

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

# ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

## Новая серия

Серия: Химия. Биология. Экология

2025

Том 25

Выпуск 1



IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY  
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY

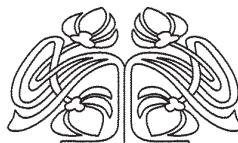


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

# ИЗВЕСТИЯ

## Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 1

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

Черникова О. В., Эм К. Е., Новиков А. В. Количествоенный химический анализ воды при применении мембранный фильтрации 4

Грибанова Я. А., Потапов А. Ю., Карелина К. О., Сливкин А. И., Шихалиев Х. С., Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б. Синтез новых гибридных молекул на основе производных 7-гидрокси-2,2,4-триметилгидрохинолинов 14

Устинова М. Н., Филиппова К. А. Окислительная деструкция тетрациклинов 23

Амелин В. Г., Емельянов О. Э. Неразрушающий контроль таблетированных форм цефуроксима методами ближней ИК-спектроскопии и цифровой цветометрии 34

Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И. Модифицированные планарные сенсоры для разделенного определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков 42

Яковлева А. А., Дударев В. И., Нгуен Т. Л. Х. Повышение эффективности использования песков в качестве искусственных геохимических барьеров 56

#### Биология

Болдырев В. А., Нющенко Е. А., Степанов М. В. Дополнение по сосудистым споровым и голосеменным растениям к сводке «Флора Нижнего Поволжья» (по материалам гербария СГУ (SARAT)) 66

Тучина Е. С., Сурков Ю. И., Серебрякова И. А., Шарабарина Т. В., Генин В. Д., Мусаелян А. Г., Долотов Л. Е., Тучин В. В. *Ex vivo* модель использования метода оптического просветления кожи при антимикробном фотодинамическом воздействии 76

#### Экология

Сажнев А. С., Ащеулова А. А. Мицетофильтные жесткокрылые (Coleoptera) Саратовской области: итоги пятилетних исследований 89

Дьякова Н. А. Эколо-гигиенические исследования надземной части полыни горькой синантропной флоры Центральной России 100

Зимина Т. Н. Разнообразие и изменения в сообществах цианобактерий Волго-Каспия 114

Голубев Д. М., Нестеркина Д. Д., Тарасюк А. К., Глинская О. С., Плешакова Е. В., Глинская Е. В., Нечаева О. В. Субстратный спектр аборигенных углеводородокисляющих бактерий, выделенных из почв с различным уровнем антропогенного воздействия 118

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 21.03.2025.

Подписано в свет 31.03.2025.

Выход в свет 31.03.2025.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 14,42 (15,5).

Тираж 100 экз. Заказ 13-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 рецензироваться. Материалы, отклоненные редакцией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редакцией 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**

**Chernikova O. V., Em K. E., Novikov A. V.**

Quantitative chemical analysis of water in the application of membrane filtration 4

**Gribanova Ya. A., Potapov A. Yu., Karelina K. O.,**

**Slivkin A. I., Shikhaliev Kh. S., Selemenev V. F., Rudakov O. B.** Synthesis of new hybrid molecules based on 7-hydroxy-2,2,4-trimethylhydroquinoline derivatives 14

**Ustinova M. N., Filippova K. A.** Oxidative degradation of tetracyclines 23

**Amelin V. G., Emelyanov O. E.** Non-destructive control of tablet forms of cefuroxime by near-infrared spectroscopy and digital colorometry methods 34

**Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I.**

Modified planar sensors for the separate detection of certain cephalosporin antibiotics 42

**Yakovleva A. A., Dudarev V. I., Nguyen T. L. H.**

Improving the efficiency of using sands as artificial geochemical barriers 56

**Biology**

**Boldyrev V. A., Nyushchenko E. A., Stepanov M. V.**

Addition to the summary of cryptogam vascular and gymnosperms plants: "Flora of the Lower Volga Region" (based on materials of the herbarium of SSU (SARAT)) 66

**Tuchina E. S., Surkov Yu. I., Serebryakova I. A.,**

**Sharabarina T. V., Genin V. D., Musaelyan A. G., Dolotov L. E., Tuchin V. V.** *Ex vivo* model of using the method of optical skin clearing during antimicrobial photodynamic action 76

**Ecology**

**Sazhnev A. S., Ashcheulova A. A.** Mycetophilous beetles (Coleoptera) of the Saratov Oblast:

The results of five years of research 89

**Dyakova N. A.** Ecological and hygienic studies of the aerial part of wormwood of the bitter synanthropic flora of Central Russia 100

**Zimina T. N.** Diversity and development of cyanobacteria in the Volga-Caspian sea 114

**Golubev D. M., Nesterkina D. D., Tarasyuk A. K., Glinskaya O. S., Pleshakova E. V., Glinskaya E. V.,**

**Nechaeva O. V.** The substrate spectrum of native hydrocarbon-oxidizing bacteria isolated from soils with different levels of anthropogenic impact 118

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

**Главный редактор**

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

**Заместитель главного редактора**

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

**Ответственный секретарь**

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

**Члены редакционной коллегии:**

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

Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)

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

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия)

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

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 РАЕН (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; Питермартицбург, 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 РАЕН (Саратов, Россия)

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

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

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

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

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

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

**Members of the Editorial Board:**

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)

Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)

Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)

Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)

Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)

Olga I. Guliy (Saratov, Russia)

Vladimir V. Dubatolov (Novosibirsk, Russia)

Lev A. Dykman (Saratov, Russia)

Alevtina Yu. Egorova (Saratov, Russia)

Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)

Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)

Elena I. Kulish (Ufa, Russia)

Dariya A. Larionova (Ghent, Belgium)

Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)

Pradyumna Kumar Mishra (Bhopal, India)

Yuliya B. Monakhova (Aachen, Germany)

Mikhail B. Mostovski (Tel Aviv, Israel; Pietermaritzburg, South African Republic)

Michail L. Oparin (Saratov, Russia)

Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

Ivan A. Shanzer (Moscow, Russia)

Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)

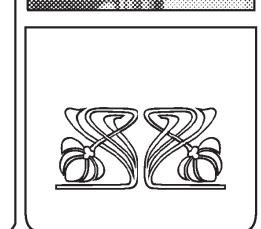
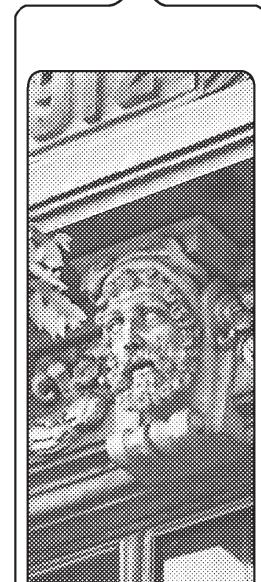
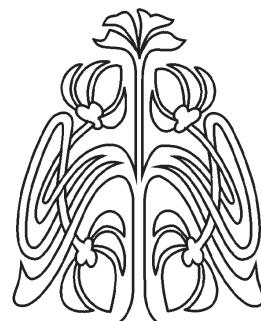
Khidmet S. Shikhaliev (Voronezh, Russia)

Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

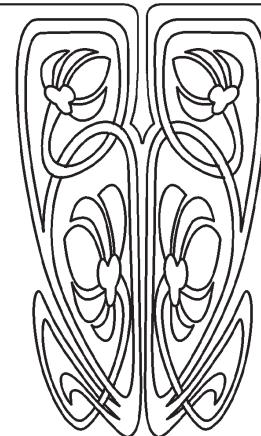
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)

Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)

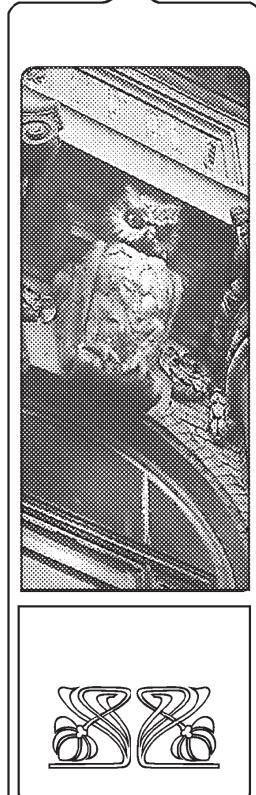
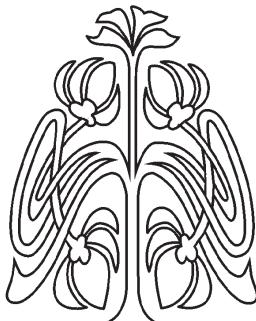
Vladimir M. Zakharov (Moscow, Russia)



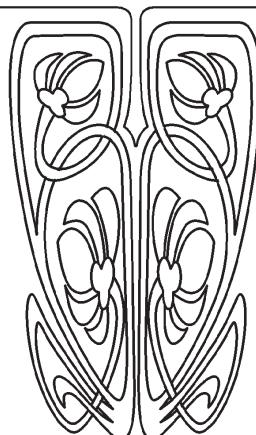
**РЕДАКЦИОННАЯ  
КОЛЛЕГИЯ**



# ХИМИЯ



## НАУЧНЫЙ ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.

2025. Т. 25, вып. 1. С. 4–13

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 4–13

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-4-13>

EDN: СКВНГФ

Научная статья

УДК 543.062:628.1.033

## Количественный химический анализ воды при применении мембранной фильтрации

О. В. Черникова<sup>1</sup> , К. Е. Эм<sup>2</sup>, А. В. Новиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Академия права и управления Федеральной службы исполнения наказаний, Россия, 390000, г. Рязань, ул. Сенная, д. 1

<sup>2</sup>Рязанский государственный агротехнологический университет имени П. А. Костычева, Россия, 390044, г. Рязань, ул. Костычева, д. 1

Черникова Ольга Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры тылового обеспечения уголовно-исполнительной системы, [chernikova\\_olga@inbox.ru](mailto:chernikova_olga@inbox.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4907-8760>

Эм Константин Евгеньевич, соискатель, [emke@mntc.pro](mailto:emke@mntc.pro), <https://orcid.org/0009-0002-6484-8716>

Новиков Александр Валерьевич, аспирант, [novik221299alex@gmail.com](mailto:novik221299alex@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0005-5640-9141>

**Аннотация.** Загрязнение воды представляет опасность для здоровья человека и, как следствие, возникает необходимость определения путей ее очистки. В данном исследовании проведен количественный химический анализ воды, отобранный из скважины и после ее прохождения через мембранные очистки (метод обратного осмоса) в период с 2019 по 2023 гг. Район исследования – г. Москва, пос. Московский. Определялись следующие физико-химические характеристики: запах, цветность, мутность, pH, жесткость общая, перманганатная окисляемость, массовая концентрация ионов аммония, железа общего ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ), нитратов, нитритов, марганца, фторидов, хлоридов, сухого остатка, сульфатов, анионных поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов. Полученные результаты показали эффективность применения мембранных очисток воды. Снизился градус цветности. Мутность, которая превышала нормативные показатели (7,7 ед. по формазину), стала в пределах нормы – 2,1 (ед. по формазину). Значения сухого остатка и перманганатной окисляемости существенно не изменились, данные показатели были в пределах допустимых значений в исходных пробах воды. Высокое содержание железа, превышающее ПДК, снизилось до допустимых значений (от 0,882 до 0,188 мг/дм<sup>3</sup> в среднем за период исследований при ПДК 0,3 мг/дм<sup>3</sup>). Метод позволяет снизить повышенное содержание марганца (с 0,19 до 0,03 мг/дм<sup>3</sup> при ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>) и нефтепродуктов (с 0,16 до 0,06 мг/дм<sup>3</sup> при ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>), а также ионов  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и ПАВ.

**Ключевые слова:** количественный анализ, вода, мембранные очистки, качество

**Для цитирования:** Черникова О. В., Эм К. Е., Новиков А. В. Количественный химический анализ воды при применении мембранный фильтрации // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 4–13. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-4-13>, EDN: СКВНГФ

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



Article

Quantitative chemical analysis of water in the application of membrane filtration

O. V. Chernikova<sup>1</sup>✉, K. E. Em<sup>2</sup>, A. V. Novikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The Academy of the FPS of Russia, 1 Sennaya St., Ryazan 390000, Russia

<sup>2</sup>Ryazan State Agrotechnological University named after P. A. Kostychev, 1 Kostychev St., Ryazan 390044, Russia

Olga V. Chernikova, chernikova\_olga@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4907-8760>

Konstantin E. Em, emke@mntc.pro, <https://orcid.org/0009-0002-6484-8716>

Aleksander V. Novikov, novik221299alex@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-5640-9141>

**Abstract.** Water pollution poses a danger to human health and, as a result, there is a need to identify ways to clean it. In this study, a quantitative chemical analysis of water taken from the well and after its passage through membrane purification (reverse osmosis method) was carried out in the period from 2019 to 2023. The research area is Moscow, Moskovsky settlement. The following physico-chemical characteristics were determined: odor, color, turbidity, pH, total hardness, permanganate oxidizability, mass concentration of ammonium ions, total iron ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ), nitrates, nitrites, manganese, fluorides, chlorides, dry residue, sulfates, anionic surfactants, petroleum products. The results obtained have shown the effectiveness of the use of membrane water purification. The color has decreased. The turbidity, which exceeded the normative indicators (7.7), became within the normal range – 2.1. The values of the dry residue and permanganate oxidizability did not change significantly, their values were within acceptable values in the initial water samples. The high iron content exceeding the MPC decreased to acceptable values (from 0.882 to 0.188 mg/dm<sup>3</sup> on average during the study period at a MPC of 0.3 mg/dm<sup>3</sup>). The method allows to reduce the increased content of manganese (from 0.19 to 0.03 mg/dm<sup>3</sup> at MPC 0.1 mg/dm<sup>3</sup>) and petroleum products (from 0.16 to 0.06 mg/dm<sup>3</sup> at MPC 0.1 mg/dm<sup>3</sup>), as well as ions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and surfactants.

**Keywords:** quantitative analysis, water, membrane purification, quality

**For citation:** Chernikova O. V., Em K. E., Novikov A. V. Quantitative chemical analysis of water in the application of membrane filtration. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 4–13 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-4-13>, EDN: CKBHGF

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

## Введение

Качество воды – глобальная экологическая проблема современного человечества, так как она является одним из ключевых факторов здоровья человека. Практически все источники поступления воды подвергаются антропогенному воздействию разной интенсивности. Проблема качества воды актуальна как в глобальном масштабе, так и в рамках отдельно взятого региона или населенного пункта [1].

Питьевая вода – вода, отвечающая по своему качеству в естественном состоянии или после обработки (очистки, обеззараживания) установленным нормативным требованиям и предназначенная для питьевых и бытовых нужд человека либо для производства пищевой продукции. Речь идет о требованиях к совокупности свойств и состава воды, при которых она не оказывает неблагоприятного влияния на здоровье человека как при употреблении внутрь, так и при использовании в гигиенических целях, а также при производстве пищевой продукции [2].

Качественная питьевая вода – это вода, не содержащая примесей, вредных для здоровья человека. Она должна быть без запаха и цвета,

и безопасна при длительном ее употреблении. В соответствии с санитарно-эпидемиологическими требованиями население должно обеспечиваться питьевой водой в приоритетном порядке в количестве, достаточном для удовлетворения физиологических и бытовых потребностей, также питьевая вода должна быть безопасной в эпидемиологическом и радиационном отношении, безвредна по составу и иметь благоприятные органолептические и гидрохимические показатели [3].

Существуют основные показатели качества питьевой воды. Их условно можно разделить на группы: органолептические показатели; токсикологические показатели; показатели, влияющие на органолептические свойства воды; химические вещества, образующиеся при обработке воды; микробиологические показатели [4].

При употреблении для питья воды с содержанием железа выше норматива человек рискует приобрести различные заболевания печени, аллергические реакции, др. Повышенное содержание марганца в воде оказывает мутагенное действие на человека. Иногда в питьевой воде встречается много солей соляной и серной кис-

лот (хлориды и сульфаты). Употребление такой воды приводит к нарушению деятельности желудочно-кишечного тракта. Данные факты говорят о необходимости постоянного мониторинга содержания различных компонентов в питьевой воде [5].

Очистка воды с использованием современных технологий является дорогостоящей и энергоемкой; существует настоятельная необходимость в исследованиях для выявления новых подходов к очистке воды с меньшими затратами энергии и минимизацией воздействия на окружающую среду. Мембранные технологии доказали свою эффективность при очистке воды за десятилетия продуктивного использования, являются одними из современных достижений, которые успешно позволяют существенно снизить содержание примесей до допустимого уровня [6–8]. Мембранные процессы обладают неоспоримыми преимуществами, включая высокое качество воды при простоте обслуживания, стационарные части с компактной модульной конструкцией, низкий уровень выбросов химического шлама и превосходную эффективность разделения [9–12].

Благодаря недавним инновациям в области как аналитических, так и производственных инструментов, более совершенные мембранные технологии находят применение во множестве направлений для очистки воды [13, 14].

Цель исследования – выполнить количественный химический анализ питьевой воды при использовании мембранных технологий, оценить показатели ее качества.

## Материалы и методы

Объектом исследования являлись химические и физические показатели качества питьевой воды, до и после использования мембранных фильтров в период с 2019 по 2023 г. Применялся мембранный метод очистки воды – обратный осмос, который заключается в фильтрации воды под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемую мембрану. Давление необходимо для преодоления явления осмоса, при котором система уравновешивается, и вода перестает фильтроваться, так как концентрация загрязняющих веществ выравнивается. Для фильтров обратного осмоса использованы коммерческие полупроницаемые мембранные РМ-Нанотех (Россия), состоящие из тонкопленочного

композитного полиамида, имеющие высокую селективность к широкому спектру примесей.

При проведении количественного химического анализа учитывали следующие показатели, определяющие качество питьевой воды:

- запах при 20° С, балл (ГОСТ Р 57164-2016) [15];
- запах при 60° С, балл (ГОСТ Р 57164-2016) [15];
- цветность, градус цветности (ПНД Ф 14.1:2:4.207-04) [16];
- мутность, ЕМФ (ПНД Ф 14.1:2:3:4.213-05) [17];
- водородный показатель (рН), ед.рН (ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97) [18];
- жесткость общая, °Ж (ГОСТ 31954-2012, метод А) [19];
- перманганатная окисляемость, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.154-99) [20];
- массовая концентрация ионов аммония, мг/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 33045-2014, метод А) [21];
- массовая концентрация железа общего (Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>), мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.50-96) [22];
- массовая концентрация нитратов, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.4-95) [23];
- массовая концентрация нитритов, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.3-95) [24];
- массовая концентрация марганца, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.214-06) [25];
- массовая концентрация фторидов, мг/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 4386-89, пункт 3) [26];
- массовая концентрация хлоридов, мг/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 4245-72) [27];
- массовая концентрация сухого остатка, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.114-97) [28];
- массовая концентрация сульфатов, мг/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 31940-2012, метод 2) [29];
- массовая концентрация анионных поверхности-активных веществ, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000) [30];
- массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм<sup>3</sup> (ПНД Ф 14.1:2:4.128-98) [31].

Пробы воды отбирали согласно ГОСТ Р 59024-2020 «Вода. Общие требования к отбору проб» [32]. Пробы доставляли для проведения анализа сразу после отбора в контейнерах со льдом с целью предотвращения изменений качественного и количественного состава воды. Объем пробы составлял 5 л. Отбирали пробы воды ручными пробоотборниками.

При проведении исследований применяли поверенные приборы: фотометр фотоэлектрический КФК-3-01 ЗОМЗ; весы лабораторные



электронные РА214С; рН-метр рН-150МИ; спектрометр атомно-абсорбционный «Квант-2м»; электрод ионоселективный ЭЛИС-131F; анализатор жидкости Флюорат-02-2М; анализатор вольтамперометрический TA-Lab.

Обработку результатов проведенных исследований выполняли в программе LIMS myLab. Данное программное обеспечение рассчитывало предел повторяемости, предел воспроизводимости, неопределенность и другие характеристики для каждого показателя в анализируемых пробах воды. Число параллельных опытов – 2, с доверительной вероятностью 0,95.

### Результаты и их обсуждение

При определении чистоты воды оперируют такими физическими свойствами, как мутность, цвет, запах.

Мутность – показатель содержания в воде различных взвешенных веществ (минерального происхождения – частиц глины, песка, ила; неорганического происхождения – карбона-

тов различных металлов, гидроокиси железа; органического происхождения – планктона, водорослей и др.).

Цветность воды – показатель, характеризующий интенсивность окраски воды. Он измеряется в градусах по платиново-кобальтовой шкале, при этом исследуемая проба воды сравнивается по окраске с эталонными растворами. Цветность воды обусловливается присутствием в ней примесей как органической, так и неорганической природы.

Для чистой воды характерными являются следующие показатели: мутность не более 2,5 ЕМФ (единиц мутности по формазину), отсутствие запаха (в лабораторных условиях показателем является интенсивность запаха), цветность – не более 20 градусов Pt-Co шкалы. Проведенный сравнительный анализ образцов с 2019 по 2023 г. показал, что цветность соответствовала установленным нормам и находилась в пределах 9,3 градуса до применения мембранной очистки и 4,3 градуса после ее применения в среднем за исследуемый период (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

**Химические и физические показатели воды до и после применения мембранного фильтра в среднем за 2019–2023 гг.**

**Chemical and physical parameters of water before and after the application of the membrane filter on average for 2019–2023**

Показатель / Indicator	Вода из скважины / Water from the well	Вода после очистки / Water after purification	Норма / Norm
Цветность / Chroma	9±3	4±1	20(35)
Мутность / Turbidity	8±1	2,1±0,2	2,6(3,5)
pH (ед. pH) / pH	7,8±0,2	7,7±0,2	в пределах 6–9
Перманганатная окисляемость (мг/дм <sup>3</sup> ) / Permanganate oxidizability (mg/dm <sup>3</sup> )	1,4±0,1	1,6±0,1	5
Жесткость общая (°Ж) / Total hardness (°J)	6,1±0,4	7,0±0,4	7(10)
Сухой остаток (мг/дм <sup>3</sup> ) / Dry residue (mg/dm <sup>3</sup> )	0,42±0,03	0,38±0,03	1

Показатель мутности воды из скважины превышал допустимые значения в два раза и составлял 7,7 ед. по формазину в среднем за пять лет исследований. После применения мембранной технологии он снижался и достигал значений 2,1 ед. по формазину, что соответствовало нормативным показателям.

Сухой остаток (общая минерализация) – количественный показатель растворенных в 1 л воды веществ (неорганических солей, органических веществ, кроме газов). Данный показатель также называют общим солесодер-

жанием, получаемым в результате выпаривания профильтрованной воды и высушивании задержанного остатка до постоянной массы. Российскими нормативами допускается минерализация воды, сухой остаток для питьевой воды не должен превышать 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Данные отбора проб показали, что сухой остаток до и после применения обратного осмоса находился в допустимых значениях и составлял 416 и 378 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

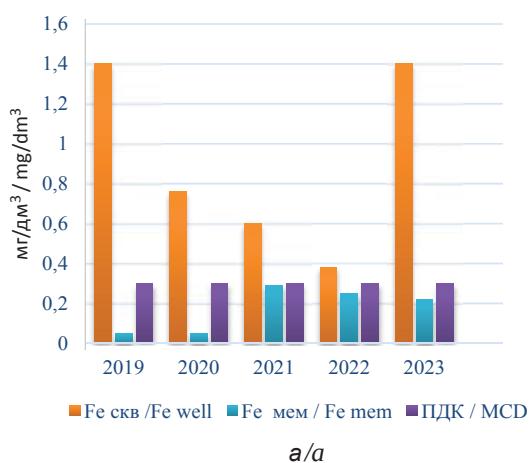
Активная реакция воды определяется соотношением существующих в ней кислых (во-

дородных) и щелочных (гидроксильных) ионов. При ее характеристике пользуются pH. Нормы СанПиН 2.1.3685-21 требуют, чтобы значение pH питьевой воды находилось в пределах 6,0–9,0, что соответствовало образцам наших проб.

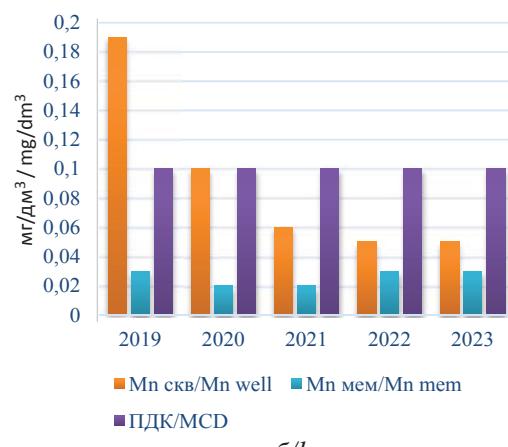
Окисляемость перманганатная – параметр, обусловленный присутствием в воде легкоокисляемых органических веществ; отчасти он может сигнализировать о загрязненности источника сточными водами. По требованиям СанПиН: величина перманганатной окисляемости воды не должна превышать 5,0 мг O<sub>2</sub>/л. Вода с перманганатной окисляемостью менее 5 мг O<sub>2</sub>/л считается чистой, что можно сказать о воде, отобранный и из скважины, и после применения обратного осмоса.

Жесткость воды – показатель, характеризующий содержание в воде солей жесткости (главным образом кальция и магния), по нормам СанПиН 2.1.3684-21 не должна превышать 7,0 мг-экв/л. Представленные образцы соответствуют данным требованиям.

Важно проведение анализа на содержание железа в водах. На концентрацию железа в воде влияют величина pH и содержание кислорода в воде. В колодезной и скважинной воде железо может находиться в окисленной и в восстановленной форме, однако при отстаивании воды оно всегда окисляется и может выпадать в осадок. СанПиН 2.1.3684-21 допускают общее содержание железа не более 0,3 мг/л (рис. 1).



а/а



б/б

Рис. 1. Содержание общего железа (а) и марганца (б) в пробах воды (цвет онлайн)

Fig. 1. Total iron (a) and manganese (b) content in water samples (color online)

Считается, что железо не токсично для человеческого организма, однако при длительном употреблении воды с избыточным содержанием железа может произойти отложение его соединений в тканях и органах человека. Полученные данные свидетельствуют об избыточном содержании железа в природной воде (см. рис. 1). Его концентрация превышала ПДК ежегодно в 1,5–4 раза (от 0,38 до 1,4 мг/дм<sup>3</sup>).

Применение технологии обратного осмоса позволило снизить концентрацию железа и привести его к нормативным показателям: ПДК не должно превышать 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. После очистки его содержание колебалось от 0,05 до 0,29 мг/дм<sup>3</sup>.

Марганец – это металл, активизирующий ряд ферментов, участвующий в процессах дыхания, фотосинтеза, влияющий на кроветворение

и минеральный обмен. Нормы СанПиН 2.1.3684-21 допускают содержание марганца в питьевой воде не более 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Переизбыток марганца в воде может вызвать заболевание костной системы человека. Такая вода имеет неприятный металлический привкус. Ее длительное употребление приводит к отложению марганца в печени. Согласно полученным данным содержание марганца в природной воде было в пределах допустимой концентрации, за исключением 2019 г., и на грани ПДК в 2020 г. Применение мембранный технологии позволило снизить и привести концентрацию марганца до допустимых показателей.

ПДК хлоридов в питьевой воде равняется 300 мг/дм<sup>3</sup>. Повышенное содержание хлоридов с одновременным присутствием в воде



нитритов, нитратов и аммиака встречается в случае загрязненности источника бытовыми сточными водами. Данные табл. 2 показывают, что содержание хлорида как в воде из скважины, так и после мембранный очистки

соответствует требованиям и случаев превышения показателей не наблюдалось за весь период исследований. Содержание хлоридов составляло 17,9 и 11,4 мг/дм<sup>3</sup> соответственно (см. табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Ионный состав воды (мг/дм<sup>3</sup>) до и после применения мембранный очистки  
в среднем за 2019–2023 гг.**

**Ionic composition of water (mg/dm<sup>3</sup>) before and after the application  
of membrane cleaning on average for 2019–2023**

Ион / Ion	Вода из скважины / Water from the well	Вода после очистки / Water after purification	ПДК / MPC
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0,05	<0,01	2,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,1±0,1	0,52±0,07	45
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,57±0,01	0,050±0,003	3,0
F <sup>-</sup>	<0,19	<0,19	1,5
Cl <sup>-</sup>	18±3	11±2	350
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50±5	25±4	500

При избыточном содержании сульфатов в воде у человека возникает расстройство желудочно-кишечного тракта (эти соли обладают слабящим эффектом) (ПДК 500 мг/дм<sup>3</sup>). Содержание фтора в питьевой воде для сохранения здоровья человека должно находиться в пределах 1,5 мг/дм<sup>3</sup>. При повышенном содержании фтора в воде (более 1,5 мг/дм<sup>3</sup>) появляется опасность развития у населения эндемического флюороза, ра�ахита и малокровия. Поэтому в питьевой воде содержание фтора лимитируется. Содержание сульфатов и фторидов в исследуемых образцах не превышало предельно допустимых значений и после прохождения воды через систему обратного осмоса способствовало уменьшению концентрации сульфатов в два раза – с 50 до 25 мг/дм<sup>3</sup>.

Наличие нитритов NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, нитратов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и аммонийных солей NH<sub>4</sub><sup>+</sup> свидетельствует о том, что в воде имеются органические вещества животного происхождения. Рассматриваемая группа ионов находится в тесной взаимосвязи. Нитриты – лучший показатель свежего фекального загрязнения воды, особенно, если одновременно повышенено содержание аммиака и нитритов. Нитраты – показатель более давнего органического фекального загрязнения воды. ПДК в воде: аммоний – 2,0 мг/дм<sup>3</sup>; нитриты – 3,0 мг/л; нитраты – 45,0 мг/л. Концентрация данных ионов в отобранных образцах была

ниже ПДК в 260 раз NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, в 86 раз – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, в 600 – NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, что свидетельствует о чистоте исследуемых источников воды.

Нефтепродукты в воде являются опасными веществами, которые негативно влияют на здоровье человека и экологию в целом. Употребление питьевой воды, в которой содержатся нефтепродукты, грозит развитием рака внутренних органов, болезней пищеварительной и эндокринной систем, заболеваний полости рта и гортани. Суммарное количество нефтепродуктов в питьевой воде не должно превышать 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание нефтепродуктов в исследуемых образцах воды из скважины не превышало ПДК, за исключением 2020 г. После применения системы обратного осмоса их концентрация уменьшалась и находилась в пределах нормы – от 0,02 до 0,06 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 2).

Среди многообразных загрязнений воды, включая сточную воду, особое место занимают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Токсичное действие анионных ПАВ (АПАВ) зависит от способности нарушать проницаемость биологических мембран эритроцитов, миelinовых оболочек нервов и эпителия кишечников. В связи с этим ПАВ вызывают сдвиги в центральной нервной системе, системе крови, желудочно-кишечном тракте, выделительной системе – поражают печень и почки.

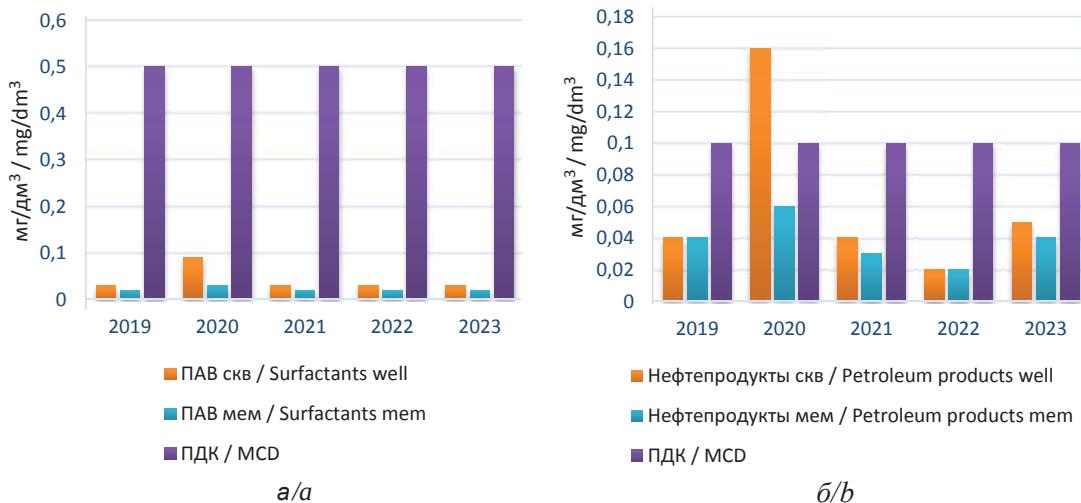


Рис. 2. Содержание поверхностно-активных веществ (а) и нефтепродуктов (б) в пробах воды, (цвет онлайн)

Fig. 2. The content of surfactants (a) and petroleum products (b) in water samples, (color online)

Предельно допустимые концентрации АПАВ в питьевой воде 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Полученные данные с 2019 по 2023 г. свидетельствуют о том, что концентрация ПАВ в воде была значительно ниже предельно-допустимой концентрации и до очистки составляла 0,03–0,09 мг/дм<sup>3</sup>, а после – 0,02–0,03 мг/дм<sup>3</sup>.

## Выводы

Проблема улучшения качества питьевой водой имеет общегосударственное значение и требует комплексного решения. Данное исследование, направленное на изучение количественного химического состава воды до и после применения мембранный технологии, показало, что данный метод способствует улучшению химических и физических показателей. Эффективно снижается массовая концентрация железа, марганца, нефтепродуктов, что приводит к повышению качества воды и дает возможность использовать ее для питьевых нужд.

## Список литературы

- Мареев И. А. Качество питьевой воды как глобальная экологическая проблема // Молодой ученик. 2020. № 50 (340). С. 402–403. URL: <https://moluch.ru/archive/34076555> (дата обращения: 17.08.2024).
- Зайцева Н. В., Сбоев А. С., Клейн С. В., Вековшина С. А. Качество питьевой воды: факторы риска для здоровья населения и эффективность контрольно-надзорной деятельности Роспотребнадзора // Анализ риска здоровью. 2019. № 2. С. 44–55. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2019.2.05>
- Пономарева Д. Н., Тимшина Д. И., Рязанова Е. А. Оценка качества воды источников централизованного питьевого водоснабжения в Кировской области // Международный студенческий научный вестник. 2020. № 5. URL: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=20294> (дата обращения: 17.08.2024).
- Васильева М. В., Натарова А. А. Оценка качества централизованного питьевого водоснабжения в Воронежской области // Биологические науки. 2016. № 7. С. 29–33.
- Шабанова С. В., Баширов В. Д., Сагитов Р. Ф., Смирнов В. Г., Голофаева А., Сердюкова Е., Угленков А. Исследование качества питьевой воды г. Оренбурга по некоторым химическим показателям // Международный журнал экспериментального образования. 2014. № 8, ч. 2. С. 70–74.
- Ezugbe E., Rathilal S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review // Membranes. 2020. Vol. 10, № 5. P. 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
- Bera S. P., Godhaniya M., Kothari C. Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: A review // J. Basic. Microbiol. 2022. Vol. 62, № 3-4. P. 245–259. <https://doi.org/10.1002/jobm.202100259>
- Jafarinejad S. Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: Recent advances, proposed designs, and future directions // Chemosphere. 2021. Vol. 263. Article number 128116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128116>
- Хорохорина И. В., Козачек А. В., Сухова А. О., Филимонова О. С., Долгова О. В., Лазарев С. И. Экологические мембранные технологии в водоочистке и водоподготовке : учебное пособие. Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2023. 145 с.



10. Шуленина З. М., Багров В. В. Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность. М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 401 с.
11. Первов А. Г., Андрианов А. П., Ефремов Р. В., Козлова Ю. В. Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества : обзор // Мембранные технологии. Серия Критические технологии. 2005. Т. 1, № 25. С. 18–34.
12. Бурак Л. Ч., Писарик М. И. Эффективность очистки воды мембранный фильтрацией // Научное обозрение. Технические науки. 2023. № 1. С. 37–43. <https://doi.org/10.17513/srts.1425>
13. Святцов А. А. Мембранные технологии в России // The Chemical Journal. Химический журнал. 2010. № 10. Р. 22–26.
14. Kilgus M., Gepert V., Dinges N., Merten C., Eigenberger G., Schiestel T. Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation // Desalination. 2006. Vol. 200, iss. 1–3. Р. 95–96.
15. ГОСТ Р 57164-2016 «Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности». М. : Стандартинформ, 2019. 18 с.
16. ПНД Ф 14.1:2:4.207-04. Качественный химический анализ вод «Методика выполнения измерений цветности питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом». ФГУ «ФЦАМ МПР России», 2004. URL: <https://gostassistant.ru/doc/cc3bc506-ce14-4dce-98f5-cdcfd3801b7>
17. ПНД Ф 14.1:2:3:4.213-05. Качественный химический анализ вод «Методика измерений мутности проб питьевых, природных поверхностных, природных подземных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину». ФГБУ «ФЦАО», 2019. URL: <https://gostassistant.ru/doc/89e8bb2c-a767-4e45-b542-0219e41ee579>
18. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Качественный химический анализ вод «Методика измерений pH проб вод потенциометрическим методом». ФГБУ «ФЦАО», 2016. URL: <https://gostassistant.ru/doc/1ac57a48-649b-45a2-af98-1fde3b1b254b>
19. ГОСТ 31954-2012 «Вода питьевая. Методы определения жесткости». М. : Стандартинформ, 2018. 18 с.
20. ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 Качественный химический анализ вод «Методика измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом». ФГБУ «ФЦАО», 2012. URL: <https://gostassistant.ru/doc/7ffa2364-44d6-45bd-a295-222848f49a69>
21. ГОСТ 33045-2014 «Вода. Методы определения азотсодержащих веществ». М. : Стандартинформ, 2019. 20 с.
22. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 Качественный химический анализ вод «Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой». ФГБУ «ФЦАО», 2019. URL: <https://gostassistant.ru/doc/4f84d71d-91d6-4e13-bdde-517fc8bdd4f2>
23. ПНД Ф 14.1:2:4.4-95 Качественный химический анализ вод «Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой». ФБУ «ФЦАО», 2019. URL: <https://gostassistant.ru/doc/04554e2e-4f1c-4aea-bf34-c1a7c1847e7e>
24. ПНД Ф 14.1:2:4.3-95 Качественный химический анализ вод «Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реагентом Грисса». ФБУ «ФЦАО», 2011. URL: <https://gostassistant.ru/doc/e35687b8-cd26-47b4-b031-b848f15e5290>
25. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06 Качественный химический анализ вод «Методика измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии». ФБУ «ФЦАО», 2011. URL: <https://gostassistant.ru/doc/bb2ada6d-ae47-42ee-808e-60c9f72689d0>
26. ГОСТ 4386-89 «Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов». М. : Издательство стандартов, 1990. 11 с.
27. ГОСТ 4245-72 «Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов». М. : Издательство стандартов, 1976. 6 с.
28. ПНД Ф 14.1:2.114-97 Качественный химический анализ вод «Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом». ФГУ «ФЦАО», 2004. URL: <https://gostassistant.ru/doc/aacf642-81e9-4bf1-90b1-924e9e0f1953>
29. ГОСТ 31940-2012 «Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов». М. : Стандартинформ, 2019. 20 с.
30. ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000 Качественный химический анализ вод. «Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ФБУ «ФЦАО», 2004. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808613.htm>
31. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 Качественный химический анализ вод «Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 01-05-2012)». ФБУ «ФЦАО», 2018. URL: <https://gostassistant.ru/doc/27e13e29-2e37-41ed-8e0d-7910f783686a>
32. ГОСТ Р 59024-2020 «Вода. Общие требования к отбору проб». М. : Российский институт стандартизации, 2023. 40 с.

## References

1. Mareev I. A. Drinking water quality as a global environmental problem. *Young Scientist*, 2020, no. 50 (340), pp. 402–403 (in Russian). Available at: <https://moluch.ru/archive/34076555> (accessed August 17, 2024).
2. Zaitseva N. V., Glitchev A. S., Klein S. V., Vekovshina S. A. Drinking water quality: Risk factors for public health and the effectiveness of control and supervisory activities of Rospotrebnadzor. *Health Risk Analysis*, 2019, no. 2, pp. 44–55 (in Russian). <https://doi.org/10.21668/health.risk/2019.2.05>
3. Ponomareva D. N., Timshina D. I., Ryazanova E. A. Assessment of water quality of centralized water sources drinking water supply in the Kirov region. *International Student Scientific Bulletin*, 2020, no. 5 (in Russian). Available at: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=20294> (accessed August 17, 2024).
4. Vasilyeva M. V., Natarova A. A. Quality assessment of centralized drinking water supply in Voronezh region. *Biological Sciences*, 2016, no. 7, pp. 29–33 (in Russian).
5. Shabanova S. V., Bashirov V. D., Sagitov R. F., Smirnov V. G., Golofaeva A., Serdyukova E., Uglenkov A. Investigation of the quality of drinking water in Orenburg according to some chemical indicators. *International Journal of Experimental Education*, 2014, no. 8, part 2, pp. 70–74 (in Russian).
6. Ezugbe E., Rathilal S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes*, 2020, vol. 10, no. 5, pp. 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
7. Bera S. P., Godhaniya M., Kothari C. Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: A review. *J. Basic. Microbiol.*, 2022, vol. 62, no. 3-4, pp. 245–259. <https://doi.org/10.1002/jobm.202100259>
8. Jafarinejad S. Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: Recent advances, proposed designs, and future directions. *Chemosphere*, 2021, vol. 263, article 128116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128116>
9. Khorokhorina I. V., Kozachek A. V., Sukhova A. O., Filimonova O. S., Dolgova O. V., Lazarev S. I. *Ekologicheskiye membrannyye tekhnologii v vodoochistke i vodopodgotovke: uchebnoye posobiye* [Ecological membrane technologies in water treatment and water treatment: Textbook]. Tambov, Publishing center of FGBOU VO “TSTU”, 2023. 145 p. (in Russian).
10. Shulenina Z. M., Bagrov V. V. *Voda tekhnogennaya. Problemy, tekhnologii, resursnaya tsennost'* [Technogenic water. Problems, technologies, resource value]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publ., 2015. 401 p. (in Russian).
11. Pervov A. G., Andrianov A. P., Efremov R. V., Kozlova Yu. V. New trends in the development of modern nanofiltration systems for the preparation of high-quality drinking water: A review. *Membranes. Critical Technologies Series*, 2005, vol. 1, no. 25, pp. 18–34 (in Russian).
12. Burak L. Ch., Pisarik M. I. Efficiency of water purification by membrane filtration. *Scientific Review. Technical Sciences*, 2023, no. 1, pp. 37–43 (in Russian). <https://doi.org/10.17513/srts.1425>
13. Svitsov A. A. Membrane technologies in Russia. *The Chemical Journal*, 2010, no. 10, pp. 22–26 (in Russian).
14. Kilgus M., Gepert V., Dinges N., Merten C., Eigenberger G., Schiestel T. Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation. *Desalination*, 2006, vol. 200, iss. 1–3, pp. 95–96.
15. GOST 57164-2016 “Drinking water. Methods for determining stiffness”. Moscow, Standartinform, 2019. 18 p. (in Russian).
16. HDPE F 14.1:2:4.154-99 Ring chemical analysis of water “Methodology for measuring permanganate oxidation in food, mineral and wastewater samples by titrimetric method”. FBU “FCAO”, 2012 (in Russian). Available at: <http://gost assistant.ru/doc/7ffa2364-44d6-45bd-a295-222848f49a69>
17. MON F 14.1:2:3:4.213-05. Quantitative chemical analysis of waters “Methodology for measuring turbidity in samples of drinking water, natural surface, natural groundwater and wastewater using the turbidimetric method for kaolin and formazine”. FSBI “FCAO”, 2019 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/89e8bb2c-a767-4e45-b542-0219e41ee579>
18. MON F 14.1:2:3:4.121-97. Quantitative chemical analysis of waters “Methodology for measuring the pH of water samples by the potentiometric method”. FSBI “FCAO”, 2016 (in Russian). Available at: <http://gost assistant.ru/doc/1ac57a48-649b-45a2-AF98-1fde3b1b254b>
19. GOST 31954-2012 “Drinking water. Methods for determining stiffness”. Moscow, Standartinform, 2018. 18 p. (in Russian).
20. HDPE F 14.1:2: 4.154-99 Ring chemical analysis of water “Methodology for measuring permanganate oxidation in food, mineral and wastewater samples by titrimetric method”. FBU “FCAO”, 2012 (in Russian). Available at: <http://gost assistant.ru/doc/7ffa2364-44d6-45bd-a295-222848f49a69>
21. GOST 33045-2014 “Water. Methods for the determination of nitrogen-containing substances”. Moscow, Standartinform, 2019. 20 p. (in Russian).
22. HDPE F 14.1:2: 4.50-96 Ring chemical analysis of water “Methodology for measuring the mass concentration of total iron in nutrient, alkaline and alkaline waters by photometric method with sulfosalicylic acid”. FSBI “FCAO”, 2019 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/4f84d71d-91d6-4e13-bde-517fc8bdd4f2>
23. HDPE F 14.1:2:4.4-95 Quantitative chemical analysis of waters “Methodology for measuring the mass concentration of nitrate ions in drinking, surface and wastewater by photometric method with salicylic acid”. FBU “FCAO”, 2019 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/04554e2e-4f1c-4aea-bf34-c1a7c1847e7e>



24. HDPE F 14.1:2:4.3-95 *Ring chemical analysis of water “Method of measuring the mass concentration of nitrite ions in nutrient, alkaline and alkaline waters by photometric method with Griss reagent”*. FBU “FCAO”, 2011 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/e35687b8-cd26-47b4-b031-b848f15e5290>
25. HDPE F 14.1:2:4.214-06 *Ring chemical analysis of water “Methodology for measuring mass concentrations of iron, cadmium, cobalt, manganese, nickel, copper, zinc, chromium and lead in nutrient, alkaline and alkaline waters by flame atomic absorption spectrometry”*. FBU “FCAO”, 2011 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/bb2ada6d-ae47-42ee-808e-60c9f72689d0>
26. GOST 4386-89 *“Drinking water. Methods for determining the mass concentration of fluorides”*. Moscow, Publishing House of Standards, 1990. 11 p. (in Russian).
27. GOST 4245-72 *“Drinking water. Methods for determining the chloride content”*. Moscow, Publishing House of Standards, 1976. 6 p. (in Russian).
28. HDPE F 14.1:2.114-97 *Quantitative chemical analysis of waters “Methodology for measuring the mass concentration of dry residue in samples of natural and treated wastewater using the gravimetric method”*. FGU “FCAO”, 2004 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/27e13e29-2e37-41ed-8e0d-7910f783686a>
29. GOST 31940-2012 *“Drinking water. Methods for determining the content of sulfates”*. Moscow, Standartinform, 2019. 20 p. (in Russian).
30. HDPE F 14.1:2:4.158-2000 *Quantitative chemical analysis of waters. “Methodology for measuring the mass concentration of anionic surfactants (APA) in samples of natural, drinking and wastewater using the fluorimetric method on the Fluorat-02 liquid analyzer of the Federal State Budgetary Institution. “FCAO”, 2004 (in Russian). Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808613.htm>*
31. HDPE F 14.1:2:4.128-98 *Ring chemical analysis of water “Methodology for measuring mass concentrations of petroleum products in samples of mineral, nutrient, and wastewater using the fluorimetric method on the Fluorat-02 liquid analyzer (M 01-05-2012)”*. FBU “FCAO”, 2018 (in Russian). Available at: <https://gostassistant.ru/doc/27e13e29-2e37-41ed-8e0d-7910f783686a>
32. GOST R 59024-2020 *“Water. General requirements for sampling”*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2023. 40 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 06.10.2024;

принята к публикации 15.10.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 02.09.2024; approved after reviewing 06.10.2024;

accepted for publication 15.10.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 14–22

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 14–22

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-14-22>, EDN: FHXBLA

Научная статья

УДК 547.831.3+547.814



## Синтез новых гибридных молекул на основе производных 7-гидрокси-2,2,4-trimетилгидрохинолинов

Я. А. Грибанова<sup>1</sup>✉, А. Ю. Потапов<sup>1</sup>, К. О. Карелина<sup>1</sup>, А. И. Сливкин<sup>1</sup>,  
Х. С. Шихалиев<sup>1</sup>, В. Ф. Селеменев<sup>1</sup>, О. Б. Рудаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Россия, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

Грибанова Яна Александровна, аспирант кафедры органической химии, saharyanka@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-1704-6873>

Потапов Андрей Юрьевич, доктор химических наук, доцент кафедры органической химии, заведующий лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, pistones@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>

Карелина Кристина Олеговна, магистрант кафедры органической химии, kristina@ne-karenina.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7430-5966>

Сливкин Алексей Иванович, доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, slivkin@pharm.vsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6934-0837>

Шихалиев Хидмет Сафарович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, shikh1961@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>

Селеменев Владимир Федорович, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, common@chem.vsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5061-2588>

Рудаков Олег Борисович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, robi57@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>

**Аннотация.** Среди конденсированных азагетероциклов хинолины давно привлекают внимание химиков. В первую очередь это связано с их широким спектром практически полезных свойств. Хинолины и их производные демонстрируют широкий спектр биологической активности, включая противомалярийную, противораковую, противовирусную, противогрибковую и противовоспалительную активность. Эти соединения также используются в качестве флуоресцентных зондов, люминесцентных меток и в производстве красителей. В ходе данной работы была получена серия пиридокумариновых систем, которая была протестирована в качестве ингибиторов фактора свертываемости крови Xa и Xla. Метод синтеза предложенных соединений включает в себя конденсацию 7-гидрокси-2,2,4-trimетил-1,2-дигидрохинолинов и 7-гидрокси-2,2,4-trimетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов с малононитрилом и арил(гетарил)альдегидами. Было установлено, что в результате данного взаимодействия образуются новые 4Н-пирано[3,2-*g*]хинолин-3-карбонитрилы. Помимо этого, были получены новые производные 7-гидрокси-2,2,4-trimетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, имеющие в своей структуре арильный фрагмент в 4- положении, которые также использовались в качестве исходных соединений реакции аннелирования пиранового цикла. Пиридокумариновые системы, полученные в ходе исследования, продемонстрировали многообещающую ингибирующую активность в отношении этих факторов свертывания, что делает их перспективными кандидатами для дальнейшего изучения в качестве потенциальных антикоагулянтовых препаратов.

**Ключевые слова:** гидрокси-2,2,4-trimетилгидрохинолины, 4Н-пирановый цикл, аннелирование

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

**Для цитирования:** Грибанова Я. А., Потапов А. Ю., Карелина К. О., Сливкин А. И., Шихалиев Х. С., Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б. Синтез новых гибридных молекул на основе производных 7-гидрокси-2,2,4-trimетилгидрохинолинов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 14–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-14-22>, EDN: FHXBLA  
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Synthesis of new hybrid molecules based on 7-hydroxy-2,2,4-trimethylhydroquinoline derivatives**

Я. А. Грибанова<sup>1</sup>✉, А. Ю. Потапов<sup>1</sup>, К. О. Карелина<sup>1</sup>, А. И. Сливкин<sup>1</sup>,  
Х. С. Шихалиев<sup>1</sup>, В. Ф. Селеменев<sup>1</sup>, О. Б. Рудаков<sup>2</sup>

© Грибанова Я. А., Потапов А. Ю., Карелина К. О., Сливкин А. И.,  
Шихалиев Х. С., Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., 2025



<sup>1</sup>Voronezh State University, 1 University Square, Voronezh 394018, Russia

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University, 84 20<sup>th</sup>Annivesary of October St., Voronezh 394006, Russia

Yana A. Gribanova, saharyanka@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-1704-6873>

Andrey Yu. Potapov, pistones@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>

Kristina O. Karelina, kristina@ne-karenina.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7430-5966>

Aleksei I. Slivkin, slivkin@pharm.vsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6934-0837>

Khidmet S. Shikhaliev, shikh1961@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>

Vladimir F. Selemenev, common@chem.vsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5061-2588>

Oleg B. Rudakov, robi57@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>

**Abstract.** Among the fused azaheterocycles, quinolines have long attracted the attention of chemists. First of all, this is due to their wide range of practically useful properties. Quinolines and their derivatives exhibit a wide range of biological activities, including antimalarial, anticancer, antiviral, antifungal and anti-inflammatory activities. These compounds are also used as fluorescent probes, luminescent labels, and in dye production. In the course of this work, a series of pyridocoumarin systems have been obtained, which have been tested as inhibitors of blood clotting factors Xa and XIa. The method for the synthesis of the proposed compounds involves the condensation of 7-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinolines and 7-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolines with malononitrile and aryl(hetaryl)aldehydes. It has been found that as a result of this interaction, new 4H-pyrano[3,2-g]quinoline-3-carbonitriles are formed. In addition, new derivatives of 7-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline containing an aryl fragment in the 4-position have been obtained, which have been also used as starting compounds for the annelation reaction of the pyran ring. The pyridocoumarin systems obtained in the study have showed promising inhibitory activity against these coagulation factors, making them promising candidates for further study as potential anticoagulant drugs.

**Keywords:** hydroxy-2,2,4-trimethylhydroquinolines, 4H-pyran ring, annelation

**Acknowledgments.** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2023–2025, project no. FZGU-2023-0009.

**For citation:** Gribanova Ya. A., Potapov A. Yu., Karelina K. O., Slivkin A. I., Shikhaliev Kh. S., Selemenev V. F., Rudakov O. B. Synthesis of new hybrid molecules based on 7-hydroxy-2,2,4-trimethylhydroquinoline derivatives. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 14–22 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-14-22>, EDN: FHXBLA

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

## Введение

Хинолин и его производные – одни из важнейших биологически активных гетероциклических соединений, которые нашли свое применение в самых разных отраслях [1–4]. В течение последнего десятилетия было показано, что производные хинолина являются полезными исходными материалами и строительными блоками для синтеза большого разнообразия функционализированных многоядерных гетероциклических систем, которые обладают широким спектром биологической активности, включая противогрибковое, противовирусное, противоопухолевое и противовоспалительное действие и т. д. [5–9]. Это делает их перспективными для создания новых лекарственных препаратов и терапевтических стратегий. Именно поэтому большой интерес к производным хино-

лина стимулирует разработку новых селективных методов получения линейно связанных и конденсированных систем на их основе.

Кроме того, актуальность данного направления связана с тем, что сочетание гидрохинолинового фрагмента с другими гетероциклами приводит к созданию новых гибридных молекул, которые могут обладать более широким спектром практически полезных свойств. В частности, данный подход представляется весьма перспективным в рамках поиска высокоэффективных ингибиторов факторов свертываемости крови Xa и XIa на основе гибридизации пиранового и хинолинового цикла различной степени гидрированности [10–14]. В качестве примера молекулы данного типа возможно использование 2Н-пирано[3,2-g]хинолиновых систем (рис. 1), подробно описанных в работе [15], а также 4Н-пирано[3,2-g]хинолинового фрагмента (рис. 2).

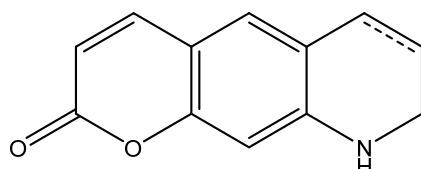


Рис. 1. 2Н-пирано[3,2-g]хинолин  
Fig. 1. 2H-pyran[3,2-g]quinoline

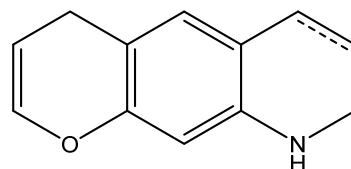


Рис. 2. 4Н-пирано[3,2-g]хинолин  
Fig. 2. 4H-pyran[3,2-g]quinoline

Целью настоящего исследования является получение новых замещенных 4Н-пирано[3,2-г]хинолиновых систем различной степени гидрированности и исследование их ингибирующей активности в отношении факторов свертывающейся крови Xa и XIa.

## Материалы и методы

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометрах «Agilent MR 400+» (рабочая частота 400 МГц), «Bruker AM300» (рабочая частота 300 МГц), «Bruker DRX500» (рабочая частота 500 МГц) в нормальных условиях, растворитель – ДМСО-д6. Масс-спектры высокого разрешения получали на приборе «Agilent Technologies 1260 infinity» с временным детектором масс «Agilent 6230 TOF LC/MS» в условиях ионизации электрораспылением (ESI) и регистрации положительных ионов (давление газа-распылителя ( $\text{N}_2$ ) 20 psi, скорость потока газа-осушителя 6  $\text{мл}\times\text{мин}^{-1}$ , температура газа 325 °C; напряжение на капилляре 4.0 кВ, напряжение на фрагментаторе +191 В, напряжение на скиммере +66 В, параметр OctRF 750 В; диапазон обнаружения масс 50–2000 Да; колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6×50 мм, 2.7 мкм), градиентное элюирование смесью ацетонитрил–вода, содержащей 0.1% муравьиной кислоты (градиент MeCN от 60 до 98% за 3 мин, скорость потока элюента 0.4  $\text{мл}\times\text{мин}^{-1}$ ). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Mass-Hunter Workstation/Data Acquisition V.06.00. Температуры плавления определяли с помощью аппарата «Stuart SMP30». Контроль за ходом реакций, чистоты исходных соединений и полученных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F254 (элюенты – хлороформ, метанол и их смеси в различных соотношениях). Хроматограммы проявляли в УФ-свете или парах иода. Исходные 1,2,2,4-тетраметил-1,2-ди- и 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-7-олы **1a–c** были приобретены в компании Alinda Chemical.

## Методика синтеза 4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрилов **2a–e** и **5a,b** (Общая)

Смесь 0,002 моль соответствующего 7-гидроксигидрохинолина **1a–c**, **4a,b**, 0,002 моль альдегида, 0,002 моль малононитрила, 0,004 моль пиперидина и 10 мл изопропилового спирта кипятили с обратным холодильником 10–16 ч (контроль по ТСХ). После охлаждения реакционной массы выпавший осадок фильтро-

вали, промывали изопропиловым спиртом и перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта – диметилформамида. Выход 60–72%.

**2-амино-6,8,8,9-тетраметил-4-(п-толил)-8,9-дигидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (2a).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (500 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.21 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.23 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.73 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(6)$ ), 2.25 (с, 3Н,  $\text{CH}_3$ (толил)), 2.70 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(9)$ ), 4.50 (с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 5.28 (с, 1Н,  $\text{CH}(7)$ ), 6.02 (с, 1Н, СН аром), 6.56 (с, 1Н, СН аром), 6.76 (с, 2Н,  $\text{NH}_2$ ), 7.04–7.07 (м, 2Н, СН аром), 7.09–7.12 (м, 2Н, СН аром). Масс-спектр, найдено: m/z 372.2066 [M + H] $^+$ , вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ : 372.2072.

**2-амино-4-(2,4-дихлорфенил)-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (2b).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (300 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.20–1.24 (м, 6Н, 2 $\text{CH}_3(8)$ ), 1.71 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(6)$ ), 2.71 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(9)$ ), 5.08 (с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 5.29 (с, 1Н,  $\text{CH}(7)$ ), 6.03 (с, 1Н, СН аром), 6.52 (с, 1Н, СН аром), 6.92 (с, 2Н,  $\text{NH}_2$ ), 7.18–7.22 (м, 1Н, СН аром), 7.38–7.42 (м, 1Н, СН аром), 7.59 (с, 1Н, СН аром). Масс-спектр, найдено: m/z 426.1137 [M + H] $^+$ , вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ : 426.1135.

**2-амино-4-(2,3-дигидробензо[b][1,4]диоксин-6-ил)-6,8,8,9-тетраметил-8,9-дигидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (2c).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (400 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.18–1.22 (м, 6Н, 2 $\text{CH}_3(8)$ ), 1.74 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(6)$ ), 2.68 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(9)$ ), 4.15–4.21 (м, 4Н, 2 $\text{CH}_2$ (диоксин)), 4.41 (с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 5.28 (с, 1Н,  $\text{CH}(7)$ ), 6.01 (с, 1Н, СН аром), 6.57–6.63 (м, 3Н, СН аром+ $\text{NH}_2$ ), 6.69–6.75 (м, 3Н, аром). Масс-спектр, найдено: m/z 416.1967 [M + H] $^+$ , вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ : 416.1970.

**2-амино-4-(2,3-дигидробензо[b][1,4]диоксин-6-ил)-6,8,8-тристил-6,7,8,9-тетрагидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (2d).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (400 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.02\*, 1.05 (оба с, 6Н, 2 $\text{CH}_3(8)$ ), 1.13–1.21 (м, 4Н,  $\text{CH}_3(6)$  + 1Н,  $\text{CH}_2(7)$ ), 1.58–1.66 (м, 1Н,  $\text{CH}_2(7)$ ), 2.65–2.73 (м, 1Н,  $\text{CH}(6)$ ), 4.15–4.23 (м, 4Н, 2 $\text{CH}_2$ (диоксин)), 4.36 (с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 5.68 (с, 1Н,  $\text{NH}$ ), 6.08 (с, 1Н, СН аром), 6.55–6.77 (м, 6Н,  $\text{NH}_2$ +4СН аром). Масс-спектр, найдено: m/z 404.1974 [M + H] $^+$ , вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ : 404.1970.

**2-амино-4-(1Н-индол-3-ил)-6,8,8,9-тетраметил-6,7,8,9-тетрагидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (2e).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (400 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.02\*, 1.04 (оба с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.09, 1.11\*(оба с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.17\*,



1.19 (оба с, 3Н,  $\text{CH}_3(6)$ ), 1.22–1.33 и 1.63–1.74 (оба м. по 1Н,  $\text{CH}_2(7)$ ), 2.60–2.75 (м, 4Н,  $\text{CH}_3(9)$  + 1Н,  $\text{CH}(6)$ ), 4.77\*, 4.79 (оба с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 6.07 (с, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.56 (с, 2Н,  $\text{NH}_2$ ), 6.66–6.78 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.81–6.90 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.96–7.04 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 7.19–7.36 (м, 3Н, 2CH аром +  $\text{CH}$  пиррол), 10.79 (уш.с, 1Н,  $\text{NH}$  пиррол). Масс-спектр, найдено: m/z 399.2186 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$ : 399.2181.

**2-амино-4-(4-метоксифенил)-6,8,8-триметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (5а).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.50 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.08\*, 1.12 (оба с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.39, 1.48\* (оба с, 3Н,  $\text{CH}_3(6)$ ), 1.71–1.77 и 2.20–2.26 (оба м. по 1Н,  $\text{CH}_2(7)$ ), 3.70 (м, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 4.48, 4.50\* (оба с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 5.82 (с, 1Н,  $\text{NH}$ ), 6.20–6.22 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.67–6.76 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.80–6.86 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 7.02–7.14 (м, 8Н,  $\text{NH}_2$  +  $\text{CH}$  аром), 7.18–7.24 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром). Масс-спектр, найдено: m/z 452.2327 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено для  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$ : 452.2334.

**2-амино-4,6-бис(4-хлорфенил)-6,8,8-триметил-6,7,8,9-тетрагидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил (5б).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.48 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.06 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(8)$ ), 1.35 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(6)$ ), 1.68–1.74 и 2.16–2.22 (оба м. по 1Н,  $\text{CH}_2(7)$ ), 4.54 (с, 1Н,  $\text{CH}(4)$ ), 5.90 (с, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.19 (с, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 6.68 (с, 1Н,  $\text{NH}$ ), 6.87 (с, 2Н,  $\text{NH}_2$ ), 7.03–7.07 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 7.13–7.17 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 7.21–7.25 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 7.29–7.33 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром). Масс-спектр, найдено: m/z 490.1446 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено для  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ : 490.1449.

#### Методика синтеза 4-арил-7-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов (4а,б)

Смесь 0.025 моль соответствующего 7-метокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина **3а** и 50 мл бензола (хлорбензола) перемешивали в колбе при охлаждении с обратным холодильником. В смесь частями вносили 0.1 моль бромистого алюминия в качестве катализатора. После 12 ч перемешивания смеси ее перенесли в стакан со льдом. Далее отделяли бензольный слой, водный раствор экстрагировали бензолом. Полученный раствор упаривали досуха на роторном испарителе. Полученный остаток перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 56–60%.

**7-гидрокси-4-фенил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (4а).** Спектр

ЯМР <sup>1</sup>Н, (500 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.56 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(2)$ ), 1.04 (д, 6Н×0.5, J=6.1, 2 $\text{CH}_3$  (i-PrOH)), 1.11 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(2)$ ), 1.55 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(4)$ ), 1.78 и 2.22 (оба д, по 1Н, J=13.5,  $\text{CH}_2(3)$ ), 3.75–3.81 (м, 1Н×0.5,  $\text{CH}$  (i-PrOH)), 4.34 (д, 1Н×0.5, J=4.2,  $\text{OH}$  (i-PrOH)), 5.39 (с, 1Н,  $\text{NH}$ ), 5.97–6.00 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 6.75 (д, 1Н, J=8.0,  $\text{CH}$  аром), 7.06–7.10 (м, 1Н,  $\text{CH}$  аром), 7.12–7.15 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 7.17–7.21 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 8.78 (с, 1Н,  $\text{OH}$ ). Масс-спектр, найдено: m/z 268.1701 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$ : 268.1697.

