

ISSN 2415-7058 (Print)  
ISSN 2415-7066 (Online)

# Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ  
ЖУРНАЛ  
*Основан  
в 1997 году*

---

*Серия А*  
**Естественные  
науки**

---

**1/2025**

---

**Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»**

**Главный редактор** – д-р физ.-мат. наук, проф. *С.В. Беспалова*.

**Зам. главного редактора** – д-р биол. наук, проф. *О.С. Горецкий*.

**Ответственный секретарь** – канд. физ.-мат. наук *М.В. Фоменко*.

**Члены редколлегии:** д-р биол. наук, проф. *В.В. Акатов*, д-р хим. наук, проф. *А.С. Алемасова*; д-р биол. наук, проф. *В.Г. Артюхов*; канд. хим. наук, доц. *О.В. Баранова*; канд. хим. наук, доц. *С.Г. Бахтин*; д-р хим. наук, доц. *Н.И. Белая*; канд. хим. наук, доц. *А.В. Белый*; д-р философии, проф. *С.В. Белый*; д-р пед. наук, доц. *Т.В. Вардун*; д-р физ.-мат. наук, проф. *Вал.В. Волчков*; д-р физ.-мат. наук, проф. *Вит.В. Волчков*; д-р биол. наук, проф. *А.З. Глухов*; д-р физ.-мат. наук, проф. *А.С. Гольцев*; д-р биол. наук, доц. *С.Н. Горбов*; д-р физ.-мат. наук, проф. *Г.В. Горг*; д-р хим. наук, проф. *А.В. Гулевская*; д-р биол. наук, доц. *Т.В. Денисова*; д-р хим. наук, проф. *В.Д. Дяченко*; д-р физ.-мат. наук, проф. *В.П. Заставный*; д-р физ.-мат. наук, доц. *А.В. Зыза*; д-р геогр. наук, проф. *К.Ш. Казеев*; д-р биол. наук, проф. *В.Н. Калаев*; канд. биол. наук, доц. *Е.А. Калаева*; д-р физ.-мат. наук, проф. *С.А. Калоеров*; д-р биол. наук, с.н.с. *О.Е. Клименко*; д-р с-х наук, проф. *С.И. Колесников*; д-р физ.-мат. наук, доц. *Б.И. Коносевиц*; канд. биол. наук *В.О. Корниенко*; д-р хим. наук, проф. *Т.П. Кустова*; д-р биол. наук, доц. *Е.В. Лопатина*; д-р хим. наук, проф. *В.М. Михальчук*; д-р физ.-мат. наук, доц. *И.А. Моисеенко*; д-р биол. наук, проф. *И.В. Мухина*; д-р физ.-мат. наук, доц. *Р.Н. Нескородев*; д-р биол. наук, проф. *В.Б. Павленко*; д-р биол. наук, доц. *С.В. Погодина*; канд. биол. наук, доц. *А.И. Сафонов*; д-р биол. наук, проф. *В.И. Соболев*; д-р техн. наук, проф. *В.И. Сторожев*; д-р биол. наук, доц. *В.В. Труш*; д-р хим. наук *Т.Г. Тюрин*; д-р биол. наук, доц. *М.Г. Холявка*; д-р хим. наук, доц. *И.Н. Щербаков*.

