* studied populations. Yellow is the natural populations, red is the reintroduced populations (color online)

Для анализа онтогенетической структуры популяций в соответствии с рекомендациями выделяли девять основных возрастных состояний особей [16, 17]. Описание их приводится по результатам наших наблюдений и по литературным данным об онтогенезе других видов кустарников из семейства бобовых [14, 18–20]: всходы, или проростки (р), имеют две овальные семядоли и до четырёх простых листьев; ювенильные (ј) имеют только побег первого порядка, стебель не полностью одревесневший,

гладкий, семядоли опадают, нижние листья простые, 6-й – 9-й листья тройчатые, 10-й лист – из 5 листочков; имматурное состояние (im) – побег первого порядка приостанавливает рост, в нижней части присутствуют зачатки или уже развитые побеги второго порядка, стебель одревесневший с более или менее густо сидящими сухими остатками прилистников, листья – из 5–11 листочков; виргинильное (v) – в верхнем ярусе имеются побеги третьего порядка с одревеснением, листья – из 9–19 листочков; молодое

Таблица 1 / Table 1

Местоположение изученных естественных и реинтродукционных популяций *C. wolgarica*
Placement of the studied natural and reintroduced populations of *C. wolgarica*

Регион / Region	Условное обозначение популяций / Conditional designation of population	Местоположение популяций / Placement of populations
Естественные популяции / Natural populations		
Волгоградская область / Volgograd region	Vol	Городищенский р-н, окр. г. Волгоград / Gorodishchensky district, the surroundings of Volgograd city
	Zah	Котельниковский р-н, окр. х. Захаров / Kotelnikovsky district, the surroundings of Zakharov village
	Okt1	Октябрьский р-н, окр. п. Октябрьский / Oktyabrsky district, the surroundings of Oktyabrsky village
	Abg	Светлоярский р-н, окр. с. Абганерово / Svetloyarsky district, the surroundings of Abganerovo village
	Tin	Светлоярский р-н, окр. ст. Тингута / Svetloyarsky district, the surroundings of TInguta village
	Cher	Чернышковский р-н, окр. х. Верхнечимлянский / Chernyshkovsky district, the surroundings of Verkhnetsimlyansky village
	May	Суровикинский р-н, окр. п. Майоровский / Surovikinsky district, the surroundings of Mayorovsky village
	Gol	Калачевский р-н, окр. х. Голубинский / Kalachevsky district, the surroundings of Golubinsky village
	Okt2	Ольховский р-н, окр. п. Октябрьский / Olkhovsky district, the surroundings of Oktyabrsky village
	Blh	Палласовский р-н, окр. оз. Булухта / Pallasovsky district, the surroundings of Lake Bulukhta
Ростовская область / Rostov region	Ves	Ремонтненский р-н, окр. п. Весёлый / Remontnensky district, the surroundings of Vesely village
	Gon	Пролетарский р-н, окр. х. Ганчуков / Proletarsky district, the surroundings of Ganchukov village
	Nes	Мартыновский р-н, окр. х. Несмейновка / Martynovsky district, the surroundings of Nesmeyanovka village
	Vin	Усть-Донецкий р-н, окр. п. Виноградный / Ust'-Donetsky district, the surroundings of Vinogradny village
	Bel	Константиновский р-н, окр. х. Белянский / Konstantinovsky district, the surroundings of Belyansky village
	Ald	Дубовский р-н, окр. п. Алдабульский / Dubovsky district, the surroundings of Aldabulsky village
	Hor	Цимлянский р-н, окр. ст. Хорошевская / Tsimlyansky district, the surroundings of Khoroshevskaya village
Республика Калмыкия / the Republic of Kalmykia	Pld	Малодербетовский р-н, окр. с. Плодовитое / Maloderbetovsky district, the surroundings of Plodovitoye village
	Sad	Сарпинский р-н, окр. с. Садовое / Sarpinsky district, the surroundings of Sadovoye village
	Zag	Целинный р-н, окр. с. Загиста / Tselinny district, the surroundings of Zagista village



Окончание табл. 1 / Continuation of the Table 1

Регион / Region	Условное обозначение популяций / Conditional designation of population	Местоположение популяций / Placement of populations
Естественные популяции / Natural populations		
Ставропольский край / Stavropol Krai	Stvr	Шпаковский р-н, окр. Сенгилеевского вдхр. (г. Ставрополь) / Shpakovsky district, the surroundings of Sengileevsky reservoir (Stavropol city)
Реинтродукционные популяции / Reintroduced populations		
Саратовская область / Saratov region	Mks	Пугачёвский р-н, окр. с. Максютово (посев 2015 г.) / Pugachevsky district, the surroundings of Maksyutovo village (sowing in 2015)
	Dol	Фёдоровский р-н, окр. с. Долина (посев 2015 г.) / Fedorovsky district, the surroundings of Dolina village (sowing in 2015)
	Mksn	Пугачёвский р-н, окр. с. Максютово (посев 2020 г.) / Pugachevsky district, the surroundings of Maksyutovo village (sowing in 2020)
	Sol	Пугачёвский р-н, окр. п. Солянский (посев 2020 г.) / Pugachevsky district, the surroundings of Solyansky village (sowing in 2020)
	Nvr	Ершовский р-н, окр. с. Новоряженка (посев 2020 г.) / Yershovsky district, the surroundings of Novoryazhenka village (sowing in 2020)

генеративное (g_1) – на побегах третьего порядка появляются цветки и плоды, плодоношение нестабильное и нерегулярное; зрелое генеративное (g_2) – крона развита максимально, все побеги цветущие и плодоносящие, плодоношение обильное; старое генеративное (g_3) – крона развита максимально, но не все побеги цветущие, есть усыхающие и усохшие побеги, плодоношение снижается от обильного до незначительного к концу состояния; субсенильные (ss) особи теряют генеративную функцию, живые части небольшие, растения внешне сходны с растениями имматурного состояния, корневище тёмное, рыхлое, с разрушенным центром; сенильные особи (s) не ветвятся, корневище разрушается. В 2024 г. в естественных популяциях наблюдались растения в состоянии от ювенильного до сенильного, в реинтродукционных – от ювенильного до зрелого генеративного. Проростки не были отмечены.

Исходя из соотношения растений разных онтогенетических состояний устанавливали типы популяций по системе Л. А. Животовского [16]. При этом по результатам вычисления индекса возрастности (Δ) и индекса эффективности (ω) популяции разделяли на шесть категорий: молодые, зреющие, зрелые, переходные, стареющие и старые.

В каждой естественной популяции закладывали пробную площадку, на которой случайным образом выбирали 30 зрелых генеративных растений. Размер площадки составлял примерно 200 м². В отдельных случаях вся популяция занимала меньшую площадь и насчитывала меньшее число особей. В случаях сильно разреженных популяций площадь увеличивали, чтобы учесть достаточное число особей. У особей проводили определение 14 морфологических параметров: высота куста, см; диаметр куста, см; число побегов 2-го порядка, шт., число побегов 3-го порядка, шт., длина побега 2-го порядка, см; длина побега 3-го порядка, см; длина междоузлия, см; диаметр стебля, мм; число листьев, шт.; длина листа, см; ширина листа, см; число листочеков, шт.; длина листочка, мм; ширина листочка, мм. Морфометрические параметры *C. wolgarica* в реинтродукционных популяциях определялись у особей всех присутствующих в них возрастных состояний (от ювенильных до зрелых генеративных).

По результатам измерений была определена жизненность популяций. Для анализа виталитетной структуры в качестве учётной единицы принимали особи самой многочисленной возрастной группы. Жизненность популяций

характеризуется индексом виталитета цено-популяций (*IVC*), который рассчитывали по формуле [21]:

$$IVC = \frac{\sum_{i=1}^N X_i^1 / X_i^2}{N},$$

где X_i^1 – среднее значение i -го признака в популяции; X_i^2 – среднее значение i -го признака для всех популяций; N – число признаков. Наибольшие значения *IVC* отвечают наилучшему состоянию.

Для оценки жизненности отдельных особей аналогично вычисляли индекс *IVI*. Ранжированный по индексу виталитета ряд особей разбивали на три класса виталитета: высший

(*a*), средний (*b*) и низкий (*c*). Границы класса *b* устанавливали в пределах границ доверительного интервала среднего значения ($x_{cp} \pm \sigma$). Виталитетный тип популяции определяли по индексу качества популяции *Q*. При этом популяция считается процветающей, если $Q = (a + b)/2 > c$, равновесной – при $Q = c$, депрессивной, если $Q < c$ [21].

Результаты и их обсуждение

В ходе работы было проведено исследование распределения численности особей по возрастным состояниям и процентное соотношение онтогенетических групп (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Онтогенетическая структура популяций *C. wolgarica* Ontogenetic structure of *C. wolgarica* populations