**7-гидрокси-4-хлорфенил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (4б).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.55 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(2)$ ), 1.09 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(2)$ ), 1.51 (с, 3Н,  $\text{CH}_3(4)$ ), 1.76 и 2.18 (оба д, по 1Н, J=13.5,  $\text{CH}_2(3)$ ), 5.43 (с, 1Н,  $\text{NH}$ ), 5.95–6.00 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 6.73 (д, 1Н, J=8.0,  $\text{CH}$  аром), 7.11–7.15 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 7.21–7.25 (м, 2Н,  $\text{CH}$  аром), 8.79 (с, 1Н,  $\text{OH}$ ). Масс-спектр, найдено: m/z 302.1311 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}$ : 302.1307

\*Минорные сигналы диастереоизомерных протонов.

#### Ингибирующая активность соединений 2а-е и 5а в отношении факторов свертывания крови Xa и XIa

При исследовании ингибиования факторов свертывания крови Xa и XIa синтезированными соединениями измеряли кинетику гидролиза субстратов, специфичных для каждого из этих ферментов, в присутствии этих соединений. В случае фактора Xa использовали специфичный низкомолекулярный хромогенный субстрат S2765 (Z-D-Arg-Gly-Arg-pNA•2HCl), а для фактора XIa – субстрат S2366 (ргуоГlu-Pro-ArgpNA•HCl) (оба «Chromogenix», США).

В лунки 96-луночного планшета вносили буфер, содержащий 140 мМ NaCl, 20 мМ HEPES и 0.1% ПЭГ 6000 (рН 8.0), добавляли фактор Xa (конечная концентрация 2.5 нмоль•л<sup>-1</sup>) или XIa (конечная концентрация 0.8 нмоль•л<sup>-1</sup>), субстрат S2765 (конечная концентрация 200 мкмоль•л<sup>-1</sup>) или S2366 (конечная концентрация 200 мкмоль•л<sup>-1</sup>) и раствор исследуемого соединения в ДМСО (конечная концентрация 30 мкмоль•л<sup>-1</sup>, содержание ДМСО в лунке не более 2%). Кинетику образования 4-нитроанилина измеряли с помощью микропланшетного ридера «THERMOmax Microplate Reader» («Molecular Devices Corporation», США) по поглощению света с длиной волны 405 нм. Начальную скорость расщепления субстрата определяли по начальному наклону кривой

образования 4-нитроанилина. Скорость расщепления субстрата ферментом в присутствии ингибитора выражали в процентах по отношению к скорости расщепления субстрата в

отсутствие ингибитора. Полученные данные приведены в таблице. Результаты обрабатывали с помощью программ GraphPad Prism и OriginPro 8.

**Ингибирующая активность соединений 2a-e, 5a и ривороксабана в отношении факторов свертывания крови Xa и XIa**

Table. Inhibitory activity of compounds 2a-e, 5a and rivoroxaban against blood coagulation factors Xa and XIa

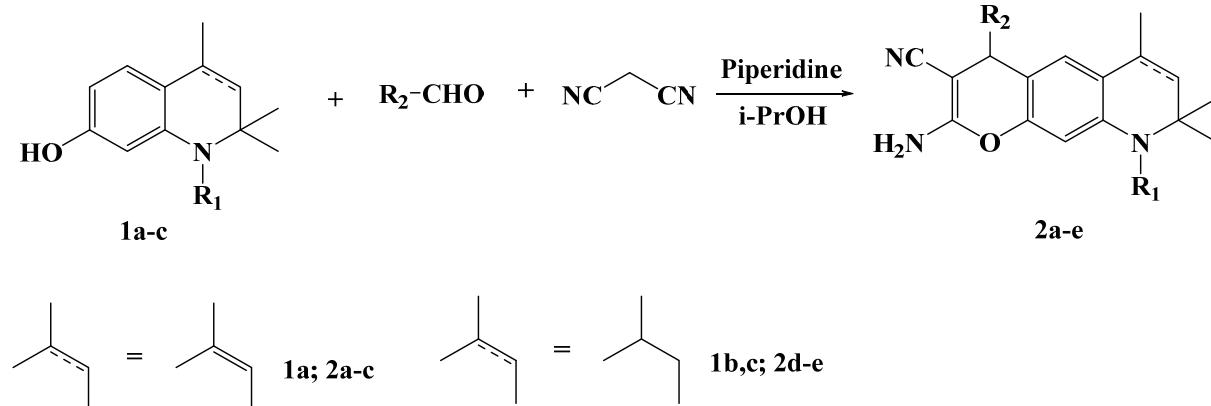
№	Активность фактора в присутствии ингибитора по отношению к активности в отсутствие ингибитора, % / Factor activity in the presence of an inhibitor relative to activity in the absence of an inhibitor, %	
	Фактора Xa / Factor Xa	Фактора XIa / Factor XIa
2a	95	103
2b	84	101
2c	71	102
2d	86	43
2e	86	105
5a	98	99
Ривароксабан	6	92

**Результаты и их обсуждение**

Была разработана методика синтеза новых пирано[3,2-g]хинолиновых систем на основе доступных 1,2,2,4-тетраметилхинолин-7-олов различной степени гидрирования.

В работе [16] приводятся примеры трехкомпонентной конденсации производных циануксусного эфира с 3-гидрокси-N-замещенными анилинами и ароматическими альдегидами, приводящие к аннелированию 4Н-пиранового цикла.

Нами установлено, что в подобном трехкомпонентном взаимодействии производных 7-гидрокси-2,2,4- trimетил-1,2-дигидрохинолина **1a** и 7-гидрокси-2,2,4- trimетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов **1b,c** с малонитрилом и арил(гетарил)альдегидами образуются новые 4Н-пирано[3,2-g]хинолин-3-карбонитрилы **2a-e**. Реакцию проводили при кипячении смеси реагентов в изопропиловом спирте в присутствии двух эквимолей пиперидина.



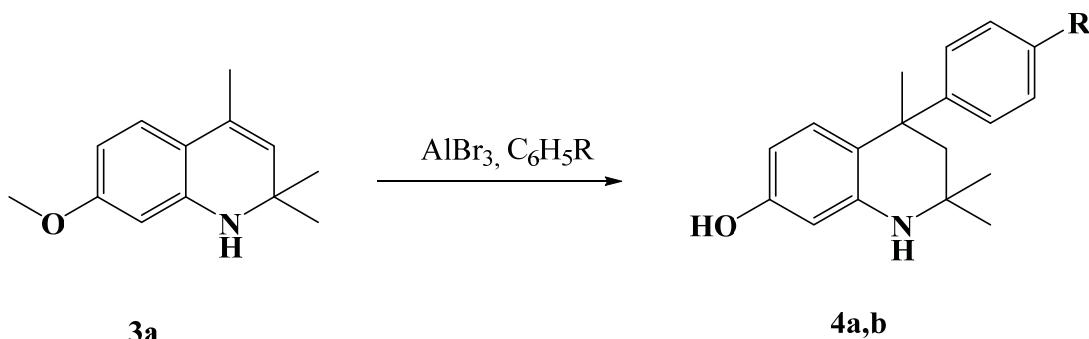
В ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах соединений **2a-e**, по сравнению со спектрами исходных 7-гидроксигидрохинолинов, отсутствуют сигналы протонов гидроксильных групп, при этом наблюдаются ароматические протоны новых арильных заместителей, а также NH<sub>2</sub>-группы.

Помимо этого, на спектрах соединений **2d,e** можно заметить раздвоение сигналов метильных групп и C(4) протона пиранохинолинового цикла, что обусловлено наличием двух хиральных центров и образованием смеси диастереомеров.

Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	t <sub>пл</sub> , °C / t <sub>м</sub> , °C	Выход, % / Yield, %
2a	CH <sub>3</sub>		208–210	72
2b	CH <sub>3</sub>		222–224	65
2c	CH <sub>3</sub>		237–239	61
2d	H		155–158	63
2e	CH <sub>3</sub>		230–233	60

С целью расширения библиотеки производных гидроксихинолинов для дальнейшей конденсации с арилальдегидами была использована реакция, основанная на взаимодействии соответствующего 7-метокси-2,2,4- trimетил-1,2-дигидрохинолин **3a** с бензолом (хлорбензолом) в присутствии безводного бромистого алюминия в качестве катализатора. Установ-

лено, что при применении четырехкратного избытка бромистого алюминия наряду с присоединением ароматического ядра по двойной связи дигидрохинолина **3a** происходит деметилирование метоксигруппы. Таким образом, были получены 4-арил-7-гидрокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины **4a,b**, с выходом 56–60%.



№	R <sub>1</sub>	t <sub>пп</sub> , °C / t <sub>м</sub> , °C	Выход, % / Yield, %
<b>4a</b>	H	73–76	60
<b>4b</b>	Cl	110–113	56

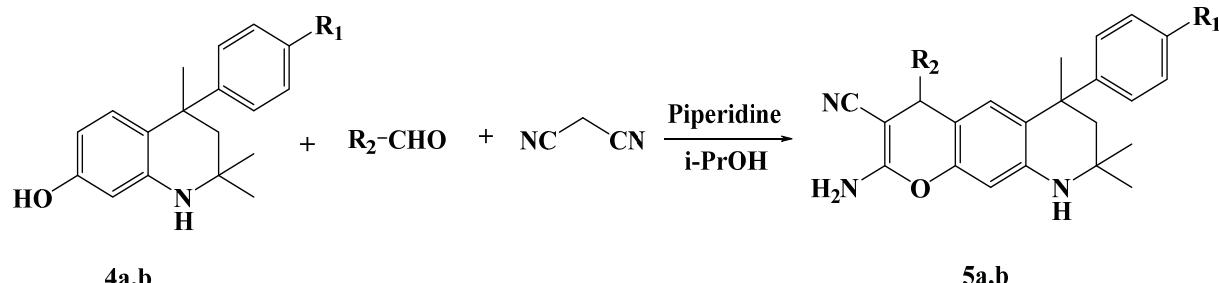
Соединения **4a,b** представляют собой кристаллические вещества белого цвета, состав которых подтверждается данными хромато-

масс-спектрометрии (LC-MS). Структура этих веществ доказана методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В спектре **4a,b**, в отличие от исходного

дигидрохинолина **3a**, отсутствует сигнал СН протона третьего положения хинолинового цикла, а наблюдаются два сигнала протонов СН<sub>2</sub>-группы в виде двух дублетов при 1.71–1.72 и 2.64 и 2.65 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 13.5 Гц и сигналы ароматических протонов, соответствующих 4-арильному заместителю. Кроме того, 4-фенил-7-гидрокси-

2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин **4a**, по данным ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии, содержит в своей структуре сольватированный изопропиловый спирт.

Для полученных 7-гидроксихинолинов **4a,b** также была осуществлена реакция аннелирования в трехкомпонентной системе с малононитрилом и арилальдегидами.



В результате данного взаимодействия были выделены 2-амино-4-(4-метоксифенил)-6,8,8-триметил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро-4Н-пи-

рано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил **5a** и 2-амино-4,6-бис(4-хлорфенил)-6,8,8-триметил-6,7,8,9-тетрагидро-4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил **5b**.

№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	t <sub>пл</sub> , °C / t <sub>м</sub> , °C	Выход, % / Yield, %
<b>5a</b>	H		150–155	63
<b>5b</b>	Cl		245–247	65

В ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах соединений **5a,b** также отсутствуют сигналы протонов гидроксильных групп, при этом наблюдаются ароматические протоны новых арильных заместителей и NH<sub>2</sub>-группы. 4Н-пирано[3,2-г]хинолин-3-карбонитрил **5a** выделен в виде смеси диастероизомеров, о чем свидетельствует наличие двойных наборов сигналов протонов метильных групп и протона в четвертом положении пиранохинолинового трицикла.

Для полученных соединений **2a-e** и **5a** был осуществлен первичный скрининг *in vitro* с целью выявления соединений, наиболее подходящих для ингибирования факторов свертываемости крови Xa и XIa. В качестве препарата сравнения использовали применяемый в клинической практике пероральный антикоагулянт ривароксабан, селективно ингибирующий фактор Xa и почти не влияющий на фактор XIa (см. таблицу).

Вопреки нашим предположениям, основанным на результатах исследований антикоа-

гулянтной активности родственных структур, большинство исследованных соединений не проявило антикоагулянтной активности. Только соединение **2d** продемонстрировало умеренный результат по отношению к ингибированию фактора XIa.

### Заключение

Таким образом, был получен ряд принципиально новых гибридных молекул на основе производных хинолина, содержащих в себе 4Н-пирано[3,2-г]хинолиновый фрагмент, и протестирована их ингибирующая активность в отношении факторов свертывания крови Xa и XIa. На основе имеющихся данных планируется продолжить исследования в области рационального молекулярного дизайна эффективных антикоагулянтов для свертывания крови, относящихся к производным 4Н-пирано[3,2-г]хинолина.



## Список литературы

- Katritzky A. R., Rachwal S., Rachwal B. Recent progress in the synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroquinolines // *Tetrahedron*. 1996. Vol. 52. P. 15031–15070. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(96\)00911-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(96)00911-8)
- Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / под ред. В. Г. Карцева. Т. 6. Хинолины: химия и биологическая активность. М. : МБФНП (ICSPF) Press, 2007. 744 с. (Серия InterBioScreen).
- Шмырева Ж. В. 2,2,4-Триметилгидрохинолины. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2000. 124 с.
- Meunier B. Hybrid molecules with a dual mode of action: Dream or reality? // *Acc. Chem. Res.* 2007. Vol. 41, № 1. P. 69–77. <https://doi.org/10.1021/ar7000843>
- Miles T. J., Hennessy A. J., Bax B., Brooks G., Brown B. S., Brown P., Cailleau N., Chen D., Dabbs S., Davies D. T., Esken J. M., Giordano I., Hoover J. L., Huang J., Jones G. E., Sukmar S. K., Spitzfaden C., Markwell R. E., Minthorn E. A., Rittenhouse S., Gwynn M. N., Pearson N. D. Novel tricyclics (e.g., GSK945237) as potent inhibitors of bacterial type IIA topoisomerases // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2016. Vol. 26, № 10. P. 2464–2469. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.03.106>
- Schrader K. K., Avolio F., Andolfi A., Cimmino A., Evidente A. Ungeremine and its hemisynthesized analogues as bactericides against *Flavobacterium columnare* // *J. Agric. Food Chem.* 2013. Vol. 61, № 6. P. 1179–1183. <https://doi.org/10.1021/jf304586j>
- Tsuji K., Tsubouchi H., Ishikawa H. Synthesis and antibacterial activities of optically active substituted 1,2-dihydro-6-oxo-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-5-carboxylic acids // *Chem. Pharm. Bull.* 1995. Vol. 43, № 10. P. 1678–1682. <https://doi.org/10.1248/cpb.43.1678>
- Ishikawa H., Miyamoto H., Ueda H., Tamaoka H., Tominaga M., Nakadawa K. Studies on antibacterial agents. II. Synthesis and antibacterial activities of substituted 1,2-dihydro-6-oxo-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-5-carboxylic acids // *Chem. Pharm. Bull.* 1990. Vol. 38, № 9. P. 2459–2462. <https://doi.org/10.1248/cpb.38.2459>
- Al-Said N. H., Shawakfeh K. Q., Abdullah W. N. Cyclization of free radicals at the C-7 position of ethyl indole-2-carboxylate derivatives: An entry to a new class of duocarmycin analogues // *Molecules*. 2005. № 10. P. 1446–1457. <https://doi.org/10.3390/10121446>
- Wong P. C., Quan M. L., Watson C. A., Crain E. J., Harpel M. R., Rendina A. R., Luettgen J. M., Wexler R. R., Schumacher W. A., Seiffert D. A. In vitro, antithrombotic and bleeding time studies of BMS-654457, a small-molecule, reversible and direct inhibitor of factor XIa // *J. Thromb. Thrombolysis*. 2015. № 40. P. 416–423. <https://doi.org/10.1007/s11239-015-1258-7>
- Pinto D. J. P., Orwat M. J., Smith L. M., Quan M. L., Lam P. Y. S., Rossi K. A., Apedo A., Bozarth J. M., Wu Y., Zheng J. J., Xin B., Toussaint N., Stetsko P., Gudmundsson O., Maxwell B., Crain E. J., Wong P. C., Lou Z., Harper T. W., Chacko S. A. Discovery of a parenteral small molecule coagulation factor XIa inhibitor clinical candidate (BMS-962212) // *J. Med. Chem.* 2017. Vol. 60, № 23. P. 9703–9723. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01171>
- Amin K. M., Gawad N. M. A., Rahman D. E. A., El Ashry M. K. M. New series of 6-substituted coumarin derivatives as effective factor Xa inhibitors: Synthesis, in vivo antithrombotic evaluation and molecular docking // *Bioorg. Chem.* 2014. Vol. 52. P. 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2013.11.002>
- Santana-Romo F., Lagos C. F., Duarte Y., Castillo F., Moglie Ya., Maestro M. A., Charbe N., Zaconi F. C. Innovative Three-step microwave-promoted synthesis of N-propargyltetrahydroquinoline and 1,2,3-triazole derivatives as a potential factor Xa (FXa) inhibitors: Drug design, synthesis, and biological evaluation // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 3. 491 p. <https://doi.org/10.3390/molecules25030491>
- Wissel G., Wissel G., Kudryavtsev P., Ghemtio L., Tamela P., Wipf P., Yliperttula M., Finel M., Urtti A., Kidron H., Xhaard H. Exploring the structure-activity relationships of ABCC2 modulators using a screening approach // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2015. Vol. 23, № 13. P. 3513–3525. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.04.029>
- Потапов А. Ю., Папонов Б. В., Подоплелова Н. А., Пантелейев М. А., Поликарпук В. А., Леденева И. В., Столповская Н. В., Крыльский Д. В., Шихалиев Х. С. Синтез и исследование новых ингибиторов факторов свертывания крови Xa и XIa ряда 2Н-пиранохинолин-2-онов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. Т. 70, № 3. С. 492–497.
- Zhang H., Fang X., Meng Q., Mao Y., Xu Y., Fan T., An J., Huang Z. Design, synthesis and characterization of potent microtubule inhibitors with dual anti-proliferative and anti-angiogenic activities // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2018. № 157. P. 380–396. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.07.043>

## References

- Katritzky A. R., Rachwal S., Rachwal B. Recent progress in the synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroquinolines. *Tetrahedron*, 1996, vol. 52, pp. 15031–15070. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(96\)00911-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(96)00911-8)
- Izbrannyye metody sinteza i modifikatsii geterotsiklov. Pod red. V. G. Kartseva. T. 6. Khinoliny: khimiya i biologicheskaya aktivnost' [Kartsev V. G., ed. Selected methods for the synthesis and modification of heterocycles. Vol. 6 "Quinolines: Chemistry and biological activity"] (Ser. InterBioScreen). Moscow, ICSPF Press, 2007. 744 p. (in Russian).
- Шмырева Ж. В. 2,2,4-Триметилгидрохинолины [2,2,4-Tri-methylhydroquinolines]. Voronezh, Voronezh State University Publ., 2000. 124 p. (in Russian).

4. Meunier B. Hybrid molecules with a dual mode of action: Dream or reality? *Acc. Chem Res.*, 2007, vol. 41, no. 1, pp. 69–77. <https://doi.org/10.1021/ar7000843>
5. Miles T. J., Hennessy A. J., Bax B., Brooks G., Brown B. S., Brown P., Cailleau N., Chen D., Dabbs S., Davies D. T., Esken J. M., Giordano I., Hoover J. L., Huang J., Jones G. E., Sukmar S. K., Spitzfaden C., Markwell R. E., Minthorn E. A., Rittenhouse S., Gwynn M. N., Pearson N. D. Novel tricyclics (e.g., GSK945237) as potent inhibitors of bacterial type IIA topoisomerases. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2016, vol. 26, no. 10, pp. 2464–2469. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.03.106>
6. Schrader K. K., Avolio F., Andolfi A., Cimmino A., Evidente A. Ungeremine and its hemisynthesized analogues as bactericides against *Flavobacterium columnare*. *J. Agric. Food Chem.*, 2013, vol. 61, no. 6, pp. 1179–1183. <https://doi.org/10.1021/jf304586j>
7. Tsuji K., Tsubouchi H., Ishikawa H. Synthesis and antibacterial activities of optically active substituted 1,2-dihydro-6-oxo-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-5-carboxylic acids. *Chem. Pharm. Bull.*, 1995, vol. 43, no. 10, pp. 1678–1682. <https://doi.org/10.1248/cpb.43.1678>
8. Ishikawa H., Miyamoto H., Ueda H., Tamaoka H., Tominaga M., Nakadawa K. Studies on antibacterial agents. II. Synthesis and antibacterial activities of substituted 1,2-dihydro-6-oxo-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-5-carboxylic acids. *Chem. Pharm. Bull.*, 1990, vol. 38, no. 9, pp. 2459–2462. <https://doi.org/10.1248/cpb.38.2459>
9. Al-Said N. H., Shawakfeh K. Q., Abdullah W. N. Cyclization of free radicals at the C-7 position of ethyl indole-2-carboxylate derivatives: An entry to a new class of duocarmycin analogues. *Molecules*, 2005, no. 10, pp. 1446–1457. <https://doi.org/10.3390/10121446>
10. Wong P. C., Quan M. L., Watson C. A., Crain E. J., Harpel M. R., Rendina A. R., Luetgen J. M., Wexler R. R., Schumacher W. A., Seiffert D. A. In vitro, antithrombotic and bleeding time studies of BMS-654457, a small-molecule, reversible and direct inhibitor of factor Xia. *J. Thromb. Thrombolysis*, 2015, no. 40, pp. 416–423. <https://doi.org/10.1007/s11239-015-1258-7>
11. Pinto D. J. P., Orwat M. J., Smith L. M., Quan M. L., Lam P. Y. S., Rossi K. A., Apedo A., Bozarth J. M., Wu Y., Zheng J. J., Xin B., Toussaint N., Stetsko P., Gudmundsson O., Maxwell B., Crain E. J., Wong P. C., Lou Z., Harper T. W., Chacko S. A. Discovery of a parenteral small molecule coagulation factor XIa inhibitor clinical candidate (BMS-962212). *J. Med. Chem.*, 2017, vol. 60, no. 23, pp. 9703–9723. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01171>
12. Amin K. M., Gawad N. M. A., Rahman D. E. A., El Ashry M. K. New series of 6-substituted coumarin derivatives as effective factor Xa inhibitors: Synthesis, in vivo antithrombotic evaluation and molecular docking. *Bioorg. Chem.*, 2014, vol. 52, pp. 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2013.11.002>
13. Santana-Romo F., Lagos C. F., Duarte Y., Castillo F., Moglie Ya., Maestro M. A., Charbe N., Zaconi F. C. Innovative three-step microwave-promoted synthesis of N-propargyltetrahydroquinoline and 1,2,3-triazole derivatives as a potential factor Xa (FXa) inhibitors: Drug design, synthesis, and biological evaluation. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 3. 491 p. <https://doi.org/10.3390/molecules25030491>
14. Wissel G., Kudryavtsev P., Ghemtio L., Tammela P., Wipf P., Yliperttula M., Finel M., Urtti A., Kidron H., Xhaard H. Exploring the structure-activity relationships of ABCC2 modulators using a screening approach. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 23, no. 13, pp. 3513–3525. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.04.029>
15. Potapov A. Yu., Paponov B. V., Podoplelova N. A., Panteleyev M. A., Polikarchuk V. A., Ledeneva I. V., Stolpovskaya N. V., Kryl'skiy D. V., Shikhaliev Kh. S. Synthesis and study of new 2H-pyranooquinolin-2-one-based inhibitors of blood coagulation factors Xa and Xia. *Russ. Chem. Bull. International Edition*, 2021, vol. 70, no. 3, pp. 492–497 (in Russian).
16. Zhang H., Fang X., Meng Q., Mao Y., Xu Y., Fan T., An J., Huang Z. Design, synthesis and characterization of potent microtubule inhibitors with dual anti-proliferative and anti-angiogenic activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, no. 157, pp. 380–396. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.07.043>

Поступила в редакцию 25.07.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024;  
принята к публикации 14.11.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 25.07.2024; approved after reviewing 11.11.2024;  
accepted for publication 14.11.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 23–33

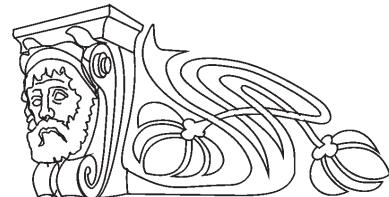
*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 23–33

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-23-33>, EDN: DUOOUC

Научная статья

УДК 544.45/454, 542.943-92



## Окислительная деструкция тетрацикличес

М. Н. Устинова<sup>✉</sup>, К. А. Филиппова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

Устинова Мария Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии института фармации, химии и биологии, [ustinova@bsu.edu.ru](mailto:ustinova@bsu.edu.ru), <https://orcid.org/0000-0001-5739-5339>

Филиппова Ксения Алексеевна, студент 2-го курса магистратуры по направлению подготовки 04.04.01 Химия, [1248517@bsu.edu.ru](mailto:1248517@bsu.edu.ru)

**Аннотация.** Загрязнение окружающей среды – одна из наиболее остро стоящих проблем перед человечеством. Постоянный поиск ее решения – важный аспект современной химии. В работе изучалась окислительная деструкция двух антибиотиков одной фармацевтической группы, со сходным строением, но разными свойствами. Целью данной работы являлось исследование процесса окисления действующих веществ двух антибиотиков: тетрациклина и доксициклина различными окислительными и комбинированными системами (система Фентона, система Раффа, их совместное действие, их действие в присутствии ЭДТА, а также под действием УФ-облучения). Проведённые исследования показали, что в условиях комнатной температуры и нормального атмосферного давления пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) и (III) способен окислять активные компоненты тетрациклина и доксициклина. Определены оптимальные условия окисления тетрациклической группы антибиотиков: концентрация субстрата, пероксида водорода, ионов железа (II), ионов железа (III), pH протекания реакции. Показано, что совместное присутствие ионов железа (II) и ионов железа (III) в системе снижает расход пероксида водорода при окислении действующих веществ тетрациклической группы. Показано, что замена гидратированных ионов железа на комплексы железа с ЭДТА незначительно влияет на эффективность окисления тетрациклина и доксициклина. Выявлено, что комплексы железа (III) с ЭДТА более эффективны в деструктивном процессе тетрациклина. Установлено, что действующее вещество препаратов тетрациклической группы подвергается деструкции под действием УФ-облучения. Показано, что реакции фотодеструкции действующих веществ тетрациклической группы являются реакциями первого порядка. Определены константы скорости данных процессов. Выявлено, что деструкция доксициклина протекает наиболее полно под действием системы Раффа, а также под действием УФ-облучения в присутствии пероксида водорода. Показано, что изученные окислительные системы являются эффективными для деструкции и инактивации фармацевтических загрязнителей, относящихся к тетрациклической группе.

**Ключевые слова:** окислительная деструкция, тетрациклин, доксициклин, фотолиз

**Для цитирования:** Устинова М. Н., Филиппова К. А. Окислительная деструкция тетрациклической группы антибиотиков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 23–33. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-23-33>, EDN: DUOOUC

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

Article

### Oxidative degradation of tetracyclines

M. N. Ustinova<sup>✉</sup>, K. A. Filippova

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education, 85 Pobedy St., Belgorod 308015, Russia

Maria N. Ustinova, [ustinova@bsu.edu.ru](mailto:ustinova@bsu.edu.ru), <https://orcid.org/0000-0001-5739-5339>

Ksenia A. Filippova, [1248517@bsu.edu.ru](mailto:1248517@bsu.edu.ru)

**Abstract.** Environmental pollution is one of the most pressing problems facing humanity. The constant search for its solution is an important aspect of modern chemistry. The work studied the oxidative degradation of two antibiotics of the same pharmaceutical group, with a similar structure but different properties. The purpose of this work was to study the oxidation process of the active substances of two antibiotics: tetracycline and doxycycline by various oxidative and combined systems: the Fenton system, the Ruff system, their combined action, their action in the presence of EDTA, as well as under the action of UV irradiation. The conducted studies have shown that under conditions of room temperature and normal atmospheric pressure, hydrogen peroxide in combination with iron (II) and (III) ions is able to oxidize the active components of tetracycline and doxycycline. The optimal conditions for the oxidation of the tetracycline group of antibiotics have been determined: the concentration of the substrate, hydrogen peroxide, iron (II) ions, iron (III) ions, and the pH of the reaction. It has been shown that the combined presence of iron (II) ions and iron (III) ions in the system reduces the consumption of hydrogen peroxide during the oxidation of active substances of tetracyclines. It has been shown that the replacement of hydrated iron ions with iron complexes with EDTA has a slight effect on the oxidation efficiency of

tetracycline and doxycycline. It has been revealed that iron (III) complexes with EDTA are more effective in the destructive process of tetracycline. It has been established that the active substance of tetracycline preparations undergoes destruction under the action of UV irradiation. It is shown that photodestruction reactions of active substances of tetracyclines are reactions of the first order. The rate constants of these processes are determined. It has been revealed that the destruction of doxycycline proceeds most fully under the action of the Raff system, as well as under the action of UV irradiation in the presence of hydrogen peroxide. It is shown that the studied oxidative systems are effective for the destruction and inactivation of pharmaceutical pollutants belonging to the tetracycline group.

**Keywords:** oxidative degradation, tetracycline, doxycycline, photolysis

**For citation:** Ustinova M. N., Filippova K. A. Oxidative degradation of tetracyclines. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 23–33 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-23-33>, EDN: DUOOUC

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 фармацевтическая промышленность занимает лидирующее место в мировой экономике по объемам оборота, лекарственные препараты востребованы по всему миру. В России число произведённых и использованных антибиотиков ежегодно увеличивается, в связи с этим возникает проблема загрязнения биосферы лекарственными препаратами и продуктами их метаболизма.

Антибиотики тетрациклической группы, как и все другие антибиотики, персистентны [1], имеют свойство нежелательной химической устойчивости в окружающей среде и её объектах. Высокий спрос на тетрациклины в медицине, ветеринарии и животноводстве связан с относительно низкой стоимостью, данные препараты применяют при инфекционно-воспалительных заболеваниях различной этиологии.

Влияние лекарственных препаратов на экосистему носит пагубный характер, фармацевтические средства проникают в природу различными способами и одним из ключевых источников загрязнения являются сточные воды фармацевтического производства [2]. Другой источник – метаболиты организма человека или животных, поскольку фармацевтические препараты выводятся с выделениями и через систему канализации достигают водоемов и почвы. Третий фактор – масштабное производство препаратов, которые не находят применения у населения и не подвергаются должному уровню переработки.

Таким образом, важным является вопрос разработки способов предотвращения попадания лекарственных препаратов в окружающую среду и очистки вод от устойчивых фармацевтических загрязнителей. Во многих странах ведется работа по созданию и внедрению более эффективных и экологически безопасных технологий для очистки сточных вод с целью снижения негативного воздействия на окружа-

ющую среду [3]. Но многие методы эффективны только в отношении удаления крупных загрязнителей, они не способны достичь необходимой глубины очистки для устранения остатков фармацевтических средств. В связи с этим в наше время приоритетными считаются химические методы деструкции, включающие использование пероксидных систем, ультрафиолетового облучения и фотокатализаторов, которые обеспечивают высокий уровень очистки.

Целью данной работы является исследование процесса окисления действующих веществ двух антибиотиков: тетрациклина и доксициклина различными окислительными и комбинированными системами.

## Материалы и методы

Объектами исследования данной работы были выбраны два лекарственных препарата тетрациклической группы [4]:

1) «Тетрациклин» (Т/Т), активное вещество – гидрохлорид тетрациклина (рис. 1). Одна таблетка препарата содержит 100 мг действующего вещества, а также вспомогательные вещества: сахароза, стеарат кальция, магния гидросиликат, желатин, крахмал, диоксид титана;

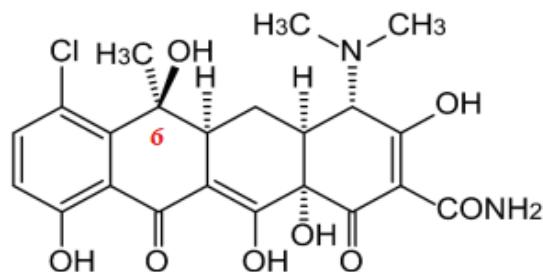


Рис. 1. Структурная формула тетрациклина гидрохлорида

Fig. 1. The structural formula of tetracycline hydrochloride

2) «Доксициклин» (Д/Д), в каждой таблетке которого содержится 100 мг основного активного вещества – доксициклина гидро-



хлорида (рис. 2). Вспомогательные вещества: моногидрат лактозы, крахмал, диоксид кремния, тальк, стеарат магния.

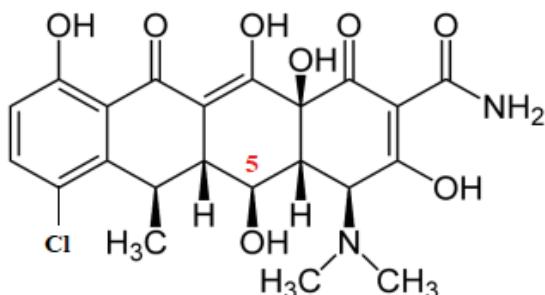


Рис. 2. Структурная формула доксициклина гидрохлорида

Fig. 2. The structural formula of doxycycline hydrochloride

В данной работе проведен анализ деструкции и фотодеструкции антибиотиков тетрациклической группы. Для этого готовили растворы малых концентраций, характерных для состава сточных вод фармацевтической отрасли. Для приготовления раствора субстрата использовалась одна таблетка антибиотика, которую измельчали в ступке, растворяли в 0,1М растворе соляной кислоты в мерной колбе объемом 100 мл, далее отбирали требуемый объем раствора в реакционную колбу на 25 мл. Во всех экспериментах рабочая концентрация раствора была постоянной и составляла 0,08 ммоль/л.

Использовали пероксид водорода с концентрацией 50%. Точную концентрацию раствора определяли с помощью ареометра, измеряя его

плотность, после чего проводили титрование с использованием перманганата калия в условиях агрессивной кислой среды. Концентрацию пероксида водорода в ходе экспериментов варьировали от 0,11 до 0,44 моль/л.

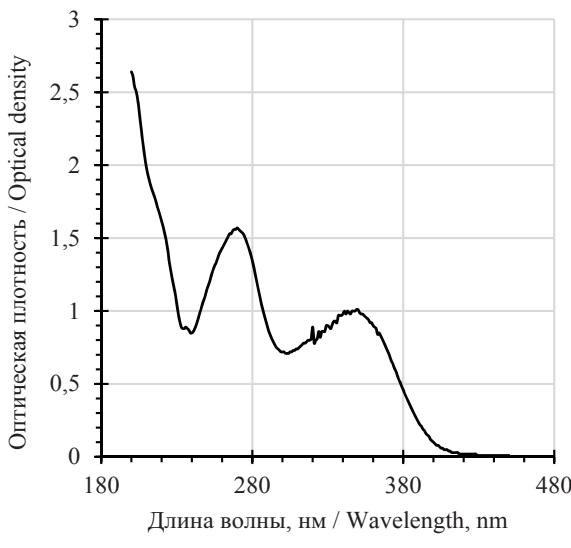
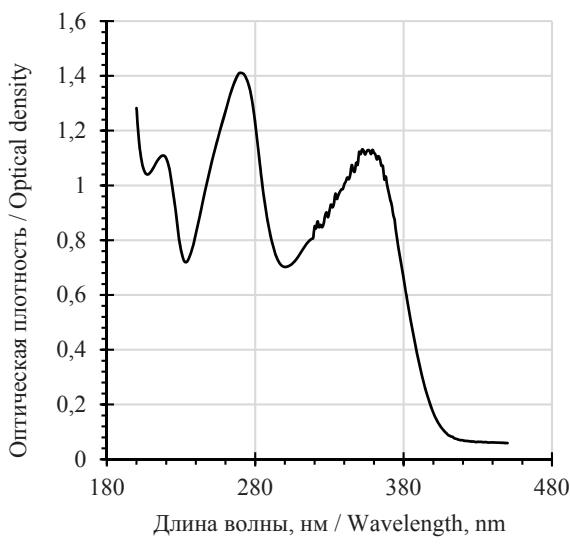
В качестве источника двухвалентного железа использовалась соль Мора, с химической формулой  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для приготовления раствора требуемой концентрации была взята навеска соли массой 0,0215 г и количественно перенесена и доведена до метки дистиллированной водой в колбе на 25 мл.

Для приготовления раствора соли трёхвалентного железа брали навеску  $FeCl_3 \times 6H_2O$  массой 0,0148 г, количественно переносили в колбу объемом 25 мл и доводили до метки дистilledированной водой.

В ходе экспериментов концентрацию раствора соли двух- и трехвалентного железа варьировали в пределах от 0,11 до 0,88 ммоль/л.

Для приготовления раствора ЭДТА нужной концентрации использовали исходный раствор с концентрацией 0,0489 моль/л. Путем разбавления, концентрация ЭДТА в конечном растворе составила 2,2 ммоль/л. В ходе всей серии экспериментов соотношение ЭДТА и ионов железа (II) или (III) оставалось неизменным 1:1.

Исследование процесса деструкции анализируемых лекарственных препаратов было проведено методом спектрофотометрии с использованием Specord 210 PLUS. Спектры поглощения изучаемых субстратов рабочей концентрации представлены на рис. 3.



$$P \in \mathbb{R}[G] \text{ and } P \text{ is a polynomial in } G \text{ with coefficients in } \mathbb{R} \text{ (1) } \text{ and } P \in \mathbb{R}[G] \text{ (2)}$$

Fig. 3. Absorption spectrum of tetracycline hydrochloride (1) and doxycycline hydrochloride (2).

Пероксид водорода обладает высоким поглощением вплоть до 240 нм, в связи с чем была выбрана для исследования аналитическая длина волны 365 нм. Экспериментально выяснено, что вклад ионов железа используемых концентраций в ультрафиолетовом и видимом спектрах не является значимым.

В рамках изучения процесса деструкции исследуемых растворов под воздействием УФ-света применялась фотолизная камера «Вольта» ФК-12М. Это оборудование оснащено ртутной лампой ДРТ-1000 мощностью 1000 Вт, которая генерирует лучистый поток в 128 Вт и работает в спектральном диапазоне от 240 до 320 нм.

Определения проводились в специальных кварцевых кюветах при постоянной температуре 22° С. Важным условием было также сохранение постоянного pH в диапазоне 2,9–3,2 во всех экспериментальных сериях.

## Результаты и их обсуждение

Ранее нами было проведено детальное исследование деструкции тетрациклина различными окислительными системами [5, 6].

При сравнении структур тетрациклина и доксициклина (см. рис. 1 и 2) видно, что единственное их различие в положении гидроксогруппы, которая у тетрациклина находится в 6-м, а у доксициклина – в 5-м положении. Однако такая перегруппировка влияет на свойства доксициклина, который в меньшей степени, чем тетрациклин, угнетает кишечную флору, отличается более полным всасыванием, большей длительностью действия, большей степенью антибактериальной активности, более высокой терапевтической эффективностью, проявляющейся при лечении в 10 раз меньшими дозами, и более длительным действием.

В данной работе представляло интерес сопоставление деструктивного процесса для антибиотиков одной группы, тетрациклина и доксициклина, с одинаковым химическим составом, со сходным строением, но разным положением функциональной группы. Результаты такого исследования позволят определить универсальность изучаемых методов для деструкции различных фармацевтических загрязнителей в пределах одной группы, а также продемонстрируют влияние строения субстрата на способность к деструктивным превращениям.

Первой окислительной системой в исследовании была система Фентона, представляющая собой уникальную комбинацию двухвалентных ионов железа и пероксида водорода. В процессе гомогенного катализа происходит распад пероксида водорода, в результате чего возникают активные  $\cdot\text{OH}$ -радикалы. Этот процесс включает в себя непрерывные циклические превращения между стадиями окисления и восстановления ионов железа с различными степенями окисления, что позволяет создавать свободные радикалы при комнатной температуре [7–11].

Ионы железа (II) в химической реакции играют роль катализатора, способствуя активации процесса образования активных окислителей – свободных радикалов, которые образуются в ходе разложения пероксида водорода. Процесс, запускаемый присутствием ионов железа (II), идеально соответствует началу этапа окисления антибиотика под влиянием пероксида водорода. В данной ситуации гидроксильный радикал выполняет функцию связующего звена, передавая инициирующее воздействие пероксида водорода на последующий этап окислительных реакций.

Сравнение начальной скорости, периода полупревращения и степени деструкции тетрациклина и доксициклина представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при варьировании концентрации пероксида водорода, наилучший результат деструкции был достигнут при концентрации 0,22 моль/л. Эффективность процесса окисления тетрациклинов зависит и от содержания железа (II) в растворе. Оптимальной оказалась концентрация железа (II) 0,11 ммоль/л.

В процессе деструкции пероксида водорода происходит выход гидроксильных и пергидроксильных радикалов, которые образуют разнообразные продукты, их состав определяется концентрацией пероксида водорода. Радикал  $\cdot\text{OH}$  проявляет неселективное окисление, в то время как радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$  поддается селективному окислению. Тем не менее, в рамках фентоновой системы ключевую роль играет радикал  $\cdot\text{OH}$ , который действует как неселективный активный компонент, благодаря его способности эффективно взаимодействовать с другими сложными молекулами через различные химические связи.

Несмотря на то что в механизме Фентона задействованы ионы и двух- и трехвалентного железа, в системе Раффа исходным

Таблица 1 / Table 1

**Начальные скорости ( $v_0$ ), период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) и степени деструкции тетрациклина и доксициклина (F)**  
**Initial velocities ( $v_0$ ), half-rotation period ( $t_{1/2}$ ) and degrees of destruction of tetracycline and doxycycline (F)**

Соотношение реагентов / Ratio of reagents	$F_{15}$ , %		$t_{1/2}$ , мин / min		$F_{60}$ , %		$v_0$ , мкмоль/л × мин mmol / L × min	
	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ M}$	75,0	72,5	3,4	3,3	85,2	76,3	9,9	9,7
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,44 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ M}$	77,7	57,5	2,0	3,2	84,4	55,0	11,8	9,8
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,88 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ M}$	68,4	42,5	2,6	5,6	71,5	48,8	10,2	5,3
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,22 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,11 \text{ M}$	77,0	63,8	3,4	5,0	82,1	75,0	11,5	6,9
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,22 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,44 \text{ M}$	72,5	61,3	3,8	5,2	80,0	72,5	11,2	6,1

инициатором разложения пероксида водорода является ион железа (III) и первично генерируется  $\text{HO}_2^{\cdot}$ -радикал. Радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$  является селективным окислителем, сохраняет донорно-акцепторные свойства пероксида водорода и представляет собой его активную форму [12, 13].

В последующих экспериментах для деструкции тетрациклинов использовалась методика с применением трехвалентного железа и пероксида водорода (система Раффа).

По полученным результатам исследования были рассчитаны начальные скорости процесса и степени деструкции (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Начальные скорости ( $v_0$ ), период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) и степени деструкции тетрациклина и доксициклина (F)**  
**Initial velocities ( $v_0$ ), half-rotation period ( $t_{1/2}$ ) and degrees of destruction of tetracycline and doxycycline (F)**

Соотношение реагентов / Ratio of reagents	$F_{15}$ , %		$t_{1/2}$ , мин / min		$F_{60}$ , %		$v_0$ , мкмоль/л × мин mmol / L × min	
	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
$[\text{Fe}^{3+}] = 0,11 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ M}$	71,6	11,4	2,3	28,6	82,7	71,6	11,3	0,8
$[\text{Fe}^{3+}] = 0,44 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ M}$	75,0	65,0	3,1	14,2	81,2	73,8	11,0	5,7
$[\text{Fe}^{3+}] = 0,88 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ M}$	65,4	55,0	3,0	6,2	70,3	60,0	9,1	6,4
$[\text{Fe}^{3+}] = 0,22 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,11 \text{ M}$	73,8	76,3	2,9	4,6	84,6	86,3	10,6	9,0
$[\text{Fe}^{3+}] = 0,22 \text{ mM}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,44 \text{ M}$	66,5	21,3	2,5	23,9	77,3	76,3	10,1	1,1

Можно видеть, что оптимальное соотношение ионов железа и пероксида водорода – 0,22 mM и 0,11 M соответственно. Важно отметить, что система Раффа – это единственная

система, в которой доксициклин подвергся деструкции в большей степени чем тетрациклин. Следовательно, можно утверждать, что процессы каталитического распада пероксида водорода

в системах Фентона и Раффа имеют сходства, однако механизм их инициации различен.

Из проведённых выше экспериментов видна зависимость влияния концентрации ионов двухвалентного и трёхвалентного железа в системах Фентона и Раффа соответственно. В связи с чем возник интерес посмотреть на процесс деструкции при совместном влиянии двух этих систем. В данной серии экспериментов варьировалась концентрация перекиси водо-

рода от 0,055 до 27,500 моль/л, концентрации ионов железа (II) и железа (III) оставались постоянными и имели значение 0,11 ммоль/л. Ождалось, что при совместном присутствии необходимо удвоить концентрацию пероксида водорода в системе для достижения наибольшей эффективности.

В табл. 3 представлены расчетные кинетические данные процессов деструкции при различных соотношениях реагентов.

Таблица 3 / Table 3

**Начальные скорости ( $v_0$ ), период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) и степени деструкции тетрациклина и доксициклина (F)**  
**Initial velocities ( $v_0$ ), half-rotation period ( $t_{1/2}$ ) and degrees of destruction of tetracycline and doxycycline (F)**

Соотношение реагентов / Ratio of reagents	$F_{15}$ , %		$t_{1/2}$ , мин / min		$F_{60}$ , %		$v_0$ , мкмоль/л × мин mmol / L × min	
	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{Fe}^{3+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,055 \text{ М}$	79,7	68,8	2,6	3,7	<b>85,9</b>	<b>77,5</b>	11,4	10,1
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{Fe}^{3+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,11 \text{ М}$	78,9	67,5	2,6	4,0	85,3	75,0	11,2	9,1
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,22 \text{ М}$	74,7	63,8	2,5	3,3	82,9	72,5	11,0	8,9
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{Fe}^{3+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 13,75 \text{ М}$	77,2	66,3	2,3	20,3	85,3	76,3	10,5	9,6
$[\text{Fe}^{2+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{Fe}^{3+}] = 0,11 \text{ мМ}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 27,5 \text{ М}$	79,2	31,3	2,6	2,9	85,3	67,5	11,8	0,4

Из полученных данных видно, что оптимальной концентрацией пероксида водорода в системе, содержащей ионы двухвалентного и трёхвалентного железа, является наименьшая (0,055 моль/л). Дальнейшее повышение концентрации не приводит к изменению эффективности процесса.

Известно, что замена гидратированных форм железа на комплексные соединения этого металла оказывает влияние на скорость протекания химических процессов. Система Уденфрида включает в себя аскорбиновую кислоту и этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), обеспечивает оптимальное равновесие каталитической эффективности  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Каталитические системы с гидроксилирующими свойствами, в которых присутствует  $\text{Fe}^{2+}$ , приводят к уменьшению активности, а значит снижают выход образующихся продуктов реакции и ухудшают их селективность.

Высокая нестабильность координационного слоя иона железа в соединении с ЭДТА

приводит к его значительной реакционной активности в процессах окисления и восстановления в отношении разнообразных реагентов. Высокая лабильность координационной сферы иона железа в комплексе ЭДТА служит причиной его высокой реакционной способности в окислительно-восстановительных реакциях по отношению к различным субстратам [14–16].

Для изучения влияния на скорость процесса содержания комплекса ЭДТА– $\text{Fe}^{2+}$  были проведены эксперименты, в которых концентрации пероксида водорода варьировались от 0,11 до 0,44 ммоль/л.

При всех изученных соотношениях тетрациклина имеет большую степень деструкции, начальную скорость и меньший период полу-превращения, чем доксициклин (табл. 4). Повышение концентрации пероксида водорода в случае тетрациклина не влияет на глубину деструкции, а потому является нецелесообразным, для доксициклина – ухудшает процесс.



Таблица 4 / Table 4

**Начальные скорости ( $v_0$ ), период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) и степени деструкции тетрациклина и доксициклина (F)**  
**Initial velocities ( $v_0$ ), half-rotation period ( $t_{1/2}$ ) and degrees of destruction of tetracycline and doxycycline (F)**

Соотношение реагентов / Ratio of reagents	$F_{15}$ , %		$t_{1/2}$ , мин / min		$F_{60}$ , %		$v_0$ , мкмоль/л×мин mmol / L× min	
	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
[ЭДТА–Fe <sup>2+</sup> ] = 0,22 мМ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,11 М	75,2	63,8	2,8	4,4	84,4	68,3	10,5	8,5
[ЭДТА–Fe <sup>2+</sup> ] = 0,22 мМ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,22 М	78,3	67,5	2,4	3,9	85,3	<b>81,3</b>	11,2	8,9
[ЭДТА–Fe <sup>2+</sup> ] = 0,22 мМ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,44 М	76,9	65,0	3,1	4,5	<b>85,4</b>	78,8	10,1	7,9

Необходимо подчеркнуть, что комплекс ионов железа с ЭДТА оказывается менее активным «активатором» пероксида водорода по сравнению с гидратами ионами железа в начальной фазе реакции.

Аналогично провели серию экспериментов с комплексом ЭДТА–Fe<sup>3+</sup> (табл. 5).

В первые 15 мин степень деструкции тетрациклина значительно ниже аналогичной в

предыдущих экспериментах. Однако через час достигает 86%, что сравнимо с другими окислительными системами. Вероятно, данный факт связан с иным механизмом реакции, образованием, а также накоплением свободных радикалов в системе для инициирования процесса деструкции. Доксициклин также проявляет себя более стабильно, имея низкие характеристики процесса, по сравнению с тетрациклином.

Таблица 5 / Table 5

**Начальные скорости ( $v_0$ ), период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) и степени деструкции тетрациклина и доксициклина (F)**  
**Initial velocities ( $v_0$ ), half-rotation period ( $t_{1/2}$ ) and degrees of destruction of tetracycline and doxycycline (F)**

Соотношение реагентов / Ratio of reagents	$F_{15}$ , %		$t_{1/2}$ , мин / min		$F_{60}$ , %		$v_0$ , ммоль/л×мин mmol / L× min	
	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
[ЭДТА–Fe <sup>3+</sup> ] = 0,22 мМ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,11 М	67,9	62,8	8,4	8,8	82,6	78,7	4,6	3,4
[ЭДТА–Fe <sup>3+</sup> ] = 0,22 мМ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,22 М	59,5	58,6	2,8	10,7	84,3	<b>80,5</b>	9,0	2,4
[ЭДТА–Fe <sup>3+</sup> ] = 0,22 мМ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,44 М	62,7	59,1	2,6	9,1	<b>85,9</b>	78,4	9,4	4,0

Фотолиз – процесс, в результате которого под действием мощных световых излучений на систему можно получить такие реакционно-способные частицы, как свободные радикалы, ионы, различные промежуточные продукты и состояния. Механизм УФ-облучения водных растворов субстратов можно предположить следующий: на первом этапе происходит генерация электронной пары за счет поглощения фотона. На следующем этапе свободные электроны реагируют с водой, с образованием

заряженных частиц, которые в дальнейшем способны образовывать гидроксильный и супероксидный радикалы, благодаря высокой активности которых происходит деструкция молекулы субстрата. Сам субстрат также может поглощать электроны, переходя в возбужденное состояние, генерируя активные частицы и радикалы [5].

Для полного анализа способности к деструкции изучаемых субстратов была выполнена деструкция под действием УФ-облучения

растворов исследуемых антибиотиков, а также под действием УФ-облучения в присутствии пероксида водорода, ее концентрацию варьировали от 0,275 до 2,2 мкмоль/л, то есть

применили раствор, концентрация которого более чем в 200 раз ниже по сравнению с вышеизученными системами. Результаты фотодеструкции субстратов представлены в табл. 6.

Таблица 6 / Table 6

**Начальные скорости ( $v_0$ ), период полупревращения ( $t_{1/2}$ ) и степени деструкции тетрациклина и доксициклина (F)**  
**Initial velocities ( $v_0$ ), half-rotation period ( $t_{1/2}$ ) and degrees of destruction of tetracycline and doxycycline (F)**

УФ-облучение / UV irradiation	$F_{15}$ , %		$t_{1/2}$ , мин / min		$F_{60}$ , %		$v_0$ , ммоль/л×мин mmol / L× min	
	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
Без $\text{H}_2\text{O}_2$ / Without $\text{H}_2\text{O}_2$	34,2	25,3	27,0	34,7	75,0	62,1	2,0	1,5
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,275$ мкМ	27,1	43,8	27,0	19,1	66,3	73,8	1,7	2,8
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,550$ мкМ	39,3	61,3	19,7	8,7	82,5	77,5	2,2	6,1
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,200$ мкМ	41,6	62,5	19,8	4,9	85,5	93,8	2,4	8,3

Как видно из табл. 6, введение пероксида водорода положительно влияет на процесс фотодеструкции действующих веществ тетрациклина и доксициклина. Однако при малых значениях концентрации пероксида водорода наблюдается ингибирование процесса деструкции.

Видно, что под действием УФ-облучения степень деструкции тетрациклина достигает

75%, а доксициклина – только 62%, однако в присутствии пероксида водорода доксициклин подвергается деструкции сильнее и достигает 93%, в то время как тетрациклин только 86%.

Оптимальные соотношения окислительных реагентов, при которых была достигнута максимальная степень деструкции препаратов через час, представлены в табл. 7.

Таблица 7 / Table 7

**Оптимальные условия окислительной деструкции тетрациклина и доксициклина**  
**Optimal conditions for oxidative degradation of tetracycline and doxycycline**

№	Реакционная система / The reaction system	Оптимальное соотношение реагентов для / The optimal ratio of reagents for		$F_{\max}$ , %	
		Т / Т	Д / Д	Т / Т	Д / Д
1	$[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	1:2000	1:2000	85,2	76,3
2	$[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	1:500	1:500	84,6	<b>86,3</b>
3	$[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	1:1:2000	1:1:2000	<b>85,9</b>	77,5
4	$[\text{ЭДТА}-\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	1:1000	1:1000	85,3	81,3
5	$[\text{ЭДТА}-\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	1:2000	1:1000	<b>85,9</b>	80,5
6	$[\text{H}_2\text{O}_2] - \text{УФ} / [\text{H}_2\text{O}_2] - \text{UV}$	–	–	85,5	<b>93,8</b>

Линеаризация зависимостей в координатах  $\ln(C_0/C_t)$  от времени УФ-облучения чистых субстратов свидетельствует о первом порядке реакции (рис. 4) [17–19]. Константы скоростей соответствующих процессов определены по линейному уравнению каждой прямой и составили  $0,0228 \text{ мин}^{-1}$  для тетрациклина и

$0,0168 \text{ мин}^{-1}$  – для доксициклина. Расчетные значения констант скорости через период полураспада для тетрациклина составляют  $0,0255 \text{ мин}^{-1}$ , а для доксициклина –  $0,0186 \text{ мин}^{-1}$ . Различие в определенных графически и расчетным методом данных является следствием достоверности аппроксимации, которая отлична от 1.

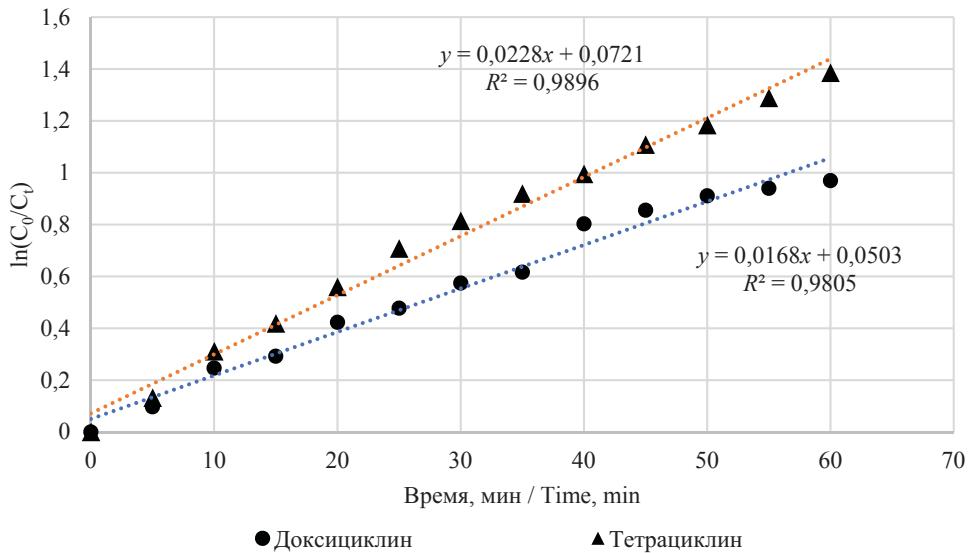


Рис. 4. Зависимость  $\ln(C_0/C_t)$  от времени УФ-облучения тетрациклина гидрохлорида и доксициклина гидрохлорида

Fig. 4. Dependence of  $\ln(C_0/C_t)$  on the UV irradiation time of tetracycline hydrochloride and doxycycline hydrochloride

Таким образом, перегруппировка всего одной функциональной группы из положения 6 в соседнее 5-е положение действительно изменяет свойства вещества и влияет на его способность к деструктивным процессам. На основании многочисленных исследований механизмов превращения субстратов в фентоноподобных системах показано, что образуемые интермедиаты для каждой изучаемой системы носят специфический характер и зависят от физико-химических свойств субстрата, что делает невозможным предсказание структуры промежуточных продуктов и активных центров или составление единого алгоритма протекания химических реакций.

### Заключение

Проведённые исследования показали, что в условиях комнатной температуры и нормального атмосферного давления пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) и (III) способен окислять активные компоненты тетрациклина и доксициклина.

Определены оптимальные условия окисления тетрациклической группы антибиотиков: концентрация субстрата, пероксида водорода, ионов железа (II), ионов железа (III), pH протекания реакции.

Показано, что совместное присутствие ионов железа (II) и ионов железа (III) в системе

снижает расход пероксида водорода при окислении действующих веществ тетрациклических.

Показано, что замена гидратированных ионов железа на комплексы железа с ЭДТА незначительно влияет на эффективность окисления тетрациклина и доксициклина. Выявлено, что комплексы железа (III) с ЭДТА более эффективны в деструктивном процессе тетрациклина.

Установлено, что действующее вещество препаратов тетрациклинов подвергается деструкции под действием УФ-облучения. Показано, что реакции фотодеструкции действующих веществ тетрациклинов являются реакциями первого порядка. Определены константы скорости данных процессов.

Выявлено, что деструкция доксициклина протекает наиболее полно под действием системы Раффа, а также под действием УФ-облучения в присутствии пероксида водорода.

Показано, что изученные окислительные системы являются эффективными для деструкции и инактивации фармацевтических загрязнителей, относящихся к тетрациклической группе.

### Список литературы

- Навашин С. М., Фомина И. П. Справочник по антибиотикам. М. : Медицина, 1974. 416 с.
- Козырев С. В., Кораблев В. В., Якуцени П. П. Новый фактор экологического риска: лекарственные вещества

- ства в окружающей среде и питьевой воде // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Естественные и инженерные науки. 2012. № 4 (159). С. 195–201.
3. Данилов-Данильян В. И., Храменков С. В., Поройков В. В., Чиганова М. А., Козлов М. Н., Филимонов Д. А., Баренбойм Г. М. Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах // Методы анализа и контроля качества воды : сб. трудов конф. (Москва, 06 июня 2012 г.). М. : Изд-во Моск. ун-та, 2012. С. 5–16.
4. Чуешов В. И. Промышленная технология лекарств. Харьков : НФаУ. МТК-Книга, 2002. 560 с.
5. Устинова М. Н., Жунусов Н. С. Деструкция действующего вещества тетрациклина под действием УФ-облучения // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 3. С. 246–253. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-246-253>
6. Устинова М. Н., Филиппова К. А. Окислительная деструкция тетрациклина различными пероксидными системами // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2021. № 4 (46). С. 68–79.
7. The Use of Antibiotics Sixth Edition: A Clinical Review of Antibacterial, Antifungal and Antiviral Drugs / ed. L. M. Grayson. CRC Press, 2010. 3078 p.
8. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption: 2016–2018. Early implementation. World Health Organization, 2018. 128 p.
9. Agwu K. N., Mac Gowan A. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of the tetracyclines including glycyclines // J. Antimicrob. Chemother. 2006. Vol. 58, № 2. P. 256–265.
10. Kim G. Y., Lee K.-B., Cho S.-H., Shim J., Moon S.-H. Electroenzymatic degradation of azo dye using an immobilized peroxidase enzyme // Journal of Hazardous Materials. 2005. Vol. 126, № 1-3. P. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.023>
11. Ulson De Souza S., Forgiarini E., Ulson De Souza A. A. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP) // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 147, № 3. P. 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.003>
12. Вейс Дж. Свободнорадикальный механизм в реакциях перекиси водорода // Каталит. Исследование гомогенных процессов : сб. статей / под ред. А. А. Баландина, А. М. Рубинштейна. М. : Изд-во иностранной литературы, 1957. С. 159–182.
13. Серпокрылов Н. С., Вильсон Е. В., Гетманцев С. В., Марочкин А. А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. 263 с.
14. Агеев А. А., Волков В. А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. М. : МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2004. 464 с.
15. Соложенко Е. Г. Применение каталитической системы (при очистке воды от органических соединений) // Химия и технология воды. 2004. Т. 26, № 3. С. 219–246.
16. Фаттахова А. М., Кирсанова А. Г., Хангильдин Р. И., Мартишева В. А. Применение катализаторов в окислительных процессах очистки природных и сточных вод // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2011. № 2. С. 17–19.
17. Бурлакова Е. Б., Конрадов А. А., Мальцева Е. Л. Действие сверхмалых доз биологически активных веществ и низкоинтенсивных физических факторов // Химическая физика. 2003. Т. 22, № 2. С. 21–40.
18. Емжина В. В., Иванцова Н. А., Кручинина Н. Е. Озонирование активных фармацевтических субстанций в присутствии пероксида водорода // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 4. С. 81–85.
19. Козырева Ю. Н. Химическая деструкция устойчивых ксенобиотиков как альтернатива их биодеградации // Экотоксикология: современные биоаналитические системы, методы и технологии : сборник статей российской школы-конференции молодых ученых (Пущино – Тула, 28 октября – 3 ноября 2006 г.). М. : НИА-Природа, 2006. С. 103–105.