**The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”**

**The Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., prof. *S.V. Bepalova*.

**The Deputy of the Editor-in-Chief** – Dr. of biol., prof. *O.S. Goretskii*.

**Executive Secretary** – Cand. of phys. and math. *M.V. Fomenko*.

**The Members of the Editorial Board:** Dr. of biol., prof. *V.V. Akatov*; Dr. of chem., prof. *A.S. Alemasova*; Dr. of biol., prof. *V.G. Artyuhov*; Cand. of chem., docent *O.V. Baranova*; Cand. of chem., docent *S.G. Bahtin*; Dr. of chem., docent *N.I. Belaya*; Cand. of chem., docent *A.V. Belyj*; Dr. of philosophy, prof. *S.V. Belyi*; Dr. of Ped. docent *T.V. Varduni*; Dr. of phys. and math., prof. *Val.V. Volchkov*; Dr. of phys. and math., prof. *Vit.V. Volchkov*; Dr. of biol., prof. *A.Z. Glukhov*; Dr. of phys. and math., prof. *A.S. Goltsev*; Dr. of biol., docent *S.N. Gorbov*; Dr. of phys. and math., prof. *G.V. Gorr*; Dr. of chem., prof. *A.V. Gulevskaya*; Dr. of biol., docent *T.V. Denisova*; Dr. of chem., prof. *V.D. Dyachenko*; Dr. of phys. and math., prof. *V.P. Zastavnyj*; Dr. of phys. and math., docent *A.V. Zyza*; Dr. of geogr. prof. *K.Sh. Kazeev*; Dr. of biol., prof. *V.N. Kalaev*; Cand. of biol., docent *E.A. Kalaeva*; Dr. of phys. and math., prof. *S.A. Kaloerov*; Dr. of biol., s.r. *O.E. Klimenko*; Dr. of Agric. prof. *S.I. Kolesnikov*; Dr. of phys. and math., docent *B.I. Konosevich*; Cand. of biol. *V.O. Kornienko*; Dr. of chem., prof. *T.P. Kustova*; Dr. of biol., docent *E.V. Lopatina*; Dr. of chem., prof. *V.M. Mikhal'chuk*; Dr. of phys. and math., docent *I.A. Moiseyenko*; Dr. of biol., prof. *I.V. Muhina*; Dr. of phys. and math., docent *R.N. Neskorodev*; Dr. of biol., prof. *V.B. Pavlenko*; Dr. of biol., docent *S.V. Pogodina*; Cand. of biol., docent *A.I. Safonov*; Dr. of biol., prof. *V.I. Sobolev*; Dr. of tech., prof. *V.I. Storozhev*; Dr. of biol., docent *V.V. Trush*; Dr. of chem. *T.G. Tyurina*, Dr. of biol., docent *M.G. Holyavka*, Dr. of chem., docent *I.N. Shcherbakov*.

**Адрес редакции:** ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, РФ.

**Тел:** +7 (856) 302-92-56, 302-09-92. **E-mail:** [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru) **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

С 09.04.2024 г. научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» (далее – 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 (**Перечень ВАК РФ**) по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки:

*физико-математические науки:* 1.1.1. Вещественный, комплексный и функциональный анализ, 1.1.7. Теоретическая механика, динамика машин, 1.1.8. Механика деформируемого твердого тела;  
*химические науки:* 1.4.3. Органическая химия, 1.4.4. Физическая химия;  
*биологические науки:* 1.5.2. Биофизика, 1.5.5. Физиология человека и животных, 1.5.15. Экология, 1.5.19. Почвоведение.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Издается по решению Ученого совета ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»  
Протокол № 2 от 28.02.2025 г.*

© ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2025

**СОДЕРЖАНИЕ**

***Механика***

- Карасев Д. С., Пачева М. Н., Сторожев С. В., Фоменко М. В.* Базисные решения уравнений распространения электроупругих сдвиговых волн в пьезокерамическом полупространстве с многофакторной приграничной неоднородностью ..... 5
- Сероштанов А. В.* Решение задачи об изгибе электромагнитоупругой многосвязной тонкой плиты с жестко подкрепленными отверстиями ..... 12

***Химические науки***

- Белюсова Е. Е., Хомутова Е. В., Яблочкова Н. В.* Физико-химическое исследование процессов дегидратации паравольфраматов некоторых элементов третьей группы ..... 21
- Будникова Е. А., Белая Н. И., Белый А. В., Кулик Е. В., Тихонова Г. А., Пронько Л. М.* Реакции комплексообразования в бинарных композициях природных карбоксилсодержащих фенолов с галактозой ..... 35
- Дорошкевич В. С., Кравченко Е. М., Баранова О. В.* Межфазный катализ реакции аминолиза активированных эфиров аминокислот в двухфазной водно-органической системе в присутствии цетилпиридиний хлорида ..... 46
- Кравченко Е. М., Макурина О. В., Одарюк И. Д., Дорошкевич В. С.* Спектрофотометрическое исследование лакказного окисления фенола ..... 54
- Щетина Н. Д., Рокун А. Н., Алемасова А. С.* Определение разновалентных форм кобальта в микроудобрении на основе комплексоната кобальта(II) спектроскопическими методами ..... 63