Популяция / Populations	Количество особей по возрастным состояниям, шт. / Number of individuals by age conditions																Всего особей, шт. / Total number of individuals, pcs	
	j		im		v		g ₁		g ₂		g ₃		ss		s			
	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%		
Естественные популяции / Natural populations																		
Vol	0	0.00	12	9.60	12	9.60	20	16.00	76	60.80	5	4.00	0	0.00	0	0.00	125	
Zah	0	0.00	0	0.00	4	2.70	1	0.68	142	95.95	1	0.68	0	0.00	0	0.00	148	
Okt1	1	1.25	7	8.75	13	6.25	15	18.75	37	46.25	7	8.75	0	0.00	0	0.00	80	
Abg	3	3.70	5	6.17	18	22.22	5	6.17	31	38.27	16	19.75	3	3.70	0	0.00	81	
Tin	0	0.00	3	5.00	4	6.67	15	25.00	38	63.33	0	0.00	0	0.00	0	0.00	60	
Cher	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	47	56.63	36	43.37	0	0.00	0	0.00	83	
May	0	0.00	0	0.00	0	0.00	6	13.64	38	86.36	0	0.00	0	0.00	0	0.00	44	
Gol	0	0.00	0	0.00	11	16.92	12	18.46	32	49.23	10	15.38	0	0.00	0	0.00	65	
Okt2	0	0.00	0	0.00	0	0.00	4	3.96	54	53.47	43	42.57	0	0.00	0	0.00	101	
Blh	0	0.00	0	0.00	9	2.24	2	0.50	30	7.46	192	47.76	50	12.44	119	29.60	402	
Ves	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	39	100	0	0.00	39	
Gon	0	0.00	0	0.00	1	4.17	0	0.00	23	95.83	0	0.00	0	0.00	0	0.00	24	
Nes	0	0.00	1	0.98	10	9.80	12	11.76	30	29.41	49	48.04	0	0.00	0	0.00	102	
Vin	0	0.00	1	2.22	2	4.44	2	4.44	40	88.89	0	0.00	0	0.00	0	0.00	45	
Bel	0	0.00	0	0.00	9	18.00	0	0.00	41	82.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	50	
Ald	0	0.00	1	0.78	15	11.63	18	13.95	47	36.43	38	29.46	10	7.75	0	0.00	129	
Hor	0	0.00	0	0.00	1	1.59	2	3.17	60	95.24	0	0.00	0	0.00	0	0.00	63	
Pld	0	0.00	21	9.63	66	30.28	25	11.47	83	38.07	19	8.72	4	1.83	0	0.00	218	
Sad	19	7.25	57	21.76	73	27.86	17	6.49	57	21.76	35	13.36	2	0.76	2	0.76	262	
Zag	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	159	96.95	5	3.05	164	
Stvr	11	16.92	32	49.23	15	23.08	0	0.00	7	10.77	0	0.00	0	0.00	0	0.00	65	
Реинтродукционные популяции / Reintroduced populations																		
Mks	0	0.00	9	27.27	8	24.24	2	6.06	14	42.42	0	0.00	0	0.00	0	0.00	33	
Dol	0	0.00	7	35.00	8	40.00	5	25.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	20	
Mksn	5	9.09	49	89.09	1	1.82	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	55	
Sol	8	13.11	47	77.05	6	9.84	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	61	
Nvr	3	12.50	19	79.17	2	8.33	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	24	



Установлено, что в большинстве естественных популяций *C. wolgarica* доминировали зрелые генеративные растения (g_2). Только в некоторых популяциях преобладали особи других онтогенетических состояний.

В популяции в окр. с. Садовое самой многочисленной группой (27.86 %) были виргинильные растения (v) (рис. 2). В окр. г. Ставрополь большая часть особей (49.23 %) оценивалась как имматурные (im). Стоит отметить, что

молодые растения в основном находились на значительном расстоянии от взрослых особей, рядом с тропами, где травяной покров был более разреженный. Вероятно, этот фактор благоприятно влияет на прорастание семян *C. wolgarica*. Более того, в двух указанных популяциях наблюдалось достаточно большое в сравнении с другими природными популяциями количество ювенильных (j), а proximity от с. Садовое – еще и имматурных растений.

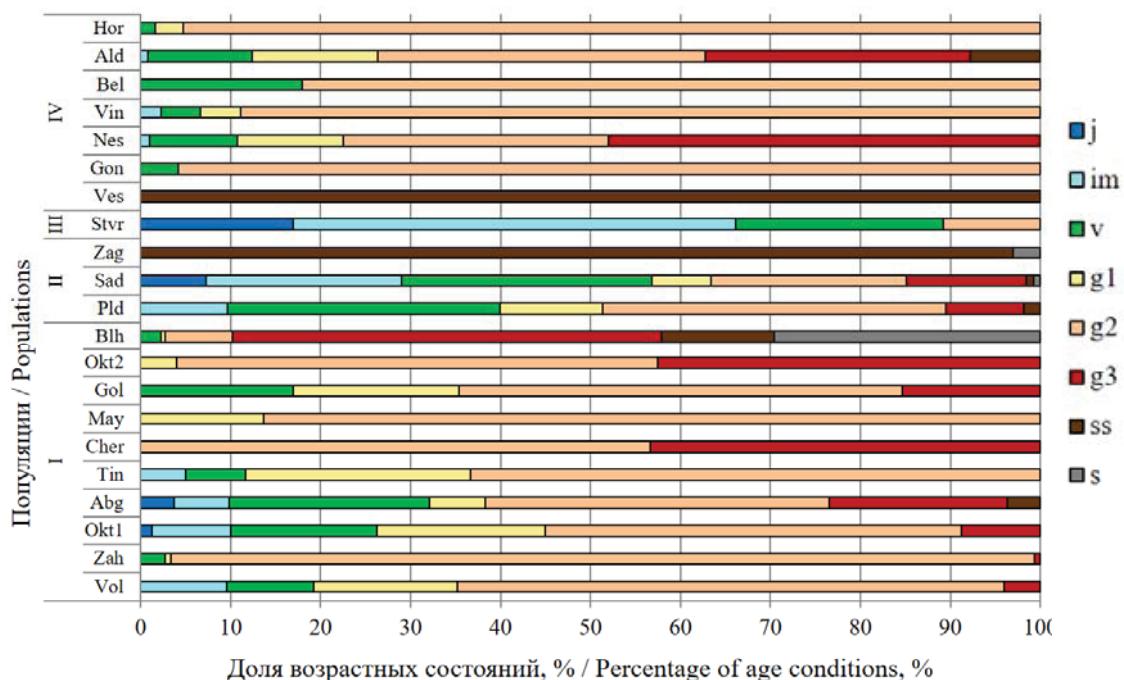


Рис. 2. Возрастная структура естественных популяций *C. wolgarica*. Здесь и далее – возрастные состояния: j – ювенильное, im – имматурное, v – виргинильное, g_1 – молодое генеративное, g_2 – зрелое генеративное, g_3 – старое генеративное, ss – субсенильное, s – сенильное. Регионы: I – Волгоградская область, II – Республика Калмыкия, III – Ставропольский край, IV – Ростовская область (цвет онлайн)

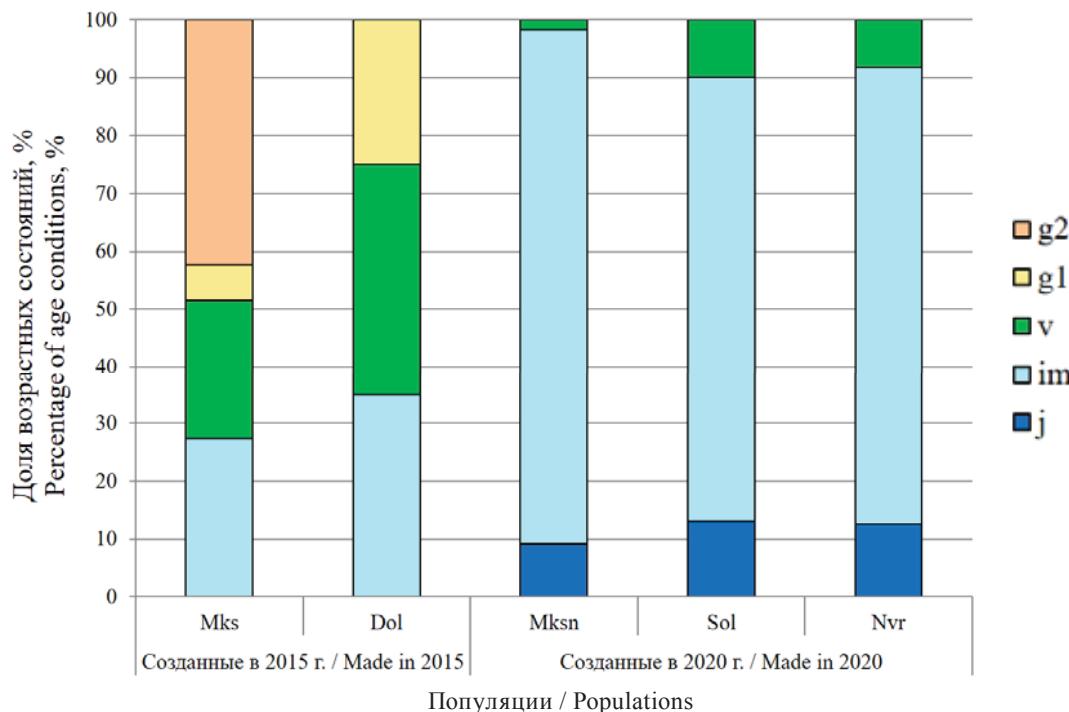
Fig. 2. Age structure of *C. wolgarica* natural populations. Here and later there are age conditions: j – juvenile, im – immature, v – virgin, g_1 – young generative, g_2 – mature generative, g_3 – old generative, ss – subsenile, s – senile. Regions: I – Volgograd region, II – the Republic of Kalmykia, III – Stavropol Krai, IV – Rostov region (color online)

В окр. п. Весёлый 100% особей являются субсенильными (ss), в окр. с. Загиста 96.95% отнесены к субсенильным, остальные 3.05% – к сенильным (s). Растения обеих популяций, вероятно, пострадали вследствие низовых пожаров, следы которых прослеживались в сезон исследования.

Что касается популяций в окр. с. Несмеяновка и оз. Булухта, там преобладали старые генеративные особи (g_3), доля которых была равна 48.04 и 47.76% соответственно. Во второй популяции многие растения характеризовались необильным цветением и плодоношением, нали-

чием значительного количества сухих побегов. Причиной ухудшения общего состояния данной популяции послужили, скорее всего, заморозки весной 2024 г., наиболее экстремально проявившиеся на востоке Волгоградской области. Они затронули и другие популяции вида, но не в столь выраженной форме.

В reintroduktionных популяциях были представлены возрастные группы от ювенильной (j) до зрелой генеративной (g_2) (рис. 3). В пределах группы популяций, созданных в 2015 г., в окр. с. Максютово (Пугачёвский р-н) преобладали зрелые генеративные особи;

Рис. 3. Возрастная структура реинтродукционных популяций *C. wolgarica* (цвет онлайн)Fig. 3. Age structure of *C. wolgarica* reintroduced populations (color online)

в окр. с. Долина (Фёдоровский р-н) в примерно равной доле были представлены растения имматурного и виргинильного состояний. Наиболее многочисленной возрастной группой во всех популяциях, созданных в 2020 г., были имматурные растения. Менее многочисленными были растения ювенильного и виргинильного состояний.