## References

1. Navashin S. M., Fomina I. P. *Spravochnik po antibiotikam* [Handbook of antibiotics]. Moscow, Meditsina, 1974. 416 p. (in Russian).
2. Kozyrev S. V., Koralev V. V., Yakuceni P. P. A new environmental risk factor: Medicinal substances in the environment and drinking water. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal of Engineering Science and Technology*, 2012, no. 4 (159), pp. 195–201 (in Russian).
3. Danilov-Danilyan V. I., Khramenkov S. V., Poroykov V. V., Chiganova M. A., Kozlov M. N., Filimonov D. A., Barenboym G. M. New methods for assessing the biological activity of xenobiotics in water bodies. In: *Metody analiza i kontrolya kachestva vody: sb. trudov konf. (Moskva, 06 iyunya 2012 g.)* [Methods of Analysis and Control of Water Quality. Conference proceedings (Moscow, June 6, 2012)]. Moscow, Moscow University Press, 2012, pp. 5–15 (in Russian).
4. Chueshov V. I. *Promyshlennaya tekhnologiya lekarstv* [Industrial technology of medicines]. Kharkov, National Pharmaceutical University Publ., MTK-Kniga, 2002. 560 p. (in Russian).
5. Ustinova M. N., Zhunusov N. S. UV degradation of the active substance of tetracycline. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 3, pp. 246–253 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-246-253>



6. Ustinova M. N., Filippova K. A. Oxidative degradation of tetracycline by various peroxide systems. *Herald of Tver State University. Series: Chemistry*, 2021, vol. 4 (46), pp. 68–79 (in Russian).
7. Grayson M. L., ed. *The Use of Antibiotics Sixth Edition: A Clinical Review of Antibacterial, Antifungal and Antiviral Drugs*. CRC Press, 2010. 3078 p.
8. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption: 2016–2018. Early implementation. World Health Organization, 2018. 128 p.
9. Agwu K. N., Mac Gowan A. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of the tetracyclines including glycyclines. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2006, vol. 58, no. 2, pp. 256–265.
10. Kim G. Y., Lee K.-B., Cho S.-H., Shim J., Moon S.-H. Electroenzymatic degradation of azo dye using an immobilized peroxidase enzyme. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. 126, no. 1-3, pp. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.023>
11. Ulson De Souza S., Forgiarini E., Ulson De Souza A. A. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, no. 3, pp. 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.003>
12. Vejs Dzh. Free radical mechanism in hydrogen peroxide reactions. In: *Kataliz. Issledovanie gomogennykh protsessov: sbornik statei. Pod red. A. A. Balandina, A. M. Rubinshteyna* [Balandin A. A., Rubinstein A. M., eds. Catalysis. Study of homogeneous processes]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1957, pp. 159–182 (in Russian).
13. Serpokrylov N. S., Vilson E. V., Getmantsev S. V., Marochkin A. A. *Ekologiya ochistki stochnykh vod fiziko-khimicheskimi metodami* [Ecology of wastewater treatment by physico-chemical methods]. Moscow, Izd-vo Assotsiatsii stroitel'nykh vuzov, 2009. 263 p. (in Russian).
14. Ageev A. A., Volkov V. A. *Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy v proizvodstve tekstil'nykh materialov i khimicheskikh volokon* [Surface phenomena and dispersed systems in the production of textile materials and chemical fibers]. Moscow, The Kosygin State University of Russian Publ., 2004. 464 p. (in Russian).
15. Solozhenko E. G. Application of a catalytic system (for water purification from organic compounds). *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2004, vol. 26, no. 3, pp. 219–246 (in Russian).
16. Fattahova A. M., Kirsanova A. G., Hangil'din R. I., Martyasheva V. A. The use of catalysts in oxidative processes of natural and wastewater treatment. *Vestnik SGASU. Urban Construction and Architecture*, 2011, vol. 2, pp. 17–19 (in Russian).
17. Burlakova E. B., Konradov A. A., Malceva E. L. The effect of ultra-low doses of biologically active substances and low-intensity physical factors. *Khimicheskaya Fizika*, 2003, vol. 22, no. 2, pp. 21–40 (in Russian).
18. Emzhina V. V., Ivantsova N. A., Kruchinina N. E. Ozonation of active pharmaceutical substances in the presence of hydrogen peroxide. *Herald Technological University*, 2018, vol. 21, no. 4, pp. 81–85 (in Russian).
19. Kozyreva Yu. N. Chemical destruction of stable xenobiotics as an alternative to their biodegradation. In: *Ekotoxikologiya: sovremennye bioanaliticheskie sistemy, metody i tekhnologii: sbornik statej rossijskoj shkoly-konferentsii molodykh uchenykh*. Pushchino – Tula, 28 oktyabrya – 3 noyabrya 2006 g. [Ecotoxicology: Modern Bioanalytical Systems, Methods and Technologies: Collection of articles by the Russian school conference of young scientists (Pushchino – Tula, October 28 – November 3, 2006)]. Moscow, NIA-Priroda, pp. 103–105 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.07.2024; одобрена после рецензирования 03.10.2024;

принята к публикации 15.10.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 25.07.2024; approved after reviewing 03.10.2024;

accepted for publication 15.10.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 34–41

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 34–41

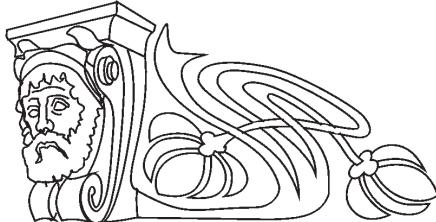
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-34-41>, EDN: GVFCAR

Научная статья

УДК 543.068.8:543.426:543.062:577.182.99

# Неразрушающий контроль таблетированных форм цефуроксима методами ближней ИК-спектроскопии и цифровой цветометрии



В. Г. Амелин<sup>✉</sup>, О. Э. Емельянов

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87

Амелин Василий Григорьевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии Института биологии и экологии, amelinvg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7477-7398>

Емельянов Олег Эдуардович, аспирант кафедры химии Института биологии и экологии, mail\_e\_oleg@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-8945-8028>

**Аннотация.** Предложен неразрушающий контроль цефуроксима в таблетированных лекарственных средствах без вскрытия блистерной упаковки по измерению интенсивности диффузного отражения ИК-излучения. Применили методы ближней ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и цифровой цветометрии с использованием смартфона и напечатанного на 3D-принтере устройства. Обработку массива данных проводили методами главных компонент, иерархического кластерного анализа и частичной регрессии наименьших квадратов. Рассмотрено применение хемометрических алгоритмов для определения концентрации действующего вещества цефуроксима в лекарственном препарате Зиннат. Методы ИК-спектроскопии и цветометрии показали сравнимые по точности результаты по установлению концентрации действующего вещества в таблетках без вскрытия блистерной упаковки.

**Ключевые слова:** цефуроксим, неразрушающий контроль, цифровая цветометрия, ИК-спектроскопия, смартфон

**Для цитирования:** Амелин В. Г., Емельянов О. Э. Неразрушающий контроль таблетированных форм цефуроксима методами ближней ИК-спектроскопии и цифровой цветометрии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 34–41. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-34-41>, EDN: GVFCAR

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

Article

**Non-destructive control of tablet forms of cefuroxime by near-infrared spectroscopy and digital colorometry methods**

V. G. Amelin<sup>✉</sup>, O. E. Emelyanov

Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, 87 Gor'kogo St., Vladimir 600000, Russia

Vasiliy G. Amelin, amelinvg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7477-7398>

Oleg E. Emelyanov, mail\_e\_oleg@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-8945-8028>

**Abstract.** Non-destructive control of cefuroxime in tablet medicines without opening the blister pack by measuring the intensity of diffuse reflectance of infrared radiation has been proposed. Near-infrared Fourier transform spectroscopy and digital color spectroscopy using a smartphone and a 3D-printed device have been applied. The data set has been processed by principal component methods, hierarchical cluster analysis and partial least squares regression. The application of chemometric algorithms to determine the concentration of the active ingredient cefuroxime in the drug Zinnat has been considered. The methods of infrared spectroscopy and colorometry have showed comparable results in terms of accuracy in determining the concentration of active ingredient in tablets without opening the blister pack.

**Keywords:** cefuroxime, nondestructive testing, digital colorimetry, infrared spectroscopy, smartphone

**For citation:** Amelin V. G., Emelyanov O. E. Non-destructive control of tablet forms of cefuroxime by near-infrared spectroscopy and digital colorometry methods. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 34–41 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-34-41>, EDN: GVFCAR

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



## Введение

Метод ИК-спектроскопии ближней области (БИК) – простой, экспрессный и сравнительно недорогой способ контроля качества лекарственных средств [1–4]. Спектры в ближней ИК (4000–12500  $\text{см}^{-1}$ ) обусловлены колебаниями C–H-, O–H- и N–H- групп органических соединений и, в отличие от средней области (600–4000  $\text{см}^{-1}$ ), не проявляют характеристических частот поглощения (диффузного отражения). Однако БИК-спектр формирует суммарный «облик» лекарственных средств (включая все вспомогательные вещества, а также блистерную упаковку) и только в сочетании с хемометрической обработкой спектров возможен их анализ. С этой целью для обработки БИК-спектров применяют хемометрические алгоритмы – метод главных компонент (PCA), искусственные нейронные сети, частичную регрессию наименьших квадратов (PLS), линейный дискриминантный анализ, иерархический кластерный анализ (HCA), формальное независимое моделирование аналогий классов (SIMCA) и др. [5, 6].

В литературе описаны приемы неразрушающего анализа таблетированных форм лекарственных средств без упаковки. Так, в работе [7] проведено исследование таблеток ацетилсалициловой кислоты разных производителей методом ближней ИК-спектроскопии. С помощью хемометрических методов PCA и SIMCA построены модели по ИК-спектрам таблеток ацетилсалициловой кислоты, которые позволяют проводить идентификацию препарата по производителю и могут быть использованы для выявления его фальсификата.

Показана возможность применения БИК-спектроскопии для подтверждения подлинности сульфалена [8], омепразола [9], фамотидина [10], противомикробного препарата (олеандомицин, тетрациклин) [11] в субстанциях и таблетках. С помощью дискриминантного анализа выявлены различия в БИК-спектрах между субстанциями и лекарственными формами разных производителей препаратов.

Ранее нами опубликован ряд работ по применению неразрушающего цветометрического и БИК-анализа фторхинолонов, тетрацикличес, нестероидных противовоспалительных

средств (НПВС) в блистерной упаковке с использованием устройства для анализа [12–15]. Применили специальное цветометрическое устройство с целью получения флуоресценции фторхинолонов, тетрациклинов и измерения ее интенсивности с помощью смартфона при облучении таблеток в блистерной упаковке УФ-светом 390 нм. Для нефлуоресцирующих НПВС с помощью смартфона измеряли интенсивность диффузного отражения ИК-излучения (850, 880 и 940 нм). Во всех случаях использование хемометрических алгоритмов PCA, HCA, PLS позволило установить производителя лекарственного средства и определить содержание действующих веществ. Получены равноточные результаты с применением цветометрии и ИК-фурье-спектроскопии ближней области спектра.

Цель данной работы состояла в изучении способа оценки качества таблетированных форм цефуроксима без извлечения таблеток из блистерной упаковки с использованием смартфона цветометрическим методом и ИК-спектроскопии ближней области.

## Материалы и методы

В работе использовали бокс-устройство (9×12×9 см), напечатанное на 3D-принтере, с установленной ИК-светодиодной матрицей SHL0020IR (850 нм) и блоком питания на 4,5 В (три элемента питания АА) (рис. 1). Для регистрации аналитического сигнала (диффузное отражение излучения от образца) применяли смартфон OnePlus 10 Pro (модель NE2213, Китай), iPhone 14 (модель A2884, США) с приложениями PhotoMetrix PRO® (версия 1.1.3), ColorGrab (версия 3.9.2) и RGBer (версия 2.6). Перед началом исследований в мобильном приложении PhotoMetrix PRO® [17–19] были выставлены следующие параметры: область захвата изображения (ROI) – 16×16 пикселей, баланс белого (White-Balance) – auto.

Использовали ИК-фурье-спектрометр Frontier фирмы PerkinElmer (США) с приставкой NIRA, работающий в диапазоне ближнего ИК-излучения (4000–10000  $\text{см}^{-1}$ ). Для обработки полученных ИК-спектров применяли специализированные программы, использующие хемометрические алгоритмы для анализа большого массива данных:

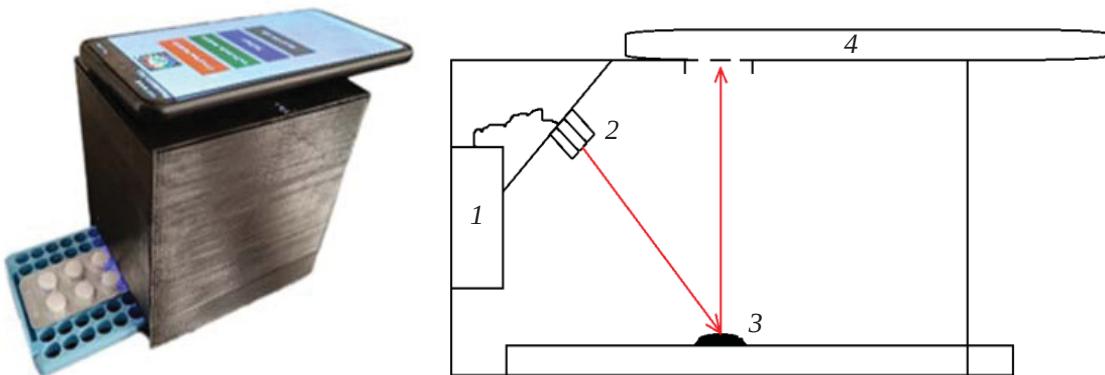


Рис. 1. Устройство для цветометрического анализа: 1 – блок питания, 2 – светодиодная матрица, 3 – анализируемый образец, 4 – смартфон

Fig. 1. Device for colorimetric analysis: 1 – power supply unit, 2 – LED matrix, 3 – analyzed sample, 4 – smartphone

TQ Analyst (версия 9.7.179) Thermo Fisher Scientific Inc. и The Unscrambler X (версия 10.4) CAMO Software (США).

**Анализ.** При цветометрическом анализе лекарственные средства в блистерной упаковке с разной концентрацией действующего вещества поочередно вводили на середину смотрового окна, прикладывали камеру смартфона к окну с захватом середины таблетки в области (ROI) 16×16 пикселей и проводили фотографирование с переменным фокусированием (infinity), автоматическим балансом белого (white balance auto) и разрешением камеры (resolution) 640×480. Для получения инфракрасных спектров лекарственные средства, находящиеся в блистерной упаковке,

поочередно помещали на сапфировое окно интегрирующей сферы для образцов и сканировали заданную область спектра. Измерение для каждой пробы проводили трижды. Для обработки результатов применяли весь массив полученной информации об анализируемых образцах. Для построения хемометрических моделей в случае использования ИК-фурье-спектроскопии была задействована матрица из 6 образцов и 3001 волнового числа, а при цветометрическом анализе размерность данных составила 6×3 единиц данных.

Лекарственные препараты для анализа приобретали в аптеках г. Владимира. Состав и производители анализируемых проб представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Состав лекарственных препаратов и их производитель  
Composition of medicines and their manufacturer

Лекарственный препарат (действующее вещество, мг в таблетке) / Medicinal product (active substance, mg per tablet)	Вспомогательные вещества / Auxiliary substances	Производитель / Manufacturer
Зиннат (цефуроксим 125, 250 мг) / Zinnat (cefuroxime 125, 250 mg)	Целлюлоза микрокристаллическая, кроскармеллоза натрия, лауриксульфат натрия, масло растительное гидрогенезированное, кремния диоксид коллоидный Оболочка: гипромеллоза, пропиленгликоль, метилпарамидроксибензоат, гидромеллоза, диоксид титана, бензоат натрия / Microcrystalline cellulose, croscarmellose sodium, sodium laurisulfate, hydrogenated vegetable oil, colloidal silicon dioxide. Shell: hypromellose, propylene glycol, methyl parahydroxybenzoate, hydromellose, titanium dioxide, sodium benzoate	«Глаксо Оперейшнс Лимитед», Великобритания / «Glaxo Operations Limited», United Kingdom



## Результаты и их обсуждение

Отличительной особенностью таблеток Зиннат является непрозрачная блистерная упаковка (рис. 2), в отличие от ранее исследуемых нами таблетированных форм лекарственных препаратов в прозрачной блистерной упаковке [12–15].



Рис. 2. Фото таблеток Зиннат фармпредприятия SANDOZ

Fig. 2. Photo of SANDOZ pharmaceutical company Zinnat tablets

Однако нами показано, что такая упаковка не является препятствием для прохождения ИК-излучения. Установление влияния

блистерной упаковки и оболочки таблетки на полученные результаты проводили путем сравнительного анализа измерений аналитического сигнала лекарственных препаратов, находящихся в упаковке, без упаковки и на расколе таблетки. Выявлено, что измеряемый сигнал коррелирует с концентрацией действующего вещества вне зависимости от способа измерения цветометрических каналов RGB (рис. 3 для канала B).

**ИК-спектроскопия.** На рис. 4 представлены ИК-спектры таблетированных форм Зиннат в блистерной упаковке с содержанием цефуроксина 125 и 250 мг. Обработка спектров диффузного отражения хемометрическими методами позволяет дифференцировать анализируемые препараты по содержанию цефуроксина (рис. 5, a). Исследуемые образцы в зависимости от массы действующего вещества в таблетке располагаются в различных квадрантах графика и образуют отдельные кластеры на дендрограмме.

**Цифровая цветометрия.** Для обработки цветометрических данных (интенсивности цветометрических каналов R, G, B и др.) использовали алгоритмы статистического анализа: метод главных компонент (PCA), иерархический кластерный анализ (HCA) и частичную регрессию метода наименьших

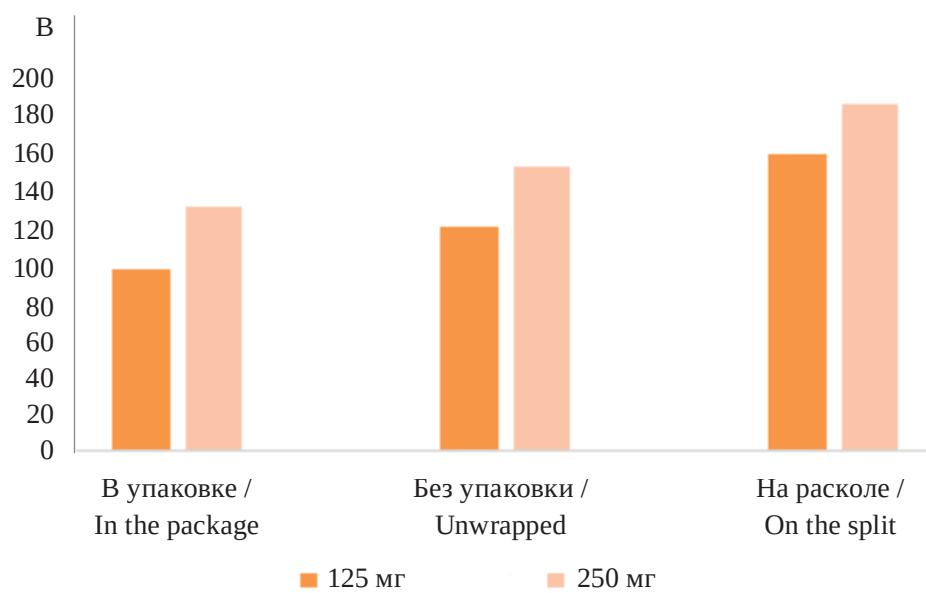


Рис. 3. Влияние условий измерения цветометрических параметров (канал B) таблеток

Зиннат в блистерной упаковке, без упаковки и на расколе таблетки (цвет онлайн)

Fig. 3. Influence of measurement conditions of colorimetric parameters (channel B) of Zinnat tablets in blister pack, without packaging and on tablet split (color online)

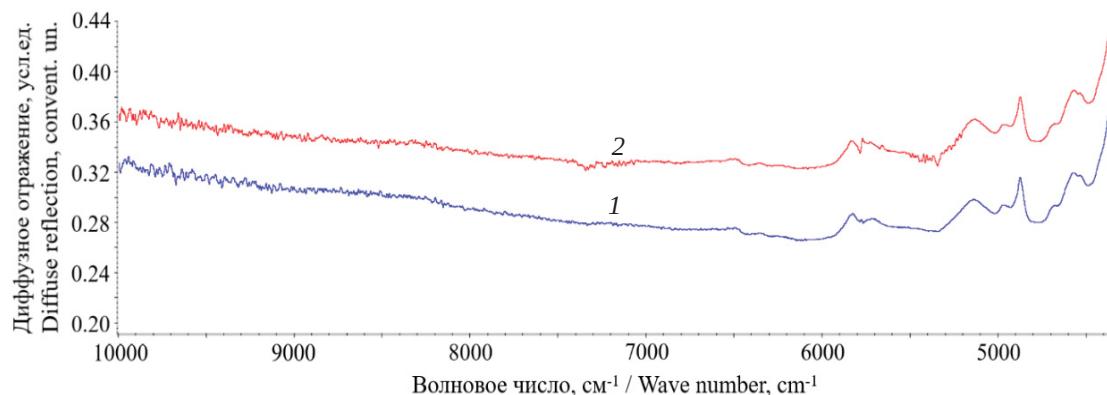


Рис. 4. ИК-спектры таблеток Зиннат в блистерной упаковке с содержанием цефуроксима, мг: 1 – 125; 2 – 250

Fig. 4. IR spectra of Zinnat tablets in blister packs containing cefuroxime, mg: 1 – 125; 2 – 250

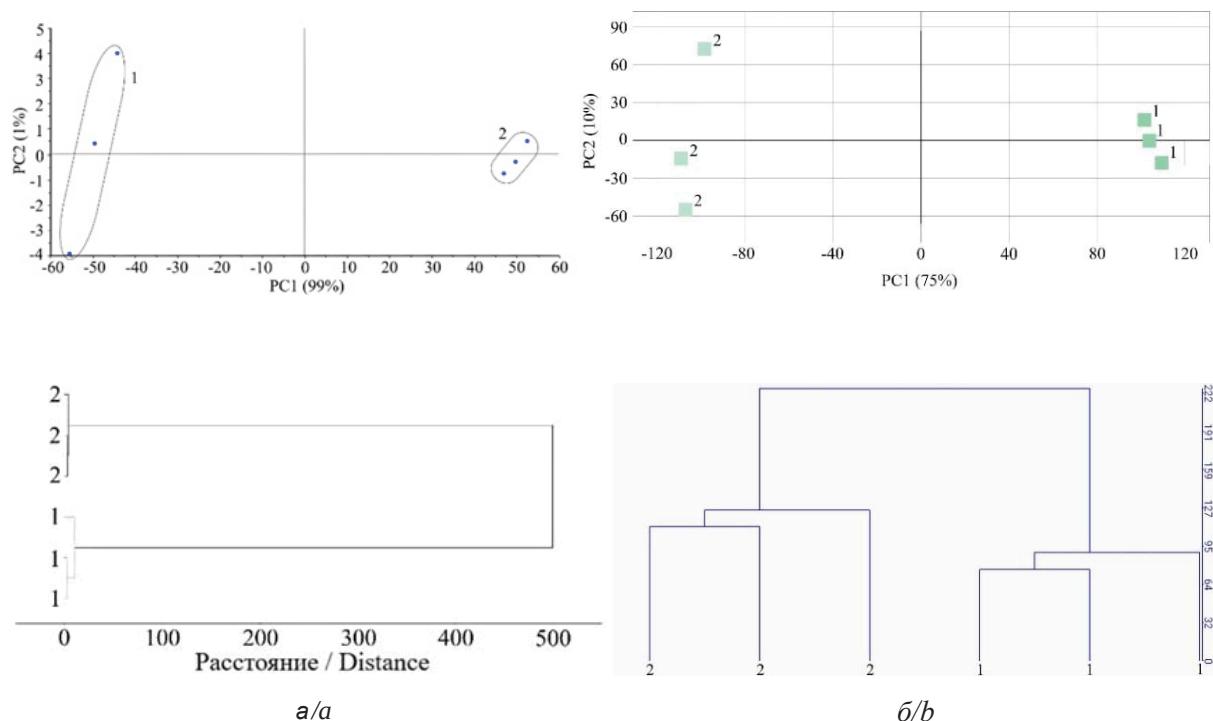


Рис. 5. Графики РСА и НСА таблеток Зиннат с цефуроксимом, мг: 1 – 125; 2 – 250. ИК-фурье-спектроскопия (а), цифровая цветометрия (б)

Fig. 5. PCA and HCA plots of Zinnat tablets with cefuroxime, mg: 1 – 125; 2 – 250. FTIR spectroscopy (a), digital colorometry (b)

квадратов (PLS) для определения концентрации действующего вещества. На рис. 5, б представлены графики РСА и НСА, полученные цветометрическим методом. Видно, что, как и в методе ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, возможно определить концентрацию действующего вещества в исследуемых препаратах по тому, в какой кластер-содержание попадет анализируемый объект. Для определения концентрации действующего вещества

в анализируемых таблетках использовали алгоритм PLS. В приложении PhotoMetrix PRO® задавали массу действующего вещества, согласно инструкции к препарату, после чего получали предсказанное значение массы. Точность и прогнозные свойства построенной модели характеризовали с помощью величин среднеквадратических остатков калибровки RMSEC (root-mean square error of calibration) и прогноза RMSEP (root-mean square error of

prediction) [5, 6], которые вычисляются автоматически после построения градиуровочной зависимости и получения рассчитанных значений масс. Валидацию калибровочных моделей проводили по таблеткам тех же производителей, но другой серии.

В табл. 2 приведены результаты количественного анализа исследуемых таблетированных форм Зиннат. Применение в работе алгоритма многомерной калибровки данных PLS позволило получить сравнимые по точности результаты в ходе анализа таблеток

в блистерной упаковке по диффузному отражению ИК-излучения в методах ИК-спектроскопии и цветометрии. Как видно из таблицы, значения RMSEC и RMSEP не превышали 6,75 и 16,4 мг в методе ИК-спектроскопии и 1,36 и 3,29 мг в цветометрическом методе соответственно. Относительная погрешность полученных результатов не превышала рекомендуемые при приготовлении лекарственных средств согласно приказу Министерства здравоохранения РФ от 26 октября 2015 г. № 751н.

Таблица 2 / Table 2

**Результаты определения цефуроксима в таблетированных формах Зиннат ( $n = 3, P = 0,95$ )**

**Results of determination of cefuroxime in tablet dosage forms of Zinnat ( $n = 3, P = 0,95$ )**

Наименование лекарственного препарата (действующее вещество/допустимые отклонения <sup>1</sup> ) / Name of the medicinal product (active substance/allowable deviations <sup>1</sup> )	Уравнение зависимостей «измерено-предсказано» / Measured-predicted relationship equation	RMSEC, мг	Найдено, мг в таблетке / Found, mg per tablet	RMSEP, мг	$s_r$	Относительное отклонение, % / Relative deviation, %
Зиннат (цефуроксим, 125, 250 мг / $\pm 10, \pm 8\%$ ) / Zinnat (cefuroxime, 125, 250 mg / $\pm 10, \pm 8\%$ )	$y = 0,997x + 2,557^a$ $y = 1,000x + 0,089^b$	6,75 <sup>a</sup> 1,36 <sup>b</sup>	121 $\pm$ 41 <sup>a</sup> 253 $\pm$ 8 <sup>a</sup> 128 $\pm$ 2 <sup>b</sup> 247 $\pm$ 4 <sup>b</sup>	16,4 <sup>a</sup> 3,74 <sup>a</sup> 3,29 <sup>b</sup> 2,78 <sup>b</sup>	0,14 <sup>a</sup> 0,01 <sup>a</sup> 0,01 <sup>b</sup> 0,01 <sup>b</sup>	-3,2 <sup>a</sup> +1,2 <sup>a</sup> +2,4 <sup>b</sup> -1,2 <sup>b</sup>

Примечание. <sup>1</sup>Приказ Министерства здравоохранения РФ от 26 октября 2015 г. № 751н; <sup>a</sup>ИК-спектроскопия, <sup>b</sup>цветометрия (светодиод с длиной волны 850 нм).

Note. <sup>1</sup>The order of the Ministry of Health of the Russian Federation dated October 26, 2015 no. 751n; <sup>a</sup>IR spectroscopy, <sup>b</sup>colorimetry (LED with a wavelength of 850 nm).

## Заключение

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность применения напечатанного на 3D-принтере цветометрического устройства и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье для контроля качества таблеток Зиннат с действующим веществом «цефуроксим». Применение в работе алгоритма частичной регрессии наименьших квадратов способствовало получению сравнимых по точности результатов при анализе таблетированных форм в блистерной упаковке по диффузному отражению ИК-излучения в методах ИК-спектроскопии и цифровой цветометрии. Цветометрический метод может быть использован для анализа лекарственных средств в качестве альтернативы более дорогому ИК-спектроскопическому исследованию.

## Список литературы

1. Косенко В. В., Трапкова А. А., Тарасова С. А. Организация государственного контроля качества лекарственных средств на базе федеральных лабораторных комплексов // Вестник Росздравнадзора. 2012. № 6. С. 17–27.
2. Кузьмина Н. Е., Мусеев С. В., Романов Б. К. Проблемы использования метода БИК-спектрометрии для установления подлинности действующего вещества в лекарственных препаратах // Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2021. Т. 11, № 1. С. 49–54. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2021-11-1-49-54>
3. Арзамасцев А. П., Садчикова Н. П., Титова А. В. Метод ближней ИК-спектроскопии в системе контроля качества лекарственных средств (обзор) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2010. № 1. С. 16–20.
4. Арзамасцев А. П., Садчикова Н. П., Титова А. В. Современное состояние проблемы применения

- ИК-спектроскопии в фармацевтическом анализе лекарственных средств // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, № 8. С. 26–30.
5. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302–321. <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n04abeh003599>
6. Сливкин А. И., Карлов П. М. Хемометрика и фармацевтический анализ : учеб.-метод. пособие. Воронеж : ВГУ, 2020. 91 с.
7. Балыкова К. С., Титова А. В., Садчикова Н. П., Родионова О. Е., Шишова Е. Ю., Скударева Е. Г., Горпинченко Н. В. Анализ таблеток ацетилсалициловой кислоты методом ИК-спектроскопии в ближней области // Вестник Росздравнадзора. 2013. № 2. С. 62–65.
8. Балыкова К. С., Садчикова Н. П., Арзамасцев А. П., Титова А. В. Использование метода ближней инфракрасной спектроскопии в анализе субстанций и таблеток сульфалена // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1. С. 97–100.
9. Азимова И. Д., Арзамасцев А. П., Титова А. В. Анализ омепразола методом ближней инфракрасной спектроскопии // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 2. С. 152–156.
10. Степанова Е. В., Арзамасцев А. П., Титова А. В. Изучение возможности применения метода спектроскопии в ближней инфракрасной области в анализе субстанций и таблетированных препаратов, содержащих фамотидин // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2009. № 2. С. 181–184.
11. Верескун Д. А., Родионова О. Е., Титова А. В. Изучение возможности использования БИК-спектроскопии в анализе таблеток комбинированного противомикробного препарата // Вестник Росздравнадзора. 2016. № 2. С. 62–66.
12. Емельянов О. Э., Амелин В. Г., Третьяков А. В. Неразрушающий контроль нестериоидных противовоспалительных средств методом ИК-спектроскопии в ближней области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 135–143. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-135-143>, EDN: LIZBKL
13. Амелин В. Г., Емельянов О. Э. Неразрушающий контроль лекарственных средств цветометрическим методом с использованием смартфона и приложения PhotoMetrix PRO® // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27, № 3. С. 150–158. <https://doi.org/10.15826/analitika.2023.27.3.003>
14. Amelin V. G., Emelyanov O. E., Tretyakov A. V. Manufacturer identification and active ingredient determination of medicinal products by smartphone-based near-ir colorimetry // J. Analyt. Chem. 2024. Vol. 79, № 5. P. 601–613. <https://doi.org/10.1134/S1061934824050034>
15. Амелин В. Г., Бесчастнова Г. М., Шаока З. А. Ч., Третьяков А. В., Киш Л. К. Недеструктивный анализ лекарственных препаратов тетрациклического ряда методом цифровой цветометрии с использованием смартфона и программного обеспечения PhotoMetrix PRO® // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65, № 5. С. 397–407. <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-5-397-407>
16. Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S., Amelin V. G. Using smartphones in chemical analysis // J. Analyt. Chem. 2023. Vol. 78, № 4. P. 426–449. <https://doi.org/10.1134/S1061934823030139>
17. Böck F. C., Helfer G. A., da Costa A. B., Dessuy M. B., Ferrao M. F. PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones // J. Chemometrics. 2020. Vol. 34. Article 12. <https://doi.org/10.1002/cem.3251>
18. Helfer G. A., Magnus V. S., Böck F. C., Teichmann A., Ferrão M. F., da Costa A. B. PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices // J. Braz. Chem. Soc. 2017. Vol. 28, № 2. P. 328–335. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160182>
19. Rateni G., Dario P., Cavallo F. Smartphone-based food diagnostic technologies: A review // Sensors. 2017. Vol. 17, № 6. Article 1453. <https://doi.org/10.3390/s17061453>

## References

1. Kosenko V. V., Trapkova A. A., Tarasova S. A. Organization of state quality control of medicines on the basis of federal laboratory complexes. *Bulletin of Roszdravnadzor*, 2012, no. 6, pp. 17–27 (in Russian).
2. Kuz'mina N. E., Moiseev S. V., Romanov B. K. Limitations of NIR spectrometry as an identification test for active ingredients in medical products. *The Bulletin of the Scientific Center for Expert Evolution of Medicinal Products*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 49–54 (in Russian). <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2021-11-1-49-54>
3. Arzamastsev A. P., Sadchikova N. P., Titova A. V. Near-infrared spectroscopy in drug quality control system (review). *Issues in Biological, Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, 2010, no. 1, pp. 16–20 (in Russian).
4. Arzamastsev A. P., Sadchikova N. P., Titova A. V. Current state of the problem of IR spectroscopy application in pharmaceutical analysis of medicines. *Pharm. Chem. J.*, 2008, vol. 42, no. 8, pp. 26–30 (in Russian).
5. Rodionova O. E., Pomerantsev A. L. Chemometrics: Achievements and prospects. *Advances in Chemistry*, 2006, vol. 75, no. 4, pp. 302–321 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n04abeh003599>
6. Сливкин А. И., Карлов П. М. *Khemometrika i фармацевтический анализ: учеб.-метод. пособие* [Chemometrics and pharmaceutical analysis. Training manual]. Voronezh, Voronezh State University Publ., 2020. 91 p. (in Russian).

7. Balyklova K. S., Titova A. V., Sadchikova N. P., Rodionova O. E., Shishova E. Iu., Skudareva E. G., Gorpinchenco N. V. Analysis of acetylsalicylic acid tablets by near-infrared spectroscopy. *Bulletin of Roszdravnadzor*, 2013, no. 2, pp. 62–65 (in Russian).
8. Balyklova K. S., Sadchikova N. P., Arzamastsev A. P., Titova A. V. Use of near-infrared spectroscopy in the analysis of sulfalene substances and tablets. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 1, pp. 97–100 (in Russian).
9. Azimova I. D., Arzamastsev A. P., Titova A. V. Analysis of omeprazole by near-infrared spectroscopy. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 2, pp. 152–156 (in Russian).
10. Stepanova E. V., Arzamastsev A. P., Titova A. V. Study of the possibility of application of near-infrared spectroscopy in the analysis of substances and tablet preparations containing famotidine. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 2, pp. 181–184 (in Russian).
11. Veresunk D. A., Rodionova O. E., Titova A. V. Study of the possibility of using NIR spectroscopy in the analysis of combined antimicrobial drug tablets. *Bulletin of Roszdravnadzor*, 2016, no. 2, pp. 62–66 (in Russian).
12. Emelyanov O. E., Amelin V. G., Tretyakov A. V. Non-destructive testing of non-steroidal anti-inflammatory drugs using near-field infrared spectroscopy method. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 135–143 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-2-135-143>, EDN: LIZBKL
13. Amelin V. G., Emel'ianov O. E. Non-destructive control of medicines by colorimetric method using a smartphone and PhotoMetrix PRO® application. *Analytics and Control*, 2023, vol. 27, no. 3, pp. 150–158 (in Russian). <https://doi.org/10.15826/analitika.2023.27.3.003>
14. Amelin V. G., Emelyanov O. E., Tretyakov A. V. Manufacturer identification and active ingredient determination of medicinal products by smartphone-based near-ir colorimetry. *J. Analyt. Chem.*, 2024, vol. 79, no. 5, pp. 601–613. <https://doi.org/10.1134/S1061934824050034>
15. Amelin V. G., Beschastnova G. M., Shaoka Z. A. Ch., Tret'jakov A. V., Kish L. K. Non-destructive analysis of tetracycline drugs by digital colorometry using smartphone and Photometrix PRO® software. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*, 2024, vol. 65, no. 5, pp. 397–407 (in Russian). <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-5-397-407>
16. Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S., Amelin V. G. Using smartphones in chemical analysis. *J. Analyt. Chem.*, 2023, vol. 78, no. 4, pp. 426–449. <https://doi.org/10.1134/S1061934823030139>
17. Böck F. C., Helfer G. A., da Costa A. B., Dessuy M. B., Ferrao M. F. PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones. *J. Chemometrics*, 2020, vol. 34, article 12. <https://doi.org/10.1002/cem.3251>
18. Helfer G. A., Magnus V. S., Böck F. C., Teichmann A., Ferrão M. F., da Costa A. B. PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, vol. 28, no. 2, pp. 328–335. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160182>
19. Rateni G., Dario P., Cavallo F. Smartphone-based food diagnostic technologies: A review. *Sensors*, 2017, vol. 17, no. 6, article 1453. <https://doi.org/10.3390/s17061453>

Поступила в редакцию 22.09.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024;

принята к публикации 15.11.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 22.09.2024; approved after reviewing 11.11.2024;

accepted for publication 15.11.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 42–55

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 42–55

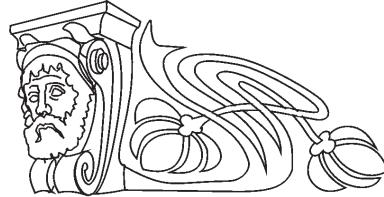
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-42-55>, EDN: MWYKSS

Научная статья

УДК 543.554.6.615.33

## Модифицированные планарные сенсоры для раздельного определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков



Е. Г. Кулапина<sup>1</sup>, Р. К. Мурсалов<sup>1</sup> , О.И. Кулапина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 33

<sup>2</sup>Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

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

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

Кулапина Ольга Ивановна, кандидат медицинских наук, доцент кафедры детских болезней лечебного факультета, [olgakulapina@mail.ru](mailto:olgakulapina@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4101-1877>

**Аннотация.** Разработаны модифицированные screen-printed потенциометрические сенсоры, чувствительные к цефалоспориновым антибиотикам – цефуроксиму (Cefur), цефотаксиму (Ceftx), цефазолину (Cef). В качестве электродноактивных компонентов использованы ассоциаты тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро (I) – цефуроксим (цефотаксим). Показана роль магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  и хлорида цетилпридиния в улучшении электроаналитических свойств сенсоров в растворах исследуемых антибиотиков. Найдены оптимальные соотношения модификаторов в углеродсодержащих чернилах ( $Fe_3O_4$  : ЦПХ = 1 : 2,5). Определены основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров. Введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси магнитных наночастиц и хлорида цетилпридиния приводит к улучшению электроаналитических свойств планарных сенсоров, чувствительных к цефуроксиму, цефотаксиму, цефазолину: при этом снижается предел обнаружения  $1 \cdot 10^{-6}$  ( $1 \cdot 10^{-7}$  М), увеличиваются угловые коэффициенты ( $55 \pm 3$  мВ/рС) и интервалы линейности электродных функций ( $1 \cdot 10^{-6} – 1 \cdot 10^{-2}$  М), снижается время отклика – 26–30 с. Адсорбция ПАВ на границе раздела обеспечивает стабильность суспензии наночастиц и позволяет провести концентрирование молекул аналита. Показана возможность раздельного определения цефалоспориновых антибиотиков в двух- и трехкомпонентных смесях проекционными методами многомерной обработки данных ПЛС-1 и ПЛС-2. Оценены среднеквадратичные ошибки градуировки и прогноза, на основании которых подобрано оптимальное количество латентных переменных для данных методов. Установлено, что все исследованные модели дают высокие значения коэффициентов корреляции и тангенсы угла наклона зависимостей «измерено–предсказано» близкие к единице, что позволяет рекомендовать эти методы для практического использования.

**Ключевые слова:** антибиотики, цефуроксим, цефотаксим, цефазолин, потенциометрия, метод проекций на латентные структуры

**Для цитирования:** Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И. Модифицированные планарные сенсоры для раздельного определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 42–55. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-42-55>, EDN: MWYKSS

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

Article

### Modified planar sensors for the separate detection of certain cephalosporin antibiotics

Е. Г. Кулапина<sup>1</sup>, Р. К. Мурсалов<sup>1</sup> , О. И. Кулапина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

<sup>2</sup>Saratov State Medical University, 112 Bol'shaya Kazach'ya St., Saratov 410012, Russia

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

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

Olga I. Kulapina, [olgakulapina@mail.ru](mailto:olgakulapina@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4101-1877>

**Abstract.** Modified screen-printed potentiometric sensors sensitive to cephalosporin antibiotics – cefuroxime (Cefur), cefotaxime (Ceftx), cefazolin (Cef) have been developed. Tetradecylammonium associates with complex compounds silver (I) – cefuroxime (cefotaxime)

have been used as electroactive components. The role of magnetic nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and cetylpyridinium chloride in improving the electroanalytical properties of sensors in solutions of the studied antibiotics is shown. Optimal ratios of modifiers in carbon-containing inks ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{CPCh} = 1 : 2.5$ ) have been found. The main electroanalytical characteristics of the modified sensors are determined. The introduction of a binary mixture of magnetic nanoparticles and cetylpyridinium chloride into carbon-containing inks leads to an improvement in the electroanalytical properties of planar sensors sensitive to cefuroxime, cefotaxime, cefazolin: at the same time, the detection limit of  $1 \cdot 10^{-6}$  ( $1 \cdot 10^{-7}$  M) decreases, angular coefficients ( $55 \pm 3 \text{ mV/pC}$ ) and linearity intervals of electrode functions ( $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$  M), the response time is reduced – 26–30 seconds. The adsorption of surfactants at the interface ensures the stability of the suspension of nanoparticles and allows the concentration of analyte molecules. The possibility of separate determination of cephalosporin antibiotics in two- and three-component mixtures by projection methods of multidimensional data processing PLS-1 and PLS-2 is shown. The standard errors of calibration and prediction are estimated, on the basis of which the optimal number of latent variables for these methods is selected. It is established that all the studied models give high values of correlation coefficients and tangents of the slope of the "measured-predicted" dependencies close to one, which makes it possible to recommend these methods for practical use.

**Keywords:** antibiotics, cefuroxime, cefotaxime, cefazolin, potentiometry, projection method on latent structures

**For citation:** Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I. Modified planar sensors for the separate detection of certain cephalosporin antibiotics. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 42–55 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-42-55>, EDN: MWYKSS

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

## Введение

Цефалоспориновые антибиотики применяются в медицине при лечении различных инфекционно-воспалительных процессов, вызванных бактериальной микрофлорой [1]. В настоящее время содержание антибиотиков в лекарственных препаратах контролируют такими методами, как хроматография, масс-спектрометрия, спектрофотометрия, флуоресценция, капиллярный электрофорез [2].

Большинство методов отличаются сложным оборудованием, требуют большого объема проб, несколько этапов обработки. Электрохимические сенсоры являются перспективными для определения антибиотиков из-за низкой стоимости, простоты устройства и высокой чувствительности. Модифицированные планарные сенсоры обладают улучшенными электроаналитическими характеристиками.

Большое внимание уделяется поискам новых модификаторов поверхности электродов. Наиболее перспективными в электрохимическом анализе является модификация сенсоров материалами на основе углерода, наночастиц металлов и их оксидов, которые характеризуются высокой электропроводностью, имеют широкую область поляризуемости, низкий фоновой ток, а также отличаются низкой стоимостью [3,4].

Для определения клиндамицина авторы [5, 6] использовали различные электродные материалы, включающие стеклоуглерод, угольную пасту, пирографит, углеродные нанотрубки, восстановленный оксид графена и сажу. Лучшими

эксплуатационными характеристиками обладал электрод из торцевой поверхности пирографита после быстрой и простой электрохимической предобработки.

В работе [7] сконструирован электрохимический сенсор цефотаксима на основе графеновых квантовых точек и электрода, модифицированного L-аргинином. Сканирующая электронная микроскопия и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье показали, что L-аргинин полимеризуется на поверхности электрода. Модифицированный электрод можно применять для количественного определения цефотаксима. При исследовании пиковый ток на электроде показал линейную зависимость от концентрации цефотаксима. Созданы тиол-чувствительные комбинированные планарные сенсоры, чувствительность которых обеспечивал слой диоксида марганца, что позволяло определить тиохинолин [8]; предел обнаружения составил  $1 \cdot 10^{-10}$  M.

В исследовании [9] сконструирован высокочувствительный электрод из угольной пасты для потенциометрического определения ивабрадина в фармацевтических препаратах. Трет-бутилкаликсарен (t-BCX) использовали в качестве ионофора из-за его способности маскировать ивабрадин. Использование многостенных углеродных нанотрубок, декорированных наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MWCT}$ ), в качестве добавки к пастовому электроду значительно снизило предел обнаружения сенсора до 36 нM с нернستовским откликом 58,9 мВ декаду; линейный динамический диапазон составил  $10^{-3} - 10^{-7}$  M в водных растворах.

Нанокомпозит хитозан-золото использован в качестве вспомогательного материала для приготовления полимера с молекулярным отпечатком, который затем был отлит на стеклоуглеродном электроде для получения сенсора для определения ципрофлоксацина [10].

В качестве модификатора используются магнитные материалы, такие как  $Fe_3O_4$ , с наночастицами для усиления электрохимического отклика сенсора [11, 12].

Благодаря своей экономичности, высокой химической стабильности и хорошей чувствительности магнитные наночастицы, покрытые полимером с молекулярным отпечатком, включены в электроды из угольной пасты, разработанные для обнаружения амоксициллина и тетрациклина на уровне мкМ в образцах воды и молока соответственно [11, 13].

Электроды, модифицированные наноматериалами, можно использовать в качестве датчиков для быстрого и точного определения концентрации антибиотиков в биологических средах организмов, что является ярким преимуществом в применении наноматериалов. Их комбинация с поверхностно-активными веществами (ПАВ) может образовывать нанокомпозит с синергетическим эффектом [14, 15]. Авторы [16] использовали электроды, модифицированные наночастицами диоксида олова, диспергированными в ПАВ различной природы, на фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона. Стеклоуглеродный электрод, модифицированный дисперсией наночастиц  $SnO_2$  в активном цетилпиридинии бромиде ( $SnO_2$  – ЦПБ/СУЭ), обладал наилучшими характеристиками.

Использование ПАВ в качестве сомодификаторов приводит к улучшению электроаналитических свойств сенсоров. ПАВ проявляют себя алкильными модификаторами, биологическими лигандами и полимерами [17].

Цефотаксим селективно определяли с помощью сенсора на основе полимерного мембранных электрода. Мембрана включает недорогой коммерчески доступный анионообменник, а именно бромид тридодецилметиламмония, встроенный в матрицу из пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). Датчик адаптирован для непрерывного определения цефотаксима в гидродинамическом режиме. Оптимизированный мембранный электрод

показал высокую селективность в отношении цефотаксима в присутствии цефаклора, цефадроксила, цефоперазона, цефрадина и цефтаизима. Электрод применим для количественного определения цефотаксима в различных фармацевтических препаратах с использованием как прямого потенциометрического, так и проточно-инъекционного методов [18].

Разработаны планарные screen-printed потенциометрические сенсоры, чувствительные к цефалоспориновому антибиотику четвертого поколения – цефепиму [19]. Введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси оксида цинка и хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) приводит к снижению предела обнаружения цефепима ( $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л), увеличению углового коэффициента ( $58 \pm 1$  мВ/рС) и интервала линейности электродных функций ( $1 \cdot 10^{-6} – 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), время отклика сенсора – 17 с. Использование ПАВ в качестве сомодификатора электродной поверхности приводит к стабилизации дисперсии наночастиц. Показано применение модифицированных screen-printed сенсоров для определения цефепима в лекарственных и биологических средах [19].

На селективность отдельных сенсоров влияет ряд факторов. На потенциал отдельного электрода (сенсора) могут влиять различные ионы, находящиеся в растворе. Однако, когда анализируется раствор сложного состава со многими компонентами, невозможно получить линейную зависимость потенциала  $E$  от логарифма концентрации  $C_i$  ионов  $i$ . В таких сложных растворах вместо единичных селективных сенсоров могут быть использованы наборы неселективных сенсоров (мультисенсорные системы). Параметры сенсоров определяются непосредственно в многокомпонентных растворах близким по составу к анализируемым.

Предложены мультисенсорные электроаналитические системы, основанные на использовании одноразовых печатных сенсоров для анализа фармацевтических препаратов. Рассматриваются новые сенсоры для анализа многокомпонентных водных растворов аминокислот, витаминов и медицинских веществ. Потенциометрические сенсорные матрицы состоят из датчиков частичных разрядов и ионо-селективных электродов. Разработаны системы для многокомпонентного количественного



анализа растворов моногидрохлорида лизина, хлорида тиамина и гидрохлорида новокаина, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также смешанных растворов никотиновой кислоты и гидрохлорида пиридоксина. Для калибровки датчиков и анализа суммарного отклика сенсорных массивов использовались многомерные методы анализа. Погрешности измерения электролитов в водных растворах не превышали 10% [20].

Созданы массивы слабоселективных потенциометрических сенсоров для раздельного определения цефазолина и цефотаксима в двухкомпонентных модельных смесях в интервалах концентраций  $2,5 \cdot 10^{-4}$  – 0,01 М. Для обработки аналитических сигналов использован метод ионно-нейтрализационной спектроскопии (ИНС) (относительная погрешность определения не превышает 13%) [21].

Авторами [22] рассмотрены перфторированные сульфокатионообменные мембранны МФ-4СК, модифицированные углеродные нанотрубки (УНТ) с карбоксильными и сульфогруппами, в качестве материалов потенциометрических перекрестно чувствительных сенсоров для определения никотиновой кислоты в растворах фармацевтических препаратов. Установлено влияние концентрации УНТ и протонодонорных свойств поверхности на транспортные свойства мембран и характеристики сенсоров [22].

Разработана потенциометрическая мультисенсорная система с ПД-сенсорами для определения анионов и цвиттер-ионов сульфаниламида совместно с катионами калия в водных растворах в широком диапазоне pH [23]. Авторами [24] проведено раздельное спектрофотометрическое определение цефалоспоринов (цефуроксим, цефтриаксон, цефотаксим, цефазолин) и пенициллинов (амоксициллин) с помощью обработки данных хемоподходами.

Рассмотрена возможность определения действующих веществ антибактериальных препаратов тетрациклического ряда (тетрациклин, доксициклин, окситетрациклин, демеклоциклин, метациклин и хлортетрациклин) с использованием цифровой цветометрии твердофазной флуоресценции. Установлено, что привлечение хемометрических методов для обработки аналитического сигнала способствует увеличению достоверности идентификации анализов [25].

Цель настоящей работы – изучение влияния магнитных наночастиц и хлорида цетилпиридиния на электроаналитические свойства планарных цефуроксим-, цефотаксим-, цефазолин-селективных сенсоров и моделирование массива сенсоров (мультисенсорной системы) для раздельного определения цефалоспориновых антибиотиков в двух- и трёхкомпонентных смесях.

## Материалы и методы

В табл. 1 представлены названия и формулы исследуемых веществ.

Растворы антибиотиков  $1 \cdot 10^{-2}$  М готовили путём растворения навески препарата в дистиллированной воде. Рабочие растворы с концентрациями  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-6}$  М готовили последовательным разбавлением исходных.

В качестве ЭАС использованы ионные ассоциаты тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро(I)- $\beta$ -лактамы  $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}^+$ ;  $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}^+$ ,  $C_{\text{зас}} = 2.5\%$ .

Модификатором выступили магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $d = 8$  нм), сомодификатором – цетилпиридиния хлорид.

**Планарные сенсоры** – подложка с графитовыми чернилами, содержащими электродно-активное вещество, и токоотвод (рис. 1).

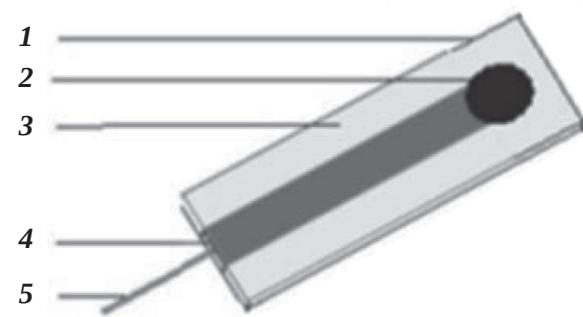


Рис. 1. Конструкция планарного сенсора: 1 – полимерная подложка ( $20 \times 10$  мм); 2 – рабочая область; 3 – изоляционный слой; 4 – графитовые чернила; 5 – токоотвод

Fig. 1. The design of the planar sensor: 1 – polymer substrate ( $20 \times 10$  mm); 2 – working area; 3 – insulating layer; 4 – graphite ink; 5 – current collector

Состав углеродсодержащих чернил: порошок углерода 30–32%, ПВХ 16–8%, пластификатор – дибутилфталат 48–50%, ЭАС 2%, модификатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2%, сомодификатор ЦПХ 2,5%.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика исследуемых веществ  
Characteristics of the studied substances

Вещество / (Сокращение) Substance / (Abbreviation)	Группа Group	M масса, г/моль M mass, g/mol	Формула Formula
Тетрадецил-аммония бромид (TDA Br)	Четвертичная соль аммония	657.5	
Цетил-пиридиния хлорид (ЦПХ)	Поверхностно- активное вещество (ПАВ)	339.9	
Цефуроксима натриевая соль (Cefur), ПАО «Красфарма», Россия, г. Красноярск	Цефалоспориновый антибиотик II поколения, содержит карбоксильную группу	446.4	
Цефотаксима натриевая соль (Ceftx), АО «Биохимик», Россия, г. Саранск	Цефалоспориновый антибиотик III поколения, содержит карбоксильную и аминотиазольную группы	477.5	
Цефазолина натриевая соль (Cef), ПАО «Красфарма», Россия, г. Красноярск	Цефалоспориновый антибиотик I поколения, содержит карбоксильную группу	476.5	

Исследованы сенсоры, модифицированные магнитными наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и хлоридом цетилпиридиния.

Электрохимические характеристики изучали методом ЭДС с использованием элементов с переносом:  $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{насыщ}} // \text{исслед. раствор}/\text{модификатор}/\text{углеродсодержащие чернила}$ .

Контакт между полуэлементами осуществляется с помощью солевого мостика, заполненного насыщенным раствором хлорида калия; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1 МЗ.

ЭДС цепи измеряли на иономере И-160 МП при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  (погрешность измерения ЭДС  $\pm 1\text{mV}$ ).

**Время установления стационарного потенциала (время отклика)** сенсоров проводили при скачкообразном изменении концентраций антибиотиков на порядок. Измерения проводили в растворах с концентрацией  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

**Контроль pH** растворов был проведен с помощью универсальных индикаторных бумаг pH 0–12.



Исследованы мультисенсорные системы, содержащие цефуроксим-цефотаксим, цефуроксим-цефотаксим-цефазолин.

**Обработку экспериментальных данных** проводили методами ПЛС-1 и ПЛС-2 в концентрационном интервале  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-6}$  М.

Хемометрические алгоритмы – это статистические и математические методы, применяемые для максимального сбора и извлечения полезной информации из аналитических данных [26]. Эти алгоритмы широко применяются для спектрофотометрических и других инструментальных методов для идентификации и количественного определения анализаторов в сложных смесях, в том числе действующих и вспомогательных веществ в лекарственных препаратах [27]. Также они позволяют проводить анализ и отображение сложной химической информации, полученной в результате эксперимента, реализовать многомерную калибровку, распознавание образов, классификацию.

Разработано программное обеспечение, позволяющее легко и быстро производить сложные математические вычисления результатов экспериментов [28, 29]. Параметрами, характеризующими качество модели и правильность определения в анализируемых образцах, являются правильность и величина среднеквадратичной ошибки набора проверки [26].

## Результаты и их обсуждение

Изучены электроаналитические характеристики модифицированных н.ч.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ЦПХ планарных Cefur-селективных сенсоров. На рис. 2 представлены зависимости ЭДС модифицированных н.ч.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ЦПХ (2,5%) сенсоров на основе  $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$  в растворах цефуроксима (1) и цефотаксима (2). Сенсоры также обладают чувствительностью к цефотаксиму; угловой коэффициент –  $60 \pm 4$  мВ/рС.

Аналогичные зависимости получены для модифицированных планарных сенсоров на основе  $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}$ . Сенсоры чувствительны к цефуроксиму в концентрационном интервале  $1 \cdot 10^{-2} - 6.3 \cdot 10^{-6}$  М, и в растворе цефотаксима  $1 \cdot 10^{-2} - 4.5 \cdot 10^{-6}$  М. Угловой коэффициент в растворе цефуроксима  $63 \pm 3$  мВ/рС, в растворе цефотаксима  $62 \pm 5$  мВ/рС.

Потенциалопределяющей реакцией является реакция ионного обмена на границе

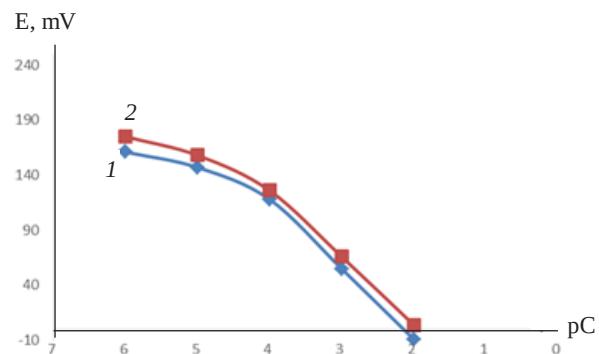
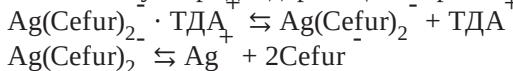


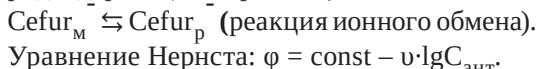
Рис. 2. Электродные функции модифицированных сенсоров н.ч.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ЦПХ на основе  $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$  в растворах цефуроксима (1) и цефотаксима (2)

Fig. 2. Electrode functions of modified sensors n.p.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and CPCh based on  $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$  in solutions of cefuroxime (1) and cefotaxime (2)

раздела мембрана/раствор с предварительно происходящей диссоциацией ионообменника и комплекса в углеродсодержащих чернилах:



(диссоциация ионообменника и комплекса в углеродсодержащих чернилах),



Использование ПАВ в качестве сомодификаторов электродной поверхности приводит к стабилизации дисперсий наночастиц, концентрированию молекул анализаторов на электродной поверхности, что снижает предел обнаружения аналита.

Для моделирования мультисенсорных систем использовали сенсоры на основе  $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$ ,  $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}$ , модифицированные наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ЦПХ (по 5 сенсоров). Приготовлены модельные двух- и трехкомпонентные смеси антибиотиков в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-6}$  М. Получено 14 модельных смесей (10 калибровочных и 4 тестовых).

Способы обработки аналитических сигналов – проекционные методы:

ПЛС-1 – учитывает значения матрицы X и один отклик Y (концентрацию одного антибиотика), в результате получается несколько проекционных подпространств в отдельности для каждого компонента;

ПЛС-2 – учитывает отклики Y (концентрации обоих антибиотиков), рассматриваются как общее подпространство.

В качестве обучающего набора для построения модели методом ПЛС использовали 14 бинарных смесей Cefur-Ceftx в различных

соотношениях (табл. 2). Смеси в обучающем и проверочном наборах характеризовались различными концентрациями обоих компонентов.

Таблица 2 / Table 2

**Концентрации Cefur и Ceftx в бинарных смесях для обучающего и проверочного (\*) наборов**  
**Concentrations of Cefur and Ceftx in binary mixtures for training and validation (\*) sets**

№ смеси / Mix No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1*	2*	3*	4*
$C_{\text{Cefur}} \cdot 10^{-4}$ , М	2,5	2,8	3,2	3,6	6,0	8,0	10	14	30	50	3,0	4,6	9,2	20
$C_{\text{Ceftx}} \cdot 10^{-4}$ , М	2,5	3,0	3,4	4,0	6,0	8,0	9,2	10	20	44	3,2	5,6	8,4	1,4

Точность многомерной градуировки принято характеризовать величиной RMSEC (среднеквадратичной ошибкой градуировки), а точность предсказания – величиной RMSEP (среднеквадратичной ошибкой прогноза). Вышеперечисленные параметры оценки точности модели взаимосвязаны, улучшение одного из них приводит к ухудшению другого.

Выбор оптимального числа латентных переменных (LV) с помощью хемоподхода ПЛС проведен на основании минимального значения RMSEP. Следует отметить, что не наблюдается возрастания RMSEC, это определяет оптимальную сложность модели.

На рис. 3 представлены величины RMSEC и RMSEP при различном числе LV для системы

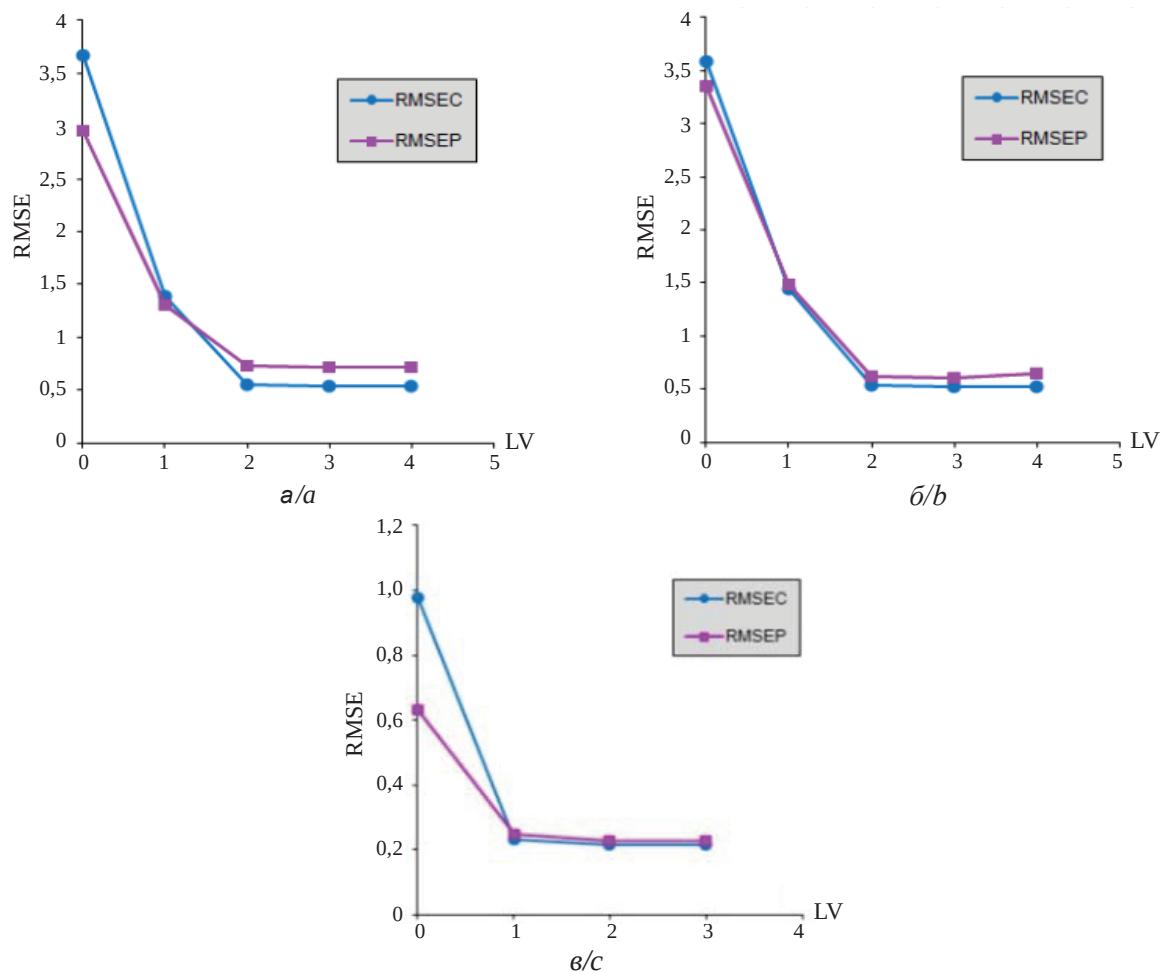


Рис. 3. Зависимости RMSE от числа LV при определении Cefur и Ceftx в их бинарной смеси методами ПЛС-1 (а, б) и ПЛС-2 (в) (цвет онлайн)

Fig.3. Dependences RMSE – LV for the Cefur and Ceftx determination in their binary mixture using the PLS-1 (a, b) and PLS-2 (c) methods (color online)



Cefur – Ceftx. В данной системе наблюдается закономерное снижение показателя RMSEC с возрастанием числа LV.

Оптимальное число LV для цефуроксина и цефотаксима составило 3. RMSEC – 0.50; RMSEP – 0.76 для Cefur, RMSEC – 0.50; RMSEP – 0.67 для Ceftx.

Зависимости «предсказано–измерено» («predicted–measured») для Cefur и Ceftx по подходам ПЛС-1 и ПЛС-2 представлены на рис. 4, 5. Можно резюмировать, что нижеприведенные зависимости имеют значения  $R^2$ , близкие к единице, следовательно, исследуемая модель обладает высоким уровнем качества.