***Биологические науки***

- Авдеева К. А., Корниенко В. О.* Влияние сочетанного действия вибрации частотой 10–100 Гц и наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на ранние стадии развития *Zea mays* L. и *Hordeum vulgare* L. .... 70
- Авраменко М. В., Земскова Л. А., Чиграй О. Н.* К вопросу о распространении и эколого-биологических особенностях представителей рода *Reynoutria* Houtt. на территории Брянской области ..... 83
- Галактионова Е. В., Сафонов А. И.* Детализация метода фитотестирования загрязненных почв по уязвимости апикальных меристем ..... 94
- Горбунов Р. И., Чуфицкий С. В., Романчук С. М.* Регистрация профилограмм морских и пресноводных водных объектов с помощью погружного автономного многопараметрического зонда ..... 101

<i>Губарев А. А., Легенький Ю. А., Ненашев А. Е.</i> Моделирование движения магнитомаркированных клеток с учетом переменного расстояния от поверхности пленки с полосовой доменной структурой до центра клетки .....	109
<i>Нестеренко В. М., Ковалева Е. Л., Анищенко Л. Н.</i> Коррекция шумового загрязнения элементами растительного каркаса в городах (на примере крупного города Нечерноземья РФ) .....	117
<i>Носова М. В., Середина В. П., Стовбунник С. А.</i> Сравнительная характеристика свойств нефтезагрязненных и техногенно-засоленных почв в условиях Западной Сибири ....	127
<i>Фрунзе О. В., Стахова В. О.</i> Оценка изменчивости морфологии листовой пластинки <i>Acer Platanoides</i> L. под воздействием антропогенного прессинга .....	139
<i>Хох А. Н.</i> Географическая изменчивость длины трахеид сосны обыкновенной в условиях Беларуси .....	147

## CONTENTS

*Mechanics*

- Karasev D. S., Pacheva M. N., Storozhev S. V., Fomenko M. V.* Basic solutions of the equations of electroelastic shear waves propagation in a piezoceramic half-space with multi-factor boundary heterogeneity ..... 5
- Seroshtanov A. V.* Solving the problem of bending an electro-magneto-elastic multiconnected thin plate with rigidly reinforced holes ..... 12

*Chemical sciences*

- Belousova E. E., Khomutova E. V., Yablochkova N. V.* Physico-chemical investigation of the processes of dehydration and paravulframates of some elements of the third group ..... 21
- Budnikova E. A., Belaya N. I., Belyi A. V., Kulik E. V., Tikhonova G. A., Pronko L. M.* Complexation reactions in binary compositions of natural carboxyl-containing phenols with galactose ..... 35
- Doroshkevich V. S., Kravchenko E. M., Baranova O. V.* Phase transfer catalysis of reaction aminolysis of activated amino acid esters in a two-phase water-organic system in the presence of cetylpyridinium chloride ..... 46
- Kravchenko E. M., Makurina O. V., Odaryuk I. D., Doroshkevich V. S.* Spectrophotometric study the laccase oxidation of phenol ..... 54
- Shchepina N. D., Rokun A. N., Aemasova A. S.* Determination of cobalt in different oxidation states in cobalt(II)-based complexonate micronutrient fertilizers by spectroscopic methods..... 63

*Biological sciences*

- Avdeeva K. A., Kornienko V. O.* The effect of the combined effect of 10–100 Hz vibration and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the early stages of *Zea mays* L. development and the *Hordeum vulgare* L. .... 70
- Avramenko M. V., Zemskova L. A., Chigray O. N.* To the question of distribution and ecological and biological characteristics of representatives of the genus *Reynoutria* Houtt. in the Bryansk region ..... 83
- Galaktionova E. V., Safonov A. I.* Detailing the method of phytotesting polluted soils by the vulnerability of apical meristems ..... 94
- Gorbunov R. I., Chufitsky S. V., Romanchuk S. M.* Registration of profilograms of marine and freshwater water bodies using a submersible autonomous multiparameter probe ..... 101