Согласно характеристике онтогенетической структуры по Л. А. Животовскому, среди исследуемых популяций наблюдались все возможные типы соотношения возрастных групп, кроме переходного. Две трети природных популяций относились к зрелому типу. Все реинтродукционные популяции были молодыми.

Однако некоторые процветающие зрелые популяции, расположенные, прежде всего, в Ростовской и Волгоградской областях, характеризовались низкой долей прегенеративных особей в онтогенетической структуре. Это свидетельствует о низкой способности к само воспроизведению этих популяций. Совместно с постепенным старением и отмиранием растений, являющихся на данный момент генеративными, это может привести к гибели популяций в последующие годы.

Результаты анализа виталитетного состояния и онтогенетической структуры популяций *C. wolgarica* представлены в табл. 3. Исходя из показателей жизненности растений, индекс виталитета IVC всех популяций имел достаточно высокие значения от 0.82 до 1.14. Подавляющее большинство естественных популяций процветающие (индекс качества Q находится в пределах 0.38–0.50).

В наилучшем состоянии среди всех популяций находится процветающая популяция в окр. с. Несмияновка (Ростовская обл.) ($IVC = 1.15$). В регионе, где авторами изучено наибольшее количество популяций, – Волгоградской области – наилучшим состоянием характеризуются популяции в Палласовском, Ольховском и Городищенском районах, т.е. самые северные в области популяции. При этом две из них по возрастной структуре являются старой и стареющей.

Две популяции (в окр. х. Алдабульский в Ростовской области и окр. с. Плодовитое в Респ. Калмыкия) были оценены как депрессивные, в них отмечены минимальные значения индексов виталитета (IVC для них составляет 0.86 и 0.82, Q – 0.28 и 0.30 соответственно). Из-за воздействия пожара и крайне



Таблица 3 / Table 3

Характеристика виталитетной и онтогенетической структуры популяций *C. wolgarica*
Characterization of vitality and age structure of *C. wolgarica* populations

Регион / Region	Популяция / Population	IVC	Q	Состояния популяции / Population conditions	
				По виталитету / By vitality	По возрастной структуре / By age structure
Естественные популяции / Natural populations					
Волгоградская область / Volgograd region	Blh	1.07	0.50	Процветающая / Prosperous	Старая / Old
	Okt2	1.09	0.48		Стареющая / Ageing
	Vol	1.10	0.50		
	Gol	0.97	0.40		
	Tin	0.99	0.47		Зрелая / Mature
	Abg	0.95	0.40		
	May	1.01	0.40		
	Cher	1.01	0.45		Стареющая / Ageing
	Okt1	1.03	0.38		
	Zah	0.93	0.38		Зрелая / Mature
Ростовская область / Rostov region	Ald	0.86	0.28	Депрессивная / Depressive	
	Hor	1.09	0.40		
	Bel	0.91	0.48		
	Vin	1.06	0.43		
	Nes	1.15	0.50		
	Gon	1.04	0.48		
Республика Калмыкия / Republic of Kalmykia	Pld	0.82	0.30	Процветающая / Prosperous	Зреющая / Maturing
	Sad	0.96	0.40	Депрессивная / Depressive	Молодая / Young
Ставропольский край / Stavropol Krai	Stvr	0.89	0.50	Процветающая / Prosperous	Молодая / Young
Реинтродукционные популяции / Reintroduced populations					
Саратовская область / Saratov region	Mks	1.09	0.39	Процветающая / Prosperous	
	Dol	0.88	0.36		
	Mksn	0.94	0.44		
	Sol	0.94	0.44		
	Nvr	1.14	0.42		Молодая / Young

интенсивного выпаса две юго-восточные популяции (в окр. п. Веселый в Ростовской области и окр. с. Загиста в Республике Калмыкии) находятся в критическом состоянии.

Все реинтродукционные популяции являются процветающими по виталитету и молодыми по соотношению возрастных групп, значения Q находятся в диапазоне от 0.39 до 0.44.



Заключение

В большинстве естественных популяций *C. wolgarica* доминировали растения зрелого генеративного состояния, что указывает на низкую способность этих популяций к самовозобновлению. Преобладание в ряде популяций других возрастных групп связано с влиянием внешних факторов. Доминирование имматурных или виргинильных растений, скорее всего, обусловлено благоприятными условиями для прорастания семян и развития молодых особей, связанного прежде всего с нарушением целостности дернины.

Среди исследуемых популяций наблюдались все возможные типы онтогенетической структуры, кроме переходного. Все реинтродукционные популяции являются молодыми, большинство природных популяций – зрелыми. Индекс виталитета всех популяций имеет достаточно высокие значения. Большая часть естественных и все реинтродукционные популяции процветающие, только две популяции оценены как депрессивные. Однако в некоторых процветающих зрелых популяциях наблюдается низкая способность к самовозобновлению. Негативное влияние на растения вида оказывают низоаваевые пожары и чрезмерный выпас скота.

Список литературы

- Богослов А. В., Шилова И. В., Пархоменко А. С., Крицкая Т. А., Гребенюк Л. В., Кащин А. С. Состояние популяций видов *Delphinium* L. (Ranunculaceae, Magnoliopsida) в Нижнем Поволжье и прилегающих территориях // Поволжский экологический журнал. 2020. Вып. 3. С. 271–289. <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2020-3-271-289>
- Kondratieva A. O., Parkhomenko A. S., Kritskaya T. A., Shilova I. V., Kasatkin M. Ju., Efimenko S. F., Kashin A. S. Variation patterns in populations of Eastern European *Globularia* (Plantaginaceae, Magnoliopsida) species due to habitat conditions // Biology Bulletin. 2024. Vol. 51, № 10. P. 3337–3352. <https://doi.org/10.1134/S1062359024980061>
- Zhang M-L., Wen Z-B., Fritsch P. W., Sanderson S. C. Spatiotemporal evolution of *Calophaca* (Fabaceae) reveals multiple dispersals in Central Asian Mountains // PLoS ONE. 2015. Vol. 10, № 4. P. 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123228>
- Шмарцева А. Н., Баранова О. Г. Майкараган волжский – *Calophaca wolgarica* (L. f.) Pall. ex Fisch. // Красная книга Российской Федерации. Растения и грибы / отв. ред. Д. В. Гельтман. М. : ВНИИ «Экология», 2024. С. 268–269.
- Исмаилов А. Б. Распространение и охрана *Calophaca wolgarica* (Fabaceae) в России // Ботанический вестник Северного Кавказа. 2018. Вып. 2. С. 13–20.
- Степанова Н. Ю. *Calophaca* Fish. ex DC. – Майкараган // Флора Нижнего Поволжья / под ред. А. К. Скворцова. Т. 2, ч. 2. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2018. С. 178–179.
- Ильина В. Н. Флора Бобовых южных районов Самарской области // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2008. Вып. 5. С. 131–137.
- Масленников А. В. *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC.– Майкараган волжский // Красная книга Ульяновской области. Растения / под науч. ред. Е. А. Артемьевой, О. В. Бородина, М. А. Королькова, Н. С. Ракова. Ульяновск : Артишок, 2008. С. 203–204.
- Литвинская С. А. Майкараган волжский – *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. 1825 // Красная книга Краснодарского края. Растения и грибы / под ред. С. А. Литвинской. Краснодар : Адм. Краснодар. края, 2017. С. 271–272.
- Голосковов В. П. Майкараган – *Calophaca* Fisch. // Флора Казахстана. Т. 5. Алма-Ата : Издательство Академии наук Казахской ССР, 1961. С. 86–87.
- Баум О. О. Отчёт о ботанических исследованиях на правом берегу Волги между Казанью и Сарептой // Протоколы заседаний общества естествоиспытателей при Императорском Казанском университете. 1869–1870 гг. Казань, 1870. С. 65–73.
- Борисова А. Г. Род *Calophaca* Fisch. – Майкараган // Флора Юго-Востока европейской части СССР. Вып. 5. М. ; Л. : Гос. изд-во с.-х. и колх.-коопер. лит-ры, 1931. 585 с.
- Кашин А. С., Петрова Н. А., Шилова И. В., Гребенников К. А., Куликова Л. В. Состояние популяций *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. в Волгоградской области // Поволжский экологический журнал. 2015. Вып. 3. С. 253–267.
- Денисов А. А., Пархоменко А. С., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кащин А. С. Динамика демографической структуры и изменчивость некоторых морфологических параметров *Calophaca wolgarica* (Fabaceae) при реинтродукции в Саратовскую область // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 3. С. 335–341. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-335-341>
- Ефименко С. Ф., Пархоменко А. С., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кулисёва Ю. И., Кащин А. С. Результаты мониторинга реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* на территории Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 415–429. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-415-429>, EDN: KREPJP
- Животовский Л. А. Онтогенетические состояния, эффективная плотность и классификация популяций растений // Экология. 2001. № 21. С. 3–7.



17. Злобин Ю. А., Скляр В. Г., Клименко А. А. Популяции редких видов растений: теоретические основы и методика изучения. Сумы : Университетская книга, 2013. 439 с.
18. Тищенко М. П. Онтогенез караганы древовидной (*Caragana arborescens* Lam.) // Онтогенетический атлас растений / под ред. Л. А. Жуковой. Йошкар-Ола : МарГУ, 2007. Т. IV. С. 37–43.
19. Гаврилова М. Н., Жукова Л. А., Закамская Е. С. Онтогенез дрока красильного (*Genista tinctoria* L.) // Онтогенетический атлас растений / под ред. Л. А. Жуковой. Йошкар-Ола : МарГУ, 2007. Т. V. С. 35–40.
20. Гаврилова М. Н., Жукова Л. А., Закамская Е. С. Онтогенез ракитника русского (*Chamaecytisus ruthenicus* (Fisch. ex Woloszcz.) Klaskova) // Онтогенетический атлас растений / под ред. Л. А. Жуковой. Йошкар-Ола : МарГУ, 2007. Т. V. С. 47–53.
21. Методика изучения популяций редких и ресурсных видов растений на охраняемых природных территориях Республики Башкортостан / под ред. М. М. Ишмуратовой. Уфа : Башк. энцикл., 2020. 276 с.