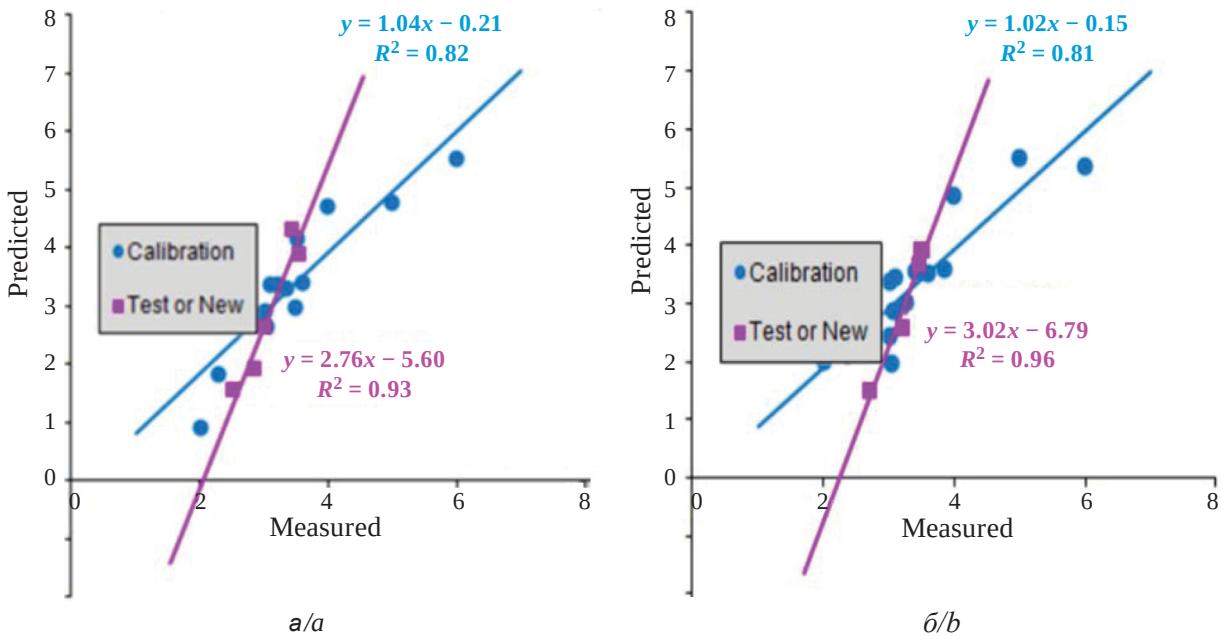


Рис. 4. Зависимости «предсказано–измерено» для Cefur (а) и Ceftx (б) по методу ПЛС-1 (цвет онлайн)  
Fig. 4. “Predicted–measured” dependences for Cefur (a) and Ceftx (b) using the PLS-1 method (color online)

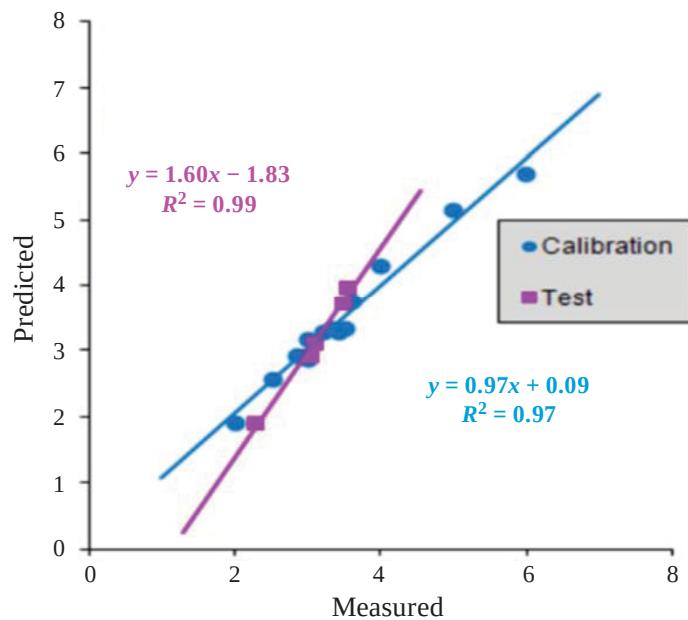


Рис. 5. Зависимости «предсказано–измерено» для Cefur и Ceftx по методу ПЛС-2 (цвет онлайн)  
Fig. 5. “Predicted–measured” dependences for Cefur and Ceftx using the PLS-2 method (color online)



Оценены значения относительных погрешностей (D) определения антибиотиков по методам ПЛС-1 и ПЛС-2 при различном числе

LV (табл. 3):  $pC_1$  – заданные концентрации растворов (теоретические),  $pC_2$  – найденные концентрации.

Таблица 3 / Table 3

**Относительные погрешности определения антибиотиков в растворах Cefur(A) и Ceftx(B) для массивов планарных сенсоров на основе  $[Ag(\beta-lac)_2]TDA$  по методам ПЛС-1 (а, б) и ПЛС-2 (с)**  
**Relative errors of antibiotic detection in Cefur(A) and Ceftx(B) solutions for arrays of planar sensors based on  $[Ag(\beta-lac)_2]TDA$  according to the methods PLS-1 (a, b) and PLS-2 (c)**

LV=2			LV=3			LV=4		
$pC_1$	$pC_2$	D, %	$pC_1$	$pC_2$	D, %	$pC_1$	$pC_2$	D, %
2.36	2.09	11.3	2.36	2.07	12.2	2.36	2.09	12.4
3.08	2.73	11.2	3.08	2.80	9.2	3.08	2.78	9.8
3.10	3.44	11.0	3.10	3.44	10.9	3.10	3.44	10.9
3.25	3.20	1.6	3.25	3.22	1.0	3.25	3.32	2.3
3.40	3.57	5.0	3.40	3.88	10.3	3.40	3.60	5.9
3.47	3.85	10.9	3.47	3.93	13.3	3.47	3.95	14.0
3.49	3.78	8.4	3.49	3.92	12.2	3.49	3.90	11.8
3.52	3.96	12.4	3.52	3.88	10.3	3.52	3.88	10.3
3.60	3.52	2.3	3.60	3.62	0.6	3.60	3.60	0.1
3.85	3.30	14.3	3.85	3.36	12.9	3.85	3.42	11.1

а

LV=2			LV=3			LV=4		
$pC_1$	$pC_2$	D, %	$pC_1$	$pC_2$	D, %	$pC_1$	$pC_2$	D, %
3.00	2.48	17.3	3.00	2.62	12.7	3.00	2.61	12.7
3.04	2.87	5.5	3.04	2.65	12.8	3.04	2.6	14.5
3.22	3.07	4.5	3.22	2.78	13.7	3.22	2.75	14.5
3.34	3.22	3.5	3.34	3.18	4.9	3.34	3.33	0.1
3.49	3.25	6.8	3.49	2.90	16.7	3.49	2.91	16.5
3.52	4.05	15.1	3.52	4.03	14.4	3.52	3.99	13.6
3.55	3.84	8.1	3.55	3.91	10.2	3.55	3.91	10.1
3.60	3.32	7.7	3.60	3.45	4.2	3.60	3.53	2.0
5.00	4.42	11.5	5.00	4.50	9.9	5.00	4.43	11.3

б

LV=3 Res=2		
$pC_1$	$pC_2$	D, %
2.30	1.90	17.2
2.52	2.59	2.6
2.70	3.15	16.6
2.85	2.95	3.6
3.00	2.88	4.1
3.04	2.88	5.4
3.10	3.10	0.1
3.22	3.41	5.8
3.34	3.27	2.1
3.44	3.26	5.2
3.49	3.58	2.6
3.52	3.30	6.3
3.55	3.89	9.6
3.60	3.88	7.9

с

Погрешность определения в проверочном наборе для ПЛС-1 не превысила 15% для Cefur и 18% для Ceftx, в проверочном наборе для ПЛС-2 не превысила 17%.

Аналогичным способом проанализированы тройные смеси цефалоспориновых антибиотиков Cefur-Ceftx-Cef (табл. 4).

Для исследуемой тройной системы получены значения  $R^2$ , близкие к единице, следовательно, исследуемая модель обладает высоким уровнем качества. На рис. 6 приведены зависимости среднеквадратичных ошибок определения антибиотиков в тройной смеси Cefur-Ceftx-Cef от числа латентных переменных.

Таблица 4 / Table 4

**Концентрации Cefur, Ceftx, Cef в тройных смесях для обучающего и проверочного(\*) наборов**  
**Concentrations of Cefur, Ceftx, Cef in triple mixtures for training and validation (\*) sets**

№ смеси / Mix No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1*	2*	3*	4*
$C_{\text{Cefur}} \cdot 10^{-4}, \text{M}$	2,5	2,8	3,2	3,6	6,0	8,0	10	14	30	50	3,0	4,6	9,2	20
$C_{\text{Ceftx}} \cdot 10^{-4}, \text{M}$	2,5	3,0	3,4	4,0	6,0	8,0	9,2	10	20	44	3,2	5,6	8,4	1,4
$C_{\text{Cef}} \cdot 10^{-4}, \text{M}$	2,5	2,7	3,4	3,7	6,0	8,0	9,6	13	26	4,0	10	5,0	7,8	31

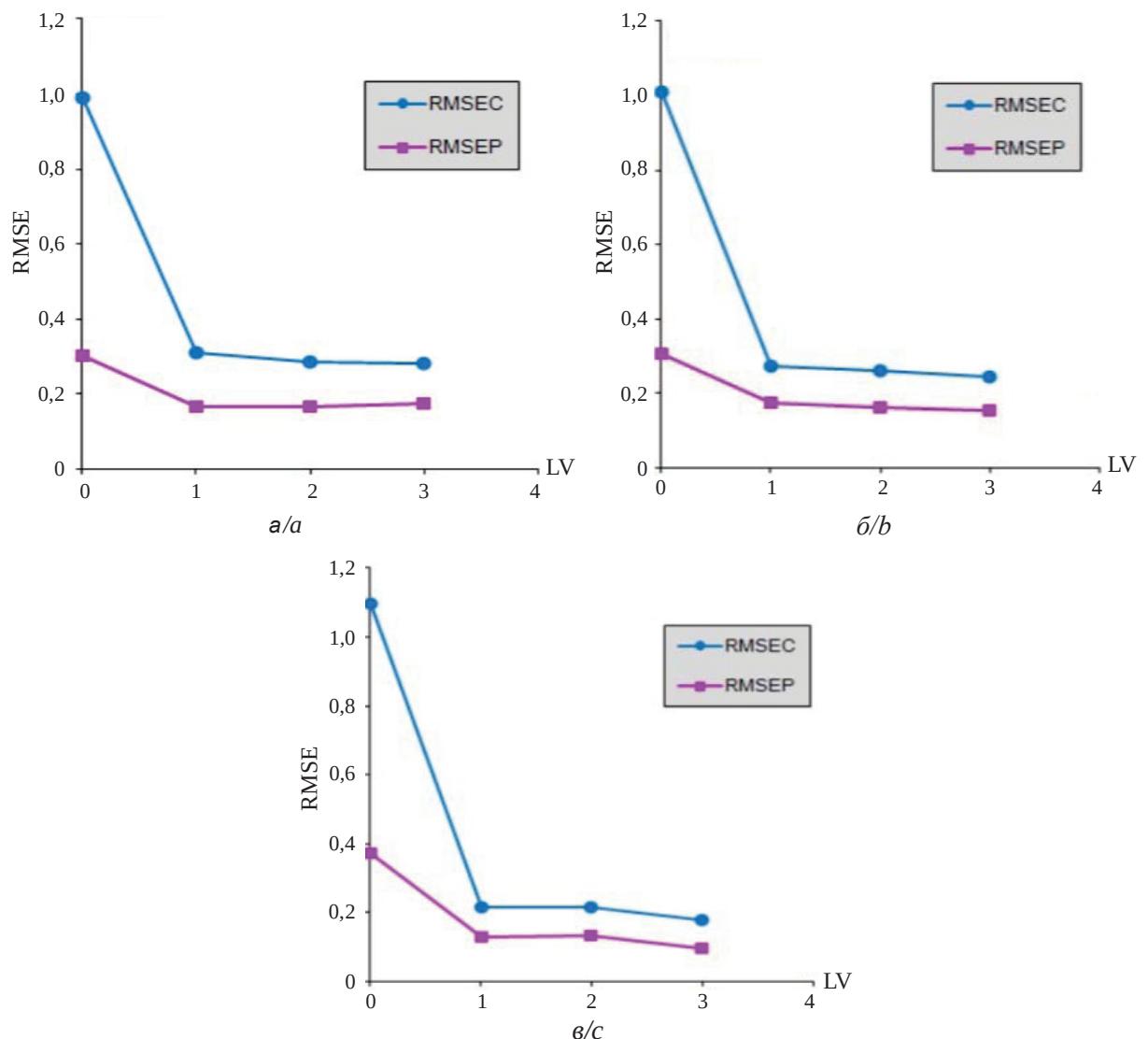


Рис. 6. Зависимости RMSE от числа LV при определении Cefur, Ceftx и Cef в их тройной смеси методами ПЛС-1 (а, б) и ПЛС-2 (в) (цвет онлайн)

Fig. 6. Dependences RMSE - LV for the Cefur, Ceftx and Cef determination in their triple mixture using the PLS-1 (a, b) and PLS-2 (c) methods (color online)



Значения относительных погрешностей (D) определения антибиотиков в их тройной смеси

по методам ПЛС-1 и ПЛС-2 при различном числе LV приведены в табл. 5.

Таблица 5 / Table 5

**Относительные погрешности определения Cef в тройной смеси для массивов планарных сенсоров на основе  $[Ag(\beta-lac)_2]TDA$  по методам ПЛС-1 (а) и ПЛС-2 (б)**  
**Relative errors of determination Cef in a triple mix for arrays of planar sensors based on  $[Ag(\beta-lac)_2]TDA$  according to the PLS-1 (a) and PLS-2 (b) methods**

LV=2			LV=3		
pC <sub>1</sub>	pC <sub>2</sub>	D, %	pC <sub>1</sub>	pC <sub>2</sub>	D, %
2.59	2.81	8.4	2.59	2.78	7.5
2.89	3.14	8.7	2.89	3.19	10.6
3.00	3.43	14.6	3.00	3.44	14.7
3.01	3.12	3.5	3.01	3.30	9.6
3.10	3.11	0.4	3.10	3.24	4.6
3.12	3.25	4.2	3.12	3.27	4.8
3.22	3.32	3.4	3.22	3.34	3.7
3.30	3.36	1.8	3.30	3.38	2.3
3.40	3.14	7.8	3.40	2.93	13.7
3.43	3.18	7.2	3.43	3.20	6.8
3.57	3.30	7.7	3.57	3.28	8.2
3.60	3.61	0.4	3.60	3.58	0.6

a

LV=3 Res=2		
pC <sub>1</sub>	pC <sub>2</sub>	D, %
2.52	2.75	9.0
2.7	3.05	13.1
2.85	3.03	6.3
3	2.94	2.2
3.04	3.01	1.1
3.1	3.04	2.1
3.22	3.20	0.7
3.34	3.16	5.4
3.44	3.34	2.7
3.49	3.28	6.1
3.52	3.44	2.4
3.55	3.69	3.8
4	4.41	10.3
5	5.05	1.1

b

Относительные погрешности определения цефазолина методами ПЛС-1 и ПЛС-2 в трехкомпонентных смесях препаратов не превышают 15 и 14% соответственно; результаты, полученные этими методами, близки друг к другу.

Таким образом, хемометрические подходы ПЛС-1 и ПЛС-2 могут быть успешно применены для определения содержания цефуроксима, цефотаксима, цефазолина в их бинарных и

тройных смесях с использованием массивов модифицированных  $\beta$ -лактамных потенциометрических сенсоров.

### Заключение

Разработаны модифицированные магнитными наночастицами и хлоридом цетилпиридinium сенсоры на основе ионных ассоциатов

тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра(I) – цефуроксим (цефотаксим). Показано влияние магнитных наночастиц и хлорида цетилпиридиния на основные характеристики цефуроксим- и цефотаксим-селективных сенсоров: увеличивается интервал линейности, угловой коэффициент электродных функций, уменьшается предел обнаружения антибиотиков. Установлены оптимальные составы активных компонентов и модификаторов сенсоров с улучшенными электроаналитическими свойствами. ПАВ стабилизируют суспензию наночастиц и способствуют концентрированию аналитов.

Показана возможность раздельного определения цефалоспориновых антибиотиков в двух- и трехкомпонентных смесях проекционными методами многомерной обработки данных ПЛС-1 и ПЛС-2. Оценены среднеквадратичные ошибки градуировки и прогноза, на основании которых подобрано оптимальное количество латентных переменных для данных методов. Установлено, что все исследованные модели дают высокие значения коэффициентов корреляции и тангенсы угла наклона зависимостей «измерено–предсказано» близкие к единице, что позволяет рекомендовать эти методы для практического использования.

### Список литературы

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства : пособие для врачей. 16-е изд., перераб. и доп. М. : Новая волна, 2020. 1216 с.
2. *Кулапина О. И., Кулапина Е. Г.* Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах. Саратов : Саратовский источник, 2015. 91 с.
3. *Будников Г. К., Евтушин Г. А., Майстренко В. Н.* Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. 4-е изд. М. : Лаборатория знаний, 2020. 419 с.
4. *Турышев Е. С., Кубасов А. С., Голубев А. В., Жижин К. Ю., Кузнецов Н. Т.* Потенциометрический метод определения биологически неразлагаемых антимикробных веществ // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68, № 12. С. 1824–1830. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601633>
5. *Хади М., Хонарманд Э.* Применение электрода из анодированного пирографита с торцевой поверхностью для анализа клиндамицина в фармацевтических препаратах и образцах человеческой мочи // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 4. С. 431–444. <https://doi.org/10.7868/S0424857017040065>
6. *Алосфур Ф., Радхи М. М., Ридха Н. Ж.* Вольтамперометрические характеристики привитого полимера, модифицированного наночастицами ZnO, на стеклоуглеродном электроде // Электрохимия. 2018. Т 54, № 1. С. 33–39. <https://doi.org/10.7868/S0424857018010036>
7. *Duan M., He X., Zhang Q., Zheng B.* A highly sensitive cefotaxime electrochemical detection technique based on graphene quantum dots // Int. J. Electrochem. Sci. 2022. Vol. 17. P. 220729. <https://doi.org/10.20964/2022.07.06>
8. *Еременко А. В., Прокопкина Т. А., Касаткин В. Э., Осипова Т. А., Курочкин И. Н.* Планарные тиол-чувствительные сенсорные элементы для определения активности бутирилхолинэстеразы и анализа ее ингибиторов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55, № 3. С. 174–179.
9. *Abdel-Haleem F. M., Gamal E., Rizk M. S., El Nashar R. M., Anis B., Elnabawy H. M., Barhoum A.* t-Butyl calixarene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MWCNTs composite-based potentiometric sensor for determination of ivabradine hydrochloride in pharmaceutical formulations // Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 116. P. 111110–111123. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111110>
10. *Surya S. G., Khatoon S., Lahcen A. A., Nguyen A. T., Dzantiev B. B., Tarannum N., Salama K.* A chitosan gold nanoparticles molecularly imprinted polymer based ciprofloxacin sensor // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 12823–12832. <https://doi.org/10.1039/d0ra01838d>
11. *Zeb S., Wong A., Khan S., Hussain S.* Using magnetic nanoparticles/MIP-based electrochemical sensor for quantification of tetracycline in milk samples // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 900. P. 115713–115730. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115713>
12. *Zhao X., Hu W., Wang Y., Zhu L., Yang L., Sha Z., Zhang J.* Decoration of graphene with 2-aminoethanethiol functionalized gold nanoparticles for molecular imprinted sensing of erythrosine // Carbon. 2018. Vol. 127. P. 618–626. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.041>
13. *Lopez R., Khan S., Wong A.* Development of a new electrochemical sensor based on Mag-MIP selective toward amoxicillin in different samples // Front. Chem. 2021. Vol. 9. P. 615602–615620. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.615602>
14. *Yu J., Tang W., Wang F., Zhang F., Wang Q., He P.* Simultaneous detection of streptomycin and kanamycin based on an all-solid-state potentiometric aptasensor array with a dual-internal calibration system // Sens. Actuators B: Chem. 2020. Vol. 311. P. 127857–127865. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127857>
15. *Heinz H., Pramanik C., Heinz O., Ding Y., Mishra R. K., Marchon D., Ziolo R. F.* Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications // Surface Science Reports. 2017. Vol. 72, № 1. P. 1–58. <https://doi.org/10.1016/j.surfrept.2017.02.001>
16. *Зиятдинова Г. К., Антонова Т. С., Мубаракова Л. Р., Будников Г. К.* Амперометрический сенсор на основе наночастиц диоксида олова и цетилпиридиния бромида для определения ванилина // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 8. С. 632–640. <https://doi.org/10.1134/S0044450218080121>
17. *Ferreira L. M., Dutra de Souza F., Vieira I. C.* Electrochemical sensor based on rhodium nanoparticles



- stabilized in zwitterionic surfactant for p-coumaric acid analysis // Canadian J. Chem. 2017. Vol. 95, № 2. P. 113–119. <https://doi.org/10.1139/cjc-2016-0338>
18. Saleh G. A., Badr I. H. A., Nour El-Deen D. A. M., Derayea S. M. Novel potentiometric sensor for the selective determination of cefotaxime sodium and its application to pharmaceutical analysis // IEEE Sensors J. 2020. Vol. 20, № 7. P. 3415–3422. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2960034>
19. Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И., Анкина В. Д., Чердакова Е. Н. Модифицированные планарные сенсоры для определения цефепима // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 3. С. 5–13. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-5-13>
20. Hernández E., del Valle M. Multisensory-electroanalytical systems based on disposable screen-printed sensors for pharmaceutical analysis // TrAC. 2008. Т. 27, № 3. С. 199–209.
21. Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для раздельного определения цефотаксима и цефазолина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 4–11. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-4-11>
22. Паршина А. В., Сафонова Е. Ю., Колганова Т. С. Перфторсульфокатионообменные мембранны с функционализированными углеродными нанотрубками в потенциометрических сенсорах для анализа фармацевтических препаратов никотиновой кислоты // Журн. анализ. химии. 2022. Т. 77, № 2. С. 176–187. <https://doi.org/10.31857/S0044450222020116>
23. Ельникова А. С., Колганова Т. С., Паршина А. В., Бобрешова О. В. Потенциометрическая мультисенсорная система на основе мембран МФ-4СК, содержащих оксид кремния с функционализированной поверхностью, для определения ионов сульфаниламида и калия // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2020. Т. 20, № 5. С. 615–623. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3054>
24. Кетруш Е. Ф., Мурсалов Р. К., Силаев Д. В., Русланова Т. Ю. Спектрофотометрическое определение некоторых  $\beta$ -лактамных антибиотиков в их бинарных смесях с использованием метода проекций на латентные структуры // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 392–403. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-4-392-403>, EDN: EBHKZW
25. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Цифровая цветометрия индикаторных тест-систем с использованием смартфона и хемометрического анализа при определении тетрациклинов в лекарственных препаратах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65, вып. 7. С. 17–27. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226507.6568>
26. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302–321. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH003599>
27. Vignaduzzo S. E., Maggio R. M., Olivieri A. C. Why should the pharmaceutical industry claim for the implementation of second-order chemometric models-A critical review // J. Pharm. Biomed. Anal. 2019. Vol. 176. P. 112965. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.112965>
28. El-Gindy A., Hadad G. M. Chemometrics in pharmaceutical analysis: An introduction, review, and future perspectives // Journal of AOAC International. 2012. Vol. 95, № 3. P. 609–623. [https://doi.org/10.5740/jaoacint.sge\\_el-gindy](https://doi.org/10.5740/jaoacint.sge_el-gindy)
29. Cornejo-Baez A. A. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products // Drug Discovery Today. 2020. Vol. 25, № 1. P. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.09.016>

## References

1. Mashkovskiy M. D. *Lekarstvennye sredstva. Posobie dlya vrachej.* 16-e izd., pererab. i dop. [Medicines. A manual for doctors. 16<sup>th</sup> ed., comp.]. Moscow, Novaya volna, 2020. 1216 p. (in Russian).
2. Kulapina O. I., Kulapina E. G. *Antibakterial'naya terapiya. Sovremennye metody opredeleniya antibiotikov v biologicheskikh i lekarstvennykh sredakh* [Antibacterial therapy. Modern methods of definition of antibiotics in medicinal and biological environments]. Saratov, Saratovskiy istochnik, 2015. 91 p. (in Russian).
3. Budnikov G. K., Evtyugin G. A., Majstrenko V. N. *Modificirovannyе elektrody dlya vol'tamerometrii v khimii, biologii i meditsine* [Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine]. Moscow, Laboratoriya znaniy, 2020. 419 p. (in Russian).
4. Turyshev E. S., Kubasov A. S., Golubev A. V., Zhizhin K. Y., Kuznetsov N. T. Potentiometric method for determining biologically non-degradable antimicrobial substances. *J. Inorg. Chem.*, 2023, vol. 68, no. 12, pp. 1824–1830. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601633> (in Russian)
5. Hadi M., Hunarmand E. Application of an electrode made of anodized pyrographite with an end surface for the analysis of clindamycin in pharmaceuticals and human urine samples. *Electrochim.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 431–444 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0424857017040065>
6. Alosphur F., Radhi M. M., Ridha N. J. Voltammetric characteristics of grafted polymer modified with ZnO nanoparticles on a glass-carbon electrode. *Electrochim.*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 33–39 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0424857018010036>
7. Duan M., He X., Zhang Q., Zheng B. A highly sensitive cefotaxime electrochemical detection technique based on graphene quantum dots. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, vol. 17, pp. 220729. <https://doi.org/10.20964/2022.07.06>
8. Eremenko A. V., Prokopkina T. A., Osipova T. A., Kurochkin I. N., Kasatkin V. E. Planar thiol-sensitive sensor elements for the determination of butyrylcholinesterase activity and analysis of its inhibitors. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2014, vol. 69, no. 3, pp. 131–135 (in Russian). <https://doi.org/10.3103/S0027131414030031>

9. Abdel-Haleem F. M., Gamal E., Rizk M. S., El Nashar R. M., Anis B., Elnabawy H. M., Barhoum A. t-Butyl calixarene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MWCNTs composite-based potentiometric sensor for determination of ivabradine hydrochloride in pharmaceutical formulations. *Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 116, pp. 111110–111123. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111110>
10. Surya S. G., Khatoon S., Lahcen A. A., Nguyen A. T., Dzantiev B. B., Tarannum N., Salama K. A chitosan gold nanoparticles molecularly imprinted polymer based ciprofloxacin sensor. *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, pp. 12823–12832. <https://doi.org/10.1039/d0ra01838d>
11. Zeb S., Wong A., Khan S., Hussain S. Using magnetic nanoparticles/MIP-based electrochemical sensor for quantification of tetracycline in milk samples. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 900, pp. 115713–115730. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115713>
12. Zhao X., Hu W., Wang Y., Zhu L., Yang L., Sha Z., Zhang J. Decoration of graphene with 2-aminoethanethiol functionalized gold nanoparticles for molecular imprinted sensing of erythrosine. *Carbon*, 2018, vol. 127, pp. 618–626. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.041>
13. Lopez R., Khan S., Wong A. Development of a new electrochemical sensor based on Mag-MIP selective toward amoxicillin in different samples. *Front. Chem.*, 2021, vol. 9, pp. 615602–615620. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.615602>
14. Yu J., Tang W., Wang F., Zhang F., Wang Q., He P. Simultaneous detection of streptomycin and kanamycin based on an all-solid-state potentiometric aptasensor array with a dual-internal calibration system. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2020, vol. 311, pp. 127857–127865. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127857>
15. Heinz H., Pramanik C., Heinz O., Ding Y., Mishra R. K., Marchon D., Ziolo R. F. Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 2017, vol. 72, no. 1, pp. 1–58. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2017.02.001>
16. Ziyatdinova G. K., Antonova T. S., Mubarakova L. R., Budnikov H. C. An amperometric sensor based on tin dioxide and cetylpyridinium bromide nanoparticles for the determination of vanillin. *J. Anal. Chem.*, 2018, vol. 73, no. 8, pp. 801–808. <https://doi.org/10.1134/S1061934818080129>
17. Ferreira L. M., Dutra de Souza F., Vieira I. C. Electrochemical sensor based on rhodium nanoparticles stabilized in zwitterionic surfactant for p-coumaric acid analysis. *Canadian J. Chem.*, 2017, vol. 95, no. 2, pp. 113–119. <https://doi.org/10.1139/cjc-2016-0338>
18. Saleh G. A., Badr I. H. A., Nour El-Deen D. A. M., De-rayea S. M. Novel potentiometric sensor for the selective determination of cefotaxime sodium and its application to pharmaceutical analysis. *IEEE Sensors J.*, 2020, vol. 20, no. 7, pp. 3415–3422. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2960034>
19. Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I., Ankina V. D., Cherdakova E. N. Modified planar sensors for cefepime determination. *Industrial lab. Diagnostics of mater.*, 2023, vol. 89, no. 3, pp. 5–13 (in Russian). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-5-13>
20. Hernández E., del Valle M. Multisensory-electroanalytical systems based on disposable screen-printed sensors for pharmaceutical analysis. *TrAC*, 2008, vol. 27, no. 3, pp. 199–209.
21. Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I., Ankina V. D. “Electronic tongue” multi-systems for the separate determination of cefotaxime and cefazoline. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 4–11 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-4-11>
22. Parshina A. V., Safronova E. Y., Kolganova T. S. Perfluorosulfonic acid membranes with functionalized carbon nanotubes in potentiometric sensors for the analysis of nicotinic acid pharmaceuticals. *J. Anal. Chem.*, 2022, vol. 77, no. 2, pp. 195–205. <https://doi.org/10.1134/S1061934822020101>
23. Yelnikova A. S., Kolganova T. S., Parshina A. V., Breshova O. V. A potentiometric multisensory system based on MF-4SC membranes containing silica with a functionalized surface for the determination of sulphanilamide and potassium ions. *Sorp. and Chromatogr. Proc.*, 2020, vol. 20, no. 5, pp. 615–623 (in Russian). <https://doi.org/10.17308/sorpcchrom.2020.20/3054>
24. Ketrush E. F., Mursalov R. K., Silaev D. V., Rusanova T. Yu. Spectrophotometric determination of some  $\beta$ -lactam antibiotics in their binary mixtures using the method of partial least squares. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 392–403 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-4-392-403>, EDN: EBHKZW
25. Amelin V. G., Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S., Tretyakov A. V. Digital colorimetry of indicator test systems using smartphone and chemometric analysis in determining tetracyclines in medicinal preparations. *Chem. Chem. Tech.*, 2022, vol. 65, no. 7, pp. 17–27 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226507.6568>
26. Rodionova O. Ye., Pomerantsev A. L. Chemometrics: Achievements and prospects. *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, no. 4, pp. 302–321 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH003599>
27. Vignaduzzo S. E., Maggio R. M., Olivieri A. C. Why should the pharmaceutical industry claim for the implementation of second-order chemometric models-A critical review. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2019, vol. 176, pp. 112965. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.112965>
28. El-Gindy A., Hadad G. M. Chemometrics in pharmaceutical analysis: An introduction, review, and future perspectives. *J. AOAC Inter.*, 2012, vol. 95, no. 3, pp. 609–623. [https://doi.org/10.5740/jaoacint.sge\\_el-gindy](https://doi.org/10.5740/jaoacint.sge_el-gindy)
29. Cornejo-Baez A. A. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products. *Drug Discovery Today*, 2020, vol. 25, no. 1, pp. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.09.016>

Поступила в редакцию 08.12.2024; одобрена после рецензирования 20.12.2024;

принята к публикации 23.12.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 08.12.2024; approved after reviewing 20.12.2024;

accepted for publication 23.12.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 56–65

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 56–65

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-56-65>, EDN: RLLDBW

Научная статья

УДК 544.7

## Повышение эффективности использования песков в качестве искусственных геохимических барьеров



А. А. Яковлева<sup>1</sup> , В. И. Дударев<sup>1</sup>, Т. Л. Х. Нгуен<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83

<sup>2</sup>Нам Кантху университет, Вьетнам, 94156, Кан Тхо провинция, Нинь Киеу район, ул. Нгуен Ван Ку, д. 168

Яковлева Ариадна Алексеевна, доктор технических наук, профессор кафедры химии и биотехнологии им. В. В. Тутуриной, [ayakovistu@mail.ru](mailto:ayakovistu@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

Дударев Владимир Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и биотехнологии им. В. В. Тутуриной, [vdudarev@mail.ru](mailto:vdudarev@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0001-6477-4422>

Нгуен Тхи Ле Хуен, доктор органической химии, преподаватель кафедры физической химии, [ntlhuyen@nctu.edu.vn](mailto:ntlhuyen@nctu.edu.vn)

**Аннотация.** Исследовано взаимодействие песков как искусственных геохимических барьеров с растворами хлорида никеля, имитирующими технологические стоки. С помощью эксперимента рассмотрено влияние предварительной кислотной обработки песков на их способность к поглощению ионов никеля (II). В экспериментах исследованы пески с различным содержанием кварца, в которых единственным примесным элементом был оксид алюминия в количестве от 1 до 10% (мас.). Предварительную обработку песков 0,1 М раствором соляной кислоты проводили в течение 0,5 ч перемешиванием водно-песчаной суспензии на магнитной мешалке. Использованы традиционные методы коллоидно-химических исследований. В статических условиях колбу с навеской песка (3 г) и раствором помещали в специальный встряхиватель, в динамических – через слой песка (3 г) в колонке пропускали раствор. Содержание никеля (II) в растворах определяли фотометрическим методом с диметилглиоксом. По результатам адсорбционных исследований достигнуто увеличение предельной адсорбции от 15–20 до 50–56% в зависимости от типа песка и содержания в нем кварца. При фильтровании растворов через слой песка степень удерживания ионов никеля (II) на активированной поверхности зерен повышается. При скорости фильтрования  $1 \times 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/мин и одинаковой высоте засыпки (2,7 ± 0,1 см) эффективность удаления ионов никеля из раствора возрастает. При этом повышение эффективности на 1–1,5% характерно для песков с высокими природными показателями в 95–98%. На песках, природная способность которых изначально не превышает 65–70%, рост эффективности более значителен и составляет до 5% и более. В целом повышение эффективности пропорционально содержанию кварца, т. е. обработка зерен песка соляной кислотой активирует преимущественно те участки поверхности, на которых локализуются связи кремния, т. е. силоксановые и силианольные группировки, которые выступают как центры адсорбции.

**Ключевые слова:** песок, сорбция, фильтрование, удерживание, поглотительная способность, ионы никеля, экологический барьер

**Для цитирования:** Яковлева А. А., Дударев В. И., Нгуен Т. Л. Х. Повышение эффективности использования песков в качестве искусственных геохимических барьеров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 56–65. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-56-65>, EDN: RLLDBW

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

Article

### Improving the efficiency of using sands as artificial geochemical barriers

А. А. Яковлева<sup>1</sup> , В. И. Дударев<sup>1</sup>, Т. Л. Х. Нгуен<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia

<sup>2</sup> Nam Can Tho University, 168 Nguyen Van Qu St., Ninh Kieu District, Can Tho Province 94156, Vietnam

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

Vladimir I. Dudarev, [vdudarev@mail.ru](mailto:vdudarev@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0001-6477-4422>

Nguyen Thi Le Huen, [ntlhuyen@nctu.edu.vn](mailto:ntlhuyen@nctu.edu.vn)

**Abstract.** The interaction of sands as artificial geochemical barriers with nickel chloride solutions simulating technological effluents is investigated. The effect of pre-acid treatment of sands on their ability to absorb nickel (II) ions is considered experimentally. In experiments, sands with different quartz contents have been studied, in which the only impurity element was aluminum oxide in an amount from 1 to 10% (wt.). Pretreatment



of sands with 0.1 M hydrochloric acid solution has been carried out for 0.5 hours by stirring a water-sand suspension on a magnetic stirrer. Traditional methods of colloidal chemical research have been used. Under static conditions, a flask with a sand suspension (3 g) and a solution has been placed in a special shaker, under dynamic conditions, a solution has been passed through a layer of sand (3 g) in a column. The nickel (II) content in the solutions has been determined by photometric method with dimethylglyoxime. According to the results of adsorption studies, an increase in the maximum adsorption values from 15–20 to 50–56% has been achieved, depending on the type of sand and the quartz content in it. When filtering solutions through a layer of sand, the degree of retention of nickel (II) ions on the activated surface of the grains increases. At a filtration rate of  $1 \times 10^{-3}$  dm<sup>3</sup>/min and the same filling height ( $2.7 \pm 0.1$  cm), the efficiency of removing nickel ions from the solution increases. At the same time, an increase in efficiency by 1–1.5% is typical for sands with high natural indicators of 95–98%. On sands, the natural capacity of which initially does not exceed 65–70%, the increase in efficiency is more significant and amounts to 5% or more. In general, the increase in efficiency is proportional to the quartz content, i.e., the treatment of sand grains with hydrochloric acid activates mainly those areas of the surface on which silicon bonds are localized, i.e. siloxane and silanol groupings, which act as adsorption centers.

**Keywords:** sand, sorption, filtration, retention, absorption capacity, nickel ions, environmental barrier

**For citation:** Yakovleva A. A., Dudarev V. I., Nguyen T. L. H. Improving the efficiency of using sands as artificial geochemical barriers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 56–65 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-56-65>; EDN: RLLDBW

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

## Введение

Хозяйственная деятельность человека приводит к накапливанию загрязняющих веществ в атмосфере, почвах и горных породах, подземных и поверхностных водах, живых организмах. Наряду с почвами и глиной, пески, благодаря активной поверхности своих частиц, являются естественными барьерами на пути миграции загрязнений в природных экосистемах. При изучении кинетики и термодинамики сорбции на песках как на фильтрующих минеральных материалах использовали пески, отобранные на берегах трёх крупных вьетнамских рек и на берегу Южно-Китайского моря [1]. Методика пробоотбора состояла в том, что в прибрежных зонах выбирали площадки с типичными признаками деятельности человека, например, песок ПЗ был отобран на берегу пляжа Хатинь, вблизи которого находится завод по производству стальной арматуры, стоки которого содержат тяжёлые металлы вышеизмененных нормативов.

В задачи исследования входило установление роли песков в обеспечении способности экосистемы к самовосстановлению и сохранению своего стабильного состояния. Было установлено, что природные пески являются индикаторами состояния прибрежных зон и своеобразными геохимическими барьерами, определяя миграционные потоки большинства химических элементов.

Пески, обладающие определенными поглотительными свойствами, способны задерживать загрязнения, которые попадают в грунтовые и поверхностные воды, и тем самым вовлекаются в малый биологический и большой геологиче-

ский круговороты [2–8]. Вместе с тем пески широко используются в деятельности человека со схожими целями, играя роль искусственных геохимических барьеров, например, при фильтрации природных и сточных вод через барьер с осаждением загрязняющих веществ [9–11]. Песок может эффективно использоваться для адсорбции ионов многих тяжелых металлов. Никель относится к классу умеренно опасных веществ, поэтому неудивительно, что для удаления ионов Ni (II) из водных растворов метод адсорбции активно востребован [12–15]. Например, показано, что полнота адсорбции ионов никеля на речных песках из Индии (состав: 83,37% SiO<sub>2</sub>, 1,454% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) может достигать 98,6–99,8% в зависимости от исходной концентрации раствора и дозировки адсорбента [16].

Изучение поглотительных свойств вьетнамских песков показало, что на песках остается значительное количество загрязняющих веществ. В динамических условиях эффективность удерживания ионов никеля (II) в слое песка высотой 3 см может достигать 98–99% [17, 18]. Однако с увеличением скорости потока изменяются гидродинамические условия и режим массообмена на поверхности зерен, что приводит к снижению эффективности извлечения. Активность сорбционного процесса в начальный период высока, но после насыщения поверхности способность к сорбции снижается. В темпах такого снижения обнаруживается активное влияние зернистости и однородности песка различного минерального состава.

Проведенные исследования доказывают потенциальную пригодность песков для использования их в качестве материала для очистки

загрязненных вод. Несмотря на недостатки – непостоянство кристаллохимического состава, сложный рельеф, дефекты структуры, меньшая по сравнению с искусственными сорбентами емкость и др. – применение таких материалов вследствие низкой стоимости часто экономически более целесообразно.

Полученные результаты значимы с теоретической точки зрения, поскольку показывают, что механизмы поверхностных явлений (адсорбция–десорбция–ионный обмен) подчиняются классическим представлениям с присущими частными особенностями. Однако они получены в модельных условиях, а для практического использования песков необходимо оценивать технологические возможности.

Цель исследования – оценить влияние химической активации на повышение поглотительной способности песков при использовании их в качестве искусственных геохимических барьеров.

## Материалы и методы

В данных исследованиях использованы вьетнамские пески, которые по геохимическому составу можно рассматривать как кварцевые или кварцево-корундовые [1]. Морской песок (П1) содержит 98,99% (мас.)  $\text{SiO}_2$  и к нему близок один из речных песков (П2), в котором содержание кварца составляет 98,38% (мас.). Вторая пара песков (П3 и П4), кроме кварца, содержит около 10–11% (мас.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При подготовке коллоидно-химических исследований проводили очистку зёрен песка от органических и других нетипичных включений, заметных невооруженным глазом. Чтобы оценить природную адсорбционную и фильтрационную способность, специальной обработки образцов перед исследованиями не проводили. После очистки проводили высушивание и квартование представительной пробы, а затем – ситовой анализ и исследование других свойств. Необходимые условия для анализа результатов адсорбционных исследований, а также сами адсорбционные исследования описаны ранее [17–19]. Мягкая кислотная активация нативных песков была проведена обработкой соляной кислотой, для этого к порции песка в химическом стакане добавляли некоторое количество 0,1 М  $\text{HCl}$  до соотношения Ж:Т = 10:1 и помещали на магнитную мешалку на полчаса. Скорость перемешивания составляла до 100 оборотов в минуту.

После этого твердую фазу отделяли, промывали, просушивали и использовали для отбора навесок в опытах по адсорбции. Проводили неоднократное промывание песка до приближения рН промывных вод к исходной величине (рН 5,9). Определение рН водных суспензий нативного и активированного песков после отфильтровывания проводили согласно ГОСТ 26423-85 потенциометрическим методом с помощью ионометра лабораторного И-160МИ с датчиком температуры и ионоселективным электродом ЭСЛК-01.7.

При проведении адсорбционных исследований с активированным песком придерживались всех тех методов и методик, которые были использованы ранее [1, 17–19]. При исследовании адсорбционного процесса статическим методом колбы с суспензиями из навески песка после модифицирования массой 3,0 г в 25,0  $\text{cm}^3$  раствора помещали в специальный встраиватель. Скорость перемешивания составляла  $250 \pm 50 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ . При исследовании адсорбционного процесса динамическим методом навески песка массой 3,0 г помещали в колонки, в которых высота слоя песка составляла  $2,7 \pm 0,1 \text{ см}$  (диаметр  $1 \pm 0,1 \text{ см}$ ) и пропускали 25,0  $\text{cm}^3$  исследуемого раствора. Скорость истечения контролировали зажимом со специально откалиброванным регулирующим устройством, представляющим элемент на основе медицинской инфузионной системы.

Адсорбционную емкость  $A$  ( $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) и эффективность удаления  $R$  (%) ионов вычисляли по формулам:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad \text{и} \quad R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и текущая (или конечная) концентрация ионов никеля (II) в растворе,  $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ ;  $V$  – объем рабочего раствора,  $\text{дм}^3$ ;  $m$  – масса адсорбента, г.

Температура опытов составляла  $24,5 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Растворы, имитирующие никелевые загрязнения, готовили из навесок соли  $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  марки ЧДА (ГОСТ 4038-79). Исходные растворы никеля (II) имели концентрацию 100,00 и 14,82  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Концентрацию ионов никеля (II) в растворе определяли спектрофотометрическим методом, согласно ПНД Ф 14.1.46-96.

Определение постоянных величин адсорбционного уравнения Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

проводили по специально разработанной программе [20].

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены константы уравнения Ленгмюра, ранее найденные в исследованиях на нативных песках, и константы той же формы уравнения, полученные в опытах с модифицированными песками.

В отдельной графе показано относительное увеличение значения предельной адсорбции после обработки соляной кислотой ( $A_{\infty, \text{кон}}$ ) по отношению к начальному значению ( $A_{\infty, \text{исх}}$ ):

$$\varepsilon_1 = \frac{A_{\infty, \text{кон}} - A_{\infty, \text{исх}}}{A_{\infty, \text{исх}}} \cdot 100\%.$$

Полученные результаты свидетельствуют, что величина предельной адсорбции возрастает

от 15–20 до 50–56% в зависимости от типа песка, точнее, содержания в нем кварца. Степень удерживания ионов никеля (II) на поверхности песка зависит от кислотной обработки, в ходе которой изменяется характер поверхности, что согласуется с известными данными [21–23].

Обращают на себя внимание изменения значений коэффициента аппроксимации  $R^2$ , характеризующего приближенность экспериментальной зависимости к идеальной форме математической модели. Для исходных песков  $R^2$ -коэффициент практически равен единице. Отклонения для модифицированных песков, очевидно, связаны с тем, что кислотная обработка вносит некоторую разупорядоченность на поверхности песчинок, влияющую на результаты.

Таблица 1 / Table 1

Постоянные изотерм адсорбции ионов никеля (II) по модели Ленгмюра  
Permanent adsorption isotherms of nickel (II) ions according to the Langmuir model

Пески / Sands	SiO <sub>2</sub> , % (мас.) SiO <sub>2</sub> , % (by mass)	Природные пески / Natural sands			Песок после обработки / Sand after processing			
		$A_{\infty}$ , мг/г $A_{\infty}$ , mg/g	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг $K_L$ , dm <sup>3</sup> /mg	$R^2$	$A_{\infty}$ , мг/г $A_{\infty}$ , mg/g	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг $K_L$ , dm <sup>3</sup> /mg	$R^2$	$\varepsilon_1$ , %
П1 S1	99	0,115	0,833	0,99	0,173	0,562	0,94	50,4
П2 S2	98	0,106	0,514	0,99	0,123	0,604	0,95	16,04
П3 S3	90	0,086	0,534	0,99	0,102	0,568	0,93	18,6
П4 S4	89	0,059	0,828	0,99	0,092	0,507	0,93	55,9

Примечание. Приведены содержания кварца, округленные до целых значений.

Note. The quartz content is given rounded to whole values.

В динамических условиях массообмена при пропускании раствора через слой песка получена зависимость адсорбции ионов никеля (II) (поглотительных качеств песка) от скорости фильтрования. Качественный анализ эффективности очистки и в этом случае удобно вести сравнением показателей свойств нативного песка и песка после обработки соляной кислотой. В табл. 2 представлены значения эффективности удаления ионов никеля (II) из раствора исходными песками  $R_1$  и песками после обработки соляной кислотой  $R_2$  и их сравнение, выраженное показателем:

$$\varepsilon_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \cdot 100, \%$$

В исследованиях с природными песками показано, что максимальная эффективность

извлечения ионов никеля (II) из раствора может достигать 99% и выше при небольших скоростях истечения раствора, но с увеличением скорости потока эффективность снижается [17, 18]. Вымыванию ионов металла способствуют изменяющиеся гидродинамические условия на поверхности зёрен. Подобная аналогия проявляется в сериях опытов с активированными песками, но в количественных соотношениях это вымывание менее активно, сорбированные ионы металла прочнее удерживаются на поверхности. На первый взгляд, влияние содержания кварца в песке не столь очевидно, поэтому приведены дополнительные характеристики песков, а также в последней строке показано возрастание величины  $R$  по отношению к исходному. Сравнение приведено для опытов при небольших скоростях (1·10<sup>-3</sup> дм<sup>3</sup>/мин) потока.

Таблица 2 / Table 2

**Влияние свойств песка на эффективность процесса активации поверхности**  
**Effect of sand properties on the effectiveness of the surface activation process**

Свойства / Property	Тип песка / The type of sand			
	П1 S1	П2 S2	П3 S3	П4 S4
SiO <sub>2</sub> , мас. % / SiO <sub>2</sub> , % by mas	98,99	98,38	89,93	89,11
Пористость, % / Spongy, %	50,474	50,192	50,140	50,077
Средний размер частиц, мм / Average particle size, mm	0,241	0,294	0,429	0,849
Коэффициент однородности, % / Coefficient of uniformity, %	63,92	53,12	72,24	62,37
R <sub>1</sub> , %	72,13	98,03	94,2	64,15
R <sub>2</sub> , %	94,32	99,3	95,5	67,49
ε <sub>2</sub> , %	31,76	1,30	1,38	5,42

Примечание. Удельная площадь поверхности песков определена методом адсорбции метиленового голубого [19].

Note. The specific surface area of the sand was determined by the methylene blue absorption method [19].

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что содержание кварца в песке не единственный фактор, отражающий способность песков удерживать ионы. Эффективность удаления ионов никеля (II) из потока зависит от зернистости песка, степени однородности и кристаллохимических особенностей. Для мелкозернистого и однородного песка с высоким содержанием кварца удерживание ионов никеля (II) на поверхности при одинаковой скорости вымывания повышается более чем в 30 раз, на втором месте стоит песок крупный, близкий по показателю однородности и с самым низким содержанием кварца. Очевидно, на поверхности зерен этого типа песка в силу природных особенностей оказывается большое количество кремния, который активен по отношению к кислотной активации.

Схожие закономерности получены в исследованиях адсорбции аммоний-ионов на дисперсном кремнеземе [24] и ионов некоторых тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах [11].

В серии экспериментов с активированными песками показано, что увеличение расхода раствора приводит к линейному снижению эффективности удаления никеля (II) из песка. Проявление особенностей песков при извлечении ионов никеля (II) оценили по коэффициентам уравнения типа  $y = a - bx$ , где  $x$  – скорость стока через слой песка,  $y$  – эффектив-

тивность удаления ионов металла. Для условий наших экспериментов уравнение имеет вид

$$R = R_0 - b \cdot W,$$

например, для песка с содержанием 98,99 мас. % SiO<sub>2</sub> уравнение имеет вид:

$$y = 97,218 - 24,74 \cdot x \text{ или}$$

$$R = 97,218 - 24,74 \cdot W \text{ при } R^2 = 0,9219.$$

Коэффициент  $a$  линейного уравнения представляется некоторой гипотетической величиной  $R_0$  при нулевой скорости течения раствора  $W$  через слой песка. Коэффициент  $b$  важен, поскольку показывает степень снижения извлечения никеля (II) от скорости стока, его значения приведены в табл. 3. Коэффициенты достоверности аппроксимации для приведенных в таблице значений составляют  $R^2 = 0,90 \div 0,99$ .

Если у природных песков коэффициенты  $b$  не зависят от содержания кварца, то активирование песков соляной кислотой связано с ним. Коэффициенты закономерно убывают со снижением содержания кварца, а кроме того, попарно близки в двух группах песков. Это свидетельствует о том, что кислотное активирование проявляется на выходах кремния в кристаллической решетке на поверхности зерен песка.

Вместе с тем, с увеличением скорости пропускания рабочего раствора через колонку с активированными песками величина адсорбции

Таблица 3 / Table 3

**Зависимость коэффициента  $b$  в уравнении  $R = R_0 - b \cdot W$  от содержания кварца в песке**  
**Dependence of the coefficient  $b$  in the equation  $R = R_0 - b \cdot W$  of the quartz content in the sand**

Условия / Criterion	Тип песка / The type of sand			
	П1 S1	П2 S2	П3 S3	П4 S4
SiO <sub>2</sub> , мас. % / SiO <sub>2</sub> , % by mas	98,99	98,38	89,93	89,11
Природные пески / Natural sands	24,74	3,38	7,82	9,40
Песок после обработки / Sand after processing	9,52	9,37	7,93	7,59

снижается неодинаково. Это отмечено другими авторами [23] и подтверждает сделанный ранее для природных песков вывод, что в процессе адсорбции ионов никеля (II) значимыми факторами являются такие свойства песков, как гранулометрия, объемная масса, степень однородности и др.

Высокое содержание SiO<sub>2</sub> является особенностью морского песка, этот песок неактивен в отношении длительной сорбции ионов никеля (II). Падение эффективности удаления ионов металла с повышением скорости стока через слой песка ( $b = -24,742$ ) свидетельствует о том, что поверхность песка быстро насыщается, способность к сорбции снижается, а количество ионов никеля (II) в фильтрате растет.

Представления о центрах адсорбции и механизмах процессов на поверхности кремнеземов разработаны к настоящему времени весьма подробно, однако разнообразие ситуаций настолько велико, что подобные исследования продолжаются [25–27]. Природные пески как объекты горной породы, с точки зрения кристаллохимии, характеризуются простой кристаллической структурой, состоящей из оксидов алюминия и кремния. Однако в силу своего происхождения они проявляют некоторые морфологические особенности поверхности – имеют особенные выступы, впадины и другие дефекты структуры реальных кристаллов (шероховатость, трещины, дислокации, ребра, выщерблены, сколы). Эти особенности поверхности в значительной степени влияют на результаты экспериментов. Но кроме зависимости адсорбции от особенностей геометрической упаковки атомов кристаллической решетки важными оказываются процессы структурирования со стороны раствора и «подгонка» ионов никеля (II) и молекул воды по отношению к адсорбционным центрам на

поверхности. Известно, что на некоторых типах поверхностей смежные с поверхностью молекулы воды могут принимать некоторую степень упорядоченности [21, 22, 28, 29].

Если твердое вещество имеет кристаллическую поверхность, на которой атомы расположены упорядоченно, то можно представить и упорядоченность в расположении адсорбированных молекул воды, которая в результате образования водородных связей может распространяться на некоторое расстояние от поверхности вглубь раствора. В кремнеземах регулярное расположение силоксановых и силанольных групп определяет типы центров адсорбции, однако специфика природного адсорбента (зернистость, степень однородности, дефекты рельефа и другие морфологические признаки) влияет на упорядоченность приповерхностного слоя, и поведение ионов никеля зависит от этого. В природных водах или техногенных стоках важно не только содержание металла, но и формы его присутствия, в частности, соотношение свободных и связанных форм металла. Истинно растворенные формы никеля весьма разнообразны, что связано со строением атома и проявляется в процессах гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами [30].

Результаты экспериментов свидетельствуют, что обработка соляной кислотой нативных песков приводит к тому, что проявляется качественно иная закономерность. Величина адсорбции становится зависимой от содержания кварца в песке, а значимость гранулометрии и однородности становится второстепенной. Для данного исследования содержание кварца в песке можно считать достаточно случайным. Однако это обстоятельство позволило выявить

интересное явление – соляная кислота влияет на структурирование поверхности, своеобразную перегруппировку силоксановых (свободных и связанных с водой) и силенольных связей, что отмечают и авторы [31]. В результате активизируются адсорбционные центры, которые взаимодействуют с ионами никеля (II), что приводит повышению эффективности адсорбционного процесса.

Если ранее было показано, что взаимодействие ионов никеля (II) с поверхностью зёрен является сочетанием таких процессов, как адсорбция, ионный обмен, комплексообразование и осаждение труднорастворимых оксидов и гидроксокомплексов никеля (II) [17, 18], то из результатов настоящего исследования следует, что на модифицированной поверхности происходит перераспределение активных центров, благоприятное для протекания указанных процессов. Вполне вероятно также, что перераспределяется и вклад в суммарный эффект каждого из указанных одновременно протекающих стадий гетерогенного взаимодействия.

Результаты данного исследования позволяют оценить влияние кислотной обработки на способ удерживания ионов никеля (II) на поверхности песков в процессе адсорбции как благоприятное.

## Заключение

Результаты экспериментов свидетельствуют о влиянии химической активации на повышение поглотительной способности природных песков при использовании их в качестве искусственных геохимических барьеров. Обработка песков соляной кислотой положительно влияет на процесс сорбции ионов никеля (II) на поверхности. Показано, что при фильтровании растворов степень удерживания ионов никеля (II) на поверхности песка, обработанного соляной кислотой, существенно повышается. При одинаковой скорости фильтрования ( $1 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/мин) и одинаковой высоте засыпки ( $2,7 \pm 0,1$  см) возрастание эффективности удаления ионов никеля пропорционально содержанию кварца в песке и может достигать 30%. Эффективность удерживания никеля (II) предварительно обработанным песком пропорциональна скорости фильтрования, а темпы снижения ее коррелируют с содержанием кварца.

В статических условиях контакта модельного раствора с твердой фазой величины предельной адсорбции повышаются пропорционально доле SiO<sub>2</sub> в составе песка. Полученные результаты дают основание считать, что активное действие соляной кислоты проявляется преимущественно на связях, в которых участвует кремний, т. е. в силоксановых и силенольных группах, которые выступают как центры адсорбции.

Благоприятное влияние предварительной кислотной обработки связано, очевидно, с повышением адсорбционной активности силенольных и силоксановых групп за счет их перераспределения на поверхности.

## Список литературы

1. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Пески Вьетнама как объект коллоидно-химических исследований // Проблемы земной цивилизации: сборник трудов I Всерос. науч.-практ. конф. Иркутск : ИРНИТУ, 2018. С. 22–28.
2. Yiacoumi S., Chen J. Modeling of metal ion sorption phenomena in environmental systems // Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection. Studies in Surface Science and Catalysis. 1999. Vol. 120. P. 285–317.
3. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула : Гриф и К, 2009. 172 с.
4. Морарь Н. Н., Новосельцева Е. В. Изучение адсорбционных свойств природных глин и песка // Февральские чтения : материалы региональной науч.-практ. конф., посвящ. 55-летию высш. проф. лесного образования в Республике Коми : науч.-зелектр. издание на компакт-диске. Сыктывкар : Сыктывкарский лесной институт, 2007. С. 163–165.
5. Никифоров А. Ф., Кутергин А. С., Низамова А. Ф., Фоминых И. М. Сорбция тяжелых цветных металлов из водных растворов зернистыми фильтрующими материалами на основе кремнистых пород // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2018. Т. 2. С. 92–108.
6. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск : Изд-во УлГТУ, 2011. 201 с.
7. Рубановская С. Г., Величко Л. Н. Сорбция ионов тяжелых металлов природными материалами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 4. С. 37–39.
8. Баюрова Ю. Л., Нестеров Д. П., Корнева Е. А., Светлов А. В., Макаров Д. В., Маслобоев В. А. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16, № 3. С. 536–541.

9. Ланина Т. Д., Селиванова Е. С., Донин С. Н. Удаление тяжелых металлов из сточных вод методом сорбции // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. № 5. С. 32–36.
10. Xing S., Zhao M., Ma Z. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent // *J. Environ. Sci-China.* 2011. Vol. 23, № 9. P. 1497–1502.
11. Макаров А. В., Синеговская Л. М., Корчевин Н. А. Физико-химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах // Вестник ИрГТУ. 2013. Т. 73, № 2. С. 147–154.
12. Venkatesan G., Elangovan G., Bhuvaneswari K. Experimental studies on removal of nickel using foundry sand // *Journal of Environmental Biology.* 2016. Vol. 37. P. 355–360.
13. Дударева Г. Н., Иринчинова Н. В., Дударев В. И. Адсорбционное извлечение никеля(II) из водных растворов техногенного характера // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10, № 1. С. 133–139.
14. Park J. H., Lee J. K. Weathered Sand of Basalt as a Potential Nickel Adsorbent // *Processes.* 2020. Vol. 10, № 8. P. 1–11.
15. Vakili M., Rafatullah M., Yuan J., Haider M. Zwain and ather. Nickel ion removal from aqueous solutions through the adsorption process // *Reviews in Chemical Engineering.* 2021. Vol. 37, № 6. P. 755–778.
16. Yadav S., Srivastava V., Banerjee S., Gode F. Studies on the removal of nickel from aqueous solutions using modified riverbed sand // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. Vol. 20, № 1. P. 558–567.
17. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Роль адсорбционных характеристик песков в защите окружающей среды от загрязнения ионами никеля (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. № 2. С. 182–193. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/922>
18. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Адсорбционные особенности природных песков по отношению к ионам никеля (II) // Экология и природопользование: сборник трудов междунар. науч.-практ. конф. (Магас, 21–23 октября 2020 г.). Ингушетия, Назрань : ООО «КЕП», 2020. С. 83–88.
19. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Оценка сорбционных качеств прибрежных песков по отношению к эмульгированным нефтепродуктам // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 161–169. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-161-169>
20. Программа расчета параметров адсорбции. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021615655 Рос. Федерация / Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. ; правообладатель: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». 2021. 5 с.
21. Томашпольский Ю. Я. Сегрегационные явления на поверхности кристаллов химических соединений // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 6. С. 871–882.
22. Цивадзе А. Ю. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М. : Изд-во ЛКИ, 2008. 544 с.
23. Стрельникова О. Ю., Ходосова Н. А., Бельчинская Л. И. Гранулометрический анализ природных и кислотномодифицированных алюмосиликатных сорбентов // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов : материалы III Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2018. С. 209–211.
24. Кондрашова А. В. Адсорбция катиона аммония в динамическом режиме // Инновационная наука. 2015. Т. 4, № 3. С. 17–18.
25. Гамбург Ю. Д. Доля поверхностных атомов в наночастицах и критические зародыши новой фазы // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 1. С. 96–100. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010101>
26. Долгоносов А. М. Проблемы теории ионного обмена. I. Особенности описания ионообменных сил в классических системах // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 10. С. 1513–1519. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100089>
27. Долгоносов А. М. Проблемы теории ионного обмена. II. Селективность ионообменников // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 11. С. 1659–1667. <https://doi.org/10.31857/S0044453722110085>
28. Израелашвили Д. Н. Межмолекулярные и поверхностные силы. М. : Научный мир, 2011. 456 с.
29. Родзгин В. И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2011. 568 с.
30. Дроздов А. А., Зломанов В. П., Мазо Г. Н., Спирidonов Ф. М. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3 : Химия переходных элементов. Кн. 2. М. : Академия, 2007. 400 с.
31. Козлова С. А., Парфенов В. А., Тарасова Л. А., Кирика С. Д. Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала MCM-41 в результате постсинтетической активации // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2008. Vol. 4, № 1. P. 376–388.

## Reference

1. Yakovleva A. A., Nguyen C. T. The sands of Vietnam as an object of colloidal chemical research. *Problemy zemnoy tsivilizatsii: sbornik trudov I Vseros. nauch.-prakt. konf.* [Problems of Earthly Civilization: A collection of works of the First All-Russian scientific and practical conference]. Irkutsk, IRNITU Publ., 2018, pp. 22–28 (in Russian).
2. Yiacoumi S., Chen J. Modeling of metal ion sorption phenomena in environmental systems. *Adsorption*

- and Its Applications in Industry and Environmental Protection. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, vol. 120, pp. 285–317.
3. Sokolova T. A., Trofimov S. Ia. Sorbtionnye svoistva pochv. Adsorbsiya. Kationnyi obmen [Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange]. Tula, Grif i K, 2009. 172 p. (in Russian).
  4. Morar' N. N., Novosel'tseva E. V. Study of the adsorption properties of natural clays and sand. In: *Fevral'skiye chteniya: materialy region. nauch.-prakt. konf., posvyashch. 55-letiyu vyssh. prof. lesnogo obrazovaniya v Respublike Komi: nauchn. elektr. izdaniye na kompakt-diske* [February Readings: Proceedings of the region. scientific and practical conf., dedicated to the 55th anniversary of higher professional forestry education in the Komi Republic. Electronic ed. on CD]. Syktyvkar, Syktyvkar Forestry Institute Publ., 2007, pp. 163–165 (in Russian).
  5. Nikiforov A. F., Kutergin A. S., Nizamova A. F., Fominykh I. M., Trifonov K. I. Heavy non-ferrous metals adsorption from water solutions with granular filtering materials based on silicon rock. *Water Sector of Russia: Problems, Technologies, Management*, 2018, vol. 2, pp. 92–108 (in Russian).
  6. Klimov E. S., Buzaeva M. V. *Prirodnye sorbenty i kompleksnye v ochistke stochnykh vod* [Natural sorbents and complexes in wastewater treatment]. Ul'yanovsk, Ulyanovsk State Technical University Publ., 2011. 201 p. (in Russian).
  7. Rubanovskaya S. G., Velichko L. N. Sorption of heavy metal ions by natural materials. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, 2006, no. 4, pp. 37–39 (in Russian).
  8. Baiurova Iu. L., Nesterov D. P., Korneva E. A., Svetlov A. V., Makarov D. V., Masloboev V. A. Artificial geochemical barriers for solving environmental and technological problems. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural Sciences*, 2013, vol. 16, no. 3, pp. 536–541 (in Russian).
  9. Lanina T. D., Selivanova E. S., Donin S. N. Removal of heavy metals from wastewater by sorption. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2015, no. 5, pp. 32–36 (in Russian).
  10. Xing S., Zhao M., Ma Z. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using red loess as an adsorbent. *J. Environ. Sci-China*, 2011, vol. 23, no. 9, pp. 1497–1502.
  11. Makarov A. V., Sinegovskaya L. M., Korchev N. A. Physico-chemical studies of heavy metal ions sorption by modified aluminium silicates. *Vestnik of Irkutsk State Technical University*, 2013, vol. 73, no. 2, pp. 147–154 (in Russian).
  12. Venkatesan G., Elangovan G., Bhuvaneswari K. Experimental studies on removal of nickel using foundry sand. *Journal of Environmental Biology*, 2016, vol. 37, pp. 355–360.
  13. Dudareva G. N., Irinchinova N. V., Dudarev V. I. Adsorption extraction of nickel (II) from industrial aqueous solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 133–139 (in Russian).
  14. Park J. H., Lee J. K. Weathered sand of basalt as a potential nickel adsorbent. *Processes*, 2020, vol. 10, no. 8, pp. 1–11.
  15. Vakili M., Rafatullah M., Yuan J., Haider M. Zwain and ather. Nickel ion removal from aqueous solutions through the adsorption process. *Reviews in Chemical Engineering*, 2021, vol. 37, no. 6, pp. 755–778.
  16. Yadav S., Srivastava V., Banerjee S., Gode F. Studies on the removal of nickel from aqueous solutions using modified riverbed sand. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013, vol. 20, no. 1, pp. 558–567.
  17. Iakovleva A. A., Nguen Ch. T. The role of the adsorption characteristics of sands in environmental protection from contamination with nickel (II) ions. *Sorption and Chromatography Processes*, 2022, no. 2, pp. 182–193. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/922>
  18. Iakovleva A. A., Nguen Ch. T. Adsorption properties of natural sands in relation to nickel (II) ions. In: *Ekologiya i prirodopol'zovanie: sb. tr. mezhdunar. nauchn.-prakt. konf. (Magas, 21–23 oktyabrya 2020 g.)* [Ecology and Natural Management: Coll. works of Intern. sci.-prakt. conf. (Magas, October 21–23, 2020)]. Ingushetia, Nazran', OOO "KEP", 2020, pp. 83–88 (in Russian).
  19. Yakovleva A. A., Nguen Ch. T. Evaluation of the sorption properties of coastal sands in relation to emulsified petroleum products. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 161–169 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-2-161-169>
  20. *Programma rascheta parametrov adsorbsii: svidetel'stvo o gosudarstvennoi registratsii programmy dlya EVM № 2021615655 Ros. Federatsiya; A. A. Iakovleva, Ch. T. Nguen. pravoobladatel': FGBOU VO "IRNTU"* [Program for calculating adsorption parameters. Certificate of state registration of computer program No. 2021615655 Russian Federation, A. A. Iakovleva, Ch. T. Nguen. copyright holder, FYBOU YO "IRNTU"]. 2021. 5 p. (in Russian).
  21. Tomashpol'skii Iu. Ia. Segregation phenomena on the crystal surface of chemical compounds. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, vol. 92, no. 6, pp. 871–882 (in Russian).
  22. Tsivadze A. Iu. *Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz* [Structural self-organization in solutions and at the interface of phases]. Moscow, LKI Publ., 2008. 544 p. (in Russian).
  23. Strel'nikova O. Iu., Khodosova N. A., Bel'chinskaia L. I. Granulometric analysis of natural and acid-modified aluminosilicate sorbents. *Aktual'nyye problemy teorii i praktiki geterogennykh katalizatorov i adsorbentov: materialy III Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiyem* [Actual Problems of Theory and Practice of Heterogeneous Catalysts and Adsorbents: Materials of the III All-Russian Scientific Conference with International Participation]. Moscow, 2013, pp. 10–11 (in Russian).