<i>Gubarev A. A., Legenkiy Yu. A., Nenashev A. E.</i> Modeling the movement of magnetic marked cells taking into account the variable distance from the surface of a film with a strip domain structure to the cell center .....	109
<i>Nesterenko V. M., Kovaleva E. L., Anishchenko L. N.</i> To the correction of noise pollution by elements of the plant framework in cities (on the example of a large city in the Non-Black Earth Region of the Russian Federation) .....	117
<i>Nosova M. V., Seredina V. P., Stovbunik S. A.</i> Comparative characteristics of the properties of oil-contaminated and technogenically saline soils in Western Siberia .....	127
<i>Frunze O. V., Stahova V. O.</i> Assessment of the variability of the morphology of the leaf blade of <i>Acer Platanoides</i> L. under the influence of anthropogenic pressure .....	139
<i>Khokh A. N.</i> Geographical variability of the length of the tracheids of the scots pine under conditions of Belarus .....	147

М Е Х А Н И К А

---



УДК 539.3:534.1

DOI: 10.5281/zenodo.14922466

EDN: WUYDEQ

**БАЗИСНЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОУПРУГИХ СДВИГОВЫХ ВОЛН В ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОМ  
ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ С МНОГОФАКТОРНОЙ ПРИГРАНИЧНОЙ  
НЕОДНОРОДНОСТЬЮ**

© 2025. *Д. С. Карасев, М. Н. Пачева, С. В. Сторожев, М. В. Фоменко*

---

Представлены результаты разработки алгоритма численно-аналитического интегрирования в функциональных степенных рядах системы дифференциальных уравнений относительно амплитудных составляющих в представлениях характеристик связанных сдвиговых электроупругих волн, распространяющихся вдоль произвольного направления в плоскости изотропии трансверсально-изотропного полупространства функционально-градиентной пьезокерамики с описываемой двойными экспоненциальными функциями многофакторной приповерхностной неоднородностью физико-механических свойств. Базисные решения системы волновых уравнений получены в форме степенных рядов.

**Ключевые слова:** полупространство функционально-градиентной пьезокерамики, локализованная приповерхностная многофакторная неоднородность, двойные экспоненциальные функции, сдвиговые электроупругие волны, системы амплитудных уравнений, численно-аналитическая методика интегрирования, базисные частные решения, степенные ряды, рекуррентные соотношения.

---

**Введение и цели исследования.** Дальнейшее развитие теоретической базы использования обобщенных поверхностных сдвиговых электроупругих волн, распространяющихся вдоль плоских граничных поверхностей полубесконечных пьезоэлектрических тел, в устройствах преобразования сигнальной информации из инновационных типов линейно-поляризованной функционально-градиентной пьезокерамики [1–5] включает, в частности, научное задание по разработке модели описания приповерхностных локализованных зон высокоградиентной неоднородности свойств пьезокерамики, а также численно-аналитической методики получения дисперсионных соотношений, представлений кинематических, силовых и энергетических характеристик для волн данного типа. Вариант решения этих заданий предложен в работах [6, 7] в рамках модели однофакторной приграничной неоднородности пьезокерамических материалов класса бтт, описываемой посредством использования двойных экспоненциальных функций. Результатами представленных в этих работах исследований явилось получение на базе предложенного итерационного алгоритма базисных частных решений в экспоненциальных векторных рядах для систем амплитудных волновых дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами, описывающих распространение анализируемых сдвиговых и продольно-сдвиговых поверхностных электроупругих волн. В контексте характеризуемой проблемы, целями исследований, реализуемых в данной работе, является получение базисных частных решений системы амплитудных волновых дифференциальных уравнений для сдвиговых электроупругих волн в полупространстве функционально-градиентной пьезокерамики применительно к

случаю описываемой двойными экспоненциальными функциями произвольной многофакторной приповерхностной неоднородности.