References

- Bogoslov A. V., Shilova I. V., Parkhomenko A. S., Kritskaya T. A., Grebenyuk L. V., Kashin A. S. Population status of *Delphinium* L. species (Ranunculaceae, Magnoliopsida) in the Lower Volga region and adjacent territories. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2020, iss. 3, pp. 271–289 (in Russian). <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2020-3-271-289>
- Kondratieva A. O., Parkhomenko A. S., Kritskaya T. A., Shilova I. V., Kasatkin M. Ju., Efimenko S. F., Kashin A. S. Variation patterns in populations of Eastern European *Globularia* (Plantaginaceae, Magnoliopsida) species due to habitat conditions. *Biology Bulletin*, 2024, vol. 51, no. 10, pp. 3337–3352. <https://doi.org/10.1134/S1062359024980061>
- Zhang M-L., Wen Z-B., Fritsch P. W., Sanderson S. C. Spatiotemporal evolution of *Calophaca* (Fabaceae) reveals multiple dispersals in Central Asian Mountains. *PLoS ONE*, 2015, vol. 10, no. 4, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123228>
- Shmaraeva A. N., Baranova O. G. *Calophaca wolgarica* (L. f.) Pall. ex Fisch. In: *Krasnaja kniga Rossijskoy Federatsii (rasteniya i gribi)*. Otv. red. D. V. Gel'tman [Geltman D. V., ed. Red Book of the Russian Federation (plants and mushrooms)]. Moscow, VNII "Ecology" Publ., 2024, pp. 268–269 (in Russian).
- Ismailov A. B. Distribution and protection of *Calophaca wolgarica* (Fabaceae) in Russia. *Journal Botanical Herald of the North Caucasus*, 2018, iss. 2, pp. 13–20 (in Russian).
- Stepanova N. Yu. *Calophaca* Fish. ex DC. – Maykaran. In: Skvortsova A. K., ed. *Flora of the Lower Volga region*, vol. 2, part 2. Moscow, KMK Scientific Press, 2018, pp. 178–179 (in Russian).
- Il'ina V. N. Flora of Legumes of the Southern Regions of the Samara Region. *Phytodiversity of Eastern Europe*, 2008, no. 5, pp. 131–137 (in Russian).
- Maslenikov A. V. *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. In: *Krasnaja kniga Ul'janovskoj oblasti (rasteniya)*. Pod nauch. red. E. A. Artem'yevoy, O. V. Borodina, M. A. Korol'kova, N. S. Rakova [Artem'yeva E. A., Borodin O. V., Korol'kov M. A., Rakov N. S., eds. Red Book of the Ulyanovsk Region (plants)]. Ulyanovsk, Artishok, 2008, pp. 203–204 (in Russian).
- Litvinskaya S. A. *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. 1825. In: *Krasnaja kniga Krasnodarskogo kraja (restenija i gribi)*. Pod red. S. A. Litvinskoy [Litvinskaya S. A., ed. Red Book of the Krasnodar Krai (plants and mushrooms)]. Krasnodar, Administratsiya Krasnodarskogo kraja Publ., 2017, pp. 271–272 (in Russian).
- Goloskokov V. P. *Calophaca* Fisch. In: *Flora Kazakhstana. T. 5* [Flora of Kazakhstan. Vol. 5]. Alma-Ata, Izd-vo Akademii nauk Kazakhskoj SSR, 1961, pp. 86–87 (in Russian).
- Baum O. O. Report on botanical research on the right bank o the Volga between Kazan and Sarepta. In: *Protocoly zasedanij obshchestva estestvoispytatelej pri Imperatorskom Kazanskom universitete. 1860–1870 gg.* [Minutes of meetings of the Society of Naturalists at the Imperial Kazan University. 1860–1870]. Kazan', 1870, pp. 65–73 (in Russian).
- Borisova A. G. Cenus *Calophaca* Fisch. In: *Flora Jugovostoka evropejskoj chasti SSSR. Vyp. 5* [Flora of the South-East of the European part of the USSR. Iss. 5]. Moscow, Leningrad, Gos. izd-vo s.-kh. i kolh.-kooper. lit-ry, 1931. 585 p. (in Russian).
- Kashin A. S., Petrova N. A., Shilova I. V., Grebenikov K. A., Kulikova L. V. The state of populations of *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. in the Volgograd region. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2015, iss. 3, pp. 253–267 (in Russian).
- Denisov A. A., Parkhomenko A. S., Shilova I. V., Grebenyuk L. V., Kashin A. S. Dynamics of the demographic structure and variability of some morphological parameters of *Calophaca wolgarica* (Fabaceae) during reintroduction to the Saratov region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 3, pp. 335–341 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-335-341>
- Efimenko S. F., Parkhomenko A. S., Shilova I. V., Grebenuk L. V., Kuliseva Yu. I., Kashin A. S. Results of monitoring of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 415–419 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-415-429>, EDN: KREPJP

16. Zhivotovsky L. A. Ontogenetic states, effective density and classification of plant populations. *Ecology*, 2001, no. 21, pp. 3–7 (in Russian).
17. Zlobin Yu. A., Sklyar V. G., Klimenko A. A. *Populatsii redkikh vidov rastenii: teoreticheskie osnovy i metodika izuchenija* [Populations of rare plant species: Theoretical foundations and methods of study]. Sumy, Universitetskaya kniga, 2013. 439 p. (in Russian).
18. Tishchenko M. P. Ontogenesis of *Caragana arborescens* Lam. In: *Ontogeneticheskij atlas lekarstvennykh rastenij. Pod red. L. A. Zhukovoy. T. IV* [Ontogenetic Atlas of Plants]. Joshkar-Ola, Mari State University Publ., 2004, vol. 4, pp. 37–43 (in Russian).
19. Gavrilova M. N., Zhukova L. A., Zakamskaja E. S. Ontogenesis of *Genista tinctoria* L. In: *Ontogeneticheskij atlas rastenij. Pod red. L. A. Zhukovoy. T. V* [Ontogenetic Atlas of Plants]. Joshkar-Ola, Mari State University Publ., 2007, vol. 5, pp. 35–40 (in Russian).
20. Gavrilova M. N., Zhukova L. A., Zakamskaja E. S. Ontogenesis of *Chamaecytisus ruthenicus* (Fisch. ex Woloszcz.) Klaskova. In: *Ontogeneticheskij atlas rastenij. Pod red. L. A. Zhukovoy. T. V* [Ontogenetic Atlas of Plants]. Joshkar-Ola, Mari State University Publ., 2007, vol. 5, pp. 47–53 (in Russian).
21. *Metodika izucheniya populyatsiy redkikh i resursnykh vidov rastenij na okhranyaemykh prirodnnykh teritoriyakh Respubliki Bashkortostan. Pod red. M. M. Ishmuratovoy* [Methodology for studying populations of rare and resource plant species in protected natural areas of the Republic of Bashkortostan]. Ufa, Bashkirskaya entsiklopediya, 2020. 276 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 17.05.2025; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 20.06.2025
The article was submitted 17.05.2025; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 20.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 354–364

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 354–364

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-354-364>, EDN: VVKLQV

Научная статья

УДК 595.754 (470.324)

Ксерофилизация как вектор формирования постпирогенного комплекса полужесткокрылых насекомых (Heteroptera) в условиях Восточноевропейской лесостепи (на примере Усманского бора, Воронежская область)



В. А. Соболева[✉], Г. М. Мелькумов

Воронежский государственный университет, Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Соболева Виктория Александровна, преподаватель кафедры зоологии и паразитологии, v.soboleva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9971-2766>

Мелькумов Гавриил Михайлович, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и микологии, agaricbim86@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-9652-8163>

Аннотация. В статье рассмотрен состав комплекса полужесткокрылых насекомых (Heteroptera) после пожара 2010 г. в Усманском бору (Воронежская область) по материалам сборов и учетов численности на полигоне мониторинга постпирогенной сукцессии площадью 84 га в 2021–2022 гг. В пределах трех учетных площадей, по 100 кв. м каждая, расположенных на полигоне на трех линиях, оценено влияние микрорельефа и фитоценотической гетерогенности на структуру сообществ полужесткокрылых. Общий состав видов обследованных участков включает 91 вид из 15 семейств. В 2021 г. собрано 67 видов из 12 семейств, в 2022 г. – 68 видов из 13 семейств. Более 50% видового состава – мезоксерофилы и ксерофилы. Абсолютный доминант на всех обследованных пробных площадях обоих лет исследования – живущий на злаках фитофаг *Dimorphopterus spinolae* (Lygaeidae). Субдоминантами выступают фитофаги из семейств Miridae, Lygaeidae, Rhopalidae, Piesmatidae и Pentatomidae, трофически связанные со злаками и маревыми. Учетная площадь № 1 демонстрирует максимальное α-разнообразие (видовое богатство, разнообразие и выравненность) с доминированием мезофильных и мезоксерофильных видов, что коррелирует с микроклиматическими условиями (затененность) и экотонным эффектом (близость к лесному массиву). Экологическая специфика площадей № 2 и № 3 проявляется в выраженной ксерофильной направленности сообществ полужесткокрылых, что обусловлено ксерофитностью фитоценозов (доминирование Poaceae) и открытым характером биотопов. В целом, спустя 10 лет после лесного пожара, на участках с естественным лесовосстановлением сформировался стабильный гемиптерокомплекс, структура которого определяется степенью увлажнения и составом растительности.

Ключевые слова: полужесткокрылые, Heteroptera, гаревые участки, пожары, Усманский бор

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессору В. Б. Голубу (Воронежский государственный университет) за помощь в проверке определений полужесткокрылых насекомых и ценные советы при работе над рукописью статьи.