- neous Catalysts and Adsorbents: Proceedings of the III All-Russian scientific conference with International participation]. Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology Publ., 2018, pp. 209–211 (in Russian).
24. Kondrashova A. V. Adsorption of ammonium cation in a dynamic mode. *Innovative Science*, 2015, vol. 4, no. 3, pp. 17–18 (in Russian).
25. Gamburg Yu. D. Fraction of surface atoms in the nanoparticles and critical nuclei of a new phase. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, no. 1, pp. 135–138 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0044453722010101>
26. Dolgonosov A. M. Problems of the theory of ion exchange I: Describing forces of ion exchange in classical systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, no. 10, pp. 1513–1519 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0044453722100089>
27. Dolgonosov A. M. Problems of the theory of ion exchange II: Selectivity of ion exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, no. 11, pp. 1659–1667 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0044453722110085>
28. Izraelashvili D. N. *Mezhmolekuliarnye i poverkhnostnye sily* [Intermolecular and surface forces]. Moscow, Nauchnyi mir, 2011. 456 p. (in Russian).
29. Roldugin V. I. *Fizikokhimiia poverkhnosti* [Physical chemistry of the surface]. Dolgoprudnyi, Izdatel'skii Dom "Intellekt", 2011. 568 p. (in Russian).
30. Drozdov A. A., Zlomanov V. P., Mazo G. N., Spiridonov F. M. *Neorganicheskaya khimiia: v 3 t. Pod red. Yu. D. Tret'yakova. T. 3 : Khimiia perekhodnykh elementov. Kn. 2* [Tretyakov Yu. D., ed. Inorganic Chemistry: in 3 vols. Vol. 3: Chemistry of transition elements. Book 2]. Moscow, Akademiia, 2007. 400 p. (in Russian).
31. Kozlova S. A., Parfenova V. A., Tarasova L. A., Kirika S. D. The state of silanol coverage of the mesostructured silicate material MCM-41 as a result of postsynthetic activation. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2008, vol. 4, no. 1, pp. 376–388 (in Russian).

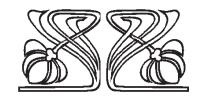
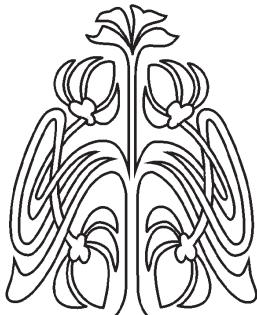
Поступила в редакцию 21.01.2024; одобрена после рецензирования 20.05.2024;

принята к публикации 31.05.2024; опубликована 31.03.2025

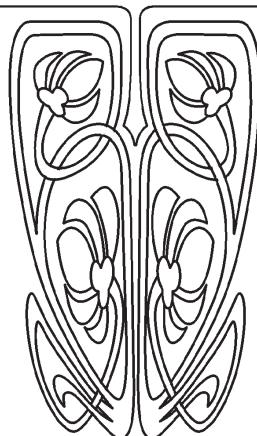
The article was submitted 21.01.2024; approved after reviewing 20.05.2024;

accepted for publication 31.05.2024; published 31.03.2025

# БИОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 66–75

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 66–75

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-66-75>

EDN: SJJCGE

Научная статья

УДК 581.95

## Дополнение по сосудистым споровым и голосеменным растениям к сводке «Флора Нижнего Поволжья» (по материалам гербария СГУ (SARAT))

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

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

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

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

Степанов Михаил Владимирович, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии, stepanovmv\_69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4930-625X>

**Аннотация.** Приводятся результаты сравнительного анализа распространения сосудистых споровых и голосеменных растений на территории Нижнего Поволжья по материалам гербария Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT). Растения отделов плауновидные (*Lycopodiophyta*), хвощевидные (*Equisetophyta*), папоротниковидные (*Polypodiophyta*) и голосеменные (*Pinophyta*) являются одними из древних представителей флоры земного шара. Редкость и повышенная уязвимость видов данных отделов вызвана как естественными, так и антропогенными причинами. За все время существования гербария Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT) было собрано значительное число ценного материала по сосудистым споровым и голосеменным растениям, который в настоящее время обрабатывается и систематизируется. Для уточнения распространения видов были проанализированы данные сводки «Флоры Нижнего Поволжья» и гербария СГУ (SARAT), поскольку при написании первого тома данные гербария были использованы лишь частично. В гербарии СГУ (SARAT) зарегистрировано 33 вида споровых сосудистых растений: плауновидных – четыре, хвощевидных – шесть, папоротниковидных – 19 и голосеменных – четыре из 41 вида, указанного в литературе для территории Нижнего Поволжья. В фонде на сегодняшний день имеется 1539 гербарный лист, относящийся к исследованным отделам, сборы которых проводились с 1902 по 2017 г. Самым многочисленным является отдел папоротниковидные, далее в порядке убывания следуют хвощевидные, голосеменные и плауновидные. Наибольшее число экземпляров было загербаризировано на территории Саратовской области, на втором месте стоит Астраханская область, на третьем – Волгоградская. В результате сравнительного анализа для 23 видов расширено представление об их распространении на исследованной территории.

**Ключевые слова:** гербарий СГУ (SARAT), *Lycopodiophyta*, *Equisetophyta*, *Polypodiophyta*, *Pinophyta*, Саратовская, Волгоградская, Астраханская области, Республика Калмыкия



**Для цитирования:** Болдырев В. А., Нищенко Е. А., Степанов М. В. Дополнение по сосудистым споровым и голосеменным растениям к сводке «Флора Нижнего Поволжья» (по материалам гербария СГУ (SARAT)) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 66–75. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-5 66-75>, EDN: SJJCGE

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

## Article

### Addition to the summary of cryptogam vascular and gymnosperms plants: "Flora of the Lower Volga Region" (based on materials of the herbarium of SSU (SARAT))

**V. A. Boldyrev, E. A. Nyushchenko , M. V. Stepanov**

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

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

Ekaterina A. Nyushchenko, [arhipovaea@mail.ru](mailto:arhipovaea@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>

Michail V. Stepanov, [stepanovmv\\_69@mail.ru](mailto:stepanovmv_69@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4930-625X>

**Abstract.** The article presents the results of a comparative analysis of the distribution of cryptogam vascular and gymnosperms plants in the Lower Volga region based on materials from the herbarium of the Saratov State University (SARAT). Plants of the divisions Lycopodiophyta, Equisetophyta, Polypodiophyta and Pinophyta are among the ancient representatives of the flora of the globe. The rarity and increased vulnerability of species of these divisions is caused by both natural and anthropogenic reasons. For the entire existence of the herbarium of Saratov State University (SARAT) collected a significant amount of valuable material on cryptogam vascular and gymnosperms plants, which is currently being processed and systematized. To clarify the distribution of species, the data from the report «Flora of the Lower Volga Region» and the herbarium of the SSU (SARAT) were analyzed, since when writing the first volume, the herbarium data were only partially used. The herbarium of the SSU (SARAT) registered 33 species of higher spore-bearing vascular plants: Lycopodiophyta – four, Equisetophyta – six, Polypodiophyta – 19 and Pinophyta – four out of 41 species indicated in the literature for the Lower Volga region. The fund currently contains 1539 herbarium sheets related to the studied divisions the collections of which were carried out from 1902 to 2017. The most numerous is the Polypodiophyta division, followed in descending order by the Equisetophyta, Pinophyta and Lycopodiophyta. The largest number of specimens were herbarized in the Saratov region, the Astrakhan region is in second place, and the Volgograd region is in third place. As a result of a comparative analysis for 23 species, the understanding of their distribution in the studied area has been expanded.

**Keywords:** herbarium of SSU (SARAT), Lycopodiophyta, Equisetophyta, Polypodiophyta, Pinophyta, Saratov, Volgograd, Astrakhan regions, Republic of Kalmykia

**For citation:** Boldyrev V. A., Nyushchenko E. A., Stepanov M. V. Addition to the summary of cryptogam vascular and gymnosperms plants: "Flora of the Lower Volga Region" (based on materials of the herbarium of SSU (SARAT)). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 66–75 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-66-75>, EDN: SJJCGE

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

## Введение

Отделы плауновидные (Lycopodiophyta), хвощевидные (Equisetophyta), папоротниковые (Polypodiophyta) и голосеменные (Pinophyta) являются древнейшими высшими растениями. Редкость и повышенная уязвимость видов данных отделов вызвана как естественными, так и антропогенными факторами: нахождением на границе ареала, приуроченность только к определенным и редко встречающимся местообитаниям, распашка и застройка территорий, сбор населением и др. – все это ведет к исчезновению многих видов.

Гербарий Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского появился более века назад – в 1909 г. – одновременно с образованием кафедры ботаники, и является крупнейшей коллекцией в Нижнем

Поволжье. В настоящее время его фонд насчитывает более 100000 листов. За прошедшие 110 лет накопилось большое количество ценного материала по споровым сосудистым и голосеменным растениям, который в настоящее время обрабатывается и систематизируется [1].

## Материалы и методы

Для уточнения распространения видов были проанализированы данные сводки «Флоры Нижнего Поволжья» [2] и гербария СГУ (SARAT). При написании первого тома данные гербария были использованы лишь частично, в связи с этим мы сочли возможным проанализировать имеющиеся фонды.

Было проведено переопределение всех имеющихся гербарных образцов [2–6]. Материалом для исследования послужила база

данных отделов плауновидные, хвощевидные, папоротниковые и голосеменные отдела «Флора юго-востока Восточной Европы» гербариев СГУ имени Н. Г. Чернышевского (SARAT).

Номенклатура видов соответствует стандартам, принятым в базе данных International Plant Names Index [7].

Уточнение современной административной принадлежности упоминаемых в этикетках населенных пунктов осуществлялось на основании документов, опубликованных в сети Интернет [8–12]. В работе принято районирование (Саратовская область: С1–С5, Волгоградская область: В1–В7, Астраханская область: А1–А5, Республика Калмыкия: К1–К3), указанное во «Флоре Нижнего Поволжья». Этикетки приводятся в авторской редакции.

### Результаты и их обсуждение

#### LYCOPODIOPHYTA – ПЛАУНООБРАЗНЫЕ

##### LYCOPODIACEAE – ПЛАУНОВЫЕ

*Lycopodium annotinum* L.

**С2: Базарно-Карабулакский район:** 3 км западнее р. ц. Базарный Карабулак, сосновый сосновый с брусликой, единично, 03.08.1990, Legit Киреев Е. А., Сукачев В. С., Determ Киреев Е. А., SARAT-V-SE-15721.

*Lycopodium clavatum* L.

**С1: Петровский район:** 2 км западнее с. Ножкино, склон песчаного карьера, заросшего березой и сосной, 15.07. 2006, О. Седова; **С2: Базарно-Карабулакский район:** 3 км к западу от р. ц. Базарный Карабулак, сосновый с брусликой, единично, 03.08.1990, Legit Киреев Е. А., Сукачев В. С., Determ Киреев Е. А., SARAT-V-SE-889; **Новобурасский район:** ст. Бурасы, Моховое болото, 12.08.1990, Legit Черепанова Л. А., Determ Жидяева М. В., Черепанова Л. А., SARAT-V-SE-891.

*Diphasiastrum complanatum* (L.) Holub

**С2: Базарно-Карабулакский район:** 3 км западнее р.ц. Базарный Карабулак, сосновый с брусликой, редко, 03.08.1990, Legit Киреев Е. А., Сукачев В. С., Determ Киреев Е. А., SARAT-V-SE-898; **Новобурасский район:** около 6 км вост.-сев.вост. р. ц. Нов. Бурасы, верховья лесного ущелья р. Каналейки, склон сев экспоз., разреженный березняк (*B. pubescens*) с моховым покрытием, 11.09.2007, Legit Киреев Е. А., Сукачев В. С., Determ Киреев Е. А., SARAT-V-SE-895.

#### EQUISETOPHYTA – ХВОЩЕОБРАЗНЫЕ EQUISETACEAE – ХВОЩЕВЫЕ

*Equisetum pratense* Ehrh.

**С5: Ровенский район:** с. Ровное, 08.7.1975, Legit неизвестен, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2618-2622.

*Equisetum sylvaticum* L.

**С3: Хвалынский район:** национальный парк «Хвалынский», лагерь «Сосновый бор», лесной овраг, 08.5.2002, Legit Верхова Е., Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2671; **Вольский район:** к с-в от Вольска, лес, влажный участок, 25.05.1988, SARAT-V-SE-2674.

*Equisetum fluviatile* L.

**С3: Вольский район:** с. Терса, старая старица Волги, в воде, 28.06.1992, Legit Решетникова Т., Determ Еленевский А. Г., SARAT-V-SE-2597; **Воскресенский район:** с. Подгорное, луг на берегу р. Терешки, 04.06.1996, Буланые Ю. и М., Решетникова Т., Еленевский А. Г., SARAT-V-SE-2590; **Хвалынский район:**

2 км восточнее с. Ст. Яблонка, ольшаник таволгово-осоковый на днище глубокой балки с проточным увлажнением, 01.06.2005, Legit Архипова Е. А., Determ Архипова Е. А., Шелест В. Д., SARAT-V-SE-2585; окр. с. Сосновая Маза, НП «Хвалынский», береговая зона пруда, N 52°29'16, 3"; E 47°51'17, 8", 16.07.2009, Седова О. В., Бекренева Е. С., Закурдаева М. В., SARAT-V-SE-2589; НП «Хвалынский», пруд в окр. с. Елшанка, 19.05.2004, Legit Серова Л., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-7169.

*Equisetum hyemale* L.

**С1: Ртищевский район:** 5 км южнее д. Потьма, 18.08.1974, Legit Горин, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2549; **с. Макарово:** темный склон сырого оврага в дубово-кленовом лесу, 20.07.1991, Legit Решетникова Т., Determ Еленевский А. Г., SARAT-V-SE-2563; **В6: Старополтавский район:** Н. Банновка, левый берег Волги, 16.08.1938, Legit Феофанова, Determ Кукушкина, SARAT-V-SE-2493, 2494 (в данном случае, поскольку Н. Банновка находится на правом берегу реки Волга и ареал вида предполагает нахождение его в Волгоградской области принимаем указанное авторами место сбора как левый берег Волги между населенными пунктами Красный Яр и Черебаево); **А1: Енотаевский район:** с. Пришиб, пойма, 25.08.1934, Клетухина, SARAT-V-SE-2495.

*Equisetum ramosissimum* Desf.

**С1: Аркадакский район:** Криуша, 02.06.1921, Legit Янишевский, Determ Клин-



кова Г. Ю.; **Романовский район:** 3 км к ЮВ от с. Подгорное, днище балки, повышение, почва песчаная, N51.6472800 E42.8462500, 11.07.2017, Legit Лысенко Т. М., Архипова Е. А. Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-15752; 3 км ЮВ от с. Подгорное, днище балки, повышение, почва песчаная, N 51.6472800 E 42.8462500, 15.07.2017, Legit Лысенко Т. М., Архипова Е. А. Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-24625; **Турковский район:** с. Марьино, тер. р. М. Карай, 13.7.1968, Legit Кутник, Determ Архипова Е. А., Шелест В. Д., SARAT-V-SE-2698; **С3: Вольский район:** окр. г. Вольска, ж/д насыпь, Legit Якушев, Determ Архипова Е. А., Шелест В. Д., SARAT-V-SE-2759; **Хвалынский район:** окр. с. Возрождение, берег пруда, 05.8.2008, Седова О. В., Бекренева Е. С., Закурдаева М. В., SARAT-V-SE-2685-2686; окр. г. Хвалынск, Три шишки, по дороге в канаве, 31.7.1990, Legit Фатин С. Н., Купатадзе Г. А., Соколова Т. Г., Determ Еленевский А. Г., SARAT-V-SE-2765-2766; **С5: Краснокутский район:** с. Дьяковка, на влажных песчаных опушках колков, 07.1940, Legit неизвестен, Determ Солянов А., SARAT-V-SE-2761; с. Дьяковка, пески, влажные, 10.6.1959, Худякова, SARAT-V-SE-901; **Марковский район:** 3 км сев.-вост. с. Яблоня, луг по дну оврага «Яблоня», 20.6.1966, Legit Худякова Л., Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2696-2697; 2 км сев.-вост. с. Яблоня, юго-восточный склон оврага «Яблоня», 20.6.1966, Legit Швецова Е. С., Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2695; **Энгельсский район:** правый берег р. Березовка в 2 км восточнее с. Красноармейское, песок, N 51°11', 881' E 45°56', 728', 01.08.2012, Legit Архипова Е. А., Лаврентьев М. В., Степанов М. В., Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-7177; северная окраина с. Старицкое, берег р. Большой Караган, 51°34'48,7"N, 46°29'59,1"E, 14.07.2011, Legit Архипова Е. А., Лаврентьев М. В. Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-15755, 15754; 2257 м к С3 от с. Осиновка, берег реки Большой Караган, 51°32'46,3"N 046°31'19,6"E, 14.07.2011, Legit Архипова Е. А., Лаврентьев М. В. Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-15753; **А4: Харабалинский район:** с. Сасыколи, пойма Волго-Ахтубы, 19.7.1935, Legit Смотрина, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2745; **А5: Володарский район:** дельта Волги, Обжоровский участок Астраханского гос. заповедника, 04.8.1936, Legit Хвалина Н., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2742; дельта Волги, Обжоровский

участок Астраханского гос. заповедника, долина между р. Обжоровой и Судочьей, 04.8.1936, Legit Хвалина Н., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2741.

## POLYPODIOPHYTA – ПАПОРОТНИКО-ОБРАЗНЫЕ

### OPHIOGLOSSACEAE – УЖОВНИКОВЫЕ

*Botrychium lunaria* (L.) Sw.

**С3: Хвалынский район:** окр. г. Хвалынска, молодой липовый лес с орешником на сев. склоне; 14.06.1965, Т. С. Назарова, SARAT-V-SE-1513; окр. г. Хвалынска, опушка леса, 19.06.1965, бригада №9, SARAT-V-SE-1509; окр. Хвалынска, молодой липовый лес с орешником на сев. склоне, 11.6.1965, Богачева П. И., SARAT-V-SE-1535; окр. г. Хвалынска, опушка леса, 19.6.1965, Legit Карякина П., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-1533; окр. г. Хвалынска, опушка леса, 11.6.1965, Legit Крупина Г. А., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-1536; окр. г. Хвалынска, опушка леса, молодой липовый лес с орешником на сев. склоне, 19.6.1965, Legit Сафонова М. Н., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-1538.

### HYPOLEPIDACEAE – ГИПОДЕПИСОВЫЕ, или ОРЛЯКОВЫЕ

*Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn

**С1: Аткарский район:** окр. с. Ст. Лопуховка, к востоку от села, нижняя часть склона правого берега р. Медведицы, лиственный лес 25.7.1979, Legit Кернасова А., Determ Протоклита, SARAT-V-SE-2128; **Петровский район:** лес у с. Грязнуха, 30.7.1961, Legit Толстов, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2077; с. Рязановка, дубово-осиновый лес с орляком 2.7.1994, Еленевский А. Г., Решетникова Т. Б., Мичурин В. Г., SARAT-V-SE-2121; **Ртищевский район:** пойменный лес р. Хопра, 3 км южнее д. Потьма, 17.8.1974, Legit Горин, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2102; Маркьяевский заказник, дубовый лес на песках, 14.7.1991, Еленевский А. Г., Решетникова Т. Б., Еленевская Л., SARAT-V-SE-2122; **С4: Ивантеевский район:** 9 км западнее с. Чернава, в лесу «Авилкин дол», 5.6.1967, Лапшина, SARAT-V-SE-2097; урочище «Вавилов дол», в осиннике, 01.07.2005, Буланый Ю., SARAT-V-SE-2130.

По мнению Н. Н. Цвелеева, в Нижнем Поволжье (как и на большей территории Европейской России) обитает гибридогенный *Pteridium pinetorum* C.N. Page et R.R. Mill, а *Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn указывается для Верхне-Днепровского района (зап.), Карпат и Крыма (горы) [5].

## THELYPTERIDACEAE – ТЕЛИПТЕРИСОВЫЕ

*Thelypteris palustris* Schott

**C4: Духовницкий район:** с. Матвеевка, берег лесного озерца в сосновке, 06.06.2007, Буланый Ю., SARAT-V-SE-2148.

*Phegopteris connectilis* (Michx.) Watt

**C2: Базарно-Карабулакский район:**

5 км западнее р. ц. Базарный Карабулак, южное ущелье истока речки Карабулак (уроч. Крутые горы), 12.7.2007, Legit Киреев Е. А., Сукачев В. С., Determ Киреев Е. А.

Во «Флоре Нижнего Поволжья» приводится С3, но указанная точка относится к С2, что подтверждает гербарный материал.

## ONOCLEACEAE – ОНОКЛЕЕВЫЕ

*Matteuccia struthiopteris* (L.) Tod.

**C3: Хвалынский район:** овраг с про-

точным увлажнением на днище сухой балки, в 2 км на В от с. Старая Яблонка, ольшаник таволгово-осоковый (*Alnus glutinosa-Carex acutiformis+Filipendula ulmaria*), N52°23'37,9" E 048°01'49,7", 16.06.2008, Архипова Е. А., SARAT-V-SE-15730.

## ATHYRIACEAE – КОЧЕДЫЖНИКОВЫЕ

*Athyrium filix-femina* (L.) Roth

**C1: Ртищевский район:** крайний ю-з

Ртищевского района, черноольховая топь в овраге, 15.7.1991, Legit Решетникова Т. Б., Determ Еленевский А. Г., SARAT-V-SE-54; **Романовский район:** окраина с. Подгорное, 10.06.2016, Legit Невзоров А. В., Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-15731; **C3: Вольский район:** в окр. г. Вольска, склон, лес, 24.8.1987, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-43; **Хвалынский район:** ольшаник близ с. Старая Яблонка, влажное место, 16.06.2008, Архипова Е. А. SARAT-V-SE-23; 2 км восточнее с. Ст. Яблонка, ольшаник таволгово-осоковый на днище глубокой балки с проточным увлажнением, 01.06.2005, Архипова Е. А., SARAT-V-SE-11.

*Cystopteris fragilis* (L.) Bernh.

**C1: Аткарский район:** окр. с. Ст. Лопуховка, склон узкого оврага к юго-западу от села, 20.06.1977, Legit Крыскина, Парашина, Сыров, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-7162;

**Балашовский район:** с. Лесное, склон оврага в дубраве, 14.5.1990, Буланый Ю., SARAT-V-SE-1599; **Романовский район:** пос. Романовка, лесной овраг, 19.6.1991, Буланый Ю., SARAT-

V-SE-1604; **Ртищевский район** г. Ртищево, глубокий лесной овраг с выходами камней, 12.7.1991, Решетникова Т., Еленевский А. Г., Еленевская Л., SARAT-V-SE-1597.

## DRYOPTERIDACEAE – ЩИТОВНИКОВЫЕ

*Dryopteris carthusiana* (Vill.) H. P. Fuchs

**C3: Хвалынский район:** овраг с проточным увлажнением на днище глубокой балки, в 2 км на В от с. Старая Яблонка, ольшаник таволгово-осоковый (*Alnus glutinosa-Carex acutiformis+Filipendula ulmaria*), N52°23'37,9" E 048°01'49,7", 16.06.2008, Архипова Е. А., SARAT-V-SE-15739; **C4: Духовницкий район:** в 10 км к с-з от с. Теликовка, остров, N52,60261, E48,31035, 09.06.2010, Legit Архипова Е. А., Волков Ю. В., Данилов В. А., Проказов М. Ю., Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-15738.

*Dryopteris cristata* (L.) A. Gray

**C1: Ртищевский район:** крайний ю-з района, черноольшаниковая топь в широком овраге, 15.7.1991, Решетникова Т. Б., Еленевский А. Г., Еленевская Л., SARAT-V-SE-1934.

## MARSILEACEAE – МАРСИЛИЕВЫЕ

*Marsilea quadrifolia* L.

**C5: Энгельсский район:** пойма Волги у Саратова, по берегу высохш. мелкого водоема в окр. д/о «Ударник», 25.9.1952, Воронина К., SARAT-V-SE-2208; пойма Волги у Саратова, окр. д/о «Ударник», по пониж. водоему, 25.9.1952, Воронина К., SARAT-V-SE-2209; Лесной поселок, берег водоема, 20.7.1959, Кок Е. К., Жидяева М. В., SARAT-V-SE-2266; Сазанка, зарастающий водоем в прибрежной зоне, 15.7.1965, Кок Е. К., Жидяева М. В., SARAT-V-SE-2267; г. Энгельс, п. Лесной, водоем, 22.6.1988, Спрыгин С., Жидяева М. В., Черепанова Л. А., SARAT-V-SE-2264; левый берег Волги, против г. Саратова, 1950, Кок, SARAT-V-SE-2265; долина р. Волги, в пойменном озере ок. с. Узморье, 28.8.1924, Legit Фофанов В. В. (Фофанов), Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2269; пойменные озера ок. с. Узморье, 11.9.1924, Legit Чернов В., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2220; д. Формосово, на противоположном берегу Волги в пойменном озере, 28.8.1924, Legit Фофанов В. В., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2221 (в данном случае, поскольку Формосово находится на правом берегу реки Волга, принимаем указанное авторами место сбора как на противоположном берегу Волги в пойменном озере, напротив д. Формосово); пойма Волги, вблизи с. Узморье,



озеро на левобережье, 9.9.1924, Legit Янишевский, Determ неизвестен; окр. г. Энгельс, 16.6.1938, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2234; окр. г. Энгельс, в болоте, 16.6.1938, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2235; озеро близ г. Энгельс, 16.6.1938, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2233; левый берег Волги против Саратова, по берегу озерка между «Ударником» и п. Тянь-Дзинь, 9.1955, Михайлова Е., SARAT-V-SE-2231; левый берег Волги против Саратова, мелкий водоем в окр. п. Тянь-Дзинь, 9.1955, Михайлова, SARAT-V-SE-2223; **A1: Енотаевский район:** в 50 км к западу от с. Никольского, лиман в долине, 14.6.1928, Legit неизвестен, Determ Клинкова Г. Ю., SARAT-V-SE-2224; **A3: Красноярский район:** Пушкино, 30.8.1920, Legit Чернов В., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2253-2257.

*Marsilea strigosa* Willd.

**C5: Александрово-гайский район:** с. Варфоломеевка, в понижении у кладбища, 14.7.1956, Манистина Н., SARAT-V-SE-2273; **B3: г. Волгоград:** Волга у Стalingрада, понижение на острове Сарпинском, 20.7.1930, Legit Фурсаев А., Determ неизвестен.

*Marsilea aegyptiaca* Willd.

**B6: Быковский район:** окр. с. В. Балыклей, на заросших *Art. campestris* и *Euphorbia gerardiana* песках, 04.08.1925, Куницын А., SARAT-V-SE-2203.

#### SALVINIACEAE – САЛЬВИНИЕВЫЕ

*Salvinia natans* (L.) All.

**C4: Пугачевский район:** к югу от г. Пугачева, озеро «Камышевое», 06.09.1928, Тереножкин Ив. Ив., SARAT-V-SE-2199; **C5: Марксовский район:** с. Подлесное, озеро, 3.08.2005, Legit Чеботарева О., Determ Буланый Ю. И., SARAT-V-SE-2196; **Энгельсский район:** пойма р. Волги у Саратова, окр. п. Тянь-Дзинь, медленно текущие воды, 9.1951, Воронина К., SARAT-V-SE-2184-2186; левый берег Волги, против Саратова, окр. д/о «Ударник», пойменные озерца, 1953, Legit Воронина К., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2173; Лесной поселок, озеро в пойме Волге, 8.1958, Воронина К., SARAT-V-SE-2162; Сазанка, в прибрежной части озера, 25.09.1979, Кок Е. К., Жидяева М. В., SARAT-V-SE-2197; Волгоградское водохранилище, Шумейские острова, 11.07.1985, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2179; р. Сазанка, студ. 1 курса, SARAT-V-SE-2180.

## PINOPHYTA (GYMNOSPERMAE) – ГОЛОСЕМЕННЫЕ

### PINACEAE – СОСНОВЫЕ

*Pinus sylvestris* L.

**C1: Аркадакский район:** п. Комсомольский, лес, 18.08.1979, Горгос Е. В., SARAT-V-SE-2990; **Аткарский район:** с. Белгаза, лес, 15.08.1968, Сафонова Е. С., SARAT-V-SE-2923; **Балашовский район:** хвойный лес, около п/л «Колос», 03.07.1984, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2989; с. Алмазово, пойменный лес, р. Хопер, 15.05.1973, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2950; **Ртищевский район:** близ с. Макарова, посадки, 1921, Legit Монакова, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2917; близ с. Макаровки, посадки близ Хопра, 06.1921, Legit Монакова, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2968; **Петровский район:** с. Грязнуха, лес, 30.07.1961, Толстов, SARAT-V-SE-2913; **C2: Базарно-Карабулакский район:** Ивановка, сосновка у болота, 16.06.1967, Артамонова, SARAT-V-SE-2993; сосновый лес около с. Ивановка, 19.05.1967, Legit Будникова, Зобнина, Кузнецова, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2992; окр. р/п Б. Карабулака, лес, 18.05.1959, Legit Жирков, Determ Пашукаев, SARAT-V-SE-2988; с. Ивановка, сосновый лес по дороге к «Моховому» болоту, 19.05.1967, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2984; Ивановка, сосновка у болота, 14.07.1967, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2991; лес 2 км от Базарного Карабулака, первая декада июня, 06.1978, Подольский, SARAT-V-SE-2933; с. Базарный Карабулак, лес, 20.07.1962, Пчелинцев, SARAT-V-SE-2914; с. Базарный Карабулак, 1962, Legit Сецинская, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-924; **Красноармейский район:** с. Садовое, хвойный лес, 28.06.1957, Баранчикова, SARAT-V-SE-2919; с. Садовое, сосновый лес, 08.07.1957, Безрукова В., SARAT-V-SE-2956; окр. с. Садовое, сосновый лес на юго-западе от села, 18.06.1958, Веселова, SARAT-V-SE-2901; окр. с. Садовое, сосновый бор, юго-запад от села, 19.06.1958, Горшкова, SARAT-V-SE-2920; окр. с. Садовое, сосновый лес, 19.06.1958, Захаркина, SARAT-V-SE-2902; с. Садовое, лес, 08.07.1957, Лодина, SARAT-V-SE-2925; с. Садовое, 12.06.1955, Окулова, SARAT-V-SE-2947; с. Садовое, сосновый лес, 22.06.1955, Размачева, SARAT-V-SE-2948; на юго-запад от с. Садовое, сосновый бор, 18.06.1958, Савельева, SARAT-V-SE-2903; к юго-западу от с. Садовое искусствен-

ные посадки на плато, 22.06.1949, Шилина З., SARAT-V-SE-2949; к юго-западу от Садового искусственные посадки сосны, 20.07.1949, Шилина З., SARAT-V-SE-2946; с. Садовое, лес – искусственное насаждение, 04.06.1959, Филиппова, SARAT-V-SE-2957; с. Садовое, сосновый лес, 12.06.1955, Legit Целуйкина, Determ Зейф, SARAT-V-SE-2924; **Лысогорский район:** сев-восток от с. Лысые горы, хвойный лес, 08.06.1966, Гридунова Н., SARAT-V-SE-2940; с. Старая Бахметьевка, 06.06.1958, Гетманцева, SARAT-V-SE-2965; с. Старая Бахметьевка, 04.06.1958, Кошелева, SARAT-V-SE-2964; с. Широкий Карамыш, лес, 10.05.1949, Кузнецова и Купряхина, SARAT-V-SE-2915; на север от Лысых гор, песчаная поляна вблизи соснового бора, 14.06.1963, Муць, Карманова, Бушуева, Тушина, SARAT-V-SE-2906; сосновый бор к северу от с. Лысые Горы, 04.06.1963, Носова, Генова, Маслова, Супренков, SARAT-V-SE-2954; **Саратов и его окр.:** 2-я дачная остановка, 19.06.1930, Берман, SARAT-V-SE-2960; 2-ая дачная остановка, лесная поляна, песчаная почва, 31.05.1936, Казакевич В., SARAT-V-SE-2943; 2-я дачная остановка, 26.05.1938, Кениг Г., SARAT-V-SE-2959; Кумысная поляна, взрослые деревья, 05.06.1980, Киреев, SARAT-V-SE-2928; Кумысная поляна, молодые посадки, 01.06.1981, Киреев, SARAT-V-SE-2927; 2-ая дачная остановка, 10.06.1936, Куцевич, SARAT-V-SE-2961; городские посадки по склону Соколовой горы, 05.1924, Чернов В.Н., SARAT-V-SE-2977; **Саратовский район:** д. Сосновка, сосновая роща, кв. №24, западный склон, 11.06.1935, Ионкина, SARAT-V-SE-2938; с. Сосновка, сосновый бор, 12.06.1935, Клетухина, SARAT-V-SE-2945; **Татищевский район:** между с. Каменка и с. Н. Скатовка, лес, 21.04.1985, Березуцкий М. А., SARAT-V-SE-2922; лес в 5 км от с. Вязовки, 13.07.1933, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2939; **C5: Ершовский район:** г. Ершов, опытная станция НИИСХ Юго-Востока, Legit Бурнос, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2969; г. Ершов, опытная станция НИИСХ Юго-Востока, 12.05.1979, Legit Бурнос, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-2970; **Краснокутский район:** Дьяковский лес, 12.09.1965, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2929-2931; **B6: Быковский район:** посадки у с. Кислово в трассе гос. лесной полосы, 29.05., Воронина К., SARAT-V-SE-2955.

Во «Флоре Нижнего Поволжья» указано, что имеется экотип, растущий на меловых холмах в Саратовской области (а также в Курской и Белгородской областях и на северо-востоке Украины) отличается более мелкими шишками и короткой хвоей и рассматривается некоторыми авторами в качестве самостоятельного вида *P. cretacea* (Kalen.) Kalen. ex Trautv. В «Перечне объектов растительного мира, занесенных в Красную книгу Российской Федерации» (Приказ Минприроды России от 23.05.2023 № 320) упоминается *Pinus sylvestris* L. var. *cretacea* Kalen. ex Kom [13].

В гербарии СГУ хранятся сборы из меловых местообитаний Вольского и Хвалынского районов. Однако лишь один гербарный лист имеет признаки, свойственные *P. cretacea*, и он собран на территории Вольского района. Все остальные сборы имеют широкий диапазон в размерах хвоинок и шишек. Кроме того, имеется экземпляр с укороченными хвоинками из Самарской области, собранный на песках. Поэтому считаем, вслед за авторами «Флоры Нижнего Поволжья» [5], что это лишь разновидность обыкновенной сосны, количественные отличия в признаках которой связаны с произрастанием ее на специфическом субстрате.

#### ЕРНЕДРАСЕАЕ – ЭФЕДРОВЫЕ, или ХВОЙНИКОВЫЕ

*Ephedra distachya* L.

**C1: Аткарский район:** с. С. Лопуховка, песчаный щебенчатый склон южной эксп. от плато к долине р. Иткарки, степной участок, 03.07.1981, Мичурин В. Г., Протоклита Т. Б., SARAT-V-SE-828, 830; с. Щербиновка, степной склон, 12.06.1975, Legit Седов В. В., Determ Седов В. В., Жидяева М. В., SARAT-V-SE-831; с. Щербиновка, степной склон, 12.06.1975, Соколова С. Б., Черепанова Л. А., SARAT-V-SE-2887;

**C4: Ивантеевский район:** щебенчатый склон Иргиза, 02.08.1952, Legit Куницина, SARAT-V-SE-2839; **C5: Александрово-Гайский район:** пос. Алгай, за плотиной, 20.05.1976, Legit Гуркин Н., Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-811;

3 км севернее пос. Александров Гай, 08.07.1974, Зверева Н. П., SARAT-V-SE-2850; Александров Гай, 08.07.1974, Legit Макарова Т., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2851; **Краснокутский район:** 2 км к С3 от с. Дьяковка, песчаная почва, N 50.7373200 E 46.7499900, 17.07.2017, Legit Архипова Е. А., Лысенко Т. М., Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-23223; **Марковский рай-**

**он:** в 1 км от М.Т.Ф. с. Волкова, юго-восточный склон, 29.06., SARAT-V-SE-2877; 2 км сев.-вост. с. Яблоня, овраг «Яблоня», склон южн. экспоз. ромашниковая ассоц., 20.06.1960, Худякова Л., SARAT-V-SE-2858, 2861; **Новоузенский район:** 09.09.1923, Legit Булычева, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-953; Новоузенск, степь, холмы, 16.06.1925, Legit Булычева, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-952; бассейн р. Б. Узеня, р. Солянка, 06.09.1925, Legit Земляниченко, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-954; Тащиловка, 10.07.1931, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2768; Тащиловка, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-919; Тащиловка, понижение, почва каштановая, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2875; Петропавловка, 20.10.1934, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2767; совхоз «Искра», 07.1965, Legit Чигуряева А. А., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2862; **Озинский район:** с. Меловое, степь, 28.06.2007, Legit Бокин А., Determ Буланый Ю., SARAT-V-SE-854; Синие горы, каменистая типчаковая степь, 08.06.2005, Буланый Ю., SARAT-V-SE-2882; близ с. Непряхино, склон «Синих гор», 1950, Legit Бутакова, Determ Хвалина Н., SARAT-V-SE-874; в 5 км от Ленинского в южном направлении, возвышение в виде гор, пл. №2, 06.09.1954, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2843; с. Непряхино, 04.07.1961, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2863; 8 км вост. с. Непряхино, у подножья Муравлинских Синих гор, 15.06.1965, Тарасов А. О., SARAT-V-SE-2856; 3 км сев. с. Непряхино на западном склоне Муравлинских Синих гор на щебенчатой почве, 17.06.1965, Тарасов А. О., SARAT-V-SE-2859-2860; 8 км сев. пос. Озинки, Муравлинские Синие горы, западный склон, пески, 17.05.1961, Федорова Л., SARAT-V-SE-2857; 5 км сев. с. Непряхино, Муравлинские Синие горы, 22.06.1961, Федорова Л., SARAT-V-SE-2855; Синяя гора, ковыльная степь, 05.06.2009, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-7182, 7183; ООПТ «Степи у с. Меловое», 30.05.2015, Legit Невский С.А., Determ Архипова Е.А., 31.03.2022, SARAT-V-SE-23222; с. Модин в 4 км к Ю-В от с. Модин, N51,14033 E49,43068, степной участок, 21.06.2010, Legit Архипова Е. А., Волков Ю. В., Данилов В. А., Проказов М. Ю. Determ Архипова Е. А. SARAT-V-SE-15719; **Питерский район:** Малоузенск, среди сплошной *Camphorosma monspeliacum*, 24.09.1924, Legit

Булычева, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-951; **Ровенский район:** овраг Кочетный, крутой юж. склон в трассе гослесополосы, 236 пикет, 05.07.1949, Legit Воронина К., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-923; **Энгельсский район:** с. Узморье, разнотравно-ковыльная степь, 16.05.2007, Буланый Ю., SARAT-V-SE-2881, 7185; **В4: Калачевский район:** окр. Набатовки на вершине степного мелового склона, 27.05.1921, Legit Фурсаев А., Determ неизвестен; **В6: Быковский район:** сев.-зап. склон крутой Яблоновой балки в трассе гослесополосы, 25.05.1949, Legit Воронина К., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-972; сев.-зап. склон Калиновой балки в трассе Гослесополосы, 02.08.1949, Воронина К., SARAT-V-SE-922; **Палласовский район:** в 4-х км от Эльтона, 13.10.1937, Баратова, Семикина, Феодорова, SARAT-V-SE-2775; на восток от х. Романенкова, 12.06.1932, Legit Залетаева, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2776; окр. Эльтона, правая сторона р. М. Самарады по направлению к истоку, 11.10.1937, Legit Хвалина Н., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2774; окр. Эльтона, правый берег р. Самарады (близ озера), 10.10.1937, Legit Чистякова Л., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2773; окр. пос. Эльтон, гора Улаган, 10.05.1976, Legit Тарасов А. О., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-7180; **Старополтавский район:** Салтовский лес, степь, 28.05.1938, Шарова В., SARAT-V-SE-844; **В7: Среднеахтубинский район:** с. Рахинка, близ села по трассе госполосы, 15.06.1949, Legit Воронина К., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-959; с. Рахинка, сев.-западный склон балки Яблоновой близ села по трассе госполосы, 15.07.1949, Legit Воронина К., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-971; **А1: Енотаевский район:** с. Ветлянка, 30.05., Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2878; **А2: Енотаевский район:** с. Копановка, прирусловая гравия, 23.08.1934, Legit Ледавская, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-2789; **Наримановский район:** окр. Николаевки, по бэрзовским буграм, 18.05.1982, Legit Гребенюк С.И., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-7181; **А4: Ахтубинский район:** от с. Удачное в 1 км на с.-запад, 29.05.1949, Legit Вишневская, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-960; **Красноярский район:** г. Красный Яр, Маячный бугор, 20.05.1921, Legit Виленский Д., Determ Проскоряков Е., SARAT-V-SE-835; пос. Досанг, песок 0,5 км на север, 17.07.1941, Legit неизвестен, Determ неизвестен, SARAT-V-SE-956;

г. Красный Яр, глина, 23.06.1917, Legit Петрушевская Е., Determ неизвестен, SARAT-V-SE-950; Красный Яр, Мыльников бугор, 14.10.1938, Простомолотова, SARAT-V-SE-2788; Красный Яр, Альчинский бугор, 14.10.1938, Простомолотова, SARAT-V-SE-2782; **А5: г. Астрахань и его окр.:** северный склон, 31.05.1948, Ланина К., SARAT-V-SE-833; **Володарский район:** с. Марфино, осн. Беровского бугра, 13.10.1938, Любич, Кружилин, SARAT-V-SE-2786, 2785; **Икрянинский район:** с. Икряное, на беровских буграх, Legit неизвестен, Determ неизвестен, 14.10.1938, SARAT-V-SE-2783; с. Бахтемир, Беровские бугры, 25.09.1939, Гриднева, SARAT-V-SE-821; с. Бахтемир, Беровские бугры, 29.09.1939, Крячко Н., SARAT-V-SE-2777-2778; с. Сергиевка, бугор Черный, вершина, песок, 18.05.1948, Legit Ланина, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-824, 829; с. Сергиевка, бугор Черный, склон холма, глина, 18.05.1948, Legit Ланина, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-827; с. Сергиевка, вершина бугра Черного, 18.05.1948, Legit Ланина, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-826, 810; с. Сергиевка, бугор Черный, плато, 18.05.1948, Legit Ланина, Determ Архипова Е. А., SARAT-V-SE-825; Бахтемир, 29.09.1939, Legit Солянов А., Determ Яковлева Л., SARAT-V-SE-2779; **Лиманский район:** Оля, Беровские бугры, 09.10.1938, Простомолотова, SARAT-V-SE-2787; **К3: Малодербетовский район:** Худучки, 14.05.1930, Legit Баринова, Determ Михайлова, SARAT-V-SE-2799.

## Заключение

В гербарии СГУ (SARAT) зарегистрировано 33 вида споровых сосудистых растений: плауновидных – 4, хвощевидных – 6, папоротниковых – 19 и голосеменных – 4 из 41 вида, указанного в литературе для территории Нижнего Поволжья. В фонде на сегодняшний день имеется 1539 гербарный лист, относящийся к исследованным отделам, сборы которых проводились с 1902 по 2017 г. Самым многочисленным является отдел папоротниковых (614 гербарных листов), далее в порядке убывания следуют хвощевидные (540), голосеменные (369) и плауновидные (16). Наибольшее число экземпляров было загербализировано на территории Саратовской области (1094 листа), на втором месте стоит Астраханская область (111), на третьем – Волгоградская (73).

В результате сравнительного анализа распространения споровых сосудистых и голосеменных растений на территории Нижнего Поволжья по материалам гербария Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT) и данных сводки «Флора Нижнего Поволжья» для 23 видов расширено представление об их распространении на исследованной территории.

## Список литературы

1. Архипова Е. А., Болдырев В. А. Высшие споровые сосудистые растения в гербарии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (SARAT). Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2019. 124 с.
2. Флора Нижнего Поволжья / отв. ред. А. К. Скворцов. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2006. Т. 1. 435 с.
3. Флора СССР / гл. ред. В. Л. Комаров. Л. : Изд-во АН СССР, 1934. Т. 1. 302 с.
4. Бобров А. Е., Бобров Е. Г., Федоров Ан. А., Цвелев Н. Н. Флора европейской части СССР / отв. ред. Ан. А. Федоров. Л. : Наука. Ленингр. отд.-ние, 1974. Т. 1. 404 с.
5. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2014. 635 с.
6. Атлас-определитель растений и лишайников России и сопредельных стран. Плантариум. URL: <https://www.plantarum.ru> (дата обращения: 24.10.2018).
7. IPNI: The International Plant Names Index. URL: <http://www.ipni.org> (дата обращения: 24.07.2024).
8. РОСРЕЕСТР. URL: <https://rosreestr.ru> (дата обращения: 16.11.2014).
9. Большая Саратовская энциклопедия. URL: <http://saratovregion.ucoz.ru/index.htm> (дата обращения: 24.10.2018).
10. Geschichte der Wölgadeutschen. URL: <http://wolgadeutsche.ru/> (дата обращения: 12.11.2014).
11. Google. URL: <https://www.google.ru/maps/> (дата обращения: 9.02.2015).
12. Index Herbariorum Rossicum. URL: <https://www.binran.ru/resources/current/herbaria/index.html> (дата обращения: 24.10.2018).
13. Официальное опубликование правовых актов. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document> (дата обращения: 9.10.2024).

## References

1. Arkhipova E. A., Boldyrev V. A. Vysshie sporovyye sosudistyye rasteniya v gerbarii Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta imeni N. G. Chernyshevskogo (SARAT) [Higher cryptogam vascular plants in the

- herbarium of the Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky (SARAT)]. Saratov, Saratov State University Publ., 2019. 124 p. (in Russian).
2. *Flora Nizhnego Povolzh'ya. T. 1. Otv. red. A. K. Skvortsov* [Skvortsov A. K., ed. Flora of the lower Volga region. Vol. 1]. Moscow, KMK Scientific Press Ltd., 2006. 435 p. (in Russian).
  3. *Flora SSSR. Gl. red. V. L. Komarov* [Komarov V. L., chief ed. Flora of the USSR]. Leningrad, Izd-vo Akademii nauk SSSR, 1934, vol. 1. 302 p. (in Russian).
  4. Bobrov A. E., Bobrov E. G., Fedorov An. A. *Flora evropeyskoy chasti SSSR. T. I. Otv. red. An. A. Fedorov* [Fedorov An. A., ed. Flora of the European part of the USSR. Vol. I]. Leningrad, Nauka. Leningr. otd.-nie, 1974. 404 p. (in Russian).
  5. Mayevsky P. F. *Flora sredney polosy yevropeyskoy chasti Rossii. 11 izd.* [Flora of central European Russia. 11th ed.]. Moscow, KMK Scientific Press Ltd., 2014. 635 p. (in Russian).
  6. *Atlas opredelitel' rastenii i lishainikov Rossii i sopredel'nykh stran. Plantarium* (Atlas-identifier of plants and lichens of Russia and foreign countries. Plantarium). Available at: <https://www.plantarium.ru> (accessed October 24, 2024).
  7. *IPNI: The International Plant Names Index*. Available at: <http://www.ipni.org> (accessed July 24, 2024).
  8. *ROSREYESTR* (Russian State Register). Available at: <https://rosreestr.ru> (accessed November 16, 2014).
  9. *Bol'shaya Saratovskaya entsiklopediya* (Great Saratov Encyclopedia). Available at: <http://saratovregion.ucoz.ru/index.htm> (accessed October 24, 2018).
  10. *Geschichte der Wolgadeutschen*. Available at: <http://wolgadeutsche.ru/> (accessed November 12, 2014).
  11. *Google*. Available at: <https://www.google.ru/maps/> (accessed December 9, 2015).
  12. *Index Herbariorum Rossicum*. Available at: <https://www.binran.ru/resources/current/herbaria/index.html> (accessed October 24, 2018).
  13. *Ofitsial'noye opublikovaniye pravovykh aktov* (Official publication of legal acts). Available at: <http://publication.pravo.gov.ru/document> (accessed October 9, 2024).

Поступила в редакцию 30.09.2024; одобрена после рецензирования 10.10.2024;

принята к публикации 15.10.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 30.09.2024; approved after reviewing 10.10.2024;

accepted for publication 15.10.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 76–88

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 76–88

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-76-88>, EDN: SYWLBU

Научная статья

УДК 577.344.3:57.033

## ***Ex vivo* модель использования метода оптического просветления кожи при антимикробном фотодинамическом воздействии**



Е. С. Тучина , Ю. И. Сурков, И. А. Серебрякова, Т. В. Шарабарина,  
В. Д. Генин, А. Г. Мусаелян, Л. Е. Долотов, В. В. Тучин

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

Тучина Елена Святославна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биохимии и биофизики, [kliany@rambler.ru](mailto:kliany@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4498-2846>

Сурков Юрий Игоревич, младший научный сотрудник лаборатории биомедицинской фотоакустики, [surkov9898@gmail.com](mailto:surkov9898@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-6736-4480>

Серебрякова Изабелла Анатольевна, инженер учебной лаборатории атомной физики, квантовой электроники и спектроскопии, [s.izabell2014@gmail.com](mailto:s.izabell2014@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-6285-9222>

Шарабарина Татьяна Валерьевна, инженер кафедры биохимии и биофизики, [tanhua290902@gmail.com](mailto:tanhua290902@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0008-2422-3678>

Генин Вадим Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и биофотоники, [versetty2005@yandex.ru](mailto:versetty2005@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8292-2708>

Мусаелян Ара Гагикович, младший научный сотрудник кафедры биохимии и биофизики, [musaelyan.gagik@mail.ru](mailto:musaelyan.gagik@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9849-7304>

Долотов Леонид Евгеньевич, заведующий учебной лабораторией кафедры оптики и биофотоники, [ledolot@gmail.com](mailto:ledolot@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-1171-5365>

Тучин Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор, профессор кафедры оптики и биофотоники, [tuchinv@mail.ru](mailto:tuchinv@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7479-2694>

**Аннотация.** Оценивалась эффективность чрескожного фотодинамического воздействия с использованием синего (428 нм) светодиодного облучения на *Staphylococcus aureus* 11 в сочетании с водорастворимым катионным пиридилпорфирином и оптическими просветляющими агентами (ОПА) в модели *ex vivo*. Результаты показали, что при прохождении излучения сквозь кожный лоскут наличие ОПА значительно усиливает фотодинамическую инактивацию бактериальных клеток (на 61% после 15 мин воздействия света), что сопоставимо с прямым облучением. Анализ оптических параметров выявил снижение коэффициентов рассеяния и поглощения и увеличение глубины проникновения света (до 121,6%) в образцах кожи, обработанных ОПА. Результаты подтверждают, что оптическое просветление повышает эффективность антимикробного фотодинамического воздействия за счет усиления проникновения света в более глубокие слои тканей, снижения потребности в высокой интенсивности лазера и минимизации повреждения поверхностных тканей. Этот подход является перспективным для лечения инфекций кожи, слизистых оболочек и мягких тканей у людей и животных, предлагая ценную информацию о взаимодействии света и тканей и оптимизируя фотодинамическую терапию, одновременно снижая риски, связанные с использованием светодиодов и лазеров.

**Ключевые слова:** антибактериальная фотодинамическая терапия, оптическое просветление биотканей, синее светодиодное излучение, 428 нм, пиридилпорфирины, *Staphylococcus aureus*

**Благодарности.** Авторы выражают признательность ведущему сотруднику лаборатории биоинженерии Института биохимии им. Г. Х. Буниатяна НАН Армении (Ереван, Армения) Г. В. Гюльханданяну за предоставленные образцы пиридилпорфиринов, сотрудникам кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии СГМУ им. В. И. Разумовского (Саратов, Россия) за предоставленный штамм бактерий; сотрудникам кафедры биохимии и биофизики СГУ им. Н. Г. Чернышевского (Саратов, Россия) за содействие при проведении экспериментов.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №25-24-00370 от 28.12.2024 г.

**Для цитирования:** Тучина Е. С., Сурков Ю. И., Серебрякова И. А., Шарабарина Т. В., Генин В. Д., Мусаелян А. Г., Долотов Л. Е., Тучин В. В. *Ex vivo* модель использования метода оптического просветления кожи при антимикробном фотодинамическом воздействии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 76–88. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-76-88>, EDN: SYWLBU

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



Article

***Ex vivo* model of using the method of optical skin clearing during antimicrobial photodynamic action**

**E. S. Tuchina<sup>✉</sup>, Yu. I. Surkov, I. A. Serebryakova, T. V. Sharabarina,  
V. D. Genin, A. G. Musaelyan, L. E. Dolotov, V. V. Tuchin**

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

Elena S. Tuchina, kliany@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4498-2846>

Yury I. Surkov, surkov9898@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6736-4480>

Isabella A. Serebryakova, s.izabell2014@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6285-9222>

Tatiana V. Sharabarina, tanuha290902@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-2422-3678>

Vadim D. Genin, versetty2005@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8292-2708>

Ara G. Musaelyan, musaelyan.gagik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9849-7304>

Leonid E. Dolotov, ledolot@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1171-5365>

Valery V. Tuchin, tuchinvv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7479-2694>

**Abstract.** This study evaluated the efficacy of transcutaneous photodynamic therapy using blue (428 nm) LED irradiation on *Staphylococcus aureus* 11 in combination with a water-soluble cationic pyridyl porphyrin and optical clearing agents (OCA) in an *ex vivo* model. Results showed that OCA significantly enhanced photodynamic inactivation with a 61% reduction in bacterial cell counts after 15 minutes of light exposure, comparable to direct irradiation. Optical parameter analysis revealed a decrease in scattering and absorption coefficients and an increase in light penetration depth (up to 121,6%) in OCA-treated skin samples. The results confirm that optical clearing improves the efficacy of antimicrobial photodynamic action by enhancing light penetration into deeper tissue layers, reducing the need for high laser intensities, and minimizing superficial tissue damage. This approach holds promise for the treatment of skin, mucosal and soft tissue infections in humans and animals, offering valuable insights into light-tissue interactions and optimizing photodynamic therapy while reducing the risks associated with the use of LEDs and lasers.

**Keywords:** antibacterial photodynamic therapy, optical clearing of biological tissues, blue LED radiation, 428 nm, pyridyl porphyrins, *Staphylococcus aureus*

**Acknowledgments.** The authors express their gratitude to the leading employee of the laboratory of bioengineering of the Institute of Biochemistry named after G. X. Buniyatyan NAS of Armenia (Yerevan, Armenia) Grigor V. Gyulkhandanyan for providing samples of pyridyl porphyrins; employees of the Department of Microbiology, Virology and Immunology of the Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky (Saratov, Russia) for providing the bacterial strain; employees of the Department of Biochemistry and Biophysics of Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky (Saratov, Russia) for assistance in conducting experiments.

**Funding.** The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation grant No. 25-24-00370 dated December 28, 2024.

**For citation:** Tuchina E. S., Surkov Yu. I., Serebryakova I. A., Sharabarina T. V., Genin V. D., Musaelyan A. G., Dolotov L. E., Tuchin V. V. *Ex vivo* model of using the method of optical skin clearing during antimicrobial photodynamic action. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 76–88 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-76-88>, EDN: SYWLB

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

## Введение

Антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) демонстрирует хорошие результаты при поверхностном применении для лечения заболеваний кожи и слизистых [1–3]. Для повышения эффективности АФДТ при более глубоких поражениях (акне, гнойные абсцессы мягких тканей, гингивит, пародонтит, остеомиелит и др.) необходимо либо использовать хирургические методы для доставки световодов к очагу воспаления, либо увеличивать глубину проникновения света в ткани. Во втором случае желательно избежать излишнего нагрева тканей, через которые проходит излучение, чего можно добиться, лишь сохранив плотность мощности излучения на невысоком уровне [4].

Биологические ткани характеризуются слабым поглощением с высокой рассеивающей способностью в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра [4–8]. Спектральные свойства тканей определяются индивидуальными спектральными особенностями поглощающих хромофоров и рассеивателей. Наиболее важными хромофорами тканей являются вода, гемоглобин (оксигенированный и дезоксигенированный), меланин, липофусцин, билирубин, липиды, каротиноиды, цитохромы и некоторые другие [5, 6]. Рассеивание определяется морфологией ткани, а именно размером отдельных компонентов ткани и их показателем преломления (ПП) относительно их окружения. На уровне клеточных структур важным является несоответствие ПП между мембранами, цитоплазмой, ядром, митохондриями, другими

органеллами, а также гранулами меланина ткани и интерстициальной жидкостью. В случае соединительных тканей, таких как строма склеры глаза и роговицы, дерма, твердая мозговая оболочка, хрящ, сухожилия, скелетные мышцы, миокард, матрикс стенки сосуда, фиброзная ткань молочной железы и т. д., решающую роль в рассеянии света играют различия между значениями ПП интерстициальной жидкости и длинных нитей склеропротеинов (коллаген, эластин или ретикулинов образующих волокон) [4–8].

Одним из подходов к повышению ответа на ФДТ было бы изменение оптических характеристик тканей, расположенных вокруг инфицированного участка, улучшение распределения света внутри очага воспаления. Одной из стратегий достижения этого является использование оптического просветляющего агента (ОПА) (англ. optical clearing agent – ОСА). ОСА может увеличить глубину проникновения света без увеличения мощности излучателя, предотвращая нагрев ткани до неприемлемо высоких температур. Благодаря выравниванию показателей преломления компонентов ткани и интерстициальной жидкости, находящейся под действием диффундирующего в ткани ОСА, метод оптического просветления может снизить рассеяние и увеличить глубину проникновения света. Применяемые с данными целями ОСА представляют собой нетоксичные гиперосмотические агенты, такие как глицерин, полиэтиленгликоль-400, сахароза, диметилсульфоксид (ДМСО) и другие, чьи ПП близки по значению к ПП кожи (~1,4) [6, 7, 9–14]. Эти агенты также способствуют локальной осмотической дегидратации, которая происходит в результате того, что вода покидает ткань быстрее, чем ОСА поступает внутрь после нанесения на ее поверхность [7, 8].

В ряде исследований продемонстрировано, что сочетание оптического просветления (ОП) и фотодинамического воздействия (ФДВ) может повысить эффективность при лечении опухолевых и инфекционных заболеваний *in vivo* [15–17]. Благодаря выравниванию показателя преломления опухолевые образования, обработанные ОСА, становятся оптически более однородными, что улучшает результаты ФДТ [17].

Успех использования ОП тканей при фотодинамической деструкции опухолевых клеток и тканей пародонта стал для нас основанием

для разработки модели *ex vivo* для оценки эффективности чреспокожного ФДВ на клетки микроорганизмов – возбудителей гнойно-воспалительных заболеваний.

## Материалы и методы

### Бактериальная культура

Объектом исследования служил метициллин-устойчивый клинический штамм *S. aureus* 11, в предыдущих исследованиях продемонстрировавший высокую чувствительность к фотодинамическому воздействию *in vitro* [18]. Микроорганизмы выращивали при температуре 37°C на универсальных питательных средах.

### Биопсия кожи

В эксперименте использовали образцы кожи предварительно умерщвленных беспородных лабораторных крыс (виварий Саратовского государственного медицинского университета, Россия). Кожные лоскуты (размером 20 × 15 × 2,9 мм) иссекались с внешней части бедра после удаления волосяного покрова, проверялись на отсутствие видимых дефектов, таких как ссадины, порезы и др. От двух животных было получено 4 образца кожных лоскутов. Образцы состояли из интактных слоев эпидермиса, дермы и гиподермы.

Исследования на животных проводились в соответствии с Международными рекомендациями по проведению биомедицинских исследований с использованием животных (CIOMS, 1985 г.) и были одобрены местным этическим комитетом Саратовского государственного медицинского университета (протокол № 2 от 16.09.2022).

### Источник и параметры оптического излучения

В качестве источника света использовали светодиодный источник излучения с максимумом испускания на длине волны 428 нм и интегральной плотностью мощности 7,7 мВт/см<sup>2</sup>.

Во всех экспериментах режим излучения был непрерывным. Время облучения составляло 5, 10, 15 мин (дозы облучения 2,3; 4,6 и 6,9 Дж/см<sup>2</sup> соответственно).

### Пиридилпорфирины и их фотофизические характеристики

В качестве фотосенсибилизатора (Ph) использовали водорастворимый катионный пиридилпорфирин цинк-мезо-тетракис [3-N-бутил пиридил] порфирин (Zn-TBut3PуР), имею-



щий максимум поглощения на длине волны 432,5 нм и характеризующийся значением квантового выхода 0,97. Другие физико-химические свойства Zn-TBut3PyP подробно описаны в предыдущих исследованиях [19, 20].

#### Постановка эксперимента

Фотодинамическое воздействие (ФДВ) и оптические измерения проводились *ex vivo* с использованием предварительно полученных кожных лоскутов от здоровых белых лабораторных крыс. Толщина образцов измерялась цифровым микрометром (Fujisan, Китай) с точностью ~1 мкм до и после воздействия ОСА на образцы кожи. Полученные значения толщины усреднялись по трём измерениям для каждого образца.

Для проверки эффективности ФДВ использовали бактериальную культуру, предварительно выращенную в течение 24 ч при температуре 37°C, рабочая концентрация в фосфатно-солевом буфере (PBS) составляла  $10^8$  микробных клеток (м.к.) в 1 мл. Для обработки бактериальных клеток использовали водный раствор Zn-TBut3PyP в концентрации 0,03 мкг/мл.

Для достижения эффекта оптического просветления использовался ОСА в виде раствора глицерина, ДМСО и воды в объемных долях 70% : 5% : 25% соответственно. На кожные лоскуты со стороны эпидермиса наносили 0,05 мл ОПА, по истечении 15 мин остатки ОПА аккуратно удаляли с помощью фильтровальной бумаги без надавливания (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

**Варианты воздействия синего (428 нм) излучения на микроорганизмы и условные сокращения**  
**Variants of the effect of blue (428 nm) radiation on microorganisms and conditional abbreviations**

Вариант	428 nm (синее излучение / blue radiation)	Ph (Zn-Tbut3PyP)	S (кожа / skin)	ОСА (оптически просветляющий агент / optical clearing agent)
1 – 428 nm	+	–	–	–
2 – 428 nm + Ph	+	+	–	–
3 – 428 nm + S	+	–	+	–
4 – 428 nm + S + ОСА	+	–	+	+
5 – 428 nm + Ph + S	+	+	+	–
6 – 428 nm + Ph + S + ОСА	+	+	+	+

Всего в эксперименте были задействованы шесть лунок черного полистирольного планшета (Greiner Bio One, Австрия), заполненные бактериальной супензией (рис. 1). В лунки 1, 2, 3 были помещены бактериальные супензии в PBS, а в лунки 4, 5, 6 – бактериальные супензии в PBS с Zn-TBut3PyP (0,03 мкг/мл), обработанные ОСА образцы кожи накладывали на лунки 3, 4, 5, 6.