### Получение системы амплитудных дифференциальных уравнений.

Рассматриваемая система амплитудных волновых обыкновенных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами записывается применительно к случаю распространения обобщенных поверхностных гармонических электроупругих волн сдвигового типа вдоль плоской границы полупространства функционально-градиентной пьезокерамики, занимающего в координатном пространстве  $Ox_1x_2x_3$  область  $V = \{x_1 \in [0, \infty), (x_2, x_3) \in R^2\}$ . Линейно-поляризованный пьезокерамический материал полупространства принадлежит классу *btt* гексагональной системы, имеет ось поляризации  $Ox_3$  и обладает переменными вдоль координаты  $Ox_1$  физико-механическими свойствами в рамках модели четырехфакторной локализованной приповерхностной неоднородности, описываемой двойными экспоненциальными функциями. Распространение в плоскости  $x_1 = 0$  вдоль оси  $Ox_2$  обобщенных поверхностных сдвиговых электроупругих волн описывается в исходной форме системой уравнений связанного динамического деформирования пьезокерамического материала рассматриваемого типа, представляемой соотношениями

$$\partial_1\sigma_{13} + \partial_2\sigma_{23} - \rho(x_1)\ddot{u}_3 = 0, \quad \partial_1D_1 + \partial_2D_2 = 0, \quad \partial_j = \partial/\partial x_j \quad (j = \overline{1, 2}); \quad (1)$$

$$\sigma_{13} = c_{44}(x_1)\partial_1u_3 + e_{15}(x_1)\partial_1\varphi, \quad \sigma_{23} = c_{44}(x_1)\partial_2u_3 + e_{15}(x_1)\partial_2\varphi; \quad (2)$$

$$D_1 = -\varepsilon_{11}(x_1)\partial_1\varphi + e_{15}(x_1)\partial_1u_3, \quad D_2 = -\varepsilon_{11}(x_1)\partial_2\varphi + e_{15}(x_1)\partial_2u_3, \quad (3)$$

где  $u_3(x_1, x_2, t)$  – комплексные функции динамических упругих перемещений,  $\varphi(x_1, x_2, t)$  – комплексный потенциал квазистатического электрического поля в горизонтально поляризованной сдвиговой волне;  $\sigma_{13}(x_1, x_2, t)$ ,  $\sigma_{23}(x_1, x_2, t)$  – комплексные функции сдвиговых механических напряжений в исследуемых волнах;  $D_1(x_1, x_2, t)$ ,  $D_2(x_1, x_2, t)$  – комплексные функции индукции квазистатического электрического поля;  $c_{44}(x_1)$ ,  $e_{15}(x_1)$ ,  $\varepsilon_{11}(x_1)$ ,  $\rho(x_1)$  – функциональные характеристики распределений физико-механических характеристик неоднородного пьезокерамического материала вдоль координаты  $x_1$  по глубине полупространства, имеющие представления

$$\begin{aligned} c_{44}(x_1) &= c_{440}\varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1), \quad \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1) = \exp(\lambda_c \exp(-\beta_c x_1)), \\ e_{15}(x_1) &= e_{150}\varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1), \quad \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) = \exp(\lambda_e \exp(-\beta_e x_1)), \\ \varepsilon_{11}(x_1) &= \varepsilon_{110}\varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1), \quad \varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1) = \exp(\lambda_\varepsilon \exp(-\beta_\varepsilon x_1)), \\ \rho(x_1) &= \rho_0\varphi_\rho(\lambda_\rho, \beta_\rho, x_1), \quad \varphi_\rho(\lambda_\rho, \beta_\rho, x_1) = \exp(\lambda_\rho \exp(-\beta_\rho x_1)). \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнения относительно  $u_3(x_1, x_2, t)$ ,  $\varphi(x_1, x_2, t)$ , получаемые при подстановке соотношений (2), (3) в (1), на первом этапе преобразований записываются в форме

$$\begin{aligned} \partial_1(c_{44}\partial_1u_3) + c_{44}\partial_2^2u_3 + \partial_1(e_{15}\partial_1\varphi) + e_{15}\partial_2^2\varphi - \rho\ddot{u}_3 &= 0, \\ \partial_1(e_{15}\partial_1u_3) + e_{15}\partial_2^2u_3 - \partial_1(\varepsilon_{11}\partial_1\varphi) - \varepsilon_{11}\partial_2^2\varphi &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

После введения для характеристик исследуемых связанных электроупругих сдвиговых волн с круговой частотой  $\omega$  и волновым числом  $k$  представлений

$$u_3(x_1, x_2, t) = u_{30}(x_1)\exp(-i(\omega t - kx_2)), \quad \varphi(x_1, x_2, t) = \varphi_0(x_1)\exp(-i(\omega t - kx_2)), \quad (6)$$