Для цитирования: Соболева В. А., Мелькумов Г. М. Ксерофилизация как вектор формирования постпирогенного комплекса полужесткокрылых насекомых (Heteroptera) в условиях Восточноевропейской лесостепи (на примере Усманского бора, Воронежская область) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 354–364. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-354-364>, EDN: VVKLQV

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

Article

Xerophilization as a formation vector of the postpyrogenic complex of hemipteran insects (Heteroptera) in the conditions of the Eastern European forest-steppe (on the example of the Usman forest, Voronezh region)

V. A. Soboleva[✉], G. M. Melkumov

Voronezh State University, 1 University Pl., Voronezh 394018, Russia

Viktoria A. Soboleva, v.soboleva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9971-2766>

Gavriil M. Melkumov, agaricbim86@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-9652-8163>

Abstract. The article analyses the current composition of the complex hemipteran insects (Heteroptera) after the fire in 2010 in the Usman pine forest (Voronezh region) based on materials collected and counted at the post-pyrogenic succession monitoring polygon with an area of



84 hectares in 2021–2022. The influence of microrelief and phytocenotic heterogeneity on the structure of Heteroptera communities was assessed within three accounting areas, 100 sq. m each, located on three lines of the polygon. The total composition of hemipteran species includes 91 species from 15 families, 67 species from 12 families in 2021 and 68 species from 13 families in 2022. More than 50% of the species composition's are mesoxerophiles and xerophiles. The absolute dominant species in all the surveyed test areas of both years of the study was living on cereals, phytophage *Dimorphopterus spinolae* (Lygaeidae). Subdominants are phytophages from the families Miridae, Lygaeidae, Rhopalidae, Piesmatidae and Pentatomidae, which are trophically associated with cereals and goosefoots. Accounting area № 1 demonstrates maximum α-diversity (species richness, diversity, and evenness) with a predominance of mesophilic and mesoxerophilic species. This composition of subdominants correlates with microclimatic conditions (shading) and the ecotone effect (proximity to the forest mass). The ecological specificity of plots № 2 and № 3 is characterized by a pronounced xerophilic orientation of the hemipteran communities, which is attributed to the xerophytic nature of the phytocenoses (dominance of Poaceae) and the open character of the habitats. In general, ten years after the forest fire, a stable hemipteran complex has formed in areas with natural forest regeneration, with its structure determined by moisture levels and vegetation composition.

Keywords: hemiptera insects, Heteroptera, burnt areas, fires, Usman Forest.

Acknowledgments. The authors express their gratitude to Viktor B. Golub (Voronezh State University) for the verification of the identifications of Hemiptera insects and for his valuable advices during the preparation of this article.

For citation: Soboleva V. A., Melkumov G. M. Xerophilization as a formation vector of the postpyrogenic complex of hemipteran insects (Heteroptera) in the conditions of the Eastern European forest-steppe (on the example of the Usman forest, Voronezh region). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 354–364 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-354-364>, EDN: VVKLQV
This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Лесные пожары – одно из самых разрушительных явлений для природных экосистем. Они вызывают глубокие изменения в биогеоценозах, затрагивая их структуру и функциональную организацию. В последние десятилетия наблюдается рост количества и масштабов лесных пожаров, и, согласно прогнозам, эта тенденция сохранится в связи с глобальным потеплением и усилением аридизации климата [1].

Летом 2010 г. европейская часть России столкнулась с продолжительной засухой и аномально высокими температурами, что стало одной из основных причин масштабных пожаров, в том числе в Усманском бору на территории Воронежской области. Интенсивное горение и локально возникающие повторные возгорания полностью уничтожили лесную подстилку, травяной покров и подлесок. Кроме того, была значительно повреждена прикорневая зона деревьев, что привело к их последующему массовому отмиранию. Пожары оказали катастрофическое воздействие и на животный мир пораженных территорий. Больше всего пострадали почвенные беспозвоночные и малоподвижные обитатели напочвенного и травянистого яруса. Однако насекомые с высокой летной активностью, вероятно, смогли мигрировать в более увлажненные стации переживания, чтобы переждать стихийное бедствие [2, 3].

Цель исследования – оценка динамики сукцессионных процессов на основе комплекс-

ного анализа эколого-фаунистических характеристик гемиптерокомплексов (Heteroptera) в пирогенно-трансформированных лесных экосистемах Усманского бора (Воронежская область) в условиях Восточноевропейской лесостепи.

Материалы и методы

Изучение формирования энтомокомплексов на участках бывших гарей проводилось в юго-западной части Усманского бора в Воронежской области в 2021–2022 гг. Пожары затронули несколько лесных кварталов, расположенных вблизи биоцентра Воронежского государственного университета «Веневитиново» (20 км СВ Воронежа; 51°48'43.8" с. ш., 39°23'40.9" в. д.; рис. 1).

С 2011 по 2013 г. на территориях, пострадавших от пожара, проводилась очистка от поврежденных деревьев. Основная часть впоследствии была засажена сосной и березой, в то время как лесной квартал № 22 Сомовского лесничества и смежные участки площадью 84 га оставлены для естественного восстановления. С момента завершения уборки мы наблюдаем за растительными сообществами и их фауной, изучая процессы постпирогенной сукцессии и динамику численности индикаторных видов растений и насекомых. В качестве модельной группы нами был выбран комплекс полужестокрылых, или клопов (Heteroptera). Эти насекомые отличаются широким спектром питания, а также высокой численностью и видовым разнообразием в исследуемых биотопах.



Рис. 1. Постпирогенная экосистема с естественным возобновлением растительности в Усманском бору (20 км северо-восточнее Воронежа) в 2022 г. (фото В. А. Соболевой)

Fig 1. Post-fire ecosystem with natural vegetation recovery in Usman Forest (20 km NE of Voronezh), 2022 (photo by V. A. Soboleva)

Материалами для настоящей работы послужили сборы полужесткокрылых с мая по сентябрь в 2021–2022 гг. на трех пробных площадях размером 10×10 м. Пробная площадь № 1 (51°48'38.8" с. ш., 39°23'40.3" в. д.) расположена у южной границы квартала, рядом с нетронутой пожарами 2010 г. лесной опушкой. Пробная площадь № 2 (51°48'42.7" с. ш., 39°23'40.5" в. д.) находится в центре модельного квартала на открытом, хорошо инсолируемом участке с песчаной и супесчаной почвой. Пробная площадь № 3 (51°48'47.4" с. ш., 39°23'40.3" в. д.) расположена на северной границе квартала, вблизи сфагнового болота «Клюквенное-1».

Участки исследования характеризовались однородным рельефом и почвенными условиями. Проективное покрытие определяли по шкале Браун-Бланке, обилие видов – по шкале Друде: soc – виды, образующие сплошной фон; sor – обильные, но не фоновые виды (sor3 – очень обильно, sor2 – обильно, sor1 – умеренно обильно); sp – редкие виды; sol – единичные особи; rr – очень редкие встречи; un – единственный экземпляр. Флористический состав пробных площадей достаточно сходный, с доминированием представителей семейств Злаки (Poaceae) и Маревые (Chenopodiaceae),

что связано с их высокой адаптивностью к аридным условиям. Подробные характеристики растительных сообществ на каждой пробной площади приведены в табл. 1.

Сбор полужесткокрылых насекомых проводился на обозначенных пробных площадях с интервалом 20 дней по стандартным методикам – кошением энтомологическим сачком, сбор насекомых эксгаустером с почвы и в прикорневой зоне растительности. В результате исследования было собрано и идентифицировано 2274 экземпляра. Определение отдельных видов уточняли на основе материалов фондовых коллекций Зоологического института РАН (Санкт-Петербург).

Основные экологические характеристики видов, включая трофические предпочтения, ярусы растительности и отношение к увлажненности приводятся по литературным данным [4–9] и наблюдениям первого автора настоящей статьи.

Степень сходства комплексов полужесткокрылых насекомых разных учетных площадей приведена на основе числа общих видов и коэффициентов Жаккара и Съеренсена [10]. Для оценки видового богатства и степени выравненности сообществ были использованы индексы Маргалефа, Шеннона и Пиелу [11].



Таблица 1 / Table 1

Описание пробных площадей в Усманском бору (20 км северо-восточнее Воронежа) в 2021–2022 гг.
Description of sampling plots in the Usman Forest (20 km NE of Voronezh) in 2021–2022

Название растений / The name of the plants	Номера пробных площадей / Trial area numbers					
	№ 1		№ 2		№ 3	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022
<i>Calamagrostis epigeios</i> (L.) Roth	soc	soc	sol	sol	sol	rr
<i>Centaurea jacea</i> L.	un	un	—	—	—	—
<i>Chenopodium album</i> L.	cop 2	cop 2	sol	rr	sol	rr
<i>Convallaria majalis</i> L.	—	—	un	un	—	—
<i>Convolvulus arvensis</i> L.	—	—	un	un	un	un
<i>Elitrigia repens</i> (L.) Nevski	—	—	un	un	—	—
<i>Festuca valesiaca</i> Gaud. s. l.	—	—	soc	soc	soc	soc
<i>Genista tinctoria</i> L.	un	un	un	un	sol	sol
<i>Hieracium scabiosum</i> (Sudre) Uksip.	—	—	rr	rr	rr	rr
<i>Rumex acetosa</i> L.	—	—	—	—	un	un
<i>Quercus robur</i> L.	—	rr	un	—	—	—
<i>Silaum silaus</i> (L.) Schinz et Thell.	—	—	un	un	—	—
<i>Gypsophila muralis</i> L.	un	un	—	—	—	—
<i>Sedum telephium</i> L.	sol	sol	sol	sol	sol	rr
<i>Silaum silaus</i> (L.) Schinz et Thell.	sol	sol	un	—	un	un
Растительная формация / Plant formation	Вейниково-маревая / Veynikovo-marevaya		Типчаковая / Typchakovaya		Типчаковая / Typchakovaya	

Результаты и их обсуждение

За два года исследований на учетных площадках модельного квартала Усманского бора в Воронежской области нами был зарегистрирован 91 вид полужесткокрылых насекомых, относящихся к 74 родам и 15 семействам. Полный список выявленных видов полужесткокрылых представлен ниже (семейства приводятся в систематическом порядке в соответствии с их расположением в Каталоге полужесткокрылых насекомых (*Heteroptera*) европейской части России и Урала [12]. Знаком «*» отмечены виды, указывающиеся впервые для Воронежской области. В пределах каждого семейства родовые и видовые названия расположены по алфавиту для удобства их поиска). Распределение числа видов по семействам в составе гемиптерокомплексов исследованных учетных площадок отдельно по годам приведено в табл. 2.