Объем бактериальных супензий в PBS без/с Ph в каждой лунке составлял 0,5 мл. Лунку 1 с бактериальной супензией в PBS без Ph использовали для оценки угнетающего эффекта светодиодного излучения; лунку 2 с бактериальной супензией и Ph в PBS – для оценки ФДВ; лунку 3 с бактериальной супензией в PBS без Ph и наложенным кожным лоскутом – для оценки угнетающего эффекта проходящего через кожу светодиодного излучения;

лунку 4 с бактериальной супензией и Ph в PBS, и наложенным кожным лоскутом – для оценки ФДВ проходящего через кожу светодиодного излучения; лунку 5 с бактериальной супензией в PBS без Ph и наложенным кожным лоскутом после его оптического просветления с помощью ОСА – для оценки угнетающего эффекта светодиодного излучения, проходящего через просветленную кожу; лунку 6 с бактериальной супензией и Ph в PBS, и наложенным кожным лоскутом после его оптического просветления – для оценки ФДВ при прохождении светодиодного излучения через просветленную кожу. Везде были использованы три световые экспозиции 5, 10 и 15 мин.

Источник излучения размещали над планшетом на расстоянии 5 см. По окончании времени облучения бактериальные супензии в объеме 20 мкл помещали в лунки

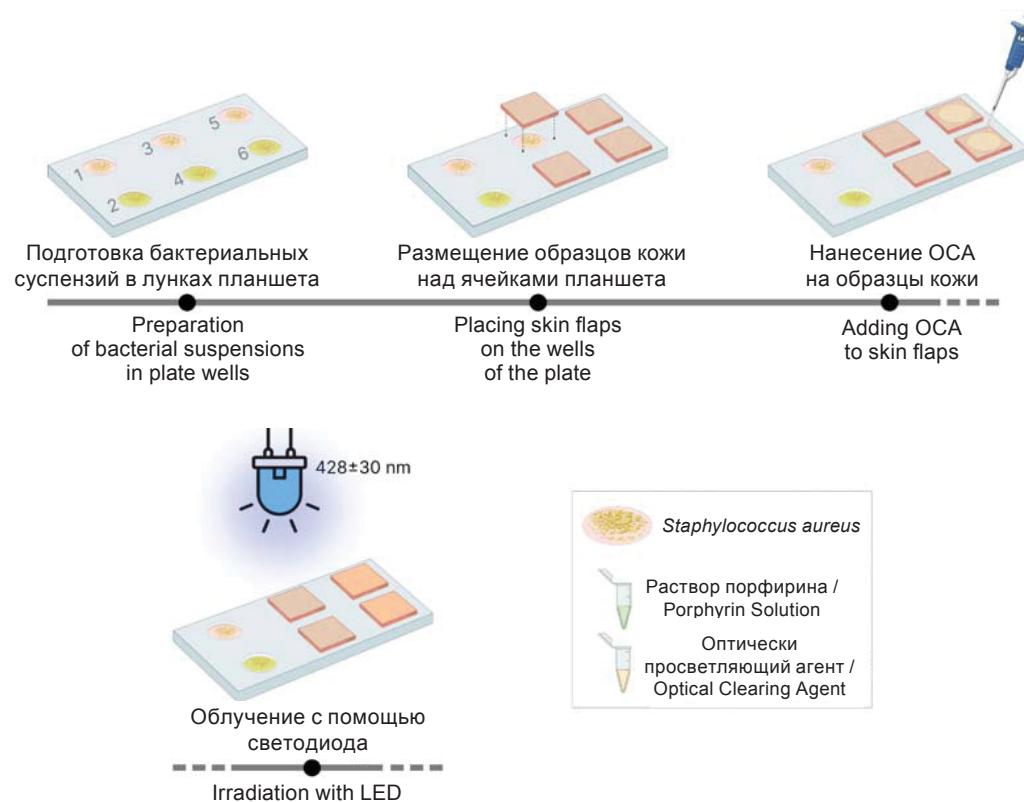


Рис. 1. Схема проведения эксперимента

Fig. 1. Experimental scheme

плоскодонного полистирольного планшета, содержащие 100 мкл 0,5% пептона для дальнейшей инкубации.

*Учет количественных показателей жизнеспособности бактерий*

Учет результатов осуществляли путем измерения оптической плотности бактериальных супензий на планшетном фотометре iMark (Bio Rad, США) на длине волны 660 нм через 24 ч после инкубации при 37°C.

Для контроля чистоты культуры и динамики изменения численности проводили параллельный высев из лунок планшета на чашки Петри с ГРМ-агаром и последующим подсчетом числа КОЕ.

Число выживших бактериальных клеток (численность) выражали в % относительно контроля.

*Расчет оптических параметров*

Для оценки оптических параметров образцов кожи после ФДВ измерялись спектры коэффициента полного пропускания ( $T_v$ ) и диффузного отражения ( $R_d$ ) в диапазоне длин волн от 350 до 1000 нм с помощью спектрофотометра UV-3600 с интегрирующей сферой LISR-3100 (Shimadzu, Япония). Для калибровки спектрофотометра использовался стандарт диффузного отражения на основе  $\text{BaSO}_4$ . Для спектральных измерений 4 образца кожи были помещены между двумя предметными стеклами с минимальной компрессией. Толщины образцов измерялись с помощью электронного микрометра с точностью  $\pm 1 \text{ мкм}$  в пяти точках образца, а результаты усреднялись. Усредненные толщины образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

**Средние толщины лоскутов кожи**  
**Average thicknesses of skin flaps**

№ образца / No. of sample	428 nm + S	428 nm + S + OCA	428 nm + Ph + S	428 nm + Ph + S + OCA
Толщина образца, мкм / Sample thickness, $\mu\text{m}$	$2775 \pm 12$	$3058 \pm 23$	$2967 \pm 28$	$2788 \pm 23$

По измеренным спектрам  $T_t$  и  $R_d$ , образцов кожи с помощью метода добавления-удвоения, подробно описанного ранее [21], были рассчитаны коэффициент поглощения ( $\mu_a$ ) и транспортный коэффициент рассеяния ( $\mu_s'$ ). Средний показатель преломления образца, по данным [22, 23], был принят равным 1,41.

По измеренным величинам  $\mu_a$  и  $\mu_s'$  были рассчитаны эффективность оптического просветления и эффективная глубина проникновения оптического излучения, определяемая как глубина, на которой интенсивность светового пучка ослабевает в 2,71 раза. Данный параметр является ключевым в дозиметрии при АФДТ [24]. Для определения эффективной глубины проникновения оптического излучения ( $\delta$ ) использовалось уравнение, записанное в диффузионном приближении [14, 24, 25]:

$$\delta = \frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\sqrt{3\mu_a(\mu_a + \mu_s')}}, \quad (1)$$

где  $\mu_{eff}$  – эффективный коэффициент ослабления света.

Согласно теории диффузии для широких однородных пучков света задачу оценки интенсивности света на произвольной глубине можно свести до хорошо известного аналитического выражения:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu_{eff}z}, \quad (2)$$

где  $I(z)$  – интенсивность оптического излучения на глубине  $z$ ,  $I_0$  – интенсивность света, падающего на ткань.

#### Статистическая обработка данных

Измерения для каждого экспериментального образца (см. табл. 1, рис. 1) проводились в пятикратной повторности, данные обрабатывали с помощью пакета программ Statistica base (StatSoft, США). Достоверность отличий определяли с использованием критерия Стьюдента. Выборки считались достоверно отличными при  $p < 0,05$ .

### Результаты и их обсуждение

#### Изменение численности *S. aureus* в ходе ФДВ

Сравнение с контролем (428 нм, 0 мин, рис. 2, а) – бактериальной супензией, не испытавшей никакого воздействия, показало, что светодиодное излучение незначительно

угнетало жизнеспособность бактериальных клеток. При облучении в течение 5–15 мин чистой супензии сокращение числа клеток происходило на 6,5–17,5%. При облучении через кожный лоскут отмечено снижение числа погибших клеток на 4–11%. После нанесения ОСА эффективность ФДВ незначительно усиливалась, и сокращение числа клеток было отмечено на 7–15%. Однако наблюдаемые изменения выживаемости достоверно между собой не отличались (см. рис. 2, а).

Затем изучалась эффективность ФДВ светодиодного излучения при фотосенсибилизации клеток пиридилпорфирином Zn-TBut3РуР. Показано, что ФДВ приводит к сокращению числа клеток *S. aureus* 11 на 51–65% (см. рис. 2, б). При воздействии через кожный лоскут эффективность ожидаемо падала из-за ослабления интенсивности света за счет сильного рассеяния в слое ткани, снижение выживаемости было отмечено лишь на 31–48%. Однако использование ОСА позволяло в достаточной мере улучшить эффективность воздействия благодаря снижению рассеяния в кожной ткани и, соответственно, повышению интенсивности достигающего супензии излучения. Начиная с 10 мин световой экспозиции эффективность ФДВ через кожный лоскут достоверно не отличается от прямого воздействия света на супензию клеток. При этом снижение числа клеток происходило на 47,5–61,3% (см. рис. 2, б).

#### Оптические параметры образцов кожи

На рис. 3 представлены спектры коэффициентов диффузного отражения ( $R_d$ ) и полного пропускания ( $T_t$ ) 4 образцов кожи лабораторной крысы после ФДВ. Полученные значения хорошо согласуются с широко известными литературными данными [25]. Можно отметить заметное снижение коэффициента рассеяния после обработки образцов 2 и 4 ОПА. Так как формирование спектра транспортного коэффициента рассеяния (рис. 4, б) происходит не только под влиянием действительной, но и мнимой части комплексного показателя преломления рассеивающих компонентов биоткани, можно заметить увеличение транспортного коэффициента рассеяния в спектральных диапазонах, где наблюдается сильное поглощение, например гемоглобином в диапазоне 400–450 нм.

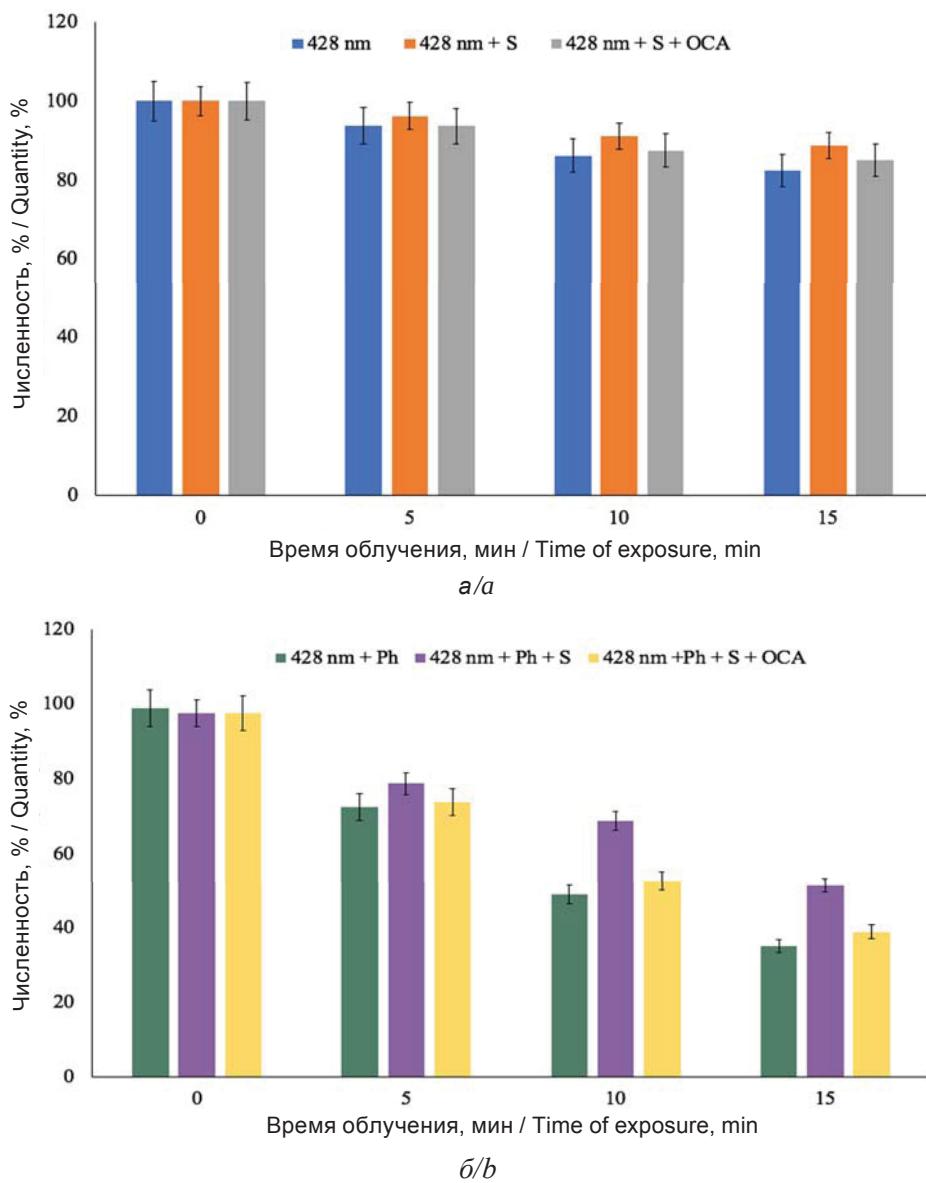


Рис. 2. Изменение численности *S. aureus* 11 под действием светодиодного (428 нм) излучения: *a* – в отсутствие фотосенсибилизатора, *b* – при наличии фотосенсибилизатора (цвет онлайн)

Fig. 2. Change in the number of *S. aureus* 11 under the influence of LED (428 nm) radiation: *a* – without of a photosensitizer, *b* – in the presence of a photosensitizer (color online)

В табл. 3 также представлены данные аппроксимации транспортного коэффициента рассеяния образцов кожи с помощью степенной функции [14]:

$$\mu'_s = \frac{A}{\lambda^w} + \frac{B}{\lambda^4}, \quad (3)$$

где *A* и *B* константы, характеризующие концентрацию рассеивающих частиц в образце ткани,  $\lambda$  – длина волны, *w* – показатель степени, зависящий от среднего размера рассеивателей [14, 24, 25]. Первое слагаемое степенного урав-

нения (3) отражает спектральное поведение коэффициента рассеяния, ассоциированное с крупными рассеивателями, так называемыми рассеивателями Ми, второе слагаемое с мелкими, так называемыми рассеивателями Рэлея – Ганса [25, 26]. Для вычисления параметров аппроксимации (3) использовались данные спектрального диапазона от 550 до 1000 нм, чтобы минимизировать влияние поглощения. В табл. 3 представлены параметры *A*, *B* и *w* для каждого образца и транспортный ко-

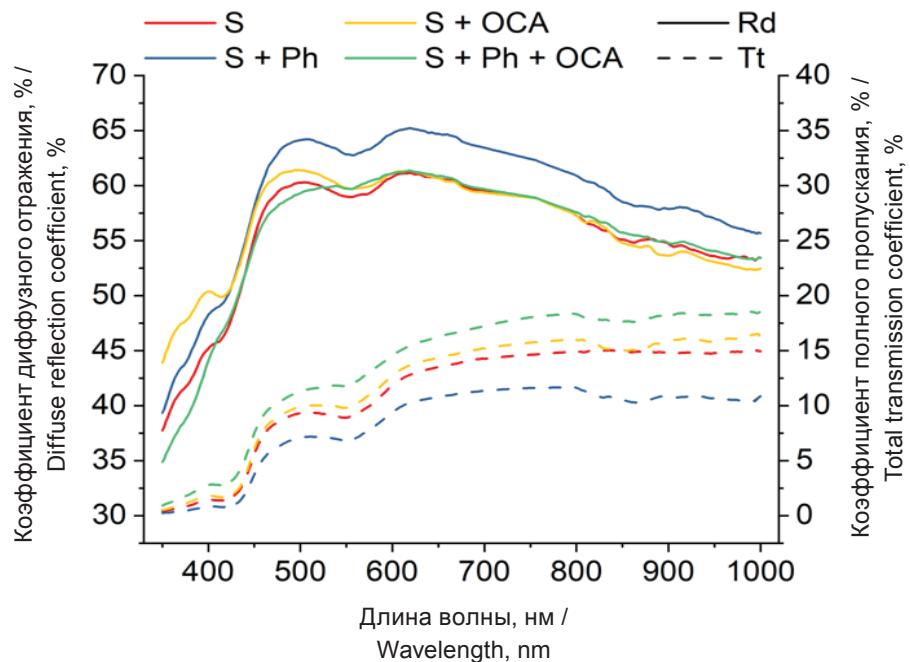


Рис. 3. Спектры коэффициентов диффузного отражения ( $R_d$ ) и полного пропускания ( $T_t$ ) 4 образцов кожи крысы: S – интактный образец; (S + Ph) – образец над фотосенсибилизатором; (S + OCA) – образец, обработанный ОСА; (S + Ph + OCA) – образец над фотосенсибилизатором, обработанный ОСА (цвет онлайн)

Fig. 3. Spectra of diffuse reflectance ( $R_d$ ) and total transmittance ( $T_t$ ) coefficients of 4 rat skin samples: S – intact sample; (S + Ph) – sample above the photosensitizer; (S + OCA) – sample treated with OCA; (S + Ph + OCA) – sample above the photosensitizer, treated with OCA (color online)

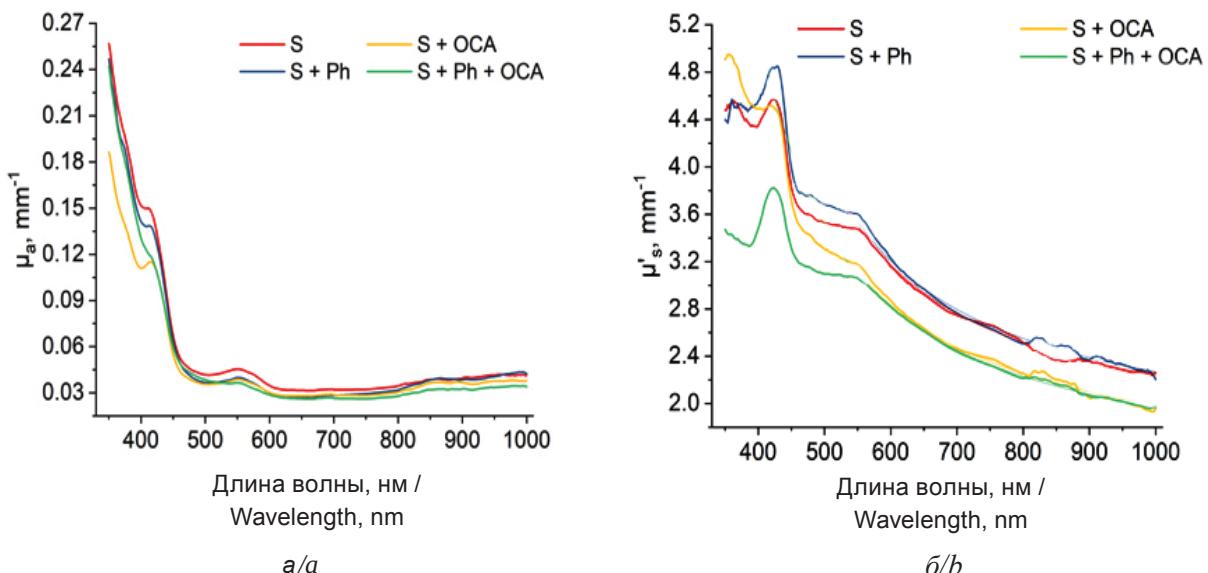


Рис. 4. Спектры коэффициента поглощения (а) и транспортного коэффициента рассеяния (б) образцов кожи лабораторной крысы до и после ФДВ: S – интактный образец; (S + Ph) – образец с фотосенсибилизатором; (S + OCA) – образец, обработанный ОСА; (S + Ph + OCA) – образец с фотосенсибилизатором, обработанный ОСА (цвет онлайн)

Fig. 4. Absorption coefficient (a) and transport scattering coefficient (b) spectra of laboratory rat skin samples before and after PDV: S – intact sample; (S + Ph) – sample with photosensitizer; (S + OCA) – sample treated with OCA; (S + Ph + OCA) – sample with photosensitizer, treated with OCA (color online)

Таблица 3 / Table 3

**Экспериментальные и аппроксимационные транспортные коэффициенты рассеяния на длине волны 428 нм и параметры аппроксимации транспортного коэффициента рассеяния для четырех образцов кожи лабораторной крысы**  
**Experimental and approximate transport scattering coefficients at a wavelength of 428 nm and the approximation parameters of the transport scattering coefficient for four laboratory rat skin samples**

Образец / Sample	$\mu_s'$ , $\text{mm}^{-1}$ Эксперимент / Experiment	$\mu_s'$ , $\text{mm}^{-1}$ Аппроксимация / Approximation	A	B	w
S	4,55	5,25	20,64	$8,08 \times 10^{10}$	0,327
S + Ph	4,85	5,27	21,54	$7,97 \times 10^{10}$	0,331
S + OCA	4,48	4,53	28,92	$6,18 \times 10^{10}$	0,392
S + Ph + OCA	3,80	4,52	29,45	$6,24 \times 10^{10}$	0,397

эффект коэффициент рассеяния на длине волны 428 нм по данным эксперимента и аппроксимации.

Рассчитанные спектры эффективной глубины проникновения оптического излучения представлены на рис. 5, а. Хорошо видно, что значения эффективной глубины проникновения света для образцов, подвергнувшихся действию ОСА, больше по сравнению с интактными образцами. На рис. 5, б представлены данные для эффективной глубины проникновения оптического излучения на центральной

длине волны поглощения порфирина – 428 нм. Можно отметить, что обработка образцов кожи ОСА в течение 15 мин позволила увеличить глубину проникновения света до 121,6% относительно образцов без ОСА.

Согласно экспериментальным данным после ОП полно пропускание возрастает на 61,6%. Изменение распределения энергии после просветления подтверждает эффективность оптического просветления в улучшении проникновения света в глубинные слои ткани.

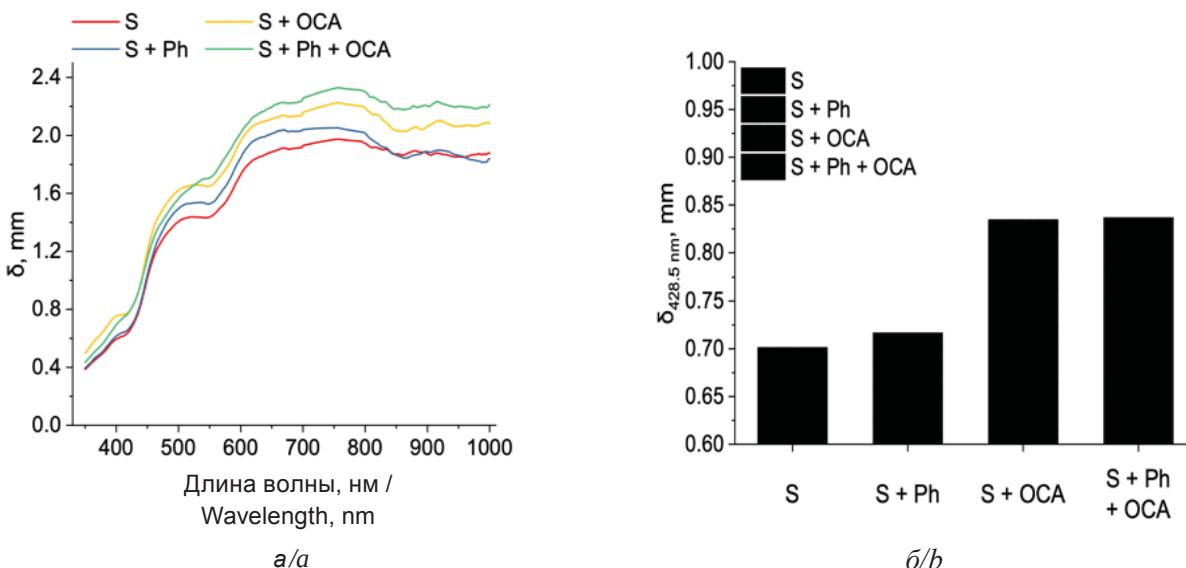


Рис. 5. Спектр эффективной глубины проникновения оптического излучения (а), диаграмма эффективной глубины проникновения оптического излучения на длине волны 428 нм (б) (цвет онлайн)

Fig. 5. Spectrum of effective penetration depth of optical radiation (a), diagram of effective penetration depth of optical radiation at a wavelength of 428 nm (b) (color online)



Светодиодные и лазерные технологии являются незаменимыми инструментами в очистке от микробной контаминации и представляют собой эффективное средство для контроля численности инфекционных агентов в различных средах. Повышение качества передачи оптического излучения через различные типы тканей имеет решающее значение для оптимизации АФДТ и безопасности пациентов.

Гнойные абсцессы у человека и животных имеют, как правило, полимикробную этиологию и вызываются ассоциацией микроорганизмов, являющихся представителями микрофлоры кожи и слизистых оболочек. В ряде случаев единственным возбудителем абсцесса оказывается *S. aureus*. Не редки случаи возникновения абсцессов как постхирургических осложнений [27].

АФДТ является перспективной альтернативной технологией для деструкции бактерий – возбудителей абсцессов, без необходимости использования антимикробных препаратов, к которым все чаще микроорганизмы демонстрируют множественную устойчивость [3, 4, 27].

В ряде работ [15, 24, 28] показано, что использование ОП биологических тканей – кожи, тканей пародонта, обеспечивает более эффективное проникновение излучения вглубь ткани с сохранением его интенсивности. Данный фактор является крайне значимым при проведении неизвазивной АФДТ, в том числе и при лечении гнойных абсцессов и профилактики послеоперационных инфекционных осложнений.

При анализе полученных экспериментальных данных изменения численности клеток *S. aureus* 11 показано, что использование ОСА обеспечивает усиление эффективности ФДВ: уже после 10 мин световой экспозиции снижение численности клеток в суспензии, облученной через кожный лоскут, достоверно не отличается от выживаемости клеток при прямом воздействии света и снижается на 47,5%, а после 15 мин облучения – на 61%.

Использование широкого набора оптических параметров для характеристики образцов кожи до и после просветления при осуществлении ФДВ позволяет заключить следующее: после обработки ОСА происходит заметное снижение коэффициентов рассеяния, поглощения и транспортного коэффициента рассеяния. При этом значения эффективной

глубины проникновения света для образцов, подвергнувшихся действию ОСА, возрастают по сравнению с интактными образцами. Установлено, что обработка образцов кожи ОСА в течение 15 мин позволила увеличить глубину проникновения света до 121,6% относительно образцов без ОСА.

## Заключение

Главным препятствием для повышения эффективности АФДТ является глубина проникновения света в ткани. При использовании видимого света даже глубина залегания микробных клеток в 3–5 мм имеет решающее значение. Одной из возможностей является оптическое просветление верхних слоев ткани с последующим применением ФДВ.

В данной работе впервые проведена оценка усиления эффективности чрескожного ФДВ синим (428 нм) светодиодным излучением на *Staphylococcus aureus* 11 с использованием водорастворимого катионного пиридилилпорфирена при нанесении на кожу смеси глицерин/ДМСО/вода. Для доказательства была использована модель *ex vivo*, позволяющая не только достоверно контролировать изменение численности бактериальных клеток, но и получить характеристику используемых образцов кожи с точки зрения проведения энергии излучения.

Результаты эксперимента подчеркивают потенциал оптического просветления в значительном повышении эффективности фотодинамической терапии. За счет улучшения проникновения света в глубокие слои тканей можно повысить эффективность лечения, уменьшить необходимость использования высоких интенсивностей лазера и снизить риск повреждения поверхностных слоев тканей.

Эти результаты дают ценную информацию для понимания взаимодействия между оптическим излучением и свойствами биотканей, для снижения потенциальных рисков, связанных со светодиодным и лазерным вмешательством при лечении инфекционных поражений кожи, слизистых и мягких тканей у человека и животных.

## Список литературы

1. Mahmoudi H., Pourhajibagher M., Chiniforush N., Alikhani M. Y., Bahador A. Antimicrobial photodynamic therapy: Modern technology in the treatment

- of wound infections in patients with burns // *J. Wound Care*. 2023. Vol. 32. P. 31–38. <https://doi.org/10.12968/jowc.2023.32.Sup4a.xxxi>
2. *Hu X., Huang Y.-Y., Wang Y., Wang X., Hamblin M. R.* Antimicrobial photodynamic therapy to control clinically relevant biofilm infections // *Frontiers in Microbiology*. 2018. Vol. 9. P. 1–24. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01299>
3. *Feng Y., Tonon C. C., Ashraf S., Hasan T.* Photodynamic and antibiotic therapy in combination against bacterial infections: Efficacy, determinants, mechanisms, and future perspectives // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2021. Vol. 177. EN 113941. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.113941>
4. *Huang S., Lin S., Qin H., Jiang H., Liu M.* The parameters affecting antimicrobial efficiency of antimicrobial blue light therapy: A review and prospect // *Biomedicines*. 2023. Vol. 11. Article number 1197. P. 1–13. <https://doi.org/10.3390/biomedicines11041197>
5. *Tuchin V. V., Genina E. A., Tuchina E. S., Svetlakova A. V., Svenskaya Y. I.* Optical clearing of tissues: Issues of antimicrobial phototherapy and drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2022. Vol. 180. EN 114037. P. 1–122. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.114037>
6. *Larin K. V., Ghosn M. G., Bashkatov A. N., Genina E. A., Trunina N. A., Tuchin V. V.* Optical clearing for OCT image enhancement and in-depth monitoring of molecular diffusion // *J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2012. Vol. 18, № 3. P. 1244–1259. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2181991>
7. *Oliveira L., Tuchin V. V.* The optical clearing method: A new tool for clinical practice and biomedical engineering. Basel: Springer Nature Switzerland AG, 2019. 177 p.
8. *Tuchin V. V., Zhu D., Genina E. A.* Handbook of Tissue Optical Clearing. Boca Raton: CRC Press, 2022. 682 p. <https://doi.org/10.1201/9781003025252>
9. *Shariati B. K. B., Khatami S. S., Ansari M. A., Jahan-giri F., Latifi H., Tuchin V. V.* Method for tissue clearing: Temporal tissue optical clearing // *Biomed. Opt. Exp.* 2022. Vol. 13, № 8. P. 4222–4235. <https://doi.org/10.1364/BOE.461115>
10. *Costantini I., Cicchi R., Silvestri L., Vanzi F., Pavone F. S.* *In vivo* and *ex vivo* optical clearing methods for biological tissues: Review // *Biomed. Opt. Express*. 2019. Vol. 10. P. 5251–5267. <https://doi.org/10.1364/boe.10.005251>
11. *Feng W., Shi R., Ma N., Tuchina D. K., Tuchin V. V., Zhu D.* Skin optical clearing potential of disaccharides // *J. Biomed. Opt.* 2016. Vol. 21, № 8. EN 081207. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.21.8.081207>.
12. *Shi R., Guo L., Zhang C., Feng W., Li P., Ding Z., Zhu D.* A useful way to develop effective *in vivo* skin optical clearing agents // *J. Biophoton*. 2017. Vol. 10. P. 887–895. <https://doi.org/10.1002/jbio.201600221>
13. *Liu Y., Zhu D., Xu J., Wang Y., Feng W., Chen D., Li Y., Liu H., Guo X., Qiu H., Gu Y.* Penetration-enhanced optical coherence tomography angiography with optical clearing agent for clinical evaluation of human skin // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 2020. Vol. 30. EN 101734. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101734>
14. *Yu T., Zhong X., Li D., Zhu J., Tuchin V. V., Zhu D.* Delivery and kinetics of immersion optical clearing agents in tissues: Optical imaging from *ex vivo* to *in vivo* // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2024. Vol. 215. EN 115470. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2024.115470>
15. *Selifonov A. A., Tuchin V. V.* Tissue optical clearing in the ultraviolet for clinical use in dentistry to optimize the treatment of chronic recurrent aphthous stomatitis // *J. Biomed. Photonics. Eng.* 2020. Vol. 6, № 4. EN 040301. <https://doi.org/10.18287/jbpe20.06.040301>
16. *Pires L., Demidov V., Wilson B. C., Salvio A. G., Moriyama L., Bagnato V. S., Vitkin I. A., Kurachi C.* Dual-agent photodynamic therapy with optical clearing eradicates pigmented melanoma in preclinical tumor models // *Cancers*. 2020. Vol. 12, № 7. EN 1956. <https://doi.org/10.3390/cancers12071956>
17. *Martinelli L. P., Iermak I., Moriyama L. T., Requena M. B., Pires L., Kurachi C.* Optical clearing agent increases effectiveness of photodynamic therapy in a mouse model of cutaneous melanoma: An analysis by Raman microspectroscopy // *Biomed. Opt. Exp.* 2020. Vol. 11, № 11. P. 6516–6527. <https://doi.org/10.1364/BOE.405039>
18. *Тучина Е. С., Корченова М. В., Закоян А. А., Тучин В. В.* Влияние штаммовых различий на устойчивость *Staphylococcus aureus* к фотодинамическому воздействию с использованием мезо-замещенных катионных порфиринов // Известия Саратовского университета. Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 216–227. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-216-227>, EDN: IELOFE
19. *Tovmasyan A. G., Babayan N. S., Sahakyan L. A., Shahkhatuni A. G., Gasparyan G. H., Aroutounian R. M., Ghazaryan R. K.* Synthesis and *in vitro* anticancer activity of water-soluble cationic pyridylporphyrins and their metallocomplexes // *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2008. Vol. 12, iss. 10. P. 1100–1110. <https://doi.org/10.1142/s1088424608000467>
20. *Gyulkhandanyan G. V., Sargsyan A. A., Paronyan M. H., Sheyranian M. A.* Absorption and fluorescence spectra parameters of cationic porphyrins for photodynamic therapy of tumors // *Biolog. Journal of Armenia*. 2020. Vol. 3, iss. 72. P. 72–76.
21. *Bashkatov A. N., Genina E. A., Kozintseva M. D., Kochubei V. I., Gorodkov S. Yu., Tuchin V. V.* Optical properties of peritoneal biological tissues in the spectral range of 350–2500 nm // *Opt. Spectrosc.* 2016. Vol. 120, № 1. P. 1–8.
22. *Khan R., Gul B., Khan S., Nisar H., Ahmad I.* Refractive index of biological tissues: Review, measurement techniques, and applications // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 2021. Vol. 33. EN 102192. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2021.102192>

23. Lazareva E. N., Oliveira L., Yanina I. Yu., Chernomyrdin N. V., Musina G. R., Tuchina D. K., Bashkatov A. N., Zaytsev K. I., Tuchin V. V. Refractive index measurements of tissue and blood components and OCAs in a wide spectral range // *Handbook of Tissue Optical Clearing*. CRC Press, 2022. P. 141–166.
24. Genina E. A. Tissue optical clearing: State of the art and prospects // *Diagnostics*. 2022. Vol. 12, № 7. EN 1534. <https://doi.org/10.3390/diagnostics12071534>
25. Wang R. K. Modelling optical properties of soft tissue by fractal distribution of scatterers // *Journal of Modern Optics*. 2000. Vol. 47, № 1. P. 103–120.
26. Bashkatov A. N., Genina E. A., Kochubey V. I., Tuchin V. V. Optical properties of human skin, subcutaneous and mucous tissues in the wavelength range from 400 to 2000 nm // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. Vol. 38, № 15. P. 25–43. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/15/004>
27. Zhao Z., Ma J., Wang Y., Xu Z., Zhao L., Zhao J., Hong G., Liu T. Antimicrobial photodynamic therapy combined with antibiotic in the treatment of rats with third-degree burns // *Front. Microbiol.* 2021. Vol. 12. EN 622410. <https://doi.org/0.3389/fmicb.2021.622410>
28. Svenskaya Y. I., Verkhovskii R. A., Zaytsev S. M., Lademann J., Genina E. A. Current issues in optical monitoring of drug delivery via hair follicles // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2025. Vol. 217. EN 115477. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2024.115477>

## References

1. Mahmoudi H., Pourhajibagher M., Chiniforush N., Alikhani M. Y., Bahador A. Antimicrobial photodynamic therapy: Modern technology in the treatment of wound infections in patients with burns. *J. Wound Care*, 2023, vol. 32, pp. 31–38. <https://doi.org/10.12968/jowc.2023.32.Sup4a.xxxi>
2. Hu X., Huang Y.-Y., Wang Y., Wang X., Hamblin M. R. Antimicrobial photodynamic therapy to control clinically relevant biofilm infections. *Frontiers in Microbiology*, 2018, vol. 9, pp. 1–24. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01299>
3. Feng Y., Tonon C. C., Ashraf S., Hasan T. Photodynamic and antibiotic therapy in combination against bacterial infections: Efficacy, determinants, mechanisms, and future perspectives. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2021, vol. 177, EN 113941. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.113941>
4. Huang S., Lin S., Qin H., Jiang H., Liu M. The parameters affecting antimicrobial efficiency of antimicrobial blue light therapy: A review and prospect. *Biomedicines*, 2023, vol. 11, article no. 1197, pp. 1–13. <https://doi.org/10.3390/biomedicines11041197>.
5. Tuchin V. V., Genina E. A., Tuchina E. S., Svetlakova A. V., Svenskaya Y. I. Optical clearing of tissues: Issues of antimicrobial phototherapy and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2022, vol. 180, EN 114037. P. 1–122. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.114037>
6. Larin K. V., Ghosn M. G., Bashkatov A. N., Genina E. A., Trunina N. A., Tuchin V. V. Optical clearing for OCT image enhancement and in-depth monitoring of molecular diffusion. *J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2012, vol. 18, no. 3, pp. 1244–1259. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2181991>
7. Oliveira L., Tuchin V. V. *The optical clearing method: A new tool for clinical practice and biomedical engineering*. Basel, Springer Nature Switzerland AG, 2019. 177 p.
8. Tuchin V. V., Zhu D., Genina E. A. *Handbook of Tissue Optical Clearing*. Boca Raton, CRC Press, 2022. 682 p. <https://doi.org/10.1201/9781003025252>
9. Shariati B. K. B., Khatami S. S., Ansari M. A., Jahanbiri F., Latifi H., Tuchin V. V. Method for tissue clearing: Temporal tissue optical clearing. *Biomed. Opt. Exp.*, 2022, vol. 13, no. 8, pp. 4222–4235. <https://doi.org/10.1364/BOE.461115>
10. Costantini I., Cicchi R., Silvestri L., Vanzi F., Pavone F. S. In vivo and ex vivo optical clearing methods for biological tissues: Review. *Biomed. Opt. Express*, 2019, vol. 10, pp. 5251–5267. <https://doi.org/10.1364/boe.10.005251>
11. Feng W., Shi R., Ma N., Tuchina D. K., Tuchin V. V., Zhu D. Skin optical clearing potential of disaccharides. *J. Biomed. Opt.*, 2016, vol. 21, no. 8, EN 081207. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.21.8.081207>.
12. Shi R., Guo L., Zhang C., Feng W., Li P., Ding Z., Zhu D. A useful way to develop effective in vivo skin optical clearing agents. *J. Biophoton.*, 2017, vol. 10, pp. 887–895. <https://doi.org/10.1002/jbio.201600221>
13. Liu Y., Zhu D., Xu J., Wang Y., Feng W., Chen D., Li Y., Liu H., Guo X., Qiu H., Gu Y. Penetration-enhanced optical coherence tomography angiography with optical clearing agent for clinical evaluation of human skin. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, 2020, vol. 30, EN 101734. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.101734>
14. Yu T., Zhong X., Li D., Zhu J., Tuchin V. V., Zhu D. Delivery and kinetics of immersion optical clearing agents in tissues: Optical imaging from ex vivo to in vivo. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2024, vol. 215, EN 115470. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2024.115470>
15. Selifonov A. A., Tuchin V. V. Tissue optical clearing in the ultraviolet for clinical use in dentistry to optimize the treatment of chronic recurrent aphthous stomatitis. *J. Biomed. Photonics. Eng.*, 2020, vol. 6, no. 4, EN 040301. <https://doi.org/10.18287/jbpe20.06.040301>
16. Pires L., Demidov V., Wilson B. C., Salvio A. G., Moriyama L., Bagnato V. S., Vitkin I. A., Kurachi C. Dual-agent photodynamic therapy with optical clearing eradicates pigmented melanoma in preclinical tumor models. *Cancers*, 2020, vol. 12, no. 7, EN 1956. <https://doi.org/10.3390/cancers12071956>



17. Martinelli L. P., Iermak I., Moriyama L. T., Requena M. B., Pires L., Kurachi C. Optical clearing agent increases effectiveness of photodynamic therapy in a mouse model of cutaneous melanoma: An analysis by Raman micro-spectroscopy. *Biomed. Opt. Exp.*, 2020, vol. 11, no. 11, pp. 6516–6527. <https://doi.org/10.1364/BOE.405039>
18. Tuchina E. S., Korchenova M. V., Zakoyan A. A., Tuchin V. V. Influence of strain differences on resistance of *Staphylococcus aureus* to photodynamic action using meso-substituted cationic porphyrins. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 216–227 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-216-227>, EDN: IELOFE
19. Tovmasyan A. G., Babayan N. S., Sahakyan L. A., Shahkhatuni A. G., Gasparyan G. H., Aroutiounian R. M., Ghazaryan R. K. Synthesis and *in vitro* anticancer activity of water-soluble cationic pyridylporphyrins and their metallocomplexes. *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2008, vol. 12, iss. 10, pp. 1100–1110. <https://doi.org/10.1142/s1088424608000467>
20. Gyulkhandanyan G. V., Sargsyan A. A., Paronyan M. H., Shevyan M. A. Absorption and fluorescence spectra parameters of cationic porphyrins for photodynamic therapy of tumors. *Biolog. Journal of Armenia*, 2020, vol. 3, iss. 72, pp. 72–76.
21. Bashkatov A. N., Genina E. A., Kozintseva M. D., Kochubey V. I., Gorodkov S. Yu., Tuchin V. V. Optical properties of peritoneal biological tissues in the spectral range of 350–2500 nm. *Opt. Spectrosc.*, 2016, vol. 120, no. 1, pp. 1–8.
22. Khan R., Gul B., Khan S., Nisar H., Ahmad I. Refractive index of biological tissues: Review, measurement techniques, and applications. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, 2021, vol. 33, EN 102192. <https://doi.org/10.1016/j.pdpt.2021.102192>
23. Lazareva E. N., Oliveira L., Yanina I. Yu., Chernomyrdin N. V., Musina G. R., Tuchina D. K., Bashkatov A. N., Zaytsev K. I., Tuchin V. V. Refractive index measurements of tissue and blood components and OCAs in a wide spectral range. In: *Handbook of Tissue Optical Clearing*. CRC Press, 2022, pp. 141–166.
24. Genina E. A. Tissue optical clearing: State of the art and prospects. *Diagnostics*, 2022, vol. 12, no. 7, EN 1534. <https://doi.org/10.3390/diagnostics12071534>
25. Wang R. K. Modelling optical properties of soft tissue by fractal distribution of scatterers. *Journal of Modern Optics*, 2000, vol. 47, no. 1, pp. 103–120.
26. Bashkatov A. N., Genina E. A., Kochubey V. I., Tuchin V. V. Optical properties of human skin, subcutaneous and mucous tissues in the wavelength range from 400 to 2000 nm. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, vol. 38, no. 15, pp. 25–43. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/15/004>
27. Zhao Z., Ma J., Wang Y., Xu Z., Zhao L., Zhao J., Hong G., Liu T. Antimicrobial photodynamic therapy combined with antibiotic in the treatment of rats with third-degree burns. *Front. Microbiol.*, 2021, vol. 12, EN 622410. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.622410>
28. Svenskaya Y. I., Verkhovskii R. A., Zaytsev S. M., Lademann J., Genina E. A. Current issues in optical monitoring of drug delivery via hair follicles. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2025, vol. 217, EN 115477. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2024.115477>

Поступила в редакцию 12.02.2025; одобрена после рецензирования 15.02.2025;  
принята к публикации 18.02.2025; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 12.02.2025; approved after reviewing 15.02.2025;  
accepted for publication 18.02.2025; published 31.03.2025

## ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 89–99

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 89–99  
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-89-99>  
EDN: TDGAZZ

Научная статья  
УДК 595.76

### Мицетофильные жесткокрылые (Coleoptera) Саратовской области: итоги пятилетних исследований

А. С. Сажнев<sup>1, 2</sup> , А. А. Ащеурова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина Российской академии наук, Россия, 152742, Ярославская обл., пос. Борок, д. 101

<sup>2</sup>Объединенная дирекция Мордовского государственного природного заповедника им. П. Г. Смидовича и национального парка «Смольный», Россия, 430005, г. Саранск, ул. Красная, д. 30

<sup>3</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Сажнев Алексей Сергеевич, кандидат биологических наук, <sup>1</sup>старший научный сотрудник лаборатории экологии водных беспозвоночных, <sup>2</sup>старший научный сотрудник научного отдела, [sazh@list.ru](mailto:sazh@list.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0907-5194>

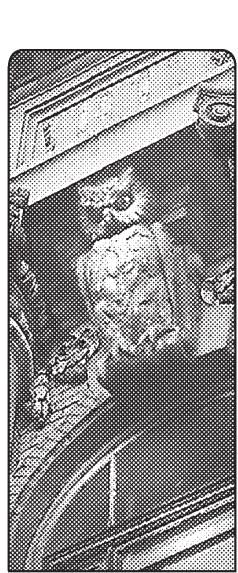
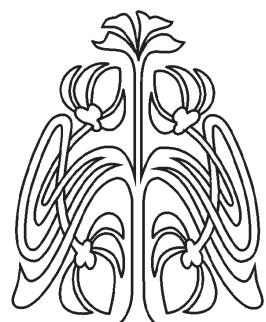
Ащеурова Анастасия Алексеевна, аспирант биологического факультета, [maa9898@mail.ru](mailto:maa9898@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9158-773X>

**Аннотация.** За пять лет исследований (2017–2020 и 2022 гг.) в разных районах Саратовской области было собрано 257 плодовых тел 34 видов Basidiomycetes из порядков Agaricales и Polyporales, Hymenochaetales, Boletaceae, Russulales и Gloeophyllales. Выявлено 108 видов жесткокрылых из 24 семейств, напрямую и/или опосредованно связанных с плодовыми телами грибов. Наибольшее видовое разнообразие отмечено для семейств Staphylinidae – 37 видов, Tenebrionidae – 11, Ciidae – 10, Erotylidae и Mycetophagidae – по 6 видов. По частоте встреч преобладают *Diaperis boleti* – встречен на 16 (из 34) видах базидиальных грибов, *Dacne bipustulata* (на 13), *Mycetophagus quadripustulatus* (12) *Gyrophaena joyi* (11). Эти же виды мицетобионтов доминируют в сборах по численности *Diaperis boleti* (30.6%), *Dacne bipustulata* (17.7%), *Mycetophagus quadripustulatus* (10.2%) и *Gyrophaena joyi* (7.9%). Для четырех видов грибов (с многолетними и однолетними циклами развития плодовых тел) удалось проследить сукцессию мицетофильных жесткокрылых. Трофические группы жесткокрылых на грибах представлены преимущественно мицетофагами в широком смысле (72.5%), хищниками (14.1%), сапронекрофагами и детритофагами (13.4%).

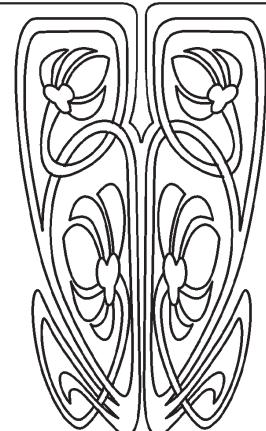
**Ключевые слова:** фауна, биоразнообразие, грибы, консорция, сукцессия, Basidiomycetes, трофические группы

**Благодарности.** Авторы искренне признательны коллегам, помогавшим в организации исследований и предоставившим часть материала – В. В. Аникину, М. В. Лаврентьеву (СГУ, Саратов), А. Н. Володченко (СГУ, Балашов), а также О. В. Костецкому (СГУ, Саратов) за проверку и определение базидиомицетов.

**Источники финансирования.** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 12403250016-4 и частично профинансирована РНФ (проект № 22-14-00026).



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





**Для цитирования:** Сажнев А. С., Ашчулова А. А. Мицетофильные жесткокрылые (Coleoptera) Саратовской области: итоги пятилетних исследований // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 89–99. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-89-99>, EDN: TDGAZZ

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

Article

## Mycetophilous beetles (Coleoptera) of the Saratov Oblast: The results of five years of research

A. S. Sazhnev<sup>1,2</sup> , A. A. Ashcheulova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences, 101 Borok, Yaroslavl Province 152742, Russia

<sup>2</sup>Joint Directorate of the Mordovia State Nature Reserve and National Park "Smolny", 30 Krasnaya St., Saransk 430005, Russia

<sup>3</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

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

Anastasiya A. Ashcheulova, [maa9898@mail.ru](mailto:maa9898@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9158-773X>

**Abstract.** During five years of research (2017–2020 and 2022), 257 fruiting bodies of 34 species of basidiomycetes from the orders Agaricales and Polyporales, Hymenochaetales, Boletaceae, Russulales and Gloeophyllales were collected in different areas of the Saratov region. 108 species of Coleoptera from 24 families were identified that are directly and/or indirectly associated with the fruiting bodies of fungi. The highest species diversity was noted in the families Staphylinidae – 37 species, Tenebrionidae – 11, Ciidae – 10, Erotylidae and Mycetophagidae – 6 species each. In terms of frequency of occurrence, *Diaperis boleti* predominates, found on 16 (out of 34) basidiomycetes, *Dacne bipustulata* (13), *Mycetophagus quadripustulatus* (12) and *Gyrophaena joyi* (11). The same mycetobiont species dominate in the collections in terms of abundance of *Diaperis boleti* (30.6%), *Dacne bipustulata* (17.7%), *Mycetophagus quadripustulatus* (10.2%) and *Gyrophaena joyi* (7.9%). For four fungal species (with perennial and annual cycles of fruiting body development), the succession of mycetophilous Coleoptera could be traced. The trophic groups of Coleoptera on fungi are mainly represented by mycetophages in the broad sense (72.5%), predators (14.1%), sapronecrophages and detritivores (13.4%).

**Keywords:** fauna, biodiversity, fungi, consortium, succession, Basidiomycetes, trophic groups

**Acknowledgements.** The authors are sincerely grateful to the colleagues who helped in organising the research and provided part of the material – Vasiliy V. Anikin, Mikhail V. Lavrentiev (Saratov State University, Saratov), Alexey N. Volodchenko (Saratov State University, Balashov) and Oleg V. Kostetsky (Saratov State University, Saratov) for checking and identifying basidiomycetes.

**Funding.** The work was carried out as part of a state contract with the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, No. 124032500016-4 and partly funded by the RSF (project No. 22-14-00026).

**For citation:** Sazhnev A. S., Ashcheulova A. A. Mycetophilous beetles (Coleoptera) of the Saratov Oblast: The results of five years of research. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 89–99 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-89-99>, EDN: TDGAZZ

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

## Введение

Жесткокрылые насекомые (Insecta: Coleoptera) наравне с двукрылыми (Diptera) одни из самых многочисленных насекомых, ассоциированных с грибами [1]. Плодовые тела грибов (и их споры), выступая в роли организатора гетеротрофной консорции, предоставляют жесткокрылым насекомым места обитания (топические связи) и богатый углеводами и белками источник пищи (трофические связи) [2]. Вероятно, мицетофагия – один из ранних типов питания жесткокрылых [3], а многие жесткокрылые, как на преимагинальных, так и на взрослых стадиях, имеют морфологические адаптации к обитанию в грибном субстрате и питанию им [4–6]. Способность жуков заселять плодовые тела различных грибов описывает как общие адаптивные воз-

можности отряда, так и отражает процесс дифференциации пищевых ниш [7]. Без грибов и жесткокрылых невозможно представить современные лесные сообщества, а их значение в поддержании общего биоразнообразия неоспоримо.

Наше исследование обобщает полученные за пять лет (2017–2020, 2023) данные об эколого-таксономическом аспекте фауны мицетофильных и ассоциированных с грибами жесткокрылых Саратовской области. Обзор опубликованных по теме исследования работ авторов был представлен ранее [8].

## Материал и методы

Сбор энтомологического материала осуществляли в 2017–2020 и 2022 гг. с применением общепринятых методик: ручной сбор с субстра-

та, флотация плодовых тел грибов, применение навесных ловушек [9–10]. Сборы проведены преимущественно вторым автором в разных

районах право- и левобережья Саратовской области (рис. 1), в Балашовском районе материал собран А. Н. Володченко (Балашов).

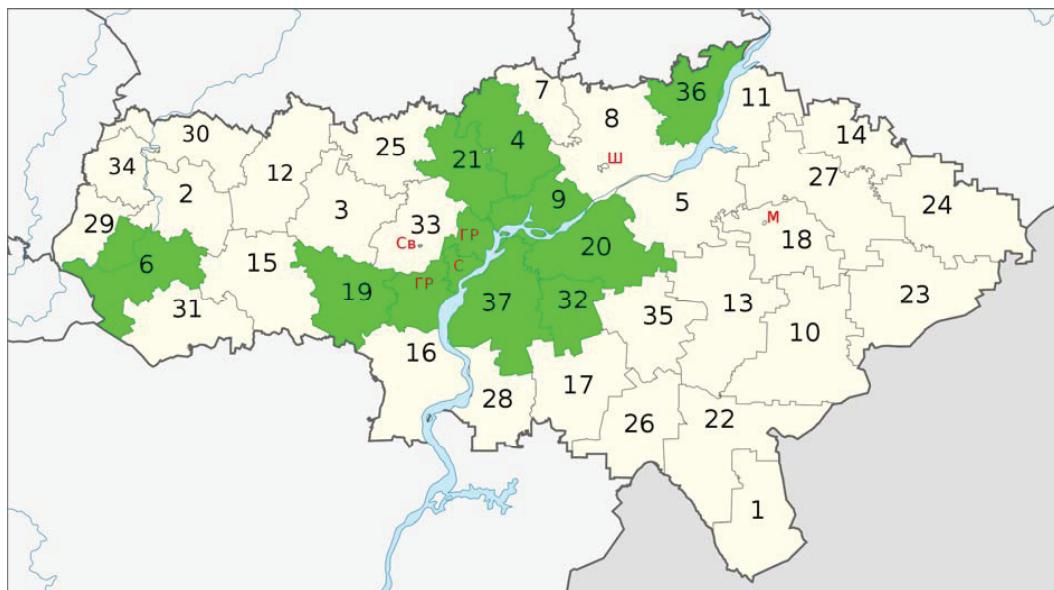


Рис. 1. Административно-территориальное устройство Саратовской области (районы, в которых проводили сбор материала – закрашены): 4 – Базарно-Карабулакский; 6 – Балашовский; 9 – Воскресенский; 19 – Лысогорский; 20 – Марковский; 21 – Новобурасский; 32 – Советский; 36 – Хвалынский; 37 – Энгельсский; С – г. Саратов; ГР – Гагаринский административный район; Св – п. Светлый; Ш – г. Шиханы; М – п. Михайловский (цвет онлайн)

Fig. 1. Administrative-territorial structure of the Saratov Oblast (districts where the material was collected are coloured): 4 – Bazarno-Karabulaksky; 6 – Balashovsky; 9 – Voskresensky; 19 – Lysogorsky; 20 – Marxovsky; 21 – Novoburassky; 32 – Sovetsky; 36 – Khvalynsky; 37 – Engelssky; С – Saratov city; ГР – Gagarinovsky administrative district; Св – Svetly settlement; Ш – Shikhany town; М – Mikhailovsky settlement (color online)

Определение имаго жуков проведено первым автором с применением доступных ключей, включая интернет-проект «Die Käfer Europas» ([www.coleonet.de](http://www.coleonet.de)). Номенклатура принята согласно последним изданиям Каталога жесткокрылых Палеарктики [11–15]. Материал хранится в коллекциях Института биологии внутренних вод (ИБВВ РАН) и зоологического музея Саратовского государственного университета (СГУ).

Определение грибов осуществляли по современной литературе [16–17]. Проверка определения базидиомицетов проведена О. В. Костецким (Саратов).

## Результаты и их обсуждение

Всего за время исследований было собрано 257 плодовых тел 34 видов Basidiomycetes (рис. 2), преимущественно из порядков Agaricales и Polyporales, а также некоторых представите-

лей Hymenochaetales, Boletaceae, Russulales и Gloeophyllales. Еще три вида *Bjerkandera adusta*, *Tyromyces chioneus* и *Xanthoporia radiate* не включены в анализ, так как на их плодовых тела жесткокрылые не были обнаружены.

Наибольшее число проанализированных проб (плодовых тел) (см. рис. 2) собрано для видов *Cerioporus squamosus* (84 экз.), *Laetiporus sulphureus* (38), *Fomes fomentarius* (34), *Fomitopsis pinicola* (14), *Fistulina hepatica* (13), *Cellulariella warnieri* (11) и *Coprinellus micaceus* (10). Высокие качественные показатели выявлены для таких грибов, как *Pluteus cervinus* – 6.0 видов жесткокрылых в пересчете на одно плодовое тело, *Phaeolus schweinitzii* – 5.0, *Pleurotus ostreatus* – 4.5 и *Coprinellus disseminatus* – 4.0, что в первую очередь связано с небольшим количеством (1–3) проб для этих видов. Среднее количество видов жесткокрылых в пересчете на одну пробу составило 1.8 (см. рис. 2), а для массовых видов базидиомицет колеблется в пределах 0.2–0.9.

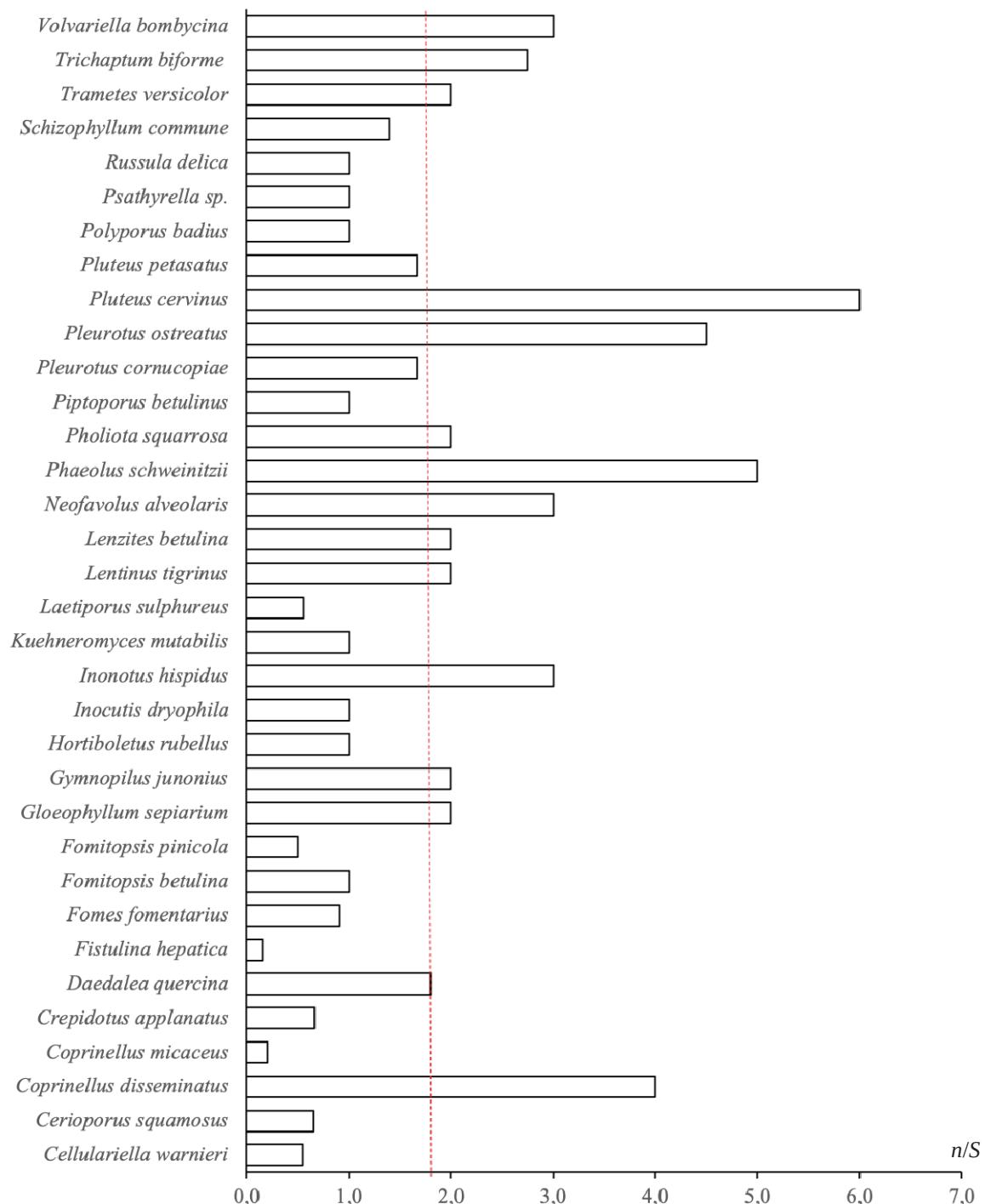


Рис. 2. Виды грибов и количество собранных на них видов жесткокрылых в пересчете на одну пробу (n/S).

Пунктирная линия – среднее значение по всем видам грибов

Fig. 2. Fungal species and number of beetle species collected per sample (n/S). The dotted line is the mean of all fungal species

Всего для 34 видов обследованных Basidiomycetes на территории Саратовской области за пять лет исследований выявлено 108 видов жесткокрылых из 24 семейств напрямую и/или опосредованно связанных с плодовыми телами грибов. Ниже представлен список этих видов,

перечислены их связи с грибами (на плодовых телах каких базидиомицетов были обнаружены жуки) и тип питания (трофические группы) – основные направления пищевой специализации. Для обозначения трофических групп жесткокрылых принятые следующие сокращения:

Д – детритофагия, М – мицетофагия, МФ – миксофагия, ОМФ – облигатная мицетофагия, ОММ – облигатная миксомицетофагия, ОМС – облигатная мицетосапрофагия, СК – сапроксилофагия, СН – сапронекрофагия, ФМ – факультативная мицетофагия, ФХ – факультативное хищничество и Х – хищничество (зоофагия). Виды, впервые приводимые для территории Саратовской области, отмечены знаком «астериск» \* и снабжены соответствующими комментариями.

**Семейство Carabidae:** *Dromius laeviceps* Motschulsky, 1850 – Х (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Harpalus affinis* (Schrank, 1781) – МФ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Harpalus rufipes* (DeGeer, 1774) – МФ (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Limodromus assimilis* (Paykull, 1790) – Х (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Tachyta nana* (Gyllenhal, 1810) – ФХ, ФМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*).

**Семейство Histeridae:** *Eurosomides minor* (P. Rossi, 1792) – Х, ФМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Gnathoncus nannetensis* (Marseul, 1862) – Х (связь с грибами: *Fistulina hepatica*).

**Семейство Leiodidae:** *Agathidium seminulum* (Linnaeus, 1758) – ОММ, ФМ (связь с грибами: *Pluteus petasatus*); *Anisotoma glabra* (Kugelann, 1794) – ОММ, ФМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Anisotoma humeralis* (Fabricius, 1792) – ОММ, ФМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Daedalea quercina*, *Fomitopsis pinicola*).