а также с учетом соотношений

$$\begin{aligned} c'_{44}(x_1) &= \delta_c \exp(-\beta_c x_1) \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1), \quad \delta_c = -c_{440} \lambda_c \beta_c, \\ e'_{15}(x_1) &= \delta_e \exp(-\beta_e x_1) \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1), \quad \delta_e = -e_{150} \lambda_e \beta_e, \\ \varepsilon'_{11}(x_1) &= \delta_\varepsilon \exp(-\beta_\varepsilon x_1) \varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1), \quad \delta_\varepsilon = -\varepsilon_{110} \lambda_\varepsilon \beta_\varepsilon, \end{aligned} \quad (7)$$

уравнения (5) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} c_{440} \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1) u''_{30}(x_1) + e_{150} \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) \varphi_0''(x_1) + \delta_c \exp(-\beta_c x_1) \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1) u'_{30}(x_1) + \\ + \delta_e \exp(-\beta_e x_1) \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) \varphi_0'(x_1) + (\rho_0 \varphi_\rho(\lambda_\rho, \beta_\rho, x_1) \omega^2 - c_{440} \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1) k^2) u_{30}(x_1) - \\ - e_{150} \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) k^2 \varphi_0(x_1) = 0, \\ e_{150} \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) u''_{30}(x_1) - \varepsilon_{110} \varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1) \varphi_0''(x_1) + \delta_e \exp(-\beta_e x_1) \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) u'_{30}(x_1) - \\ - \delta_\varepsilon \exp(-\beta_\varepsilon x_1) \varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1) \varphi_0'(x_1) - e_{150} \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) k^2 u_{30}(x_1) + \\ + \varepsilon_{110} \varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1) k^2 \varphi_0(x_1) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Дальнейшая задача заключается в интегрировании системы уравнений (8) с получением набора ее базисных частных решений.

**Алгоритм интегрирования системы амплитудных уравнений.** При разработке аналитического алгоритма интегрирования системы уравнений вида (8) в рамках концепции, предложенной и реализованной в работах [8–11] применительно к задачам о распространении нормальных упругих и электроупругих волн сдвигового и продольно-сдвигового типов в слое функционально-градиентного упругого или электроупругого материала с произвольной многофакторной экспоненциальной неоднородностью, в рассматриваемом здесь случае используются следующие представления в форме степенных рядов:

$$u_{30}(x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_1^n, \quad u'_{30}(x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) a_{n+1} x_1^n, \quad u''_{30}(x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} x_1^n; \quad (9)$$

$$\varphi_0(x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x_1^n, \quad \varphi_0'(x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) b_{n+1} x_1^n, \quad \varphi_0''(x_1) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) b_{n+2} x_1^n; \quad (10)$$

$$\exp(\lambda_c x_1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda_c^m}{m!} x_1^m, \quad \exp(\lambda_e x_1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda_e^m}{m!} x_1^m, \quad \exp(\lambda_\varepsilon x_1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda_\varepsilon^m}{m!} x_1^m, \quad \exp(\lambda_\rho x_1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda_\rho^m}{m!} x_1^m; \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\lambda_c \exp(-\beta_c x_1))^m}{m!} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda_c^m}{m!} \exp(-m \beta_c x_1) = \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\lambda_c^m}{m!} \frac{(m \beta_c)^q}{q!} x_1^q = \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qc} x_1^q, \quad \Delta_{qc} = (-1)^q \frac{\beta_c^q}{q!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^q \lambda_c^m}{m!}; \end{aligned} \quad (12)$$

$$\varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) = \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qe} x_1^q, \quad \Delta_{qe} = (-1)^q \frac{\beta_e^q}{q!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^q \lambda_e^m}{m!}; \quad (13)$$

$$\varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1) = \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{q\varepsilon} x_1^q, \quad \Delta_{q\varepsilon} = (-1)^q \frac{\beta_\varepsilon^q}{q!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^q \lambda_\varepsilon^m}{m!}; \quad (14)$$