Сем. Tingidae: *Catoplatus nigriceps* Horváth, 1905, *Dictyla echii* (Schrank, 1782), *Dictyonota strichnocera* Fieber, 1844, *Stephanitis pyri* (Fabricius, 1775), *Tingis pilosa* Hummel, 1825; **Сем. Nabidae:** *Himacerus apterus* (Fabricius, 1798), *Nabis brevis brevis* Scholtz, 1847, *N. pseudoferus* Remane, 1949, *N. punctatus* A. Costa, 1847, *Prostemma aeneicolle* Stein, 1857; **Сем. Anthocoridae:** *Anthocoris nemorum* (Linnaeus, 1761), *Orius majusculus* (O. M. Reuter, 1879), *O. minutus* (Linnaeus, 1758), *O. niger* (Wolff, 1811); **Сем. Reduviidae:** *Rhynocoris annulatus* (Linnaeus, 1758); **Сем. Miridae:** *Acetropis carinata* (Herrich-Schaeffer, 1841), *Adelphocoris lineolatus* (Goeze, 1778), *Brachycoleus decolor* O. M. Reuter, 1887, *Campylomma verbasci* (Meyer-Dür, 1843), *Chlamydatus pullus* (O. M. Reuter, 1870), **Criocoris sulcicornis* (Kirschbaum, 1856), *Dryophilocoris flavoquadrimaculatus* (De Geer, 1773), *Halticus apterus* (Linnaeus, 1758), **Halodapus suturalis* (Herrich-Schaeffer, 1837),



Таблица 2 / Table 2

Распределение числа видов по семействам в составе гемиптерокомплексов исследованных учетных площадей на территории модельного полигона в Усманском бору (Воронежская область)

The distribution of the species number by families within the hemipteran complexes of the studied sampling plots in the model polygon in the Usman Forest (Voronezh region)

Семейство полужесткокрылых насекомых / The family of hemiptera	Номера пробных площадей и число видов / Trial area numbers and the number of species					
	№ 1		№ 2		№ 3	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022
Tingidae	2	3	2	1	1	1
Nabidae	1	1	3	2	0	2
Anthocoridae	1	2	3	1	2	2
Reduviidae	1	0	0	0	0	0
Miridae	13	11	14	10	14	7
Lygaeidae	5	10	9	5	8	9
Piesmatidae	1	0	2	1	1	0
Berytidae	1	1	1	1	1	1
Rhopalidae	5	8	6	6	3	5
Coreidae	3	2	1	2	2	2
Cydnidae	0	1	0	1	0	0
Thyreocoridae	0	1	0	0	0	1
Plataspidae	1	0	0	0	0	0
Scutelleridae	0	0	0	0	0	1
Pentatomidae	9	12	6	10	8	10
Σ	43	52	47	40	40	41

Heterocordylus leptocerus (Kirschbaum, 1856), *Hoplomachus thunbergii* (Fallén, 1807), *Lygus gemellatus* (Herrich-Schaeffer, 1835), *L. rugulipennis* Poppius, 1911, *Megalocoleus tanaceti* (Fallén, 1807), *Myrmecophyes alboornatus* (Stål, 1858), *Orthocephalus saltator* (Hahn, 1835), *Orthops kalmii* (Linnaeus, 1758), *Orthotylus flavosparsus* (C. R. Sahlberg, 1841), *Polymerus brevicornis* (O. M. Reuter, 1879), *P. cognatus* (Fieber, 1858), *P. unciniger* Gapon, 2014, *P. unifasciatus* (Fabricius, 1794), *P. vulneratus* (Panzer, 1806), *Stenodema laevigata* (Linnaeus, 1758), *S. calcarata* (Fallén, 1807), *Trigonotylus caelestialium* (Kirkaldy, 1903); **Сем. Lygaeidae:** *Dimorphopterus spinolae* (Signoret, 1857), *Geocoris erythrocephalus* (Lepeletier et Serville, 1825), *Kleidocerys resedae* (Panzer, 1797), *Lygaeus equestris* (Linnaeus, 1758), *Microplax interrupta* (Fieber, 1837), *Nysius ericae* (Schilling,

1839), *N. helveticus* (Herrich-Schaeffer, 1850), *N. senecionis* (Schilling, 1829), *Ortholomus punctipennis* (Herrich-Schaeffer, 1838), *Oxycarenus pallens* (Herrich-Schaeffer, 1850), *Scolopostethus pilosus* Reuter, 1875, *Sphragisticus nebulosus* (Fallén, 1807), *Trapezonotus arenarius* (Linnaeus, 1758), *Xanthochilus quadratus* (Fabricius, 1798); **Сем. Piesmatidae:** *Piesma capitatum* (Wolff, 1804), *P. maculatum* (Laporte, 1833); **Сем. Berytidae:** *Neides tipularius* (Linnaeus, 1758); **Сем. Rhopalidae:** *Brachycarenus tigrinus* (Schilling, 1829), *Chorosoma schillingii* (Schilling, 1829), *Corizus hyoscyami* (Linnaeus, 1758), *Liorhyssus hyalinus* (Fabricius, 1794), *Myrmus miriformis* (Fallén, 1807), *Rhopalus parumpunctatus* Schilling, 1829, *Rh. subrufus* (Gmelin, 1790), *Stictopleurus abutilon* (Rossi, 1790), *S. punctatonervosus* (Goeze, 1778); **Сем. Coreidae:** *Bothrostethus annulipes* (Herrich-



Schaeffer, 1835), *Coreus marginatus* (Linnaeus, 1758), *Gonocerus acuteangulatus* (Goeze, 1778), *Spathocera laticornis* (Schilling, 1839), *Syromastus rhombeus* (Linnaeus, 1767); **Сем. Cydnidae:** *Microporus nigrita* (Fabricius, 1794), *Ochetostethus opacus* (Scholtz, 1847); **Сем. Thyreocoridae:** *Thyreocoris scarabaeoides* (Linnaeus, 1758); **Сем. Plataspidae:** *Coptosoma scutellatum* (Geoffroy, 1785); **Сем. Scutelleridae:** *Eurygaster testudinaria* (Geoffroy, 1785); **Сем. Pentatomidae:** *Aelia acuminata* (Linnaeus, 1758), *Ae. rostrata* Boheman, 1852, *Antheminia lunulata* (Goeze, 1778), *Carpocoris fuscispinus* (Boheman, 1851), *C. purpureipennis* (De Geer, 1773), *Dolycoris baccarum* (Linnaeus, 1758), *Eurydema oleracea* (Linnaeus, 1758), *Eu. ornata* (Linnaeus, 1758), *G. lineatum* (Linnaeus, 1758), *Neottiglossa leporina* (Herrich-Schaeffer, 1830), *Palomena prasina* (Linnaeus, 1761), *Piezodorus lituratus* (Fabricius, 1794), *Sciocoris microphthalmus* Flor, 1860, *Stagonomus bipunctatus* (Linnaeus, 1758).

Анализ комплекса доминантов и субдоминантов

2021 г. По результатам наших исследований в 2021 г. на пробных площадях было собрано в общей сложности 67 видов из 52 родов и 12 семейств. Число общих видов для всех трех площадей составило 20. Сходство фаун полужесткокрылых по результатам сборов в 2021 г. отражены в табл. 4, а индексы видового разнообразия и выравненности в табл. 5.

На пробной площади № 1 было зафиксировано 43 вида из 12 семейств. Отчетливо доминирует среди представителей полужесткокрылых тесно связанный со злаками ксерофильный вид *Dimorphopterus spinolae* (20,5% от числа всех собранных особей на площади). В качестве субдоминантов выступают мезофил *Eurydema oleracea* (8,3%), связанный главным образом с крестоцветными, и два мезоксерофильных вида – полифитофаг *Nysius helveticus* (5,7%) и развивающийся на злаках *Aelia acuminata* (4,9%).

На пробной площади № 2 было зафиксировано 47 видов из 10 семейств. Роль доминанта выполняет ксерофил *D. spinolae* (29,0%), субдоминантами выступают мезоксерофил *Piesma capitatum* (10,2 %), трофически связанный на нашей площадке с марью белой (*Ch. album*), а также мезофильные виды – хищный *Orius majusculus* (7,0 %) и многоядный фитофаг *Lygus gemellatus* (6,8 %).

На пробной площади № 3 было зафиксировано 40 видов из 9 семейств. Доминирует в сообществе ксерофильный олигофитофаг *D. spinolae* (25,4 %). Субдоминантами являются мезоксерофильные виды – полифитофаг *Polymerus vulneratus* (12,9 %) и узкий олигофаг *P. capitatum* (7,1 %).

2022 г. По результатам наших исследований в 2022 г. на пробных площадях было собрано в общей сложности 68 видов из 59 родов и 13 семейств. Число общих видов для всех трех заложенных площадей – 24. Сходство фаун полужесткокрылых по результатам сборов в 2022 г. отражены в табл. 5, а индексы видового разнообразия и выравненности в табл. 6.

На пробной площади № 1 было зафиксировано 52 вида из 11 семейств. Комплекс доминантов составили виды, предпочтитающие для развития стации с недостаточным увлажнением. Отчетливо доминирует *D. spinolae* (15,1%), субдоминантами выступают мезоксерофилы *Aelia acuminata* (7,3%), *Neottiglossa leporina* (5,5 %), *Trigonotylus caelestialium* (4,8%). Все перечисленные виды являются олигофагами и тесно связаны со злаковой растительностью.

На пробной площади № 2 было зафиксировано 40 видов из 11 семейств. Доминирует в сообществе *D. spinolae* (30,4%). В качестве субдоминантов выступают мезоксерофильные виды *Aelia rostrata* (7,2%) и *N. leporina* (6,4%), оба вида развиваются исключительно на злаках.

На пробной площади № 3 был зафиксирован 41 вид из 11 семейств. Комплекс доминирующих видов включает ксерофила *D. spinolae* (22,8%), мезоксерофилов *Neottiglossa leporina* (8,0%) и *Brachycarenus tigrinus* (5,1%), ксерофила *Chorosoma schillingii* (5,1%). Все массовые виды либо связаны в своем развитии со злаками, либо являются полифитофагами.