**Семейство Silphidae:** *Nicrophorus vespilloides* Herbst, 1783 – СН (связь с грибами: *Russula delica*).

**Семейство Staphylinidae:** *Acrotona fungi* (Gravenhorst, 1806) – М, Д (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Anotylus nitidulus* (Gravenhorst, 1802) – МФ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Pleurotus ostreatus*); *Atheta basicornis* (Mulsant & Rey, 1852) – ОМ (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Atheta crassicornis* (Fabricius, 1792) – М, Д (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Pleurotus ostreatus*); *Atheta oblita* (Erichson, 1839) – М, Д, связь с грибами: *Cerioporos squamosus*; *Atheta sodalis* (Erichson, 1837) – М, Д (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Bisnius sordidus* (Gravenhorst, 1802) – Х (связь с грибами: *Cellulariella warnieri*, *Cerioporos squamosus*); *Gyrophaena affinis* Mannerheim, 1830 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Coprinellus disseminatus*, *Daedalea quercina*, *Neofavolus alveolaris*, *Trichaptum biforme*); *Gyrophaena bihamata* C. G. Thomson, 1867 – ОМ (связь с грибами:

*Cerioporos squamosus*, *Pluteus cervinus*); \**Gyrophaena boleti* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*; материал: Советский р-н, с. Степное, 51.3778N 46.8441E, на *Cerioporos squamosus*, 10.06.2023 (17 экз.) А. Ащеурова leg. Вид впервые приводится для Саратовской области); *Gyrophaena joyi* Wendleler, 1924 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Crepidotus applanatus*, *Daedalea quercina*, *Fomes fomentarius*, *Fomitopsis betulina*, *Kuehneromyces mutabilis*, *Neofavolus alveolaris*, *Pluteus cervinus*, *Pluteus petasatus*, *Schizophyllum commune*, *Trichaptum biforme*); *Gyrophaena joyoioides* Wüsthoff, 1937 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Neofavolus alveolaris*, *Pluteus cervinus*, *Pluteus petasatus*); *Gyrophaena lucidula* Erichson, 1837 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Lentinus tigrinus*); *Gyrophaena manca* Erichson, 1839 – ОМ (связь с грибами: *Daedalea quercina*, *Laetiporus sulphureus*); *Gyrophaena strictula* Erichson, 1839 – ОМ (связь с грибами: *Daedalea quercina*); *Gyrohypnus fracticornis* (O. F. Müller, 1776) – Х, ФМ (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Lathrobium impressum* Heer, 1841 – Х, ФМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Lordithon exoletus* (Erichson, 1839) – М, ФХ (связь с грибами: *Pleurotus ostreatus*); *Lordithon lunulatus* (Linnaeus, 1760) – М, ФХ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Laetiporus sulphureus*, *Piptoporus betulinus*); *Lordithon thoracicus* (Fabricius, 1777) – М, ФХ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Coprinellus disseminatus*, *Pluteus petasatus*); *Omalium rivulare* (Paykull, 1789) – Х (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Pleurotus ostreatus*, *Pluteus cervinus*); *Omalium rugatum* Mulsant & Rey, 1880 – Х (связь с грибами: *Pleurotus ostreatus*); *Oxyporus rufus* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Coprinellus disseminatus*); *Philonthus decorus* (Gravenhorst, 1802) – Х (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Scaphidium quadrimaculatum* Olivier, 1790 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*); *Scaphisoma agaricinum* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Crepidotus applanatus*, *Daedalea quercina*, *Laetiporus sulphureus*); *Scaphisoma assimile* Erichson, 1845 – ОМ (связь с грибами: *Inonotus hispidus*); *Scaphisoma balcanicum* Tamanini, 1954 – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Scaphisoma boleti* (Panzer, 1793) – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*, *Neofavolus alveolaris*, *Schizophyllum commune*); *Scaphisoma boreale* Lundblad, 1952 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporos squamosus*, *Fomes fomen-*

*tarius); *Scaphisoma inopinatum* Löbl, 1967 – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Scaphisoma obenbergeri* Löbl, 1963 – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Scaphisoma subalpinum* Reitter, 1881 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*); *Sepedophilus bipustulatus* (Gravenhorst, 1802) – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Sepedophilus marshami* (Stephens, 1832) – ОМ (связь с грибами: *Fistulina hepatica*); *Sepedophilus pedicularius* (Gravenhorst, 1802) – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Tachyporus solitus* Erichson, 1839 – Д, ФМ, ФХ (связь с грибами: *Coprinellus micaceus*).*

**Семейство Elateridae:** *Ampedus pomorum* (Herbst, 1784) – X, СК, ФМ (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*).

**Семейство Dermestidae:** *Attagenus smirnovi* Zhantiev, 1973 – СН (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Hortiboletus rubellus*).

**Семейство Anobiidae:** *Dorcatoma dresdensis* Herbst, 1792 – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*).

**Семейство Nitidulidae:** *Cylloides ater* (Herbst, 1792) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*); *Glischrochilus quadripunctatus* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Laetiporus sulphureus*); *Glischrochilus hortensis* (Geoffroy, 1785) – ОМ (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Pocadius ferrugineus* (Fabricius, 1775) – ОМ (связь с грибами: *Pluteus cervinus*).

**Семейство Monotomidae:** *Rhizophagus bipustulatus* (Fabricius, 1792) – X, ФМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Trichaptum biforme*); *Rhizophagus dispar* (Paykull, 1800) – X, ФМ (связь с грибами: *Trichaptum biforme*).

**Семейство Cryptophagidae:** *Cryptophagus pilosus* Gyllenhal, 1827 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*).

**Семейство Erotylidae:** *Dacne bipustulata* (Thunberg, 1781) – ОМ (связь с грибами: *Cellulariella warnieri*, *Cerioporus squamosus*, *Daedalea quercina*, *Fomes fomentarius*, *Fomitopsis pinicola*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Gymnopilus junonius*, *Inocutis dryophila*, *Lenzites betulina*, *Piptoporus betulinus*, *Pluteus cervinus*, *Pluteus petasatus*, *Trichaptum biforme*, *Volvariella bombycina*); *Dacne pontica* (Bedel, 1868) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomes fomentarius*, *Inocutis dryophila*, *Laetiporus sulphureus*, *Lenzites betulina*); *Triplax aenea* (Schaller, 1783) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomitopsis pinicola*, *Pleurotus cornucopiae*, *Pleurotus ostreatus*); *Triplax*

*collaris* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Fomitopsis betulina*, *Pleurotus cornucopiae*, *Pleurotus ostreatus*); *Triplax lepida* (Falderman, 1835) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Lentinus tigrinus*, *Neofavolus alveolaris*); *Triplax russica* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Neofavolus alveolaris*).

**Семейство Laemophloeidae:** *Cryptoleistes pusillus* (Schönherr, 1817) – ОМ (связь с грибами: *Laetiporus sulphureus*); *Placonotus testaceus* (Fabricius, 1787) – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*).

**Семейство Corylophidae:** *Arthrolips nana* (Mulsant & Rey, 1861) – Д, ФМ (связь с грибами: *Lenzites betulina*); *Arthrolips obscura* (Sahlberg, 1833) – Д, ФМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*; тип питания: факультативная мицетофагия); *Orthoperus atomus* (Gyllenhal, 1808) – Д, ФМ (связь с грибами: *Schizophyllum commune*); *Orthoperus brunnipes* (Gyllenhal, 1808) – Д, ФМ (связь с грибами: *Schizophyllum commune*).

**Семейство Coccinellidae:** *Psyllobora vigintiduopunctata* (Linnaeus, 1758) – М, ФХ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*).

**Семейство Alexiidae:** *Sphaerosoma globosum* (Sturm, 1807) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*).

**Семейство Latridiidae:** \**Dienerella filiformis* (Gyllenhal, 1827) – Д, ФМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*; материал: Советский р-н, с. Степное, 51.3778N 46.8441E, на *Cerioporus squamosus*, 10.06.2023 (1 экз.) А. Ащеурова leg. Вид впервые приводится для Саратовской области); *Enicmus fungicola* C.G. Thomson, 1868 – ОММ, ФМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*); *Enicmus testaceus* (Stephens, 1830) – ОММ, ФМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Latridius brevicollis* (C. G. Thomson, 1868) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Corticaria lapponica* (Zetterstedt, 1838) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*).

**Семейство Bothrideridae:** *Bothrideres contractus* (Geoffroy, 1785) – Д, ФМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*).

**Семейство Cerylonidae:** *Cerylon deplanatum* Gyllenhal, 1827 – ОММ, ФМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Pleurotus ostreatus*, *Trichaptum biforme*).

**Семейство Mycetophagidae:** *Litargus conexus* (Fourcroy, 1785) – ОМ (связь с грибами: *Pholiota squarrosa*); *Mycetophagus multipunctatus* Fabricius, 1792 – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Trichaptum biforme*); *Mycetophagus*

*quadripustulatus* (Linnaeus, 1760) – ОМ (связь с грибами: *Cellulariella warnieri*, *Cerioporus squamosus*, *Coprinellus micaceus*, *Daedalea quercina*, *Fomes fomentarius*, *Fomitopsis betulina*, *Fomitopsis pinicola*, *Laetiporus sulphureus*, *Phaeolus schweinitzii*, *Pleurotus cornucopiae*, *Trichaptum biforme*, *Volvariella bombycina*); *Mycetophagus decempunctatus* Fabricius, 1801 – ОМ (связь с грибами: *Inonotus hispidus*, *Laetiporus sulphureus*); *Mycetophagus piceus* (Fabricius, 1777) – ОМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Daedalea quercina*, *Gymnopilus junonius*, *Inocutis dryophila*); *Typhaea stercorea* (Linnaeus, 1758) – ОМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*).

**Семейство Ciidae:** *Cis comptus* Gyllenhal, 1827 – ОМС (связь с грибами: *Phaeolus schweinitzii*, *Pluteus cervinus*); *Cis festivus* (Panzer, 1793) – ОМС (связь с грибами: *Gloeophyllum sepiarium*); *Cis jacquemartii* Mellié, 1848 – ОМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*, *Trichaptum biforme*); *Cis rugulosus* Mellie, 1848 – ОМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*, *Trametes versicolor*); *Ennearthron cornutum* (Gyllenhal, 1827) – ОМС (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomes fomentarius*, *Schizophyllum commune*, *Trichaptum biforme*); *Octotemnus glabriculus* (Gyllenhal, 1827) – ОМС (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomes fomentarius*, *Trametes versicolor*); *Orthocis lucasi* (Abeille de Perrin, 1874) – ОМС (связь с грибами: *Schizophyllum commune*); *Ropalodontus perforatus* (Gyllenhal, 1813) – ОМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Ropalodontus strandi* Lohse, 1969 – ОМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Sulcasis nitidus* (Fabricius, 1792) – ОМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*).

**Семейство Zopheridae:** *Bitoma crenata* (Fabricius, 1775) – М, ФХ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Phaeolus schweinitzii*).

**Семейство Tenebrionidae:** *Alphitophagus bifasciatus* (Say, 1824) – ОМС (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*); *Bolitophagus reticulatus* (Linnaeus, 1767) – ОМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*); *Corticeus bicolor* (Olivier, 1790) – X, ФМС (связь с грибами: *Fomes fomentarius*, *Laetiporus sulphureus*, *Pholiota squarrosa*); *Diaperis boleti* (Linnaeus, 1758) – ОМС (связь с грибами: *Cellulariella warnieri*, *Cerioporus squamosus*, *Coprinellus disseminatus*, *Fomes fomentarius*, *Fomitopsis betulina*, *Fomitopsis pinicola*, *Inocutis dryophila*, *Inonotus hispidus*, *Laetiporus sulphureus*, *Phaeolus schweinitzii*, *Pholiota squarrosa*, *Pleurotus ostreatus*, *Pluteus petasatus*, *Polyporus*

*badius*, *Trichaptum biforme*, *Volvariella bombycina*); *Eledona agricola* (Herbst, 1783) – ОМС (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomes fomentarius*, *Laetiporus sulphureus*, *Pholiota squarrosa*, *Pluteus cervinus*); *Mycetochara flavipes* (Fabricius, 1792) – Д, СК, ФМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*); *Neomidia haemorrhoidalis* (Fabricius, 1787) – ОМС (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomes fomentarius*, *Inonotus hispidus*); *Pentaphyllus chrysomeloides* (Rossi, 1792) – ОМС (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*, *Fomitopsis pinicola*, *Laetiporus sulphureus*); *Pentaphyllus testaceus* (Hellwig, 1792) – ОМС (связь с грибами: *Cellulariella warnieri*); *Prionychus ater* (Fabricius, 1775) – СК, ФМ (связь с грибами: *Cerioporus squamosus*); *Prionychus melanarius* (Germar, 1813) – СК, ФМ (связь с грибами: *Fomes fomentarius*).

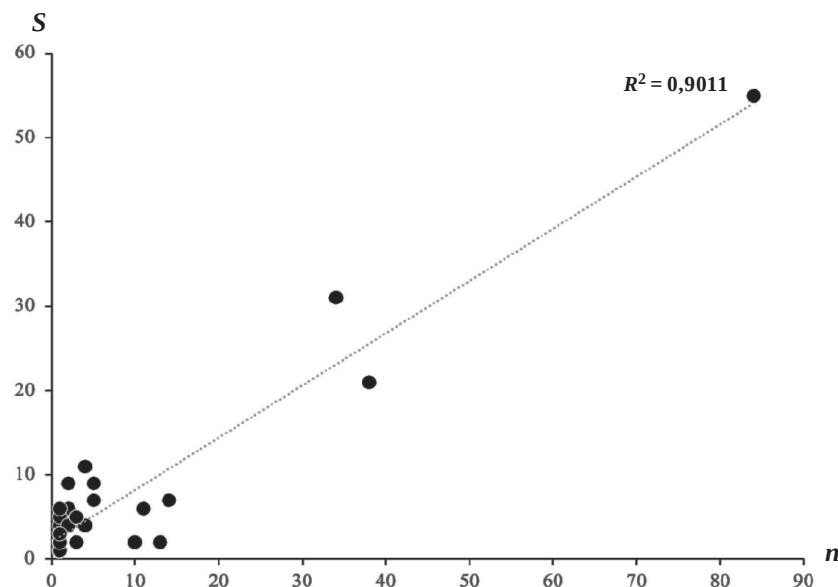
**Семейство Curculionidae:** *Tomicus piniperda* (Linnaeus, 1758) – СК, ФМ (связь с грибами: *Schizophyllum commune*).

Наибольшее видовое разнообразие в сборах с плодовых тел базидиомицетов выявлено для семейств Staphylinidae – 37 видов, Tenebrionidae – 11, Ciidae – 10, Erotylidae и Mycetophagidae – по 6 видов. Более всего видов жесткокрылых отмечено для плодовых тел *Cerioporus squamosus* – 55 видов, *Fomes fomentarius* – 31, *Laetiporus sulphureus* – 21 и *Trichaptum biforme* – 11, что согласуется с количеством проб (обследованных плодовых тел) для этих грибов (рис. 3). Среднее число видов мицетофильных жесткокрылых для разных видов базидиомицетов составило 6.65.

По частоте встреч преобладают несколько видов. Так, *Diaperis boleti* встречен на 16 (из 34) видах базидиальных грибов, вид *Dacne bipustulata* – на 13, *Mycetophagus quadripustulatus* обнаружен на 12 видах субстрата, а *Gyrophaena joyi* – на 11 видах.

Эти же виды мицетобионтов доминировали (шкала Ренконена, > 5%) в сборах (2018 г.) по численности на всех (обобщенно) типах субстрата *Diaperis boleti* (30.6%), *Dacne bipustulata* (17.7%), *Mycetophagus quadripustulatus* (10.2%) и *Gyrophaena joyi* (7.9%) [8].

Топические и трофические связи внутри микроконсорции во многом определяются видом гриба, строением его плодового тела и степенью онтогенеза ядра консорции. Например, в наших исследованиях на *Pluteus petasatus* по численности вид *Gyrophaena joyi* составлял до 100% сборов, выступая в роли сверхдоминанта, на грибах *Laetiporus sulphureus* (2019 г.) отмечено полное доминирование имаго *Eledona agricola* – 97.2%, а





Живые, растущие плодовые тела крайне редко заселяются жесткокрылыми [7], и в наших исследованиях на таких грибах жуки не отмечены. Обычно заселение происходит в период спороношения (I стадия), II стадия связана с заселением плодовых тел комплексом основных деструкторов. На III и IV стадиях происходит разрушение грибов, на последней из них, когда плодовые тела базидиомицетов утрачивают структурные свойства, жесткокрылые обычно уже не играют активной роли в их утилизации.

Как видно из таблицы, на I стадии плодовые тела грибов заселены преимущественно мелкими Staphylinidae (включая Scaphidiinae), которые питаются трубочками гимения и спорами, а также облигатными миксомицетофагами из семейства Leiodidae. На II стадии основную роль, как на одно- так и многолетних плодовых тела базидиомицетов, начинают

играть мицетофаги-деструкторы – представители семейств Erotylidae, Mycetophagidae, Ciidae, Anobiidae и др. На однолетних плодовых телаах на этой стадии встречены Nitidulidae, Latridiidae, некоторые Staphylinidae, продолжающие питаться гименеем – эта фаза для однолетних плодовых тел является переходной, что, вероятно, отражает более высокую скорость онтогенеза и смены стадий развития базидиом. При переходе на III стадию развития главенствующую роль в утилизации плодовых тел грибов играют мицетосапрофаги семейств Ciidae и Tenebrionidae, некоторые из них встречаются и на IV стадии.

В целом на плодовых телаах всех исследованных видов базидиомицетов трофические группы жесткокрылых представлены весьма разнообразно (рис. 4), с преобладанием мицетофагов в широком смысле.

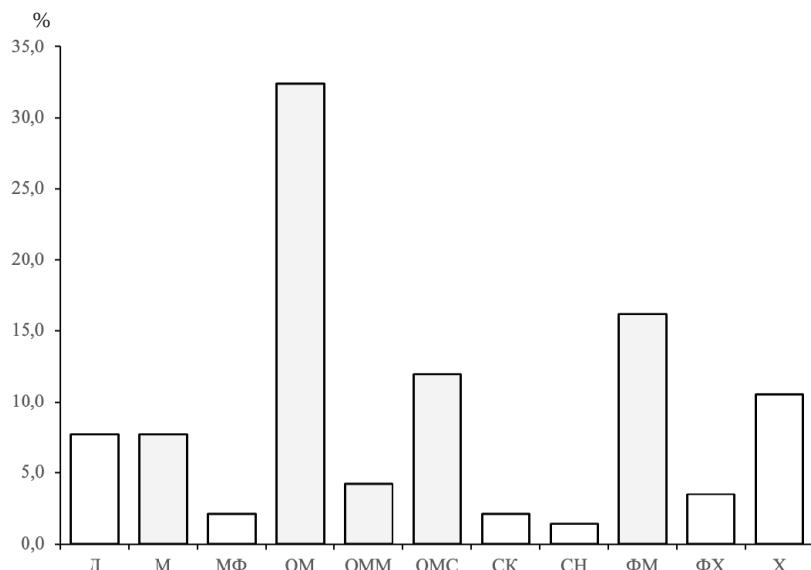


Рис. 4. Доли трофических групп жесткокрылых на плодовых телаах базидиомицетов Саратовской области (серым окрашены мицетофаги в широком смысле [sensu lato]). Расшифровка сокращений трофических групп представлена ранее в тексте

Fig. 4. Proportions of trophic groups of Coleoptera on fruiting bodies of basidiomycetes of the Saratov region (mycetophages in the broad sense [sensu lato] are coloured grey). A transcription of trophic group abbreviations is provided earlier in the text

Большинство (72.5%) отмеченных видов жесткокрылых связано в питании непосредственно с грибами, сюда включены облигатные (32.4%) и факультативные (16.2%) мицетофаги, облигатные миксомицетофаги (4.2%) и мицетосапрофаги (12.0%). Высокий процент специализированных обитателей грибов отражает эволюционную обособленность мицетофиль-

ных сообществ и прочную связь внутри системы «грибы–насекомые» [7]. Хищники (14.1%) представлены как случайными, не связанными с плодовыми телами грибов напрямую, так и весьма специализированными видами (Staphylinidae, *Corticeus bicolor*), которые включены в состав микроконсорций; для некоторых из них отмечены случаи сапроксилофагии и факуль-

тативной мицетофагии. Остальные виды образуют группу сапрофагов (сапронекрофаги, детритофаги), имеющую факультативную связь с грибами, в основном на III стадии отмирания плодовых тел.

Существенных различий в локальных фаунах мицетофильных жесткокрылых саратовского Правобережья и Заволжья при бинарном сравнении по коэффициенту сходства (Жаккара) не обнаружено –  $K_j = 0.785$  (общность 78%). Это объяснимо как высокой вагильностью имаго жесткокрылых, для которых Волга исторически и в рецентном состоянии не является географическим барьером, так и пространственной близостью к пойме основных точек отбора проб в левобережных районах Саратовской области, по сути находящихся в едином интразональном ландшафте лесных сообществ, включающем и селитебные биотопы. Возможно, что конкретные исследования в степной и полупустынной зонах Заволжья позволят обнаружить более существенные различия видовых комплексов, ассоциированных с грибами жесткокрылых, но и они, скорее всего, будут отражать зональные особенности, связанные в первую очередь с видовым составом базидиомицетов как организаторов микоконсорции, а не зоogeографические тренды в фауне мицетобионтов.

## Заключение

Грибные сообщества и связанные с ними жесткокрылые – неотъемлемая часть большинства природных экосистем. Разнообразие плодовых тел, их строение и сукцессионные изменения в процессе роста предоставляют огромные возможности для обитания на них большому количеству жесткокрылых из разных систематических групп, как напрямую связанных с базидиомицетами трофически (мицетофаги), так и опосредованно находящихся на грибах укрытие и пищу (хищники, детрито- и сапрофаги). Разные виды грибов заселяются неоднородно, что зависит от строение гименофора, от стадии онтогенеза плодового тела, биотопа произрастания и др. Для Саратовской области в результате планомерных исследований за пять лет удалось обнаружить более 100 видов жуков из 24 семейств, ассоциированных с грибными сообществами. Эта цифра несомненно не окончательна, но вполне весома, например, для Урала связь с дереворазрушающими базидиальными грибами отмечена для 208 видов жесткокрылых из

34 семейств [7], что, учитывая различие в природных зонах и длительности исследований, может говорить о достаточной (но не полной) степени изученности мицетофильных жесткокрылых Саратовского региона.

## Список литературы

1. Hammond P. M., Lawrence J. F. Mycophagy in Insects: A summary // Insect-fungus interactions. London : Academic Press, 1989. P. 275–324.
2. Lundgren J. G. Nutritional aspects of non-prey foods in the life histories of predaceous Coccinellidae // Biological Control. 2009. Vol. 51. P. 294–305.
3. Leschen R. A. B. Beetles feeding on bugs (Coleoptera, Hemiptera): Repeated shifts from mycophagous ancestors // Invertebrate Taxonomy. 2000. Vol. 14. P. 917–929.
4. Hanley R. S. Mandibular allometry and male dimorphism in a group of obligately mycophagous beetles (Insecta: Coleoptera: Staphylinidae: Oxyporinae) // Biological Journal of the Linnean Society. 2001. Vol. 72. P. 451–459.
5. Leschen R. A. B., Beutel R. G. Pseudotracheal tubes, larval head, and mycophagy in *Sepedophilus* (Coleoptera: Staphylinidae: Tachyporinae) // Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research. 2001. Vol. 39. P. 25–35.
6. Betz O. The eating instruments of spore-feeders // German Research. 2004. Vol. 26. P. 27–29.
7. Красуцкий Б. В. Мицетофильные жесткокрылые Урала и Зауралья. Т. 2. Система «Грибы – насекомые». Челябинск : Урал. отд-ние Рус. энтомол. о-ва, 2005. 213 с.
8. Сажнев А. С., Миронова А. А. Мицетофильные жесткокрылые (Coleoptera) микоконсорций базидиальных грибов (Fungi: Basidiomycota) Саратовской области. Итоги изучения (2017–2020) // Труды Мордовского государственного природного заповедника им. П. Г. Смидовича. 2021. Вып. 26. С. 193–204.
9. Schigel D. S. Collecting and rearing fungivorous Coleoptera // Revue d'Écologie (Terre, Vie) Supplement. 2008. Vol. 10. P. 15–20.
10. Голуб В. Б., Цуриков М. Н., Прокин А. А. Коллекции насекомых: сбор, обработка и хранение материала. М. : КМК, 2012. 339 с.
11. Alonso-Zarazaga M. A., Barrios H., Borovec R., Bouchard P., Caldara R. Cooperative catalogue of Palaearctic Coleoptera Curculionoidea // Monografías Electrónicas S.E.A. 2022. Vol. 8. P. 1–556.
12. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 2/1. Hydrophiloidea – Staphylinoidea / eds. I. Löbl, D. Löbl. Revised and updated version. Leiden ; Boston : Brill Publ., 2015. 1702 p.
13. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata-Myxophaga-Adephaga / eds. I. Löbl, D. Löbl. Revised and updated edition. Leiden ; Boston : Brill Publ., 2017. 1443 p.
14. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 4. Elateroidea, Derodontidae, Bostrichoidea, Lymexyloidea, Cleroidea

- and Cucujoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books Publ., 2007. 935 p.
15. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 5. Tenebrionoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Revised and updated 2nd edition. Stenstrup : Apollo Books Publ., 2020. 935 p.
16. Леско Т. Грибы, определитель. М. : Астрель, ACT, 2003. 304 с.
17. Косолапов Д. А. Афиллофороидные грибы среднетаежных лесов Европейского Северо-Востока России. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 230 с.
- References**
1. Hammond P. M., Lawrence J. F. Mycophagy in Insects: A summary. In: *Insect–fungus interactions*. London, Academic Press, 1989, pp. 275–324.
  2. Lundgren J. G. Nutritional aspects of non-prey foods in the life histories of predaceous Coccinellidae. *Biological Control*, 2009, vol. 51, pp. 294–305.
  3. Leschen R. A. B. Beetles feeding on bugs (Coleoptera, Hemiptera): Repeated shifts from mycophagous ancestors. *Invertebrate Taxonomy*, 2000, vol. 14, pp. 917–929.
  4. Hanley R. S. Mandibular allometry and male dimorphism in a group of obligately mycophagous beetles (Insecta: Coleoptera: Staphylinidae: Oxyphorinae). *Biological Journal of the Linnean Society*, 2001, vol. 72, pp. 451–459.
  5. Leschen R. A. B., Beutel R. G. Pseudotracheal tubes, larval head, and mycophagy in *Sepedophilus* (Coleoptera: Staphylinidae: Tachyporinae). *Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research*, 2001, vol. 39, pp. 25–35.
  6. Betz O. The eating instruments of spore-feeders. *German Research*, 2004, vol. 26, pp. 27–29.
  7. Krasutsky B. V. *Mitsetofi l'nyye zhestkokrylyye Urala i Zaural'ya. T. 2. Sistema "Griby – nasekomyye"* [Fungivorous Coleoptera of Ural and Trans-Ural. Vol. 2. "Fungi – Insects" System]. Chelyabinsk, Ural Branch of the Russian Entomological Society Publ., 2005. 213 p. (in Russian).
  8. Sazhnev A. S., Mironova A. A. Fungivorous beetles (Coleoptera) in mycoconsortiums of basidiomycetes (Fungi: Basidiomycota) in Saratov oblast the results of the study (2017–2020). *Proceedings of the Mordovian State Natural Reserve named after P. G. Smidovich*, 2021, vol. 26, pp. 193–204 (in Russian).
  9. Schigel D. S. Collecting and rearing fungivorous Coleoptera. *Revue d'Écologie (Terre, Vie) Supplement*, 2008, vol. 10, pp. 15–20.
  10. Golub V. B., Tsurikov M. N., Prokin A. A. *Collections of insects: Collecting, processing and storage*. Moscow, KMK Scientific Press Ltd., 2012. 339 p. (in Russian).
  11. Alonso-Zarazaga M. A., Barrios H., Borovec R., Bouchard P., Caldara R. Cooperative catalogue of Palaearctic Coleoptera Curculionoidea. *Monografias Electrónicas S.E.A*, 2022, vol. 8, pp. 1–556.
  12. Löbl I., Löbl D., eds. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 2/1. Hydrophiloidea – Staphylinoidea. Revised and updated version*. Leiden, Boston, Brill Publ., 2015. 1702 p.
  13. Löbl I., Löbl D., eds. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata–Myxophaga–Adephaga. Revised and updated edition*. Leiden, Boston, Brill Publ., 2017. 1443 p.
  14. Löbl I., Smetana A., eds. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 4. Elateroidea, Derodontoidea, Bostrichoidea, Lymexyloidea, Cleroidea and Cucujoidea*. Stenstrup, Apollo Books Publ., 2007. 935 p.
  15. Löbl I., Smetana A., eds. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 5. Tenebrionoidea. Revised and updated 2nd edition*. Stenstrup, Apollo Books Publ., 2020. 935 p.
  16. Laessoe T. *Griby. Opridelitel'* [Mushrooms]. Moscow, AST, Astrel', 2003. 304 p. (in Russian).
  17. Kosolapov D. A. *Afilloforoidnye griby srednetayezhnykh lesov Evropeyskogo Severo-Vostoka Rossii* [Aphyllophoroid fungi of the taiga forests of the European Northeast of Russia]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2008. 232 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 17.05.2024; одобрена после рецензирования 20.09.2024; принята к публикации 28.09.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 17.05.2024; approved after reviewing 20.09.2024; accepted for publication 28.09.2024; published 31.03.2025

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 100–113

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 100–113

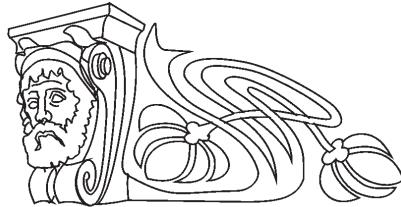
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-100-113>, EDN: VWTHKW

Научная статья

УДК 574.24:615.322

## Экологогигиенические исследования надземной части полыни горькой синантропной флоры Центральной России



Н. А. Дьякова

Воронежский государственный университет, Россия, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Дьякова Нина Алексеевна, доктор фармацевтических наук, доцент, доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, [Ninochka\\_V89@mail.ru](mailto:Ninochka_V89@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0766-3881>

**Аннотация.** Центральная Россия традиционно является важнейшим районом растениеводства и земледелия. Цель настоящего исследования – экологогигиеническое изучение накопления тяжелых металлов и мышьяка, а также биологически активных веществ в надземной части полыни горькой (*Artemisia absinthium* L.), заготовленных в урбокенозах Центральной России. В условиях эксперимента было проанализировано свыше 50 образцов надземной части полыни горькой, заготовленных на различных в плане антропогенного воздействия территориях Воронежской области, как типичного региона средней полосы России, на предмет содержания тяжелых металлов и мышьяка, а также флавоноидов, экстрактивных веществ и эфирных масел. Выявлено наличие физиологических барьеров, препятствующих аккумуляции избытка ряда токсичных элементов (свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, кобальт, никель, хром) в растении. Надземная часть полыни горькой в значительных количествах аккумулирует медь и цинк. Особенности аккумуляции тяжелых металлов необходимо учитывать при планировании мест заготовки полыни горькой и оценке качества сырья. Выявлено, что на накопление в надземной части полыни горькой флавоноидов и экстрактивных веществ, извлекаемых 70% спиртом этиловым, определяемые токсичные элементы оказывают слабое влияние; для всех тяжелых металлов и мышьяка отмечено отрицательное влияние на содержание эфирных масел.

**Ключевые слова:** *Artemisia absinthium* L., полынь горькая, тяжелые металлы, мышьяк, флавоноиды, экстрактивные вещества, эфирные масла

**Для цитирования:** Дьякова Н. А. Экологогигиенические исследования надземной части полыни горькой синантропной флоры Центральной России // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 100–113. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-100-113>, EDN: VWTHKW

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

Article

**Ecological and hygienic studies of the aerial part of wormwood of the bitter synanthropic flora of Central Russia**

**N. A. Dyakova**

Voronezh State University, 1 University Pl., Voronezh 394006, Russia

Nina A. Dyakova, [Ninochka\\_V89@mail.ru](mailto:Ninochka_V89@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0766-3881>

**Abstract.** Central Russia is traditionally the most important area of crop production and agriculture. The purpose of this study was the ecological and hygienic study of the accumulation of heavy metals and arsenic, as well as biologically active substances in the aboveground part of bitter wormwood (*Artemisia absinthium* L.), harvested in urbocenoses of Central Russia. Under the conditions of the experiment, more than 50 samples of the aboveground part of bitter wormwood prepared in the territories of the Voronezh region, which are different in terms of anthropogenic impact, from a typical region of central Russia, were analyzed for the content of heavy metals and arsenic, as well as flavonoids, extractive substances and essential oils. The presence of physiological barriers that prevent the accumulation of an excess of a number of toxic elements (lead, cadmium, mercury, arsenic, cobalt, nickel, chromium) in the plant was revealed. The aerial part of the wormwood is bitter with significant accumulated quantities of copper and zinc. The peculiarities of accumulation of heavy metals should be taken into account when planning places for harvesting bitter wormwood and assessing the quality of raw materials. It was revealed that the accumulation of bitter flavonoids and extractive substances extracted with 70% ethyl alcohol in the aerial part of wormwood is slightly influenced by the toxic elements determined; for all heavy metals and arsenic, a negative effect on the content of essential oils was noted.

**Keywords:** *Artemisia absinthium* L., wormwood is bitter, heavy metals, arsenic, flavonoids, extractives, essential oils

**For citation:** Dyakova N. A. Ecological and hygienic studies of the aerial part of wormwood of the bitter synanthropic flora of Central Russia. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 100–113 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-100-113>, EDN: VWTHKW

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



## Введение

В силу ежегодно возрастающей техногенной нагрузки на окружающую среду увеличивается актуальность контроля за состоянием природных экосистем, установления их эколого-гигиенических показателей под влиянием разнообразных одновременно действующих антропогенных факторов. При этом растения из-за их значительной зависимости от экологического состояния почв, воды, воздуха, часто используются в роли индикаторов загрязнения окружающей среды [1–3].

Полынь горькая (*Artemisia absinthium* L.) – многолетнее травянистое растение, является синантропным рудеральным видом, сырье которого заготавливается от дикорастущих особей. На территории России встречается практически повсеместно, часто доминирует в формирующихся после антропогенного нарушения фитоценозах [4, 5]. Надземная часть полыни горькой широко используется в медицине как гепатопротекторное, желчегонное, спазмолитическое, противовоспалительное, антисептическое, противопаразитарное средство, улучшает аппетит, а также в пивоваренном и ликероводочном производстве для изготовления вермутов и бальзамов [4, 6–10].

Повсеместное распространение и высокая чувствительность к различным экотоксикантам полыни горькой объясняет ее широкое использование в качестве объекта эколого-гигиенических исследований антропогенного загрязнения окружающей среды [11–20].

Ю. А. Брудастовым и Т. Н. Васильевой при изучении флоры урбоценозов Оренбургской области выявлены высокие аккумулирующие возможности надземной части полыни горькой в отношении кадмия и свинца [11].

А. С. Королевым на примере промышленного урбоценоза Оренбургской области показана высокая аккумуляция надземной частью полыни горькой никеля [12].

Н. О. Милютиной на примере урбоценозов Тамбовской области выявлена тесная взаимосвязь между содержанием меди, цинка, никеля и свинца в грунте и концентрациями их в надземной части полыни горькой. Результаты исследования позволили дать рекомендации по использованию полыни горькой в качестве перспективного растения для фиторемедиации почв [13].

Е. С. Сунцовой на основе исследования более десяти растительных видов урбоценозов Кирово-Чепецкого промышленного комплекса

выявлена высочайшая аккумулирующая способность надземной части полыни горькой к соединениям кадмия, свинца, меди [14].

С. Г. Скугорева, изучая тот же урбоценоз, показала высокую активность надземной части полыни горькой к накоплению из почв не только кадмия, свинца, меди, но и ртути, марганца, кобальта, железа, никеля [15].

В. Б. Любимовым на основе эколого-гигиенических исследований фитоценозов Брянской области показано, что надземная часть полыни горькой относится к биоконцентратам цинка, хрома, меди и стронция [16].

С. С. Позняк экспериментально подтвердил селективную способностью надземной части полыни горькой к накоплению хрома, свинца, кобальта, олова, циркония, стронция, что также указывает на перспективность растения для фиторемедиации почв [17].

Сравнительные исследования Я. И. Попп и Т. И. Боковой, напротив, позволили отметить минимальные аккумулирующие способности надземной части полыни горькой в отношении кадмия, а также меди [18].

Т. С. Чибрик на примере урбоценозов Челябинской области доказала способность полыни горькой к аккумуляции избытка токсичных элементов при высоком их содержании в среде произрастания, при этом угнетения развития растения не отмечено. Также показано снижение коэффициентов накопления тяжелых металлов в надземной части полыни горькой, произрастающей на почвах с высокими концентрациями органических веществ [19].

Р. Н. Аюовой и В. С. Никитиной изучена динамика накопления флавоноидов в надземной части полыни горькой урбоценозов республики Башкортостан. Максимальная концентрация флавоноидов отмечена в контрольных образцах (1,8 мг/г). В сырье урбоценозов выявлено снижение содержания флавоноидов (1,0 мг/г и менее), что авторы связывают с высокими концентрациями в почвах кадмия, свинца, меди и органических токсичных соединений [20].

Таким образом, обзор известных эколого-гигиенических исследований качества надземной части полыни горькой показал, что ранее полученные результаты имеют разногласия. Это указывает на актуальность комплексных региональных исследований по изучению особенностей накопления данным видом растительного сырья экотоксикантов, а также их влияния на биосинтез биологически активных веществ (БАВ).

Цель исследования – эколого-гигиеническое изучение накопления тяжелых металлов и мышьяка, а также БАВ в надземной части полыни горькой, заготовленной в урбоценозах Центральной России.

## Материалы и методы

Исследования проводились на основе Воронежской области как типичного региона Центральной России [2, 3]. Для заготовки образцов были выбраны естественные заросли полыни горькой на следующих территориях (табл. 1): заповедные (контрольные) зоны (1–3); территория разработки медно-никелевых месторождений (4); зоны загрязнения после аварии в Чернобыле (5–7); атомная электростанция (8); высоковольтные линии электропередач (ВЛЭ) (9); сельскохозяйственные поля (10–22); промышленные предприятия (23, 24, 28); города (25, 26, 31); теплоэлектроцентраль (ТЭЦ) (27); городское водохранилище (29); аэропорт (30); дороги разной степени загруженности (32–51).

Заготовку надземной части полыни горькой проводили в сухую погоду в период начала цветения растения, сушили естественным образом. Величина каждой воздушно-сухой пробы сырья составляла не менее 200,0 г в пересчете на абсолютно сухое сырье. Концентрацию токсичных элементов определяли по ОФС.1.5.3.0009 [21]. Измеряли содержание нормируемых элементов – ртути, кадмия, свинца, мышьяка, а также наиболее токсичных ненормируемых в настоящее время металлов – никеля, цинка, кобальта, хрома и меди. Содержание в сырье суммы флавоноидов в пересчете на рутин, эфирных масел и экстрактивных веществ, извлекаемых 70% спиртом, определяли в соответствии с ФС.2.5.0033.15 [22]. В эксперименте использовали атомно-абсорбционный спектрометр «МГА-915МД», спектрофотометр «СФ-2000», водянную баню «ULAB UT-4302E». Каждое определение проводили трижды, результаты статистически обрабатывали при доверительной вероятности 0,95.

Изучение взаимосвязи между количественным содержанием токсичных элементов и БАВ проводили на основе корреляционного анализа. При интерпретации рассчитанных коэффициентов корреляции Пирсона применяли шкалу Чеддока [3]. Различия достоверны на 5%-ном уровне значимости (табл. 1–4).

## Результаты и их обсуждение

Концентрации токсичных элементов и БАВ в изучаемых образцах надземной части полыни горькой представлены в табл. 1.

Концентрация свинца в сырье не превышала предельно допустимой концентрации [21]. Концентрация металла в образцах составляла от 0,2 до 2,0 мг/кг. Ранее проведенные исследования [23–25] показали, что содержание свинца в верхних слоях почв изучаемых территорий находится на уровне от 1,7 до 34,6 мг/кг (см. табл. 2). Объяснить невысокую аккумуляцию свинца в надземной части полыни горькой представляется возможным тем, что соединения его малорастворимы, а потому малодоступны для растения. Также, вероятно, имеет место наличие физиологического барьера в самом растении, препятствующего накоплению данного экотоксиканта. Известно, что клетки ризодермы и чехлика корней высших растений выделяют слизь, содержащую уроновые кислоты, прочно связывающие тяжелые металлы, что уменьшает их биодоступность для растения [2, 17].

Концентрация ртути в растительных образцах варьировала от 0,002 до 0,009 мг/кг, что на порядки меньше предельно допустимых норм [21]. Концентрация ртути в почвах изучаемых территорий составляла 0,01–0,24 мг/кг [24]. В почве ртуть также образует малорастворимые соединения, достаточно прочно удерживающие почвенными коллоидами [3, 15].

Содержание кадмия варьировало от 0,02 до 0,56 мг/кг, что также не превышало предельно допустимой концентрации [21], и значительно меньше содержания металла в верхних слоях почв изучаемых территорий (0,02–0,71 мг/кг) [25]. Низкий уровень аккумуляции кадмия, являющегося блокатором ряда ферментных систем, можно также связать с механизмом физиологической блокировки всасывания токсичных элементов [2, 24].

В ряде образцов полыни горькой отмечено превышение предельно допустимой концентрации мышьяка (в сырье, заготовленном вблизи ТЭЦ, промышленных предприятий, на улице города и вдоль водохранилища, вблизи аэропорта, вблизи автотрасс М4, А144 и железной дороги) [21]. Концентрация мышьяка в почвах составляла 0,6–3,8 мг/кг [24]. Соединения мышьяка также обладают способностью образовывать малорастворимые органические комплексы в почвенном растворе [25].



Таблица 1 / Table 1

**Содержание тяжелых металлов и мышьяка и БАВ в надземной части полыни горькой**  
**Content of heavy metals and arsenic and biologically active substances in the aboveground part of bitter wormwood**

№	Район сбора / Area of collecting	Содержание токсичных элементов, мг/кг / Content of toxic elements, mg/kg						Содержание БАВ, % / Content of biologically active substances, %					
		Синильный / Lead	Меркурий / Mercury	Кадмий / Cadmium	Марганец / Arsenic	Хром / Chromium	Молибден / Nickel	Кобальт / Cobalt	Медь / Copper	Цинк / Zinc	Биотин / Витамин B	Флавоноиды / Flavonoids	Эфирные масла / Essential oils
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Территория Воронежского биосферного заповедника / Territory of the Voronezh Biosphere Reserve	0,3	0,005	0,03	0,34	0,9	0,7	0,2	12,7	25,6	26,0	0,46	1,85
2	Территория Хоперского заповедника / Territory of the Khopersky Reserve	0,3	0,004	0,02	0,22	1,3	0,6	0,3	19,1	28,1	29,6	0,38	-
3	Территория Теллермановского леса / Tellerman Forest Territory	0,3	0,005	0,04	0,20	0,7	0,9	0,2	15,5	23,8	30,1	0,57	2,04
4	Село Елань-Колено / Elan-Koleno village	0,4	0,005	0,05	0,39	1,9	0,4	0,3	12,6	27,0	25,8	0,41	-
5	Село Нижнедевицк / Nizhnedevitsk village	0,5	0,006	0,07	0,31	0,8	0,5	0,4	15,6	19,0	34,7	0,85	-
6	Улица города Острогожск / Street of the city of Ostrogozhsk	0,5	0,006	0,05	0,43	2,7	1,4	0,4	16,4	36,4	31,6	0,92	0,98
7	Улица города Семилуки / Semiluki City Street	0,6	0,004	0,08	0,45	1,5	1,0	0,3	21,9	39,6	37,3	0,91	-
8	Улица города Нововоронеж / Novovoronezh City Street	0,4	0,005	0,11	0,32	0,9	0,7	0,3	15,8	21,3	39,2	1,11	-
9	Высоковольтные линии электропередач / High-voltage power lines	0,7	0,006	0,13	0,37	1,6	1,5	0,3	21,0	48,9	27,4	0,87	-
10	Агроценоз Лискинского р-на / Agrocenosis of the Liskinsky district	0,6	0,006	0,02	0,41	0,7	0,6	0,4	23,7	19,5	27,0	0,84	1,85
11	Агроценоз Ольховатского р-на / Agrocenosis of the Olkhovatsky district	0,2	0,005	0,09	0,43	2,5	0,7	0,3	18,6	34,2	30,1	0,97	-
12	Агроценоз Подгоренского р-на / Agrocenosis of the Podgorensky district	0,4	0,007	0,10	0,46	3,9	0,8	0,4	24,9	25,2	29,1	0,62	-
13	Агроценоз Петровловского р-на / Agrocenosis of the Peter and Paul district	0,6	0,007	0,14	0,31	0,9	1,4	0,5	33,5	31,7	27,6	0,73	1,63
14	Агроценоз Грибановского р-на / Agrocenosis of the Gribanovsky district	0,5	0,005	0,09	0,48	3,6	0,5	0,2	24,1	42,8	30,8	0,75	-
15	Агроценоз Хохольского р-на / Agrocenosis of the Khokholsky district	0,4	0,006	0,13	0,40	4,0	0,7	0,2	19,1	37,1	38,6	0,79	-
16	Агроценоз Новохопёрского р-на / Agrocenosis of the Novokhopersky district	0,3	0,006	0,07	0,45	2,6	1,4	0,2	15,9	28,0	42,0	0,71	-
17	Агроценоз Репьевского р-на / Agrocenosis of the Repievsky district	0,6	0,007	0,09	0,47	3,0	0,9	0,3	23,0	31,1	31,4	0,84	-



Продолжение табл. 1 / Continuation of Table 1

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
18	Агроценоз Воробьевского р-на / Agrocenosis of the Vorobyevsky district	0,4	0,009	0,05	0,30	2,5	0,9	0,2	30,6	17,0	29,7	0,94	—
19	Агроценоз Панинского р-на / Agrocenosis of the Paninsky district	0,5	0,008	0,15	0,39	3,2	1,4	0,3	16,0	37,1	31,9	0,78	—
20	Агроценоз Верхнехавского р-на / Agrocenosis of the Verkhnekhavsky district	0,7	0,006	0,16	0,43	1,7	0,8	0,2	19,7	32,7	36,1	0,79	1,61
21	Агроценоз Эртильского р-на / Agrocenosis of the Erti district	0,8	0,007	0,05	0,35	3,1	0,2	0,2	23,9	42,5	26,0	0,66	—
22	Агроценоз Россоншанского р-на / Agrocenosis of the Rossoshansky district	0,5	0,008	0,12	0,46	3,4	0,8	0,4	22,1	36,3	27,0	0,71	—
23	Вблизи ОАО «Минудобрения» / Near OJSC Minudobreniya	0,6	0,009	0,41	0,96	4,2	4,0	0,6	36,5	115,4	42,1	0,91	1,40
24	Вблизи ООО «Бормаш» / Near Bormash LLC	1,8	0,009	0,31	1,20	5,2	3,0	0,4	45,4	87,4	37,4	0,80	—
25	Улица города Борисоглебск / Street of the city of Borisoglebsk	1,2	0,008	0,26	0,47	2,5	1,8	0,6	27,0	72,9	38,5	0,99	0,79
26	Улица города Калач / Kalach City Street	0,9	0,009	0,13	0,45	3,7	2,1	0,4	21,1	59,2	19,0	0,40	—
27	Вблизи ТеплоЭлектроЦентрали-1 «ВОГРЭС» (город Воронеж) / Near TeploElektroCentral-1 «VOGRES» (Voronezh city)	0,5	0,009	0,56	0,90	2,2	2,6	0,7	18,3	87,3	31,3	0,80	—
28	Вблизи ОАО «Воронежинтезкаучук» (город Воронеж) / Near OJSC Voronezhsintezkauchuk (Voronezh city)	0,9	0,009	0,32	0,57	1,9	2,6	0,5	25,7	96,5	27,5	0,91	—
29	На удалении 0–100 м от Воронежского водохранилища / At a distance of 0–100 m from of the Voronezh reservoir	0,7	0,006	0,02	0,52	2,3	0,8	0,2	16,9	32,5	32,9	0,60	—
30	Вблизи международного аэропорта Воронеж / Near Voronezh International Airport	1,0	0,007	0,09	0,55	3,1	1,3	0,3	19,5	28,4	24,8	0,57	—
31	Улица города Воронеж (улица Дмитрирова) / Voronezh City Street (Dmitrova street)	1,7	0,007	0,74	0,63	2,6	2,9	1,0	42,9	101,6	26,3	1,05	0,63
32	0 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 0 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	2,0	0,007	0,56	0,73	4,2	2,2	1,2	37,9	81,1	21,7	0,44	0,68
33	100 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 100 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	0,8	0,008	0,42	0,65	4,1	1,8	0,5	22,0	59,3	25,0	1,21	—
34	200 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 200 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	0,5	0,008	0,12	0,43	2,6	0,7	0,3	18,5	36,6	28,7	0,85	—
35	300 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 300 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	0,5	0,008	0,09	0,41	2,1	0,8	0,2	18,1	32,6	25,0	0,68	—
36	0 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 0 m from the Caspian A144 motorway in the Anninsky district	1,5	0,009	0,30	0,54	3,0	1,7	1,0	29,5	80,2	25,9	0,57	1,03
37	100 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 100 m from the Caspian A144 motorway in the Anninsky district	0,8	0,009	0,20	0,42	2,9	1,7	0,7	21,9	63,9	24,9	0,61	—



Окончание табл. 1 / Continuation of Table 1

№	1	1											
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
38	200 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 200 m from the Caspian A144 motorway in the Abinsk district	0,5	0,007	0,18	0,34	2,5	1,1	0,5	16,9	63,0	25,9	0,86	—
39	300 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 300 m from the Caspian A144 motorway in the Abinsk district	0,5	0,007	0,09	0,31	2,0	0,8	0,2	15,2	60,3	34,8	0,73	—
40	0 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 0 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	1,8	0,007	0,40	0,42	4,4	1,4	0,8	32,9	91,5	25,4	0,58	0,63
41	100 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 100 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	1,0	0,007	0,32	0,41	3,6	1,1	0,6	28,3	80,5	27,8	0,78	—
42	200 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 200 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	0,5	0,007	0,23	0,31	3,1	0,8	0,5	21,1	64,2	31,1	0,82	—
43	300 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 300 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	0,4	0,007	0,12	0,24	2,4	0,9	0,3	17,8	52,9	29,0	0,79	—
44	0 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 0 m from a conventional road in Bogucharsky district	1,0	0,009	0,16	0,42	1,2	0,6	0,4	18,7	39,2	26,2	1,01	—
45	100 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 100 m from a conventional road in Bogucharsky district	0,7	0,008	0,09	0,36	1,2	0,7	0,2	13,8	44,7	24,2	0,82	—
46	200 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 200 m from a conventional road in Bogucharsky district	0,7	0,007	0,03	0,31	1,1	0,5	0,3	17,8	41,6	29,8	0,66	—
47	300 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 300 m from a conventional road in Bogucharsky district	0,6	0,007	0,08	0,31	1,1	0,6	0,3	16,2	35,9	25,8	0,70	—
48	0 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 0 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramon district	1,3	0,009	0,28	0,68	4,3	0,9	0,6	42,8	69,4	19,1	0,41	0,68
49	100 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 100 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramon district	1,1	0,009	0,13	0,59	4,2	0,6	0,3	22,0	52,1	26,8	0,57	—
50	200 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 200 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramon district	0,7	0,007	0,15	0,43	2,1	0,5	0,3	18,1	52,7	28,2	0,78	—
51	300 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 300 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramon district	0,7	0,007	0,10	0,39	1,2	0,6	0,3	17,1	51,6	32,4	0,94	—
	ПДК / Maximum allowable concentration	6,0	0,1	1,0	0,5	—	—	—	—	—	≥20	≥0,3	≥0,2



Таблица 2 / Table 2

Валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка в почве  
Gross content of heavy metals and arsenic in soil

№	Район сбора / Area of collecting	Тип почвы / Soil type	Содержание токсичных элементов, мг/кг / Content of toxic elements, mg/kg								
			Свинец / Lead	Меркурий / Mercury	Минерал / Mineral	Ниобий / Nickel	Хромий / Chromium	Медь / Copper	Линк / Zinc		
1	Территория Воронежского биосферного заповедника / Territory of the Voronezh Biosphere Reserve	Дерновые лесные / Sod forest	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	Территория Хоперского заповедника / Territory of the Khopersky Reserve	Пойменно-лесные серые глеевые / Floodplain-forest gray gleic	4,1	0,04	0,02	0,9	2,2	3,9	3,0	3,3	11,5
3	Территория Теллермановского леса / Tellerman Forest Territory	Темно-серые лесные / Dark gray forest	4,3	0,02	0,07	0,6	5,8	4,6	2,2	7,4	17,3
4	Село Елань-Колено / Elan-Koleno village	Аллювиальные засоленные / Alluvial saline	4,7	0,01	0,03	0,6	2,9	2,9	1,8	6,8	25,6
5	Село Нижнедевицк / Nizhnedevitsk village	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	3,2	0,04	0,06	0,8	6,7	10,2	4,8	7,2	22,7
6	Улица города Острогожск / Street of the city of Oстрогожск	Черноземы солонцеватые / Solonetzic chernozems	9,0	0,06	0,16	0,6	1,5	17,5	6,3	13,9	17,0
7	Улица города Семилуки / Semiluki City Street	Черноземы солонцеватые / Solonetzic chernozems	7,7	0,03	0,19	0,9	10,8	23,4	7,3	16,5	42,7
8	Улица города Нововоронеж / Novovoronezh City Street	Черноземы выщелоченные / Leaching chernozems	9,9	0,02	0,10	1,1	8,3	26,4	10,6	27,7	50,8
9	Высоковольтные линии электропередач / High-voltage power lines	Черноземы выщелоченные / Leaching chernozems	4,5	0,09	0,02	0,8	2,2	8,3	4,4	4,7	13,9
10	Агроценоз Лискинского р-на / Agroecosystem of the Liskinsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	12,6	0,05	0,25	1,4	20,1	14,1	8,4	8,0	66,1
11	Агроценоз Ольховатского р-на / Agroecosystem of the Olkhovatsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	7,8	0,05	0,34	0,7	1,5	9,6	9,3	17,9	9,6
12	Агроценоз Подгоренского р-на / Agroecosystem of the Podgorensky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	3,2	0,03	0,24	0,9	13,8	4,5	7,4	26,9	26,6



Продолжение табл. 2 / Continuation of Table 2

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
13	Агроценоз Петрапавловского р-на / Agroecosystem of the Peter and Paul district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	4,6	0,07	0,26	0,7	1,4	8,4	10,0	29,6	28,9
14	Агроценоз Грибановского р-на / Agroecosystem of the Gribanovsky district	Черноземы солонцеватые / Solonetzic chernozems	6,2	0,02	0,07	1,3	11,8	4,2	4,0	18,0	35,7
15	Агроценоз Хохольского р-на / Agroecosystem of the Khokholsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	3,5	0,03	0,18	0,8	12,1	6,6	7,0	15,5	41,8
16	Агроценоз Новохопёрского р-на / Agroecosystem of the Novokhopersky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	4,4	0,01	0,21	1,1	4,8	2,5	4,0	10,6	17,9
17	Агроценоз Репьевского р-на / Agroecosystem of the Repievsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	3,2	0,09	0,17	1,2	6,2	7,3	9,9	9,4	21,1
18	Агроценоз Воробьевского р-на / Agroecosystem of the Vorobjevsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	2,8	0,06	0,10	0,7	7,3	4,0	5,1	23,4	14,8
19	Агроценоз Панинского р-на / Agroecosystem of the Paninsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	6,9	0,10	0,24	1,3	10,9	12,9	8,6	10,3	47,9
20	Агроценоз Верхнекахавского р-на / Agroecosystem of the Verkhnekakhavsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	11,5	0,09	0,30	1,3	4,9	10,5	6,4	26,8	29,1
21	Агроценоз Эртильского р-на / Agroecosystem of the Ertiil district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	13,1	0,11	0,32	0,7	13,0	4,7	4,6	15,0	46,7
22	Агроценоз Россосанского р-на / Agroecosystem of the Rossoshansky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	6,8	0,13	0,24	1,2	14,6	8,5	8,3	28,8	25,0
23	Вблизи ОАО «Минудобрения» / Near OJSC Minudobrenia	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	10,1	0,12	0,52	2,8	28,5	45,2	18,9	51,6	154,5
24	Вблизи ООО «Бормаш» / Near Bormash LLC	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	34,6	0,06	0,71	3,1	98,3	37,7	16,7	62,4	128,7
25	Улица города Борисоглебск / Street of the city of Borisoglebsk	Черноземы типичные / Typical chernozems	12,4	0,05	0,47	1,1	14,9	25,3	10,5	24,6	95,5
26	Улица города Калач / Kalach City Street	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	14,0	0,02	0,13	1,1	29,9	42,8	9,1	39,2	81,5
27	Вблизи ТеплоЭлектроЦентрали-1 «ВОГРЭС» (г. Воронеж) / Near TeploElektroCentrali-1 «VOGRES» (Voronezh city)	Аллювиальные луговые оглеенные суглинистые / Alluvial meadow clayey loam	7,3	0,16	0,09	3,8	5,4	36,7	12,1	37,9	94,3
28	Вблизи ОАО «Воронежситезкаучук» (г. Воронеж) / Near OJSC Voronezhsintezkauchuk (Voronezh city)	Аллювиальные луговые оглеенные суглинистые / Alluvial meadow clayey loam	17,4	0,15	0,12	1,6	4,2	43,5	11,3	28,7	132,1
29	На удалении 0–100 м от Воронежского водохранилища / At a distance of 0–100 m from of the Voronezh reservoir	Серые лесостепные среднесуглинистые / Gray forest-steppe medium loamy	11,9	0,14	0,16	1,5	8,5	18,1	7,3	7,9	37,1



Продолжение табл. 2 / Continuation of Table 2

№	1	2	3									11
			3	4	5	6	7	8	9	10		
30	Вблизи международного аэропорта Воронеж / Near Voronezh International Airport	Аллювиальные засоленные / Alluvial saline	33,8	0,12	0,21	1,6	15,5	24,6	6,3	28,1		25,9
31	Улица города Воронеж (ул. Димитрова) / Voronezh City Street (Dimitrova street)	Урбano-дерново-лесные пестранные / Urban-sod-forest sandy	15,8	0,16	0,19	1,7	6,2	35,5	21,8	38,3		123,3
32	0 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 0 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	Серые лесостепные среднесуглиннистые / Gray forest-steppe medium loamy	26,6	0,09	0,68	1,9	37,3	25,3	15,0	59,0		94,1
33	100 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 100 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	Серые лесостепные среднесуглиннистые / Gray forest-steppe medium loamy	12,6	0,08	0,58	1,7	26,9	32,1	13,2	30,6		87,4
34	200 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 200 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	Серые лесостепные среднесуглиннистые / Gray forest-steppe medium loamy	10,1	0,02	0,21	1,2	11,2	18,4	8,2	19,6		46,3
35	300 м от автомагистрали М4 «Дон» в Рамонском р-не / 300 m from the Don M4 motorway in the Ramonsky district	Серые лесостепные среднесуглиннистые / Gray forest-steppe medium loamy	8,0	0,02	0,20	1,1	8,2	19,4	5,1	19,5		30,4
36	0 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 0 m from the Caspian A144 motorway in the Anninsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	24,8	0,02	0,34	1,3	39,4	26,9	10,5	42,7		105,6
37	100 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 100 m from the Caspian A144 motorway in the Anninsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	17,7	0,02	0,29	1,1	31,3	28,4	11,2	36,2		98,5
38	200 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 200 m from the Caspian A144 motorway in the Anninsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	13,8	0,02	0,13	0,8	22,4	23,4	10,2	31,6		86,2
39	300 м от автомагистрали А144 «Каспий» в Абинском р-не / 300 m from the Caspian A144 motorway in the Anninsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	10,4	0,02	0,09	0,8	12,1	20,7	8,2	32,1		78,6
40	0 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 0 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	26,8	0,02	0,27	1,0	36,7	22,9	15,7	46,5		116,9
41	100 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 100 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	19,1	0,02	0,24	0,9	25,9	20,4	14,1	41,8		105,8
42	200 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 200 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	12,6	0,01	0,19	0,6	17,8	18,6	13,1	35,7		92,7
43	300 м от автомагистрали М4 «Дон» в Павловском р-не / 300 m from the Don M4 motorway in Pavlovsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	10,8	0,01	0,17	0,5	5,8	19,6	12,8	27,5		74,9
44	0 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 0 m from a conventional road in Bogucharsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	10,7	0,02	0,13	1,1	4,8	16,6	7,9	27,9		54,8
45	100 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 100 m from a conventional road in Bogucharsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	4,1	0,01	0,09	1,0	3,9	12,5	6,2	26,8		50,7
46	200 м от дороги обычного типа в Богучарском р-не / 200 m from a conventional road in Bogucharsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	3,7	0,01	0,04	0,9	3,4	15,0	6,4	29,5		51,5



Окончание табл. 2 / Continuation of Table 2

№	1	2	Окончание табл. 2 / Continuation of Table 2								
			3	4	5	6	7	8	9	10	
47	300 м от дороги обычного типа в Болгучарском р-не / 300 m from a conventional road in Bogucharsky district	Черноземы обыкновенные / Common chernozems	3,3	0,01	0,04	0,7	3,0	11,1	6,3	21,5	36,8
48	0 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 0 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramonsky district	Серые лесные суглинистые / Gray forest loamy	20,2	0,24	0,30	0,9	28,0	18,3	12,8	65,4	90,9
49	100 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 100 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramonsky district	Серые лесные суглинистые / Gray forest loamy	6,2	0,06	0,22	0,8	15,6	14,2	9,6	58,0	83,7
50	200 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 200 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramonsky district	Серые лесные суглинистые / Gray forest loamy	3,9	0,07	0,45	0,4	10,2	10,5	4,1	42,8	74,4
51	300 м от железнодорожных путей Юго-восточной железной дороги в Рамонском р-не / 300 m from the railway tracks of the Southeast Railway in the Ramonsky district	Серые лесные суглинистые / Gray forest loamy	3,0	0,02	0,40	0,1	6,3	9,4	2,2	31,4	64,8

Таблица 3 / Table 3

**Коэффициенты корреляции между концентрациями токсичных элементов в почве и надземной части полыни горькой**  
**Correlation coefficients between concentrations of toxic elements in soil and the aboveground part of bitter wormwood**

Свинец / Lead	Ртуть / Mercury	Кадмий / Cadmium	Мышьяк / Arsenic	Никель / Nickel	Хром / Chromium	Кобальт / Cobalt	Медь / Copper	Цинк / Zinc
<b>0,78</b>	0,26	<i>0,50</i>	<b>0,85</b>	<i>0,70</i>	<b>0,81</b>	<i>0,71</i>	0,71	0,96

Примечание. Полужирным шрифтом обозначена сильная связь, курсивом – заметная связь; уровень статистической значимости  $\beta = 0,05$ .  
Note. **Bold** indicates strong bond, *italics* indicate prominent bond; significance level  $\beta = 0,05$ .

Таблица 4 / Table 4

**Коэффициенты корреляции между токсичных элементов и БАВ**  
**Correlation coefficients between toxic elements and biologically active substances**

Группа БАВ / Biologically active substances group	Свинец / Lead	Ртуть / Mercury	Кадмий / Cadmium	Мышьяк / Arsenic	Никель / Nickel	Хром / Chromium	Кобальт / Cobalt	Медь / Copper	Цинк / Zinc
Экстрактивные вещества / Extractive substances	-0,29	-0,29	-0,13	0,13	-0,09	0,14	-0,29	-0,11	-0,07
Флавоноиды / Flavonoids	-0,12	0,05	0,21	0,09	-0,16	0,19	-0,05	0,01	0,08
Эфирные масла / Essential oils	<b>-0,85</b>	-0,57	<b>-0,72</b>	-0,50	<b>-0,80</b>	-0,38	<b>-0,80</b>	-0,66	-0,71

Примечание. См. примечание к табл. 3.  
Note. See note for Table 3.

Предельно допустимые концентрации никеля, а также хрома, кобальта, меди и цинка в лекарственном растительном сырье в настоящее время не регламентированы [21]. Концентрация никеля в надземной части полыни горькой составила 0,7–5,2 мг/кг (содержание его в почвах варьировало от 2,2 до 98,3 мг/кг) [23]. Никель, несмотря на высокую растворимость в почвенном растворе, незначительно накапливается в растительном сырье. Известно, что высокие концентрации металла способствуют угнетению процессов транспирации и фотосинтеза [13, 15].

Концентрация кобальта составила 0,2–1,2 мг/кг (в почвах – 1,8–21,8 мг/кг [25]), что указывает на низкий уровень аккумуляции его надземной частью полыни горькой [14, 23].

Концентрация хрома составила 0,6–4,0 мг/кг (в почвах – 2,5–45,2 мг/кг [22]). Фитотоксичность хрома проявляется в повреждении корней, хлорозе молодых листьев [12, 25]. Очевидно, что накопление хрома и кобальта также блокируется растением на биохимическом уровне, что является его эволюционно выработанным приспособлением к жизни в условиях загрязнения среды обитания.

Надземная часть полыни горькой в значительной степени аккумулирует медь и цинк. Концентрация меди в растительном сырье составила 12,7–45,4 мг/кг. Содержание меди в почве определялось на уровне 3,3–65,4 мг/кг [23]. Концентрация цинка в изучаемых образцах составила 19,0–115,4 мг/кг. В почве содержание цинка варьировало от 9,6 до 154,5 мг/кг [24]. Для ряда образцов надземной части полыни горькой (например, для всех образцов, заготовленных на контрольных территориях и в агроценозах) отмечена более высокая концентрация меди и цинка в сырье, чем в почве места произрастания. Известно, что медь активизирует углеводный и азотный обмены, участвует в процессе фотосинтеза [11, 15, 23]. Цинк активирует более 250 ферментов, участвует в образовании хлорофилла [12, 14]. Однако при высоких концентрациях меди и цинка в почвах урбоценозов (вблизи химических предприятий, автотрасс и железной дороги) темпы аккумуляции металлов снижаются, что говорит о накоплении их в надземной части полыни горькой до физиологически необходимого уровня.

Корреляционные исследования позволили выявить тесную положительную взаимосвязь между концентрациями в почве и раститель-

ном сырье цинка, хрома, кобальта, свинца, мышьяка, меди, никеля, а также заметную между данными показателями для кадмия, что подтверждает информативность данного биообъекта при экологическом исследовании качества почв (см. табл. 3) [2].