$$\varphi_\rho(\lambda_\rho, \beta_\rho, x_1) = \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{q\rho} x_1^q, \quad \Delta_{q\rho} = (-1)^q \frac{\beta_\rho^q}{q!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^q \lambda_\rho^m}{m!}; \quad (15)$$

$$\exp(-\beta_c x_1) \varphi_c(\lambda_c, \beta_c, x_1) = \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{qc} x_1^q, \quad \Omega_{qc} = \sum_{m=0}^q \frac{\lambda_c^m}{m!} \Delta_{q-m,c}; \quad (16)$$

$$\exp(-\beta_e x_1) \varphi_e(\lambda_e, \beta_e, x_1) = \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{qe} x_1^q, \quad \Omega_{qe} = \sum_{m=0}^q \frac{\lambda_e^m}{m!} \Delta_{q-m, e}; \quad (17)$$

$$\exp(-\beta_\varepsilon x_1) \varphi_\varepsilon(\lambda_\varepsilon, \beta_\varepsilon, x_1) = \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{q\varepsilon} x_1^q, \quad \Omega_{q\varepsilon} = \sum_{m=0}^q \frac{\lambda_\varepsilon^m}{m!} \Delta_{q-m, \varepsilon}. \quad (18)$$

Следствием при подстановке представлений (9)–(18) в систему уравнений (8) являются соотношения

$$\begin{aligned} & c_{440} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qc} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} x_1^n + e_{150} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qe} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) b_{n+2} x_1^n + \\ & + \delta_c \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{qc} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) a_{n+1} x_1^n + \delta_e \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{qe} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) b_{n+1} x_1^n + \\ & + (\rho_0 \omega^2 \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qc} x_1^q - k^2 c_{440} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qc} x_1^q) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_1^n - k^2 e_{150} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qe} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} b_n x_1^n = 0, \\ & e_{150} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qe} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} x_1^n - \varepsilon_{110} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{q\varepsilon} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) b_{n+2} x_1^n + \\ & + \delta_e \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{qe} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) a_{n+1} x_1^n - \delta_\varepsilon \sum_{q=0}^{\infty} \Omega_{q\varepsilon} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) b_{n+1} x_1^n - \\ & - k^2 e_{150} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{qe} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} a_n x_1^n + k^2 \varepsilon_{110} \sum_{q=0}^{\infty} \Delta_{q\varepsilon} x_1^q \sum_{n=0}^{\infty} b_n x_1^n = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

которые могут быть записаны в форме

$$\sum_{p=0}^{\infty} \Phi_p^{(1)} x_1^p = 0, \quad \sum_{p=0}^{\infty} \Phi_p^{(2)} x_1^p = 0. \quad (20)$$

В соотношениях (20)

$$\begin{aligned} \Phi_p^{(1)} &= \sum_{n=0}^p ((n+1)(n+2) c_{440} \Delta_{p-n, c} a_{n+2} + (n+1)(n+2) e_{150} \Delta_{p-n, e} b_{n+2} + \\ & + (n+1) \delta_c \Omega_{p-n, c} a_{n+1} + (n+1) \delta_e \Omega_{p-n, e} b_{n+1} + \\ & + (\rho_0 \omega^2 \Delta_{p-n, \rho} - k^2 c_{440} \Delta_{p-n, c}) a_n - k^2 e_{150} \Delta_{p-n, e} b_n), \\ \Phi_p^{(2)} &= \sum_{n=0}^p ((n+1)(n+2) e_{150} \Delta_{p-n, e} a_{n+2} - (n+1)(n+2) \varepsilon_{110} \Delta_{p-n, \varepsilon} b_{n+2} + \\ & + (n+1) \delta_e \Omega_{p-n, e} a_{n+1} - (n+1) \delta_\varepsilon \Omega_{p-n, \varepsilon} b_{n+1} - \\ & - e_{150} k^2 \Delta_{p-n, e} a_n + k^2 \varepsilon_{110} \Delta_{p-n, \varepsilon} b_n). \end{aligned} \quad (21)$$