Ярусное распределение

Анализ ярусного распределения собранных видов клопов позволил объединить их в 9 групп (табл. 3). Выделение группировок проводилось на основе собственных наблюдений и анализа литературных данных по биологии полужесткокрылых.

Среди собранных видов на всех учетных площадках отчетливо доминирует группа хортобионтов. Наиболее многочисленными представителями этой группы в 2021 г. были *Piesma capitatum* (7,3%), *Lygus gemellatus* (5,5%), *Orthotylus flavosparsus* (4,8%) и *Chorosoma schil-*



Таблица 3 / Table 3

**Распределение полужесткокрылых насекомых по ярусам растительности
на исследованных учетных площадях в Усманском бору (Воронежская область)**
**Distribution of hemipteran insects by vegetation layers in the studied sampling plots
in the Usman Forest (Voronezh region)**

Ярусная группа / Longline group	Номера пробных площадей и число видов / Trial area numbers and the number of species					
	№ 1		№ 2		№ 3	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022
Герпетобионт / Herpetobiont	0	4	1	1	1	2
Герпето-хортобионт / Herpeto-hortobiont	3	4	4	3	4	4
Хортобионт / Hortobiont	31	34	32	30	29	28
Хорто-тамнобионт / Horto-thamnobiont	1	2	3	3	1	3
Тамнобионт / Tamnobiote	2	1	2	2	0	0
Тамно-дендробионт / Tamno-dendrobiont	0	3	0	0	1	1
Хорто-дендробионт / Horto-dendrobiont	1	0	1	0	1	0
Хорто-тамно-дендробионт / Horto-tamno-dendrobiont	5	3	4	1	3	3
Дендробионт / Dendrobiont	0	1	0	0	0	0

lingii (4,1%), в 2022 г. – *Neottiglossa leporina* (6,5%), *Aelia acuminata* (5,2%), *Aelia rostrata* (4,5%) и *Trigonotylus caelestialium* (3,3%). Доминанты этого яруса являются преимущественно мезоксерофильными видами, приуроченными в своем развитии к злаковым или маревым растениям.

В течение двух лет учетов проявилась динамика видового состава в пределах каждой из ярусных групп.

На пробной площади № 1 наибольший интерес представляют изменения в группе герпетобионтов. В 2021 г. обитатели напочвенного яруса отсутствовали в сборах, однако в 2022 г. появились сразу 4 вида – ксерофилы *Microporus nigrita* и *Prostemma aeneicolle*, мезоксерофил *Trapezonotus arenarius* и мезофил *Thyreocoris scarabaeoides*. Первых трех, вероятно, привлекли открытые стации с песчаной почвой и подходящими кормовыми ресурсами, последний вид трофически связан на исследованной площади с фиалкой *Viola tricolor*, единично растущей на затененных участках. Кроме того, на площади № 1, расположенной в непосредственной близости к опушке леса, в 2022 г. появились обитатели кустарниково-древесного яруса: тамно-дендробионты *Kleidocerys resedae* (полифитофаг; на подросте березы), *Dryophilocoris flavoquadrimaculatus* (зоофитофаг; на подросте дуба), *Stephanitis pyri* (полифаг) и дендробионт

Anthocoris nemorum (зоофаг; на подросте березы). Это связано, очевидно, с достижением подроста деревьев возраста 4–5 лет. По нашим многолетним наблюдениям большинство дендробионтных видов полужесткокрылых предпочитает питаться на деревьях с более выраженной и объемной кроной.

На площади № 2 на второй год проведения исследований исчез трофически связанный в 2021 г. с подростом дуба хорто-дендробионт *Campylomma verbasci*. Кроме того, сократилось число хорто-тамно-дендробионтных видов с четырех до одного: исчезли *Orius majusculus* и *Orius niger* – хищные виды, связанные с подростом березы, а также *Piezodorus lituratus*, основным кормовым растением которого на нашей учетной площади был дрок красильный (*Genista tinctoria*). Единственный хорто-тамно-дендробионт, отмеченный для площади № 2 в 2022 г. на подросте сосны, зоофаг *Orius minutus*, значительно сократил свою численность по сравнению с предыдущим годом исследований. Подобное изменение в составе и численности видов, связанных с кустарниково-древесной растительностью, определяется, вероятно, отмиранием подроста на обследованном участке. Достаточно высокие дневные температуры и минимальное число осадков летом 2022 г. создали неблагоприятные условия для его выживания.



На пробной площади № 3 в 2022 г. изменения коснулись хорто-тамнобионтов: увеличилось их число с одного до трех видов. Среди появившихся виды с широкими трофическими связями – зоофаги *Nabis pseudoferus* и *N. punctatus*. Обычно для этих видов указывают обитание только в травянистом ярусе. Однако, по нашим наблюдениям, в условиях раннего этапа сукцессии при малом числе хищников из других систематических групп клопы рода *Nabis* охотятся и в кустарниковом ярусе.

Распределение по экологическим группам по отношению к фактору влажности

По отношению к степени увлажненности в оба года исследований на всех пробных площадях наблюдалось практически равное соотношение видов, обитающих в биотопах с достаточным уровнем увлажнения, и видов, предпочитающих более сухие стации (рис. 2). Только на срединной площадке в условиях типчаковой формации на песчаной почве число ксерофилов и мезоксерофилов было несколько большим.

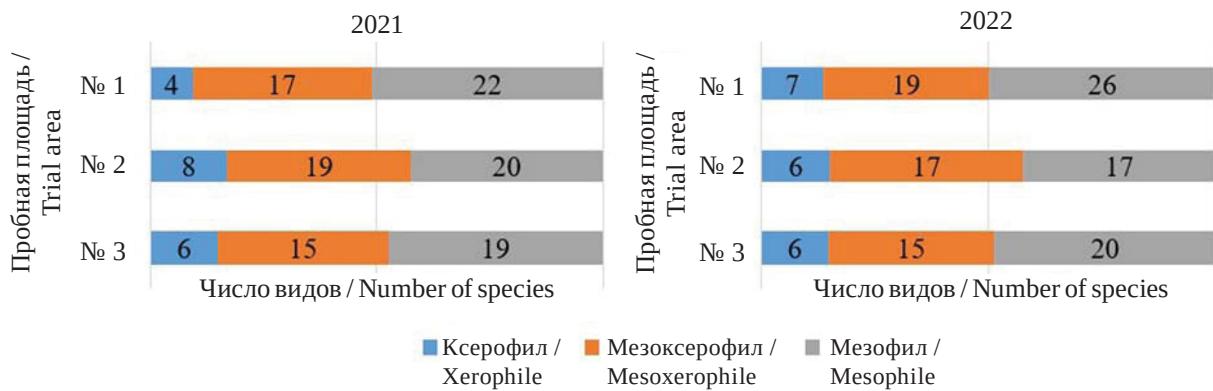


Рис. 2. Соотношение экологических групп полужесткокрылых насекомых по отношению к степени увлажненности на пробных площадях в Усманском бору (Воронежская область) (цвет онлайн)

Fig. 2. The relationship among the ecological groups of hemipteran insects in relation to the moisture levels in the sampling plots in the Usman Forest (Voronezh region) (color online)

Степень сходства комплексов полужесткокрылых пробных площадей

Уровни сходства комплексов полужесткокрылых пробных площадей, в целом, сохраняют свое значение за два года учетов с проявлением динамики, связанной с особенностями погодных условий за это время.

Сохранение в течение двух лет обоснованности площади № 1 по видовому составу и, следовательно, более низкого индекса сходства от других площадей (табл. 4) указывает на стабильное воздействие прилегающего лесного массива на уровень ксерофильности видового состава в сторону его мезофильности. Близкое расположение к опушке леса обеспечивает большую затененность пространства и увлажненность почвы. Эти особенности обеспечили привлечение сюда несколько большего числа видов-мезофилов. Пробные площади № 2 и № 3 характеризуются более ксерофитными условиями и, соответственно, большей насыщенностью мезоксерофильными и ксерофильными видами. Они же демонстрируют и наибольшее

сходство между собой по видовому составу. При этом максимальной общей ксерофильностью характеризуется гемиптерокомплекс центральной части полигона в связи с наиболее высокой ее аридностью.

Богатство, разнообразие и выравненность видового состава комплексов пробных площадей

Различия в индексах видового богатства, разнообразия и выравненности между сравниваемыми пробными площадями отражают стационарные особенности различных участков в пределах полигона исследования и, соответственно, составов гемиптерокомплексов и численности видов на этих участках (табл. 5).

Сохранение максимального видового богатства и разнообразия гемиптерокомплекса на пробной площади № 1 свидетельствует о стабильном влиянии лесного массива на расширение видового состава насекомых прилегающих участков гарей и сохранение сбалансированности его состава. Близость к опушке леса обеспечивает присутствие здесь видов



Таблица 4 / Table 4

**Коэффициенты сходства фаун полужесткокрылых насекомых пробных площадок полигона мониторинга постпирогенной сукцессии
(Усманский бор, Воронежская область)**

Similarity coefficients of the hemipteran insects faunas in the sampling plots of the monitoring polygon for postpyrogenic succession (the Usman Forest, Voronezh region)

Пробная площадь / Trial area	Пробная площадь / Trial area		
	№ 1	№ 2	№ 3
2021			
№ 1	43	$K_s = 0,62$	$K_s = 0,55$
№ 2	$K_j = 0,45$	47	$K_s = 0,71$
№ 3	$K_j = 0,38$	$K_j = 0,55$	40
2022			
№ 1	52	$K_s = 0,65$	$K_s = 0,64$
№ 2	$K_j = 0,48$	40	$K_s = 0,72$
№ 3	$K_j = 0,47$	$K_j = 0,56$	41

Примечание. В пределах каждого года по диагонали отражено число видов в биотопе, в нижней левой части – коэффициент Жаккара (K_j), в верхней правой – коэффициент Съеренсена (K_s).

Note. For each year, the diagonal shows the number of species in the biotope, the lower left section displays the Jaccard coefficient (K_j), and the upper right section shows the Sørensen coefficient (K_s).