Содержание экстрактивных веществ, извлекаемых 70% спиртом, в надземной части полыни горькой варьировало от 19,0 до 42,1% (см. табл. 1). Два образца не соответствовали требованиям нормативной документации (заготовленные на улице г. Калач и вдоль железной дороги). В этих образцах сырья также отмечено наименьшая концентрация суммы флавоноидов, также извлекаемых 70% этанолом.

Все образцы надземной части полыни горькой соответствовали фармакопейным требованиям по содержанию суммы флавоноидов и эфирных масел. Образцы контрольных территорий содержали флавоноиды в среднем в 1,5 раза больше допустимого числового показателя. Для образцов антропогенно нарушенных территорий характерны значительно варьирующие результаты. В сырье, заготовленном вблизи сельскохозяйственных угодий, промышленных предприятий, на улицах городов региона, на удалении 100–300 м от транспортных магистралей с высокой интенсивностью движения, наблюдалось относительно высокое содержание флавоноидов (0,8–1,2%), что в 2,7–4 раза превышало их содержание в сырье контрольных зон. Это можно объяснить биохимическим приспособлением растения к значительным окислительным стрессам, в ответ на которые происходит индукция синтеза полифенольных веществ, главными представителями которых являются флавоноиды [3]. В условиях значительного антропогенного воздействия (вдоль автотрасс и железной дороги) заготовлены образцы надземной части полыни горькой с содержанием флавоноидов на уровне 0,4–0,6%, что, вероятно, служит проявлением угнетения ферментной системы биосинтеза флаванолов. Но при удалении от транспортных магистралей уже на 100 м происходит двух- и даже трехкратное (в случае трассы М4) увеличение содержания флавоноидов.

Количественное определение эфирных масел проводили в образцах надземной части полыни горькой наиболее «контрастных» территорий заготовок. Для сырья контрольных территорий и агроценозов отмечено более вы-



сокое содержание эфирных масел, чем в образцах из урбоценозов. Так, содержание эфирных масел в надземной части полыни горькой контрольных зон составило 1,85–2,04%, агроценозов – 1,61–1,85%, а в ряде урбоценозов были заготовлены образцы сырья с содержанием эфирных масел менее 1%. Эфирные масла, испаряясь, защищают растение от перегрева и вредителей. Очевидно, в урбоценозах, в силу малого видового разнообразия, вытаптывания и прочих антропогенных факторов и воздействий, полынь горькая более подвержена солнечной радиации, а потому гораздо активнее испаряет эфирные масла.

В целях анализа влияния токсичных элементов на накопление БАВ рассчитывали коэффициенты корреляции (см. табл. 4) [3]. Выявлено слабое влияние определяемых токсичных элементов на биосинтез в надземной части полыни горькой флавоноидов и экстрактивных веществ, извлекаемых 70% этиловым спиртом. Для всех тяжелых металлов и мышьяка отмечено отрицательное влияние на содержание эфирных масел: сильное отрицательное влияние выявлено для свинца, кадмия, никеля, кобальта, цинка; заметное – для меди, мышьяка, ртути; умеренное – для хрома.

### Заключение

На основе эколого-гигиенического исследования более 50 образцов надземной части полыни горькой, заготовленной в различных урбоценозах Центральной России, выявлено наличие физиологических барьеров, препятствующих аккумуляции избытка ряда токсичных элементов (свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, кобальт, никель, хром) в растении. Экспериментально подтверждена перспективность использования растения для фиторемедиации почв. Надземная часть полыни горькой в значительных количествах аккумулирует медь и цинк. Особенности аккумуляции тяжелых металлов необходимо учитывать при планировании мест заготовки полыни горькой и оценке качества сырья. Выявлено, что на накопление в надземной части полыни горькой флавоноидов и экстрактивных веществ, извлекаемых 70% спиртом этиловым, определяемые токсичные элементы оказывают слабое влияние; для всех тяжелых металлов и мышьяка отмечено отрицательное влияние на содержание эфирных масел.

### Список литературы

1. Нечаева Е. Г., Белозерцева И. А., Напрасникова Е. В. Мониторинг и прогнозирование вещественно-динамического состояния геосистем Сибирских регионов. Новосибирск : Наука. Сиб. отд.-ние, 2010. 315 с.
2. Дьякова Н. А. Экологическая оценка сырьевых ресурсов лекарственных растений Воронежской области. Воронеж : Цифровая полиграфия, 2022. 264 с.
3. Дьякова Н. А., Сливкин А. И., Гравель И. В. Эколого-фармакогностическая оценка качества лекарственного растительного сырья Центрального Черноземья. М. : РУСАЙНС, 2023. 238 с.
4. Куркин В. А. Фармакогнозия. Самара : Офорт, 2004. 1180 с.
5. Путырский И. Н., Прохоров В. Н. Универсальная энциклопедия лекарственных растений. М. : Махаон, 2000. 656 с.
6. Tariku Y., Hymete A., Hailu A., Rohloff J. *In vitro* evaluation of antileishmanial activity and toxicity of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Echinops kebericho* // Chemistry & Biodiversity. 2011. Vol. 8, № 4. P. 614–623. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201000331>
7. Craciunescu O., Constantin D., Gaspar A., Toma L., Utoiu E., Moldovan L. Evaluation of antioxidant and cytoprotective activities of *Arnica montana* L. and *Artemisia absinthium* L. ethanolic extracts // Chemistry Central Journal. 2012. Vol. 6, № 1. Article number 97. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-97>
8. Iqbal A., Tariq K. A., Wazir V. S., Singh R. Antiparasitic efficacy of *Artemisia absinthium*, toltrazuril and amprolium against intestinal coccidiosis in goats // Journal of Parasitic Diseases. 2013. Vol. 37, № 1. P. 88–93. <https://doi.org/10.1007/s12639-012-0137-9>
9. Koyuncu I. Evaluation of anticancer, antioxidant activity and phenolic compounds of *Artemisia absinthium* L. extract // Cellular and Molecular Biology (Noisy-le-Grand, France). 2018. Vol. 64, № 3. P. 25–34. <https://doi.org/10.14715/cmb/2018.64.3.5>
10. Mihajilov-Krstev T., Jovanovic B., Jovic J., Ilic B., Miladinovic D., Matejic J., Rajkovic J., Dortfevic L., Cvetkovic V., Zlatkovic B. Antimicrobial, antioxidative, and insect repellent effects of *Artemisia absinthium* essential oil // Planta Medica. 2014. Vol. 80, № 18. P. 1698–1705. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1383182>
11. Васильева Т. Н., Брудастов Ю. А. Потенциальные фитоаккумуляторы металлов-полутантов урбанизированных почв города Оренбурга // Вестник ОГУ. 2011. № 6 (125). С. 142–146.
12. Королёв А. С., Гладышев А. А., Юткина И. С. Особенности накопления биоэлементов в надземной части *Artemisia absinthium* L. на шламовом поле криолитового завода // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2014. № 5 (49). С. 159–161.



13. Милютина Н. О., Осмоловская Н. Г., Политаева Н. А., Куриленко В. В. Анализ миграции тяжелых металлов в системе «почва–растение» при эколого-геологической оценке окружающей среды вокруг полигона ТКО в г. Тамбов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2020. № 3. С. 55–63. <https://doi.org/10.31857/S086978092003008X>
14. Сунцова Е. С., Петухова Е. С., Ашихмина Т. Я., Кантор Г. Я. Анализ содержания радионуклидов и тяжёлых металлов в системе «почва – растения» на техногенной территории Кирово-Чепецкого промышленного комплекса // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 2. С. 80–85.
15. Скугорева С. Г., Адамович Т. А., Олькова А. С., Домрачева Л. И., Домнина Е. А., Злобин С. С., Измельцева А. В., Ашихмина Т. Я. Использование методов биоиндикации и биотестирования в оценке состояния природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Вестник Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2012. № 3. С. 30–37.
16. Любимов В. Б., Анищенко Л. Н., Токман Л. В., Волкова О. В., Борзыко Е. В., Сквородникова Н. А. Итоги разработки системы биоанализа на региональной основе в мониторинге сред обитания // Ежегодник НИИ фундаментальных и прикладных исследований. 2011. № 1 (2). С. 49–60.
17. Позняк С. С. Содержание некоторых тяжелых металлов в растительности полевых и луговых агрофитоценозов в условиях техногенного загрязнения почвенного покрова // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2011. № 1 (13). С. 123–137.
18. Попп Я. И., Бокова Т. И. Содержание цинка, меди и кадмия в различных видах лекарственных растений, произрастающих в поймах рек Иртыша и Оби // Вестник Новосибирского государственного аграрного университета. 2017. № 1 (42). С. 84–92.
19. Чибrik Т. С. Изменчивость микроэлементного состава *Artemisia absinthium* L. // Экосистемы, их оптимизация и охрана. 2014. Вып. 11. С. 106–113.
20. Аюрова Р. Н., Никитина В. С. Вторичные метаболиты высших растений и диагностика состояния окружающей среды // Приоритетные направления развития науки и технологий : тезисы докладов XVI междунар. науч.-техн. конф. / под ред. В. М. Панарина. Тула : Инновационные технологии, 2014. С. 21–23.
21. Государственная фармакопея Российской Федерации. Издание XV. URL: <https://pharmacopoeia.reg-med.ru/pharmacopoeia/izdanie-15> (дата обращения: 10.04.2024).
22. Государственная фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. Т. 4. М. : ФЭМБ, 2018. 1833 с.
23. Дьякова Н. А., Самылина И. А., Сливкин А. И., Гапонов С. П., Кукуева Л. Л., Мындра А. А., Шушунова Т. Г. Оценка экологического состояния образцов верхних слоев почв и корней одуванчика лекарственного, отобранных на территории Воронежской области // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2016. № 2. С. 119–126.
24. Дьякова Н. А., Сливкин А. И., Гапонов С. П. Экологогигиеническая оценка состояния почв антропогенных экосистем Воронежской области // Известия Калининградского государственного технического университета. 2020. № 59. С. 61–72. <https://doi.org/10.46845/1997-3071-2020-59-61-72>
25. Дьякова Н. А. Оценка загрязнения тяжелыми металлами верхних слоев почв урбо- и агроэкосистем Центрального Черноземья // Научно-практический журнал «Вестник ИрГСХА». 2019. Вып. 95. С. 19–30.

## References

1. Nечаева Е. Г., Белоцерцева И. А., Напрасникова Е. В. *Monitoring i prognozirovanie veshchestvenno-dinamicheskogo sostoyaniya geosistem Sibirsikh regionov* [Monitoring and forecasting of real-dynamic state of geosystems of Siberian regions]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie, 2010. 315 p. (in Russian).
2. D'yakova N. A. *Ekologicheskaya otsenka syr'evykh resursov lekarstvennykh rasteniy Voronezhskoy oblasti* [Environmental assessment of raw materials of medicinal plants of the Voronezh region]. Voronezh, Tsifrovaya poligrafiya, 2022. 264 p. (in Russian).
3. D'yakova N. A., Slivkin A. I., Gravel' I. V. *Ekologofarmakognosticheskaya otsenka kachestva lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya Central'nogo Chernozem'ya* [Ecological and pharmacognostic assessment of the quality of medicinal plant raw materials of the Central Black Earth Region]. Moscow, RUSAJNS, 2023. 238 p. (in Russian).
4. Kurkin V. A. *Farmakognosiya* [Pharmacognosy]. Samara, Ofort, 2004. 1180 p. (in Russian).
5. Putyrskij I. N., Prohorov V. N. *Universal'naya entsiklopedia lekarstvennykh rasteniy* [Universal Encyclopedia of Medicinal Plants]. Moscow, Makhaon, 2000. 656 p. (in Russian).
6. Tariku Y., Hymete A., Hailu A., Rohloff J. *In vitro* evaluation of antileishmanial activity and toxicity of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Echinops kebericho*. *Chemistry & Biodiversity*, 2011, vol. 8, no. 4, pp. 614–623. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201000331>
7. Craciunescu O., Constantin D., Gaspar A., Toma L., Utoiu E., Moldovan L. Evaluation of antioxidant and cytoprotective activities of *Arnica montana* L. and *Artemisia absinthium* L. ethanolic extracts. *Chemistry Central Journal*, 2012, vol. 6, no. 1, article no. 97. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-97>
8. Iqbal A., Tariq K. A., Wazir V. S., Singh R. Antiparasitic efficacy of *Artemisia absinthium*, toltrazuril and am-

- prolum against intestinal coccidiosis in goats. *Journal of Parasitic Diseases*, 2013, vol. 37, no. 1, pp. 88–93. <https://doi.org/10.1007/s12639-012-0137-9>
9. Koyuncu I. Evaluation of anticancer, antioxidant activity and phenolic compounds of *Artemisia absinthium* L. extract. *Cellular and Molecular Biology (Noisy-le-Grand, France)*, 2018, vol. 64, no. 3, pp. 25–34. <https://doi.org/10.14715/cmb/2018.64.3.5>
  10. Mihajilov-Krstev T., Jovanovic B., Jovic J., Ilic B., Miladinovic D., Matejic J., Rajkovic J., Dertfevic L., Cvetkovic V., Zlatkovic B. Antimicrobial, antioxidative, and insect repellent effects of *Artemisia absinthium* essential oil. *Planta Medica*, 2014, vol. 80, no. 18, pp. 1698–1705. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1383182>
  11. Vasil'eva T. N., Brudastov Yu. A. Potential phytoaccumulators of metals-pollutants of urbanized soils of the city of Orenburg. *Vestnik of Orenburg State University*, 2011, no. 6 (125), pp. 142–146 (in Russian).
  12. Korolyov A. S., Gladyshev A. A., Yutkina I. S. Features of accumulation of bioelements in the aboveground part of *Artemisia absinthium* L. on the sludge field of the cryolite plant. *Izvestia of the Orenburg State Agrarian University*, 2014, no. 5 (49), pp. 159–161 (in Russian).
  13. Milyutina N. O., Osmolovskaya N. G., Polataeva N. A., Kurilenko V. V. Analysis of heavy metal migration in the soil-plant system upon the ecological-geological assessment of the environment around the landfill in Tambov. *Geocology. Engineering Geology, Hydrogeology, Geocryology*, 2020, no. 3, pp. 55–63 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S086978092003008X>
  14. Suncova E. S., Petuhova E. S., Ashihmina T. Ya., Kantor G. Ya. Analysis of the content of radionuclides and heavy metals in the soil-plant system in the technogenic territory of the Kirovo-Chepetsk industrial complex. *Theoretical and Applied Ecology*, 2015, no. 2, pp. 80–85 (in Russian).
  15. Skugoreva S. G., Adamovich T. A., Ol'kova A. S., Domracheva L. I., Domnina E. A., Zlobin S. S., Izmest'eva A. V., Ashihmina T. Ya. Use of bioindication and biotesting methods in assessing the state of the natural complex in the zone of influence of the Kirovo-Chepetsk chemical combine. *Bulletin of the Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2012, no. 3, pp. 30–37 (in Russian).
  16. Lyubimov V. B., Anishchenko L. N., Tokman L. V., Volkova O. V., Borzdyko E. V., Skovorodnikova N. A. Results of the development of a bioanalysis system on a regional basis in habitat monitoring. *Yearbook of the Research Institute for Basic and Applied Research*, 2011, no. 1 (2), pp. 49–60 (in Russian).
  17. Poznyak S. S. The content of some heavy metals in the vegetation of field and meadow agrophytocenoses in conditions of technogenic pollution of the soil cover. *Bulletin of Tomsk State University. Biology*, 2011, no. 1 (13), pp. 123–137 (in Russian).
  18. Popp Ya. I., Bokova T. I. The content of zinc, copper and cadmium in various types of medicinal plants growing in the floodplains of the Irtysh and Ob rivers. *Bulletin of the Novosibirsk State Agrarian University*, 2017, no. 1 (42), pp. 84–92 (in Russian).
  19. Chibrik T. S. Variability of microelement composition of *Artemisia absinthium* L. *Optimization and Protection Ecosystems*, 2014, iss. 11, pp. 106–113 (in Russian).
  20. Ayupova R. N., Nikitina V. S. Secondary metabolites of higher plants and environmental diagnostics. Pannarin V. M., ed. *Priority Directions of Development of Science and Technology: Abstract of reports of the XVI International sci.-tech. conf.* Tula, Innovatsionnye tekhnologii, 2014, pp. 21–23 (in Russian).
  21. *State Pharmacopoeia of the Russian Federation*. Edition XV. Available at: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15> (accessed April 10, 2024) (in Russian).
  22. *State Pharmacopoeia of the Russian Federation*. Edition XIV. Vol. 4. Moscow, FEMB, 2018. 1833 p. (in Russian).
  23. D'yakova N. A., Samylina I. A., Slivkin A. I., Gaponov S. P., Kukueva L. L., Myndra A. A., Shushunova T. G. Assessment of the ecological state of samples of the upper layers of soils and roots of medicinal dandelion taken in the Voronezh region. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2016, no. 2, pp. 119–126 (in Russian).
  24. D'yakova N. A., Slivkin A. I., Gaponov S. P. Ecological and hygienic assessment of the soil condition of anthropogenic ecosystems of the Voronezh region. *News of Kaliningrad State Technical University*, 2020, no. 59, pp. 61–72 (in Russian). <https://doi.org/10.46845/1997-3071-2020-59-61-72>
  25. D'yakova N. A. Assessment of heavy metal pollution of the upper soil layers of the urban and agroecosystems of the Central Black Earth Region. *Scientific and Practical Journal "Vestnik IrGSHA"*, 2019, iss. 95, pp. 19–30 (in Russian).

Поступила в редакцию 28.05.2024; одобрена после рецензирования 05.09.2024; принята к публикации 09.09.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 28.05.2024; approved after reviewing 05.09.2024; accepted for publication 09.09.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 114–117

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 114–117

<https://ichbe.sgu.ru>

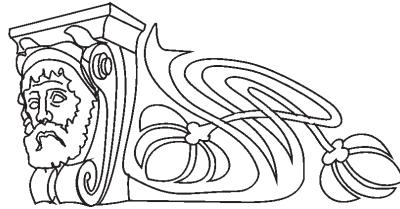
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-114-117>, EDN: XTPLUH

Научная статья

УДК 574.24:581.526.325

## Разнообразие и изменения в сообществах цианобактерий Волго-Каспия

Т. Н. Зимина



Волжско-Каспийский филиал ГНЦ РФ ФГБНУ «ВНИРО» («КаспНИРХ»), Россия, 414056, г. Астрахань, ул. Савушкина, д. 1

Зимина Татьяна Николаевна, специалист лаборатории гидробиологии, [tanyshka\\_0704@mail.ru](mailto:tanyshka_0704@mail.ru), <https://orcid.org/000-0002-2095-8035>

**Аннотация.** Исследование развития такой важной группы, как цианобактерии является неотъемлемой частью экологического мониторинга Волго-Каспийского региона. Основываясь на многолетних данных, указана сравнительная характеристика современного состояния группы цианобактерий Волго-Каспия. Определена степень сходства морских и речных видов группы цианобактерий для участков реки Волги, Северного и Среднего Каспия. Расчет процентного вклада цианобактерий в общий состав фитопланктона исследуемых акваторий позволил оценить их значение. Выявлен доминирующий вид среди изучаемой группы микроводорослей и его количественные характеристики на рассмотренных акваториях. В периоды роста биомассы цианобактерий большую ее долю составляют крупные колонии клеток (виды рода *Microcystis*, *Gomphosphaeria*), которые становятся доступными в виде детрита в качестве пищи для организмов большинства звеньев трофической сети после отмирания, что положительно сказывается на развитии этих организмов. Изменение показателей группы цианобактерий за ряд лет и относительно многолетних данных указывает на их количественное снижение, однако видовое разнообразие группы остается на достаточно высоком уровне. Цель работы – установить качественное разнообразие цианобактерий в реке и море и выяснить их роль в фитопланктоне Северного, Среднего Каспия и нижней части реки Волги.

**Ключевые слова:** цианобактерии, Волго-Каспийский регион, экологический мониторинг, видовое разнообразие, фитопланктон

**Для цитирования:** Зимина Т. Н. Разнообразие и изменения в сообществах цианобактерий Волго-Каспия // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 114–117. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-114-117>, EDN: XTPLUH

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

Article

### Diversity and development of cyanobacteria in the Volga-Caspian sea

T. N. Zimina

Volga-Caspian branch of the State Scientific Center of the Russian Federation FGBNU "VNIRO" ("CaspNIRKH"), 1 Savushkina St., Astrakhan 414056, Russia

Tatiyana N. Zimina, [tanyshka\\_0704@mail.ru](mailto:tanyshka_0704@mail.ru), <https://orcid.org/000-0002-2095-8035>

**Abstract.** Studying the development of such an important group as cyanobacteria is an integral part of environmental monitoring of the Volga-Caspian region. Based on long-term data, a comparative description of the current state of the group of cyanobacteria of the Volga-Caspian region is indicated. The degree of similarity of marine and river species of the group of cyanobacteria for sections of the Volga River, Northern and Middle Caspian Sea was determined. Calculation of the percentage contribution of cyanobacteria to the total composition of phytoplankton in the studied water areas made it possible to estimate their importance. The dominant species among the studied group of microalgae and its quantitative characteristics in the considered water areas were identified. During periods of growth of cyanobacterial biomass, a large proportion of it consists of large colonies of cells (species of the genus *Microcystis*, *Gomphosphaeria*), which become available in the form of detritus as food for organisms of most links in the trophic network after death, which has a positive effect on the development of these organisms. Changes in the indicators of the group of cyanobacteria over a number of years and relative to long-term data indicate their quantitative decline, however, the species diversity of the group remains at a fairly high level. The purpose of the work is to establish the qualitative diversity of cyanobacteria in the river and sea and to clarify their role in the phytoplankton of the Northern and Middle Caspian Sea and the lower part of the Volga River.

**Keywords:** cyanobacteria, Volga-Caspian region, environmental monitoring, species diversity, phytoplankton

**For citation:** Zimina T. N. Diversity and development of cyanobacteria in the Volga-Caspian sea. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 114–117 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-114-117>, EDN: XTPLUH

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



## Введение

Цианобактерии – древнейшая группа, относящаяся к прокариотам [1]. Строение характеризуется отсутствием оформленного ядра, некоторых других клеточных структур [2, 3]. Систематически название этой группы организмов является спорным вопросом. Своим строением они ближе к бактериям, а по наличию хлорофилла *a* и способности синтезировать молекулярный кислород – к растениям. В работе М. В. Ефимовой отмечено, что Международный кодекс ботанической номенклатуры в свое время признали неприемлемым для прокариот, был разработан ныне действующий Международный кодекс номенклатуры бактерий – МКНБ (International Code of Nomenclature of Bacteria). Однако, как указывает автор, цианобактерии рассматриваются как организмы «двойной принадлежности» и могут описываться по правилам как МКНБ, так и Ботанического кодекса [4]. Авторы данной статьи придерживаются мнения, что классификация цианобактерий все еще находится на стадии изучения и особенности систематической принадлежности данной группы необходимо анализировать.

Исходя из литературных данных, было выявлено, что на исследуемом участке реки Волги доля цианобактерий в летнем фитопланктона варьирует от 6 до 39% в зависимости от водности [5]. Цианобактерии в весенний период развиваются слабо [6]. В отдельные годы отмечалось цветение воды, вызываемое цианобактериями, в зависимости от насыщения вод минеральными соединениями азота [7].

В Северном Каспии цианобактерии активно вегетируют, достигая наибольшего количественного и качественного разнообразия, особенно в летний и отчасти осенний периоды [8]. В Среднем и Южном Каспии водоросли этой группы не имеют большого значения и встречаются спорадически. Вегетация наблюдается в основном в периоды наибольшего прогрева воды в течение второй половины лета и первой половины осени [9]. Цианобактерии Каспийского моря относятся к классам *Chroococcophyceae* и *Hormogonophyceae* [10].

## Материалы и методы

Исследование цианобактерий проводилось на участках реки Волги, Северного и Среднего Каспия.

Отбор проб фитопланктона осуществлялся в летний период 2019–2022 гг. На участке реки Волги материал собирался от хутора Бундино (Дубовка) до тони 11-я Отневка. В районе Северного Каспия пробы отбирались по стандартной сетке, которая включает 77 станций, Среднего Каспия по разрезам: город Махачкала – мыс Сагындык, город Дербент – мыс Песчаный, поселок Дивичи – бухта Кендерли. Речные пробы отбирали с помощью батометра Молчанова, морские – гидроздондом Seabird SBE 19 с горизонтами 0, 10, 25, 50, 100, 200 м. Всего собрано и обработано в соответствии с общепринятой методикой П. И. Усачева [11] 405 проб.

Качественный состав фитопланктона устанавливали с использованием определителей [12–14]. Систематическая принадлежность и расположение видов фитопланктона в работе основывается на данных «Algaebase».

В статье проведен анализ степени видового сходства группы цианобактерий реки и моря, которая определялась на основании коэффициента Жаккара [15] по формуле:

$$K_j = c \times (a + b - c),$$

где *c* – число общих видов; *a* – число видов первого сообщества; *b* – число видов второго сообщества.

## Результаты и их обсуждение

В ходе исследования было определено, что цианобактерии на изучаемом участке реки Волги чаще всего занимали третье место в общем качественном составе фитопланктона, составляя приблизительно одинаковые доли за ряд лет (19% – 2019 г., 20% – 2020 г., 22% – 2021 г., 17% – 2022 г.). Наибольшим видовое разнообразие группы отмечалось в 2022 г.

В количественном отношении цианобактерии имели незначительный процент в общем составе фитопланктона реки Волги, хотя в отдельные годы (2019 г.) выступали субдоминирующей группой по биомассе. Количественные показатели группы цианобактерий снижались за период исследования на фоне общего снижения количества фитопланктона в реке Волге. Доминирующим видом группы была *Oscillatoria* sp., показатели которой составляли 46% общей численности и 72% общей биомассы группы цианобактерий.

В Северном Каспии значение видового развития цианобактерий варьировало от 20 до 25% за период исследования, занимая место

после субдоминирующей группы. Однако в количественном отношении эта группа чаще доминировала, в том числе и по биомассе, за исключением 2020 г., когда отмечалось снижение фосфора и азота [16]. Основной доминант среди цианобактерий в Северном Каспии, как и в реке, – *Oscillatoria* sp. На ее долю приходилось 75% биомассы группы. Кроме того, такие виды как, *Anabaena spiroides* var. *contracta*, *Aphanizomenon issatschenkoi*, *Microcystis aeruginosa* и *M. marginata*, а также представители родов *Merismopedia* и *Gloeocapsa* имели существенное значение в общем количестве фитопланктона Северного Каспия и группы цианобактерий в частности.

В Среднем Каспии развитие цианобактерий менее значимо, чем в реке Волге и в Северном Каспии. Чаще всего качественное разнообразие группы не превышало 20% общего числа видов, биомасса составляла не более 5% общей массы и 3–8% общей численности фитопланктона.

Количественные показатели цианобактерий в Среднем Каспии не играли значительной роли. Наиболее интенсивная вегетация наблюдалась в 2020 г. Доминирующий вид среди цианобактерий был, как в реке Волге и Северном Каспии, *Oscillatoria* sp., доля которого составляла 33% массы и 22% численности группы. Также значительное влияние на численность оказывали представители рода *Merismopedia*.

Виды цианобактерий на исследуемых участках моря частично совпадали. Используя индекс Жаккара, получено значительное совпадение между участками реки Волги и Северного Каспия при индексе  $K_j = 0,50$ ;  $K_j = 0,47$  между Северным и Средним Каспием. Между Средним Каспием и участками реки Волги степень сходства видов цианобактерий была несколько ниже ( $K_j = 0,40$ ).

## Заключение

В результате исследования установлено высокое качественное разнообразие цианобактерий как в реке, так и в море. Вегетация группы цианобактерий на исследуемых участках снижалась за период исследования.

Развитие группы цианобактерий было наиболее значимым в Северном Каспии, что соответствует многолетним данным. Основным доминирующим видом на всех исследуемых участках была *Oscillatoria* sp.

Качественный состав цианобактерий в реке и море имеет достаточное совпадение видов, наиболее выраженное между участками реки Волги и Северным Каспием.

Изучение состояния цианобактерий, как и прежде, актуально, так как они играют важную роль в составе исследуемых акваторий, влияя на общий состав, биологическое разнообразие и количественные показатели фитопланктона.

Исследование развития цианобактерий, в том числе в динамике, имеет значение при экологическом мониторинге Волго-Каспийского региона как важного экономического объекта.

## Список литературы

1. Усачев П. И. Новые и редкие виды синезеленых водорослей в планктоне Каспийского моря // Материалы по гидробиологии и литологии Каспийского моря. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1938. С. 99–115.
2. Алфимов Н. Н., Макарова И. В., Фадеева О. Н. Материалы к экологической и химической характеристике некоторых видов синезеленых водорослей // Бот. журн. 1968. Т. 53, № 1. С. 106–108.
3. Васильева-Кралина И. И. Альгология : учебное пособие. Ч. 1. Якутск : Изд-во Якут. ун-та, 1999. 101 с.
4. Ефимова М. В., Ефимов А. А. Синезеленые водоросли или цианобактерии? Вопросы систематики // Современные проблемы науки и образования. 2007. № 6, ч. 1. URL: <https://science-edication.ru/ru/article/view?id=710> (дата обращения: 10.04.2024).
5. Волошко Л. Н. Фитопланктон реки Волги и некоторых основных рукавов ее дельты // Гидробиологический журнал. 1969. Т. 5, № 2. С. 32–39.
6. Егоров С. Н., Ивлиева Л. М., Мироненко О. Е. Состояние планктонных сообществ основного русла р. Волги (от г. Волгограда до с. Замыяны) в весенне-летний период 2005 г. // Рыбохозяйственные исследования на Каспии. Астрахань : Изд-во КаспНИРХ, 2006. С. 39–44.
7. Волошко Л. Н. Динамика фитопланктона нижней Волги и основных протоков ее дельты // Гидробиологический журнал. 1972. Т. 8, № 3. С. 28–33.
8. Ардабьев А. Г. Развитие фитопланктона Северного Каспия в начале XXI века // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017: сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием (Севастополь, 11–15 сентября 2017 г.) / под ред. Ю. А. Омельчук, Н. В. Ляминой, Г. В. Кучерик. Севастополь : Севастопольский государственный университет, 2017. С. 102–106. EDN: YNKLHH
9. Татаринцева Т. А., Терлецкая О. В., Ардабьев А. Г. Фитопланктон Среднего и Южного Каспия // Рыбохозяйственные исследования на Каспии: Результаты НИР за 2003 г. Астрахань : Изд-во КаспНИРХ, 2004. С. 123–130.

10. Зенкевич Л. А. Биология морей СССР. М. : Изд-во АН СССР, 1963. 739 с.
11. Усачев П. И. Количественная методика сбора и обработки фитопланктона // Тр. ВГБО АН СССР. 1961. Т. 11. С. 411–415.
12. Еленкин А. А. Синезеленые водоросли СССР: Монография пресноводных и наземных Cyanophyceae, обнаруженных в пределах СССР. Вып. 2. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1949. С. 985–1908.
13. Киселев И. А. Панцирные жгутиконосцы морей и пресных вод СССР. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1950. 280 с.
14. Прошкина-Лавренко А. И., Макарова И. В. Водоросли планктона Каспийского моря. М. : Hayka, 1968. 291 с.
15. Розенберг Г. С. Поль Жаккар и сходство экологических объектов // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2012. № 1. С. 190–202.
16. Ардабьева А. Г., Зимина Т. Н. Развитие и роль синезеленых водорослей в фитопланктоне Северного Каспия // Астраханский вестник экологического образования. 2023. № 5 (77). С. 183–186. <https://doi.org/10.36698/2304-5957-2023-5-183-186>, EDN: OLFWCV
7. Voloshko L. N. Dynamics of phytoplankton of the lower Volga and the main branches of its delta. *Hydrobiological Journal*, 1972, vol. 8, no. 3, pp. 28–33 (in Russian).
8. Ardabyeva A. G. Development of phytoplankton of the Northern Caspian at the beginning of the 21st century. Omelchuk Yu. A., Lyamina N. V., Kucherik G. V., eds. *Ecological, Industrial and Energy Security – 2017: Collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference with international participation (Sevastopol, September 11–15, 2017)*. Sevastopol, Sevastopol State University Publ., 2017, pp. 102–106 (in Russian). EDN: YNKLHH
9. Tatarintseva T. A., Terletskaya O. V., Ardabyeva A. G. Phytoplankton of the Middle and Southern Caspian. *Rybokhozyastvennyye issledovaniya na Kaspi: Rezul'taty NIR za 2003 g.* [Fisheries research in the Caspian Sea: Results of Research Work for 2003]. Astrakhan, KaspNIRKh Publ., 2004, pp. 123–130 (in Russian).
10. Zenkevich L. A. *Biologiya morey SSSR* [Biology of the seas of the USSR]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1963. 739 p. (in Russian).
11. Usachev P. I. Quantitative methods for collecting and processing phytoplankton. *Proceedings of the VGBO of the USSR Academy of Sciences*, 1961, vol. 11, pp. 411–415 (in Russian).
12. Elenkin A. A. *Sinezelenye vodorosli SSSR: Monografiya presnovodnykh i nazemnykh Cyanophyceae, obnaruzhennykh v predelakh SSSR. Vyp. 2* [Blue-green algae of the USSR: Monograph of freshwater and terrestrial Cyanophyceae found within the USSR, iss. 2]. Moscow, Leningrad, USSR Academy of Sciences Publ., 1949, pp. 985–1908 (in Russian).
13. Kiselev I. A. *Pantsirnye zhgutikonostsy morej i presnykh vod USSR* [Armored flagellates of the seas and fresh waters of the USSR]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1950. 280 p. (in Russian).
14. Proshkina-Lavrenko A. I., Makarova I. V. *Vodorosli planktona Kaspiyskogo morya* [Algae of plankton of the Caspian Sea]. Moscow, Nauka, 1968. 291 p. (in Russian).
15. Rosenberg G. S. Paul Jacquard and the similarity of ecological objects. *Samara Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2012, no. 1, pp. 190–202 (in Russian).
16. Ardabyeva A. G., Zimina T. N. Development and role of blue-green algae in the phytoplankton of the Northern Caspian. *Astrakhan Bulletin of Environmental Education*, 2023, no. 5 (77), pp. 183–186 (in Russian). <https://doi.org/10.36698/2304-5957-2023-5-183-186>, EDN: OLFWCV

## References

1. Usachev P. I. New and rare species of blue-green algae in the plankton of the Caspian Sea. In: *Materialy po gidrobiologii i litologii Kaspiyskogo morya* [Materials on hydrobiology and lithology Caspian Sea]. Moscow, Leningrad, USSR Academy of Sciences Publ., 1938, pp. 99–115 (in Russian).
2. Alfimov N. N., Makarova I. V., Fadeyeva O. N. Materials for the ecological and chemical characteristics of some species of blue-green algae. *Botanicheskii Zhurnal*, 1968, vol. 53, no. 1, pp. 106–108 (in Russian).
3. Vasilyeva-Kralina I. I. *Algologiya: uchebnoe posobie. Ch. 1* [Algology: Textbook. Part 1]. Yakutsk, Yakutsk University Publ., 1999. 101 p. (in Russian).
4. Efimova M. V., Efimov A. A. Blue-green algae or cyanobacteria? Issues of systematics. *Modern Problems of Science and Education*, 2007, no. 6, part 1 (in Russian). Available at: <https://science-edication.ru/ru/article/view?id=710> (accessed April 10, 2024).
5. Voloshko L. N. Phytoplankton of the Volga River and some main branches of its delta. *Hydrobiological Journal*, 1969, vol. 5, no. 2, pp. 32–39 (in Russian).
6. Egorov S. N., Ivlieva L. M., Mironenko O. E. State of plankton communities of the main channel of the Volga River (from Volgograd to Zamyany village) in the
- spring-summer period of 2005. In: *Rybokhozyastvennyye issledovaniya na Kaspi* [Fishery research in the Caspian Sea]. Astrakhan, KaspNIRKh Publ., 2006, pp. 39–44 (in Russian).
7. Voloshko L. N. Dynamics of phytoplankton of the lower Volga and the main branches of its delta. *Hydrobiological Journal*, 1972, vol. 8, no. 3, pp. 28–33 (in Russian).
8. Ardabyeva A. G. Development of phytoplankton of the Northern Caspian at the beginning of the 21st century. Omelchuk Yu. A., Lyamina N. V., Kucherik G. V., eds. *Ecological, Industrial and Energy Security – 2017: Collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference with international participation (Sevastopol, September 11–15, 2017)*. Sevastopol, Sevastopol State University Publ., 2017, pp. 102–106 (in Russian). EDN: YNKLHH
9. Tatarintseva T. A., Terletskaya O. V., Ardabyeva A. G. Phytoplankton of the Middle and Southern Caspian. *Rybokhozyastvennyye issledovaniya na Kaspi: Rezul'taty NIR za 2003 g.* [Fisheries research in the Caspian Sea: Results of Research Work for 2003]. Astrakhan, KaspNIRKh Publ., 2004, pp. 123–130 (in Russian).
10. Zenkevich L. A. *Biologiya morey SSSR* [Biology of the seas of the USSR]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1963. 739 p. (in Russian).
11. Usachev P. I. Quantitative methods for collecting and processing phytoplankton. *Proceedings of the VGBO of the USSR Academy of Sciences*, 1961, vol. 11, pp. 411–415 (in Russian).
12. Elenkin A. A. *Sinezelenye vodorosli SSSR: Monografiya presnovodnykh i nazemnykh Cyanophyceae, obnaruzhennykh v predelakh SSSR. Vyp. 2* [Blue-green algae of the USSR: Monograph of freshwater and terrestrial Cyanophyceae found within the USSR, iss. 2]. Moscow, Leningrad, USSR Academy of Sciences Publ., 1949, pp. 985–1908 (in Russian).
13. Kiselev I. A. *Pantsirnye zhgutikonostsy morej i presnykh vod USSR* [Armored flagellates of the seas and fresh waters of the USSR]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1950. 280 p. (in Russian).
14. Proshkina-Lavrenko A. I., Makarova I. V. *Vodorosli planktona Kaspiyskogo morya* [Algae of plankton of the Caspian Sea]. Moscow, Nauka, 1968. 291 p. (in Russian).
15. Rosenberg G. S. Paul Jacquard and the similarity of ecological objects. *Samara Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2012, no. 1, pp. 190–202 (in Russian).
16. Ardabyeva A. G., Zimina T. N. Development and role of blue-green algae in the phytoplankton of the Northern Caspian. *Astrakhan Bulletin of Environmental Education*, 2023, no. 5 (77), pp. 183–186 (in Russian). <https://doi.org/10.36698/2304-5957-2023-5-183-186>, EDN: OLFWCV

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 01.12.2024; принята к публикации 04.12.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 01.12.2024; accepted for publication 04.12.2024; published 31.03.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 118–123

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 118–123

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-118-123>, EDN: YTPZRA

Научная статья

УДК 574.5:579.64(470)

## Субстратный спектр аборигенных углеводородокисляющих бактерий, выделенных из почв с различным уровнем антропогенного воздействия



Д. М. Голубев<sup>1</sup>✉, Д. Д. Нестеркина<sup>1</sup>, А. К. Тарасюк<sup>1</sup>, О. С. Глинская<sup>1</sup>,  
Е. В. Плешакова<sup>1</sup>, Е. В. Глинская<sup>1,2</sup>, О. В. Нечаева<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Национальный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова, 117997, г. Москва, ул. Академика Опарина, д. 4

Голубев Дмитрий Михайлович, студент, инженер кафедры микробиологии и физиологии растений, [dimagolubev2018@yandex.ru](mailto:dimagolubev2018@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9471-6066>

Нестеркина Дарья Дмитриевна, студент кафедры микробиологии и физиологии растений, [nesterkina.darya@yandex.ru](mailto:nesterkina.darya@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0006-5953-3647>

Тарасюк Анна Константиновна, студент, инженер кафедры микробиологии и физиологии растений, [kotannat@yandex.ru](mailto:kotannat@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0000-6664-3218>

Глинская Ольга Сергеевна, студент, [glinskayolya@gmail.com](mailto:glinskayolya@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0009-5531-2937>

Плешакова Екатерина Владимировна, доктор биологических наук, профессор кафедры биохимии и биофизики, [plekat@yandex.ru](mailto:plekat@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3836-0258>

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, <sup>1</sup>доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, <sup>2</sup>доцент кафедры экологии и техносферной безопасности, [elenavg-2007@yandex.ru](mailto:elenavg-2007@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Нечаева Ольга Викторовна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории молекулярной микробиологии, [olgav.nechaeva@mail.ru](mailto:olgav.nechaeva@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3331-1051>

**Аннотация.** Исследован субстратный спектр углеводородокисляющих бактерий, выделенных из почв Саратовской области: почв г. Балаково (хроническое антропогенное загрязнение) и почв сельскохозяйственного назначения с. Новокривовка (однократное углеводородное загрязнение). Установлено, что микроорганизмы, выделенные из урбопочв г. Балаково, находящихся в условиях постоянного антропогенного воздействия, обладали более широким субстратным спектром. Выявлено, что наибольшее количество углеводородных субстратов, включая сырую нефть и индивидуальные углеводороды, были способны разлагать 4 микроорганизма, выделенные из урбопочв г. Балаково: *Acinetobacter lwoffii* R44, *Bacillus circulans* E75, *B. horikoshii* P22, *Ochrobactrum gallinifaecis* I59 и один – *Paenibacillus polymyxa* S31, выделенный из почвы с. Новокривовка. 100 % штаммов бактерий, выделенных из почв с. Новокривовка, использовали сырую нефть в качестве единственного источника углерода и 75% микроорганизмов, выделенных из почв г. Балаково. Число бактерий, способных использовать для роста ароматические углеводороды, было в 2–3 раза выше среди изолятов почв г. Балаково. Аборигенные углеводородокисляющие бактерии с широким субстратным спектром могут быть использованы для конструирования биопрепарата, направленного на проведение восстановительных мероприятий контаминированных почвенных экосистем.

**Ключевые слова:** почвы, техногенное загрязнение, углеводородокисляющие бактерии, субстратный спектр

**Для цитирования:** Голубев Д. М., Нестеркина Д. Д., Тарасюк А. К., Глинская О. С., Плешакова Е. В., Глинская Е. В., Нечаева О. В. Субстратный спектр аборигенных углеводородокисляющих бактерий, выделенных из почв с различным уровнем антропогенного воздействия // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 118–123. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-118-123>, EDN: YTPZRA

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

Article

**The substrate spectrum of native hydrocarbon-oxidizing bacteria isolated from soils with different levels of anthropogenic impact**

Д. М. Голубев<sup>1</sup>✉, Д. Д. Нестеркина<sup>1</sup>, А. К. Тарасюк<sup>1</sup>, О. С. Глинская<sup>1</sup>, Е. В. Плешакова<sup>1</sup>, Е. В. Глинская<sup>1,2</sup>, О. В. Нечаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

<sup>2</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politekhnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

<sup>3</sup>National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology and Perinatology named after Academician V. I. Kulakov, 4 Akademika Oparina St., Moscow 117997, Russia



Dmitry M. Golubev, dimagolubev2018@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9471-6066>

Darya D. Nesterkina, nesterkina.darya@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-5953-3647>

Anna K. Tarasyuk, kotannat@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-6664-3218>

Olga S. Glinskaya, glinskayolya@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-5531-2937>

Yekaterina V. Pleshakova, plekat@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3836-0258>

Elena V. Glinskaya, elenavg-2007@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>

Olga V. Nechaeva, olgav.nechaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3331-1051>

**Abstract.** The substrate spectrum of hydrocarbon-oxidizing bacteria isolated from the soils of the Saratov region was studied: the soils of Balakovo (chronic anthropogenic pollution) and agricultural soils of Novokrivovka village (single hydrocarbon pollution). It was found that the microorganisms isolated from the urban soils of Balakovo, being under constant anthropogenic influence, had a wider substrate spectrum. It was revealed that 4 microorganisms isolated from the urban soils of Balakovo: *Acinetobacter lwoffii* R44, *Bacillus circulans* E75, *B. horikoshii* P22, *Ochrobactrum galilinfaecis* I59, and also *Paenibacillus polymyxa* S31, isolated from the soil of Novokrivovka village, were capable of decomposing the largest amount of hydrocarbon substrates, including crude oil and individual hydrocarbons. 100% of bacterial strains isolated from the soils of Novokrivovka village and 75% of microorganisms isolated from the soils of Balakovo used crude oil as the only carbon source. The number of bacteria capable of using aromatic hydrocarbons for growth was 2–3 times higher among isolates from the soils of Balakovo. Native hydrocarbon-oxidizing bacteria with a wide substrate spectrum can be used to design a biological product aimed at carrying out restoration activities of contaminated soil ecosystems.

**Keywords:** soils, man-made pollution, hydrocarbon-oxidizing bacteria, substrate spectrum

**For citation:** Golubev D. M., Nesterkina D. D., Tarasyuk A. K., Glinskaya O. S., Pleshakova E. V., Glinskaya E. V., Nechaeva O. V. The substrate spectrum of native hydrocarbon-oxidizing bacteria isolated from soils with different levels of anthropogenic impact. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 118–123 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-1-118-123>, EDN: YTPZRA. This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## Введение

Загрязнение окружающей среды представляет собой одно из основных последствий технического прогресса. Строительство и эксплуатация нефтеперерабатывающих скважин, а также транспортировка и переработка углеводородного сырья напрямую связаны с разливами нефти и нефтепродуктов. В связи с малой растворимостью, неполярностью и гидрофобностью компонентов нефти возникают затруднения при использовании физических методов очистки территорий [1]. Технологии химической рекультивации, несмотря на очистительную эффективность, могут оказывать вторичное загрязняющее воздействие на почву, нарушая ее структуру и состав применяемыми реагентами [2].

Наиболее эффективным способом для устранения углеводородных загрязнений почв является биоремедиация – восстановление территории с использованием живых организмов для уменьшения неблагоприятного воздействия поллютантов [3]. При разработке метода по проведению очистительных мероприятий нефтезагрязненных почв необходимо учитывать эффективность используемых штаммов углеводородокисляющих бактерий, в частности, разнообразие подвергаемых деградации субстратов.

Цель исследования – сравнительное изучение субстратного спектра аборигенных почвен-

ных бактерий, выделенных из почв Саратовской области с различным уровнем и характером антропогенного воздействия.

## Материалы и методы

Работа проводилась на базе кафедры микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского.

Объектом исследования являлись углеводородокисляющие микроорганизмы, выделенные из следующих почв Саратовской области: 1) почв земельных участков сельскохозяйственного назначения на северо-западе от с. Новокривовка (Советский район) (Н), территория которых была загрязнена водонефтяной эмульсией в результате утечки из нефтепровода «НСП-22 Головные сооружения» компании ОАО «Саратовнефтегаз». Среднее содержание нефтепродуктов в почвах составляло  $3129 \pm 64$  мг/кг; 2) городских почв г. Балаково (Балаковский район), промышленного центра Саратовской области (Б). Среднее содержание нефтепродуктов в почвах составляло  $615 \pm 12$  мг/кг.

Идентификацию изолятов проводили по определителю бактерий Берджи путем анализа фенотипических признаков [4], а также с использованием метода MALDI-ToF масс-спектрометрии на приборе MALDI масс-

спектрометре серии microflex (Bruker Daltonics GmbH, Германия). В качестве матрицы использовали  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричную кислоту (Bruker Daltonics GmbH, Германия). При идентификации применяли стандартную библиотеку спектров Biotyper компании Bruker Daltonics GmbH.

Для изучения субстратного спектра углеводородокисляющих бактерий использовали следующие субстраты: предельные углеводороды – гексан, гептан, декан, ароматические углеводороды – толуол, фенол, а также сырую нефть Соколовогорского нефтяного месторождения (Волго-Уральский нефтяной бассейн, Саратов, Россия). Способность бактерий к деструкции исследуемых субстратов определяли с помощью метода лунок. Субстрат вносили в лунку диаметром 8 мм в центре агаризованной минеральной среды M9 в чашке Петри. Во-

круг лунки с субстратом осуществляли посев культур штрихом. Культивирование бактерий проводили одновременно и на поверхности твердого субстрата, и в парах углеводородов, за счет их равномерной диффузии и частичного испарения. Учет результатов осуществляли в течение 7 дней инкубации в термостате при 28° С. О деструкции углеводородов судили по интенсивности роста тест-культур [5].

### Результаты и их обсуждение

По результатам экспериментов выявлено, что микроорганизмы *Acinetobacter lwoffii* R44 (Б), *Bacillus circulans* E75 (Б), *B. horikoshii* P22 (Б), *Ochrobactrum gallinifaecis* I59 (Б), *Paenibacillus polymyxa* S31 (Н) были способны разлагать все используемые углеводородные субстраты (рис. 1).

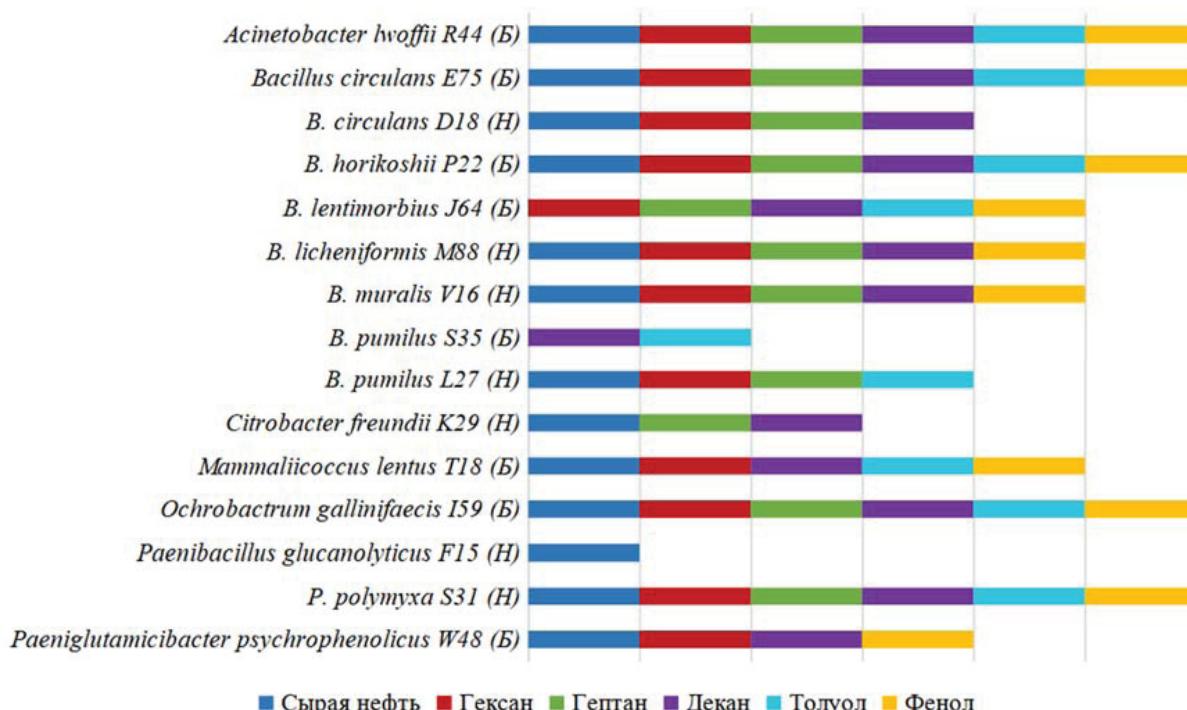


Рис. 1. Спектр углеводородов, разлагаемых углеводородокисляющими микроорганизмами, штаммы: Б – из почв г. Балаково; Н – из почв с. Новокривовка (цвет онлайн)

Fig. 1. The spectrum of oxidized hydrocarbons by hydrocarbon-oxidizing microorganisms, strains: Б – from the city of Balakovo; Н – from the village of Novokrивовка (color online)

Штаммы бактерий были изолированы из почв г. Балаково, в черте и пригородах которого расположены крупные предприятия энергетической, химической, металлургической отрасли, а также других профилей (транспортной, строительной, пищевой, легкой и пр.). Один из микроорганизмов с широким субстратным

спектром – *Paenibacillus polymyxa* S31 (Н) – был выделен из почвы с. Новокривовка, загрязненной водонефтяной эмульсией вследствие прорыва нефтепровода.

Изоляты почв г. Балаково, как правило, обладали более широким субстратным спектром (рис. 2).

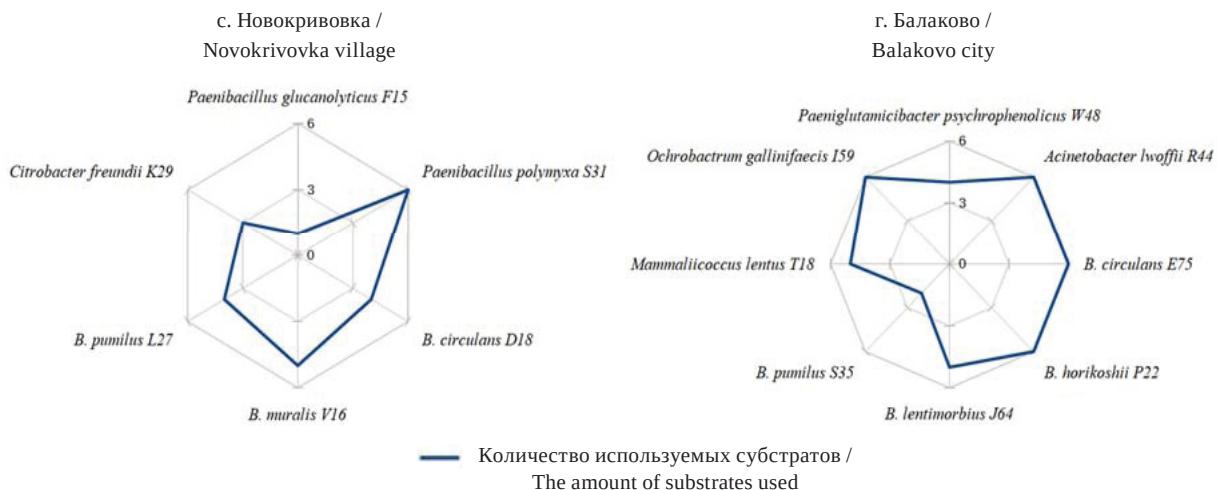


Рис. 2. Количество углеводородных субстратов для роста бактерий, выделенных из почв с однократным (с. Новокривовка) и хроническим (г. Балаково) загрязнением

Fig. 2. The amount of hydrocarbon substrates for growth of bacteria isolated from soils with single (Novokrivovka village) and chronic (Balakovo city) contamination

75% бактерий, выделенных из урбопочв г. Балаково, были способны к деструкции пяти и более углеводородных источников, лишь *B. pumilus* S35 использовал менее трех. Микроорганизмы, изолированные из почв с. Новокривовка, разлагали меньшее количество углеводородов: лишь 33 % были способны использовать пять и более субстратов, а *Paenibacillus glucanolyticus* F15 – только сырую нефть.

Было выяснено, что 75% почвенных изолятов г. Балаково были способны к окислению

сырой нефти (таблица). 62,5% бактерий могли усваивать нециклические углеводороды, 75% – проявляли ферментативную активность по отношению к циклическим углеводородам. Все микроорганизмы, выделенные из почв с. Новокривовка, были способны к использованию сырой нефти в качестве единственного источника углерода; 57% штаммов бактерий могли превращать нециклические углеводороды, 14,3% изолятов проявляли окислительные свойства по отношению к циклическим углеводородам.

**Количество штаммов углеводородокисляющих бактерий, способных к окислению углеводородов, %**  
**Table. Number of strains of hydrocarbon-oxidizing bacteria capable of oxidizing hydrocarbons, %**

Место выделения штаммов / The place of strain isolation	Углеводородный субстрат / Hydrocarbon substrate					
	Гексан / Hexane	Гептан / Heptane	Декан / Decane	Толуол / Toluene	Фенол / Phenol	Сырая нефть / Crude oil
г. Балаково / Balakovo city	75	62,5	100	87,5	87,5	75
с. Новокривовка / Novokrivovka village	71,5	85,7	71,5	28,6	42,9	100

Полученные результаты свидетельствуют о большей приспособленности к деградации углеводородов бактерий урбопочв г. Балаково, что связано с их высокой адаптацией к условиям хронического загрязнения промышленного города. Штаммы с. Новокривовка были выделены из природных почв, не подвергавшихся

систематическому воздействию поллютантов, из-за чего они оказались менее восприимчивы к углеводородным субстратам.

В нашем исследовании бактерии рода *Bacillus* оказались способны к деградации широкого спектра изученных субстратов. Проведившиеся А. Das с соавторами геномные иссле-

дования показали, что многие виды этого рода обладают генами, кодирующими ферменты, которые участвуют в расщеплении углеводородов, а также синтезируют поверхностно-активные вещества, способствующие этому процессу [6]. В исследованиях Т. Ю. Коршуновой с соавторами была отмечена способность рода *Ochrobactrum* к утилизации разнообразных органических веществ, этому соответствуют и полученные нами данные о способности к деградации различных углеводородных субстратов микроорганизмом *Ochrobactrum gallinifae* I59, выделенным из урбопочв г. Балаково [7]. Бактериальный штамм *Acinetobacter lwoffii* R44, выделенный из почв г. Балаково, подтверждает высокую способность к биоремедиации, демонстрирующуюся в исследованиях других авторов [8].

Единственный почвенный изолят с. Новокривовка, способный к разложению всех исследуемых субстратов, относится к роду *Paenibacillus*. Известно, что представители этого рода являются перспективными биоремедиантами: они могут разлагать сырую нефть, дизельное топливо, битум, дисульфидные масла, а также полициклические ароматические углеводороды, нафталин, фенантрен и пирен [9].

## Заключение

Рекультивация загрязненных углеводородами почв направлена на снижение рисков для окружающей среды на объекте и за его пределами, а микробные сообщества способствуют облегчению ремедиации. Полученные данные будут полезны при разработке комплексного подхода для проведения восстановительных мероприятий антропогенно нарушенных почв, в том числе в Саратовской области. Микроорганизмы, способные разлагать наибольшее количество субстратов, являются перспективными агентами для биоремедиации.

## Список литературы

- Созина И. Д., Данилов А. С. Микробиологическая ремедиация нефтезагрязненных почв // Записки Горного института. 2023. Т. 260. С. 297–312. <http://dx.doi.org/10.31897/PMI.2023.8>
- Lv Y., Bao J., Zhu L. A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites // Energy Reports. 2022. Vol. 8. P. 7976–7988. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.06.034>
- Menshakova M. Y., Moskvin K. K., Khodjaliev S. A. Study of the dynamics of oil destruction with the use of bacterial biological preparations in the conditions of the far North // BIO Web of Conferences. 2023. Vol. 63. P. 05011. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20236305011>
- Определитель бактерий Берджи : в 2 т. Т. 2 / под ред. Дж. Хоулт. М. : Мир, 1997. 368 с.
- Руководство к практическим занятиям по микробиологии : практик. пособие / под ред. Н. С. Егорова. 2-е изд. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1983. 251 с.
- Das A., Das N., Rajkumari J., Pandey P., Pandey P. Exploring the bioremediation potential of *Bacillus* spp. for sustainable mitigation of hydrocarbon contaminants // Environmental Sustainability. 2024. P. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s42398-024-00309-9>
- Коршунова Т. Ю., Мухаматдьярова С. Р., Логинов О. Н. Новый штамм бактерии рода *Ochrobactrum*: свойства и филогенетическое положение // Известия Уфимского научного центра РАН. 2013. № 2. С. 90–94.
- Al-Hadithi H. T., Al-Razzaq E. A., Fadhil G. F. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Acinetobacter* species isolated from ecological sources // Journal of Environmental Biology. 2017. Vol. 38, № 5. P. 785. <http://doi.org/10.22438/jeb/38/5/MRN-422>
- Grady E. N., MacDonald J., Liu L., Richman A., Yuan Z.-H. Current knowledge and perspectives of *Paenibacillus*: A review // Microbial Cell Factories. 2016. Vol. 15. P. 1–18. <https://doi.org/10.1186/s12934-016-0603-7>

## References

- Sozina I. D., Danilov A. S. Microbiological remediation of oil-contaminated soils. *Journal of Mining Institute*, 2023, vol. 260, pp. 297–312 (in Russian). <http://dx.doi.org/10.31897/PMI.2023.8>
- Lv Y., Bao J., Zhu L. A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites. *Energy Reports*, 2022, vol. 8, pp. 7976–7988. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.06.034>
- Menshakova M. Y., Moskvin K. K., Khodjaliev S. A. Study of the dynamics of oil destruction with the use of bacterial biological preparations in the conditions of the Far North. *BIO Web of Conferences*, 2023, vol. 63, P. 05011. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20236305011>
- Определитель бактерий Берджи : в 2 т. Т. 2. Под ред. Дж. Хоулт [Hoult J., ed. The determinant of Bergey bacteria: in 2 vols. Vol. 2]. Moscow, Mir, 1997. 368 p. (in Russian).

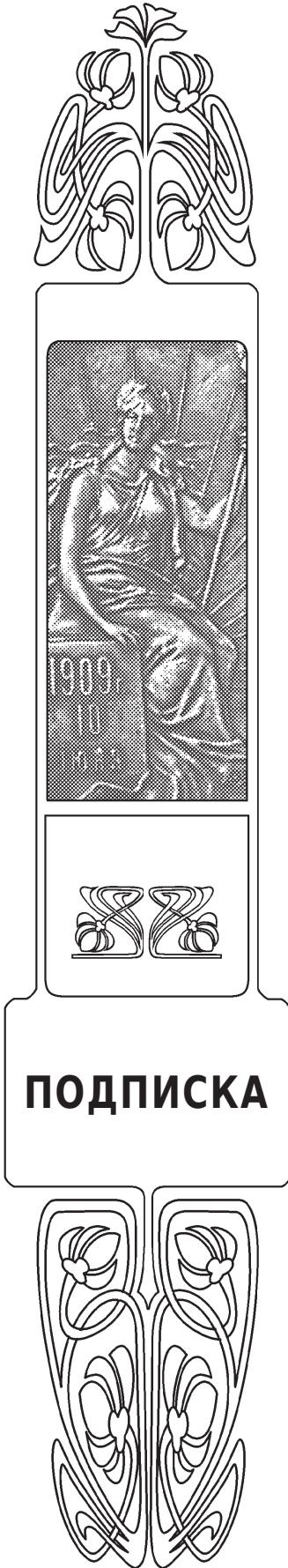
5. *Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po mikrobiologii: prakt. posobiye. Pod red. N. S. Egorova. 2-e izd.* [Egorov N. S., ed. A guide to practical classes in microbiology. 2nd ed.]. Moscow, Moscow University Press, 1983. 251 p. (in Russian).
6. Das A., Das N., Rajkumari J., Pandey P., Pandey P. Exploring the bioremediation potential of *Bacillus* spp. for sustainable mitigation of hydrocarbon contaminants. *Environmental Sustainability*, 2024, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s42398-024-00309-9>
7. Korshunova T. Yu., Mukhamatdyarova S. R., Loginov O. N. New strain of the bacterium of the genus *Ochrobactrum*: Properties and phylogenetic situation. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*, 2013, no. 2, pp. 90–94 (in Russian).
8. Al-Hadithi H. T., Al-Razzaq E. A., Fadhil G. F. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Acinetobacter* species isolated from ecological sources. *Journal of Environmental Biology*, 2017, vol. 38, no. 5, pp. 785. <http://doi.org/10.22438/jeb/38/5/MRN-422>
9. Grady E. N., Grady, E. N., MacDonald J., Liu L., Richman A., Yuan Z.-H. Current knowledge and perspectives of *Paenibacillus*: A review. *Microbial Cell Factories*, 2016, vol. 15, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1186/s12934-016-0603-7>

Поступила в редакцию 12.02.2025; одобрена после рецензирования 14.02.2025;

принята к публикации 15.02.2025; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 12.02.2025; approved after reviewing 14.02.2025;

accepted for publication 15.02.2025; published 31.03.2025



**Подписка на печатную версию**

Подписной индекс издания 36013

Оформить подписку на печатную версию

можно в интернет-каталоге

ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru))

Журнал выходит 4 раза в год

Цена свободная

Электронная версия журнала находится

в открытом доступе ([ichbe.sgu.ru](http://ichbe.sgu.ru))

**Адрес Издательства**

**Саратовского университета (редакции):**

410012, Саратов, Астраханская, 83

**Тел.:** +7 (845-2) 51-29-94, 51-45-49, 52-26-89

**Факс:** +7 (845-2) 27-85-29

**E-mail:** [publ@sgu.ru](mailto:publ@sgu.ru), [izdat@sgu.ru](mailto:izdat@sgu.ru)

**Адрес редколлегии серии:**

410012, Саратов, Астраханская, 83,

СГУ имени Н. Г. Чернышевского,

биологический факультет

**Тел./факс:** +7 (845-2) 22-51-38

**E-mail:** [ichbe-sgu@yandex.ru](mailto:ichbe-sgu@yandex.ru)

**Website:** <https://ichbe.sgu.ru>

ISSN 1816-9775



25001

Известия Саратовского университета. Новая серия.  
Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Том 25, выпуск 1

# 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