Таблица 5 / Table 5

**Индексы видового разнообразия и выравненности сообществ полужесткокрылых насекомых пробных площадей полигона мониторинга постпирогенной сукцессии
(Усманский бор, Воронежская область)**

Species diversity and evenness indices of hemipteran insect communities in the sampling plots of the monitoring polygon for postpyrogenic succession (the Usman Forest, Voronezh region)

Индекс / Index	Номера пробных площадей / Trial area numbers					
	№ 1		№ 2		№ 3	
	2021	2022	2021	2022	2021	2022
Индекс видового богатства Маргалефа / Index of species richness of Margalef	7,53	9,09	7,47	8,07	6,52	7,74
Индекс видового разнообразия Шеннона / Shannon Species Diversity Index	5,546	5,286	1,836	3,008	5,415	5,151
Индекс выравненности Пиелу / Pielou Equalization Index	1,470	1,338	0,478	0,815	1,739	1,387

с различными экологическими требованиями по отношению к абиотическим факторам и благоприятствует высокой численности ряда видов. Высокий индекс выравненности гемиптерокомплекса площади № 1 указывает на наибольшую уравновешенность сформированногося комплекса насекомых на этой части территории бывшей гари.

Почти такое же высокое значение индекса видового богатства Маргалефа на площади № 2 при намного более низких индексах видового разнообразия и выравненности основано на высокой численности отдельных видов, главным образом ксерофильных, таких как *D. spinolae* и др.

Высокие показатели индексов видового богатства и разнообразия гемиптерокомплекса



на площадке № 3 обусловлены её пограничным положением между ксерофитными биотопами и мезофильными участками (сфагновое болото, лесная опушка), что поддерживает существование ксеро- и мезофильных видов.

Выводы

1. На основании результатов анализа сборов и учетов на пробных площадях полигона мониторинга постпирогенной сукцессии, бывшей обширной лесной гари, установлено, что спустя 10 лет после пожара 2010 г. и 8 лет после уборки остатков сгоревших деревьев (в 2021–2022 гг.) сформировался относительно устойчивый комплекс полужесткокрылых насекомых (Heteroptera). За два года на пробных площадях полигона выявлен 91 вид, относящиеся к 74 родам и 15 семействам. В 2021 г. было зафиксировано присутствие 67 видов из 52 родов и 12 семейств, в 2022 г. – 68 видов из 59 родов и 13 семейств.

2. Доминантом на всех учетных площадях полигона в течение двух лет был трофически связанный со злаками *Dimorphopterus spinolae* (Lygaeidae). Субдоминанты – виды из семейств Miridae, Lygaeidae, Rhopalidae, Piesmatidae, Pentatomidae, живущие, главным образом, на злаковых, маревых и крестоцветных, а также, в 2022 г., – хищник *Orius majusculis* (Anthocoridae).

3. Состав комплексов полужесткокрылых в разных частях полигона зависит от расположения по отношению к лесному массиву, сфагновому болоту и особенностей фитоценоза, в пределах которого находится учетная (пробная) площадь. Наибольшей ксерофильностью отличался комплекс полужесткокрылых центральной части полигона с наибольшей ксерофитностью фитоценоза и резким преобладанием здесь растений из семейства Poaceae.

4. Пробная площадь № 1 (южная краевая линия) расположена близко к опушке леса и наиболее затенена, по сравнению с площадями № 2 (центральная часть полигона мониторинга) и № 3 (северная краевая линия). Эти экологические особенности лежат в основе наименьшего сходства видового состава полужесткокрылых площади № 1 с таковым двух других пробных площадей. Кроме того, на площади № 1 выявлено наибольшее число видов-мезофилов и мезоксерофилов; она характеризуется максимальными показателями видового богатства, разнообразия и выравненности гемиптерокомплекса.

Гемиптерокомплексы площадей № 2 и № 3 характеризуются представленностью большего числа мезоксерофилов и ксерофилов. Высокое значение индекса видового богатства Маргалефа на площади № 2 при намного более низких индексах видового разнообразия и выравненности основано на высокой численности отдельных видов, главным образом ксерофильных. Сочетание низкого индекса выравненности с высокими индексами богатства и разнообразия гемиптерокомплекса площади № 3 связано с существованием здесь ландшафтного разнообразия и расположенным неподалеку сфагнового болота.

5. В целом несмотря на то, что полигон мониторинга постпирогенной сукцессии расположен в глубине лесного массива, половина видового состава комплекса полужесткокрылых насекомых (Heteroptera) по своим экологическим требованиям – мезоксерофилы и ксерофилы. Полученные результаты свидетельствуют о ксерофилизации формирующегося энтомокомплекса (на примере гемиптерокомплекса) в процессе естественного постпирогенного лесовозобновления в условиях Восточноевропейской лесостепи.

Список литературы

1. Moriondo M., Good P., Durão R., Bindi M., Giannakopoulos Ch., Corte-Real J. Potential impact of climate change on fire risk in the Mediterranean area // Climate Research. 2006. Vol. 31. P. 85–95.
2. Гонгальский К. Б. Лесные пожары и почвенная фауна. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2014. 169 с.
3. Соболева В. А., Голуб В. Б. Динамика численности клопов-щитников родов *Aelia* и *Neottiglossa* (Heteroptera, Pentatomidae) на зарастающих гарях Усманского бора (Воронежская область) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 225–230. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-225-230>, EDN: SCYJFQ
4. Пучков В. Г. Щитники // Fauna України. Вып. 21, № 1. Київ : Видавництво Академії наук Української РСР, 1961. 340 с.
5. Пучков В. Г. Крайовики // Fauna України. Вып. 21, № 2. Київ : Видавництво Академії наук Української РСР, 1962. 162 с.
6. Пучков В. Г. Лигеиды // Fauna України. Вып. 21, № 3. Київ : Видавництво Академії наук Української РСР, 1963. 388 с.
7. Пучков В. Г. Главнейшие клопы-слепняки – вредители сельскохозяйственных культур. Київ : Наукова думка, 1966. 172 с.



8. Wagner E., Weber H. H. Hétéroptères Miridae // Faune de France. Vol. 67. Paris : Fédération française des Sociétés de sciences naturelles, 1964. 591 p.
9. Péricart J. Hémiptères: Nabidae d'Europe occidentale et du Maghreb // Faune de France. Vol. 71. Paris : Fédération française des Sociétés de sciences naturelles, 1987. 185 p.
10. Розенберг Г. С. Поль Жаккар и сходство экологических объектов // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2012. Т. 21, № 1. С. 190–202.
11. Шитиков В. К., Зинченко Т. Д., Розенберг Г. С. Макроэкология речных сообществ: концепции, методы, модели. Тольятти : Кассандра, 2011. 255 с.
12. Каталог полужесткокрылых насекомых (Heteroptera) европейской части России и Урала / ред. Д. А. Гапон. СПб. : Зоологический институт РАН, 2024. 792 с.
4. Puchkov V. G. Schitniki [Shield bugs]. Fauna of Ukraine, vol. 21, no. 1. Kyiv, Vidavniczto Akademii nauk Ukrains'koi RSR, 1961. 338 p. (in Ukrainian).
5. Puchkov V. G. Krajoviki [Borderers]. Fauna of Ukraine, vol. 21, no. 2. Kyiv, Vidavniczto Akademii nauk Ukrains'koi RSR, 1962. 162 p. (in Ukrainian).
6. Puchkov V. G. Ligeidy [Ligeids]. Fauna of Ukraine, vol. 21, no. 3. Kyiv, Vidavniczto Akademii nauk Ukrains'koi RSR, 1963. 388 p. (in Ukrainian).
7. Puchkov V. G. Glavneshie klopy-slepnyaki – vrediteli sel'skokhozyajstvennykh kul'tur [Major Mirid Bugs (Miridae) – Agricultural Crop Pests]. Kyiv, Naukova dumka, 1966. 172 p. (in Russian).
8. Wagner E., Weber H. H. Hétéroptères Miridae. Faune de France, vol. 67. Paris, Fédération française des Sociétés de sciences naturelles, 1964. 591 p. (in French).
9. Péricart J. Hémiptères: Nabidae d'Europe occidentale et du Maghreb. Faune de France, vol. 71. Paris, Fédération française des Sociétés de sciences naturelles, 1987. 185 p. (in French).
10. Rozenberg G. S. Paul Jaccard and the Similarity of Ecological Objects. Samarskaya Luka: Issues of Regional and Global Ecology, 2012, vol. 21, iss. 1, pp. 190–202 (in Russian).
11. Shitikov V. K., Zinchenko T. D., Rozenberg G. S. Makroekologiya rechnykh soobshchestv: kontseptsii, metody, modeli [Macroecology of river communities: Concepts, methods and models]. Togliatty, Cassandra, 2011. 255 p. (in Russian).
12. Gapon D. A., ed. Catalogue of the Heteroptera of the European part of Russia and Ural. St. Petersburg, Zoological Institute of the Russian Academy of Sciences Publ., 2024. 792 p. (in Russian).

References

1. Moriondo M., Good P., Durão R., Bindi M., Giannakopoulos Ch., Corte-Real J. Potential impact of climate change on fire risk in the Mediterranean area. *Climate Research*, 2006, vol. 31, pp. 85–95.
2. Gongal'skiy K. B. *Lesnye pozhary i pochvennaya fauna* [Forest fires and soil fauna]. Moscow, KMK Scientific Press, 2014. 169 p. (in Russian).
3. Soboleva V. A., Golub V. B. Dynamics of the populations of stink bugs of the genera *Aelia* and *Neottiglossa* (Heteroptera, Pentatomidae) in overgrown with vegetation burnt areas of the Usman Forest (Voronezh region). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 225–230

Поступила в редакцию 14.04.2025; одобрена после рецензирования 26.06.2025; принята к публикации 28.06.2025
The article was submitted 14.04.2025; approved after reviewing 26.06.2025; accepted for publication 28.06.2025

ISSN 1816-9775



25003



ISSN 1816-9775 (Print). ISSN 2541-8971 (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Том 25, выпуск 3

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