В результате, из обусловленных соотношениями (20) равенств нулю величин  $\Phi_p^{(1)}$  и  $\Phi_p^{(2)}$  при  $p = \overline{0, \infty}$  следует система рекуррентных зависимостей

$$\begin{aligned} & (n+2)(n+1) c_{440} \Delta_{p-n, c} a_{n+2} + (n+2)(n+1) e_{150} \Delta_{p-n, e} = \\ & = -((n+1) \delta_c \Omega_{p-n, c} a_{n+1} + (n+1) \delta_e \Omega_{p-n, e} b_{n+1} + \\ & + (\rho_0 \omega^2 \Delta_{p-n, \rho} - k^2 c_{440} \Delta_{p-n, c}) a_n - k^2 e_{150} \Delta_{p-n, e} b_n), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (n+2)(n+1)e_{150}\Delta_{p-n,e}a_{n+2} - (n+2)(n+1)\varepsilon_{110}\Delta_{p-n,\varepsilon}b_{n+2} = \\
& = -((n+1)\delta_e\Omega_{p-n,e}a_{n+1} - (n+1)\delta_\varepsilon\Omega_{p-n,\varepsilon}b_{n+1} - \\
& \quad - e_{150}k^2\Delta_{p-n,e}a_n + k^2\varepsilon_{110}\Delta_{p-n,\varepsilon}b_n), \quad (22)
\end{aligned}$$

для определения совокупностей коэффициентов  $\{a_n, b_n\}$  ( $n = \overline{0, \infty}$ ) в выражениях (9), (10) для четырех базисных частных решения системы амплитудных уравнений (8). При  $p = 0$  формулы (22) имеют вид

$$\begin{aligned}
2c_{440}\Delta_{0c}a_2 + 2e_{150}\Delta_{0e}b_2 &= -\delta_e\Omega_{0c}a_1 - e_{150}\delta_e\Omega_{0e}b_1 - (\rho_0\Delta_{0\rho}\omega^2 - c_{440}\Delta_{0c}k^2)a_0 + k^2e_{150}\Delta_{0e}b_0, \\
2e_{150}\Delta_{0e}a_2 - 2\varepsilon_{110}\Delta_{0\varepsilon}b_2 &= -e_{150}\delta_e\Omega_{0e}a_1 + \varepsilon_{110}\delta_\varepsilon\Omega_{0\varepsilon}b_1 + e_{150}k^2\Delta_{0e}a_0 - k^2\varepsilon_{110}\Delta_{0\varepsilon}b_0, \quad (23)
\end{aligned}$$

и представляют собой систему линейных алгебраических уравнений, из которой коэффициенты  $a_2, b_2$  выражаются через произвольные величины  $a_1, b_1, a_0, b_0$ . Для формирования четырех базисных решений  $u_{30j}(x_1, \omega, k)$ ,  $\varphi_{0j}(x_1, \omega, k)$  ( $j = \overline{1, 4}$ ) системы (8) предлагается выбор совокупностей  $\{a_1, b_1, a_0, b_0\}$  в виде  $\{0, 0, 0, 1\}$ ,  $\{0, 0, 1, 0\}$ ,  $\{0, 1, 0, 0\}$ ,  $\{1, 0, 0, 0\}$ , на основе которого определяются четыре последовательности значений  $\{a_n^{(j)}, b_n^{(j)}\}_{n=0}^\infty$  ( $j = \overline{1, 4}$ ), и записываются аналитические представления базисных решений в форме степенных рядов

$$u_{30j}(x_1, \omega, k) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(j)} x_1^n, \quad \varphi_{0j}(x_1, \omega, k) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{(j)} x_1^n. \quad (24)$$

При численных исследованиях ряды в представлениях (24) редуцируются на задаваемом уровне точности.

**Заключение.** В результате представленных в работе исследований согласно сформулированным целям разработан численно-аналитический алгоритм построения базисных частных решений для систем амплитудных волновых обыкновенных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами, описывающих распространение обобщенных поверхностных электроупругих волн сдвигового типа вдоль направления в граничной плоскости полупространства функционально-градиентной пьезокерамики класса *btt*, перпендикулярного лежащей в этой плоскости ось поляризации. Рассмотрен случай многофакторной локализованной приповерхностной неоднородности электроупругого материала полупространства, описываемой отдельными разнотипными зависимостями в виде двойных экспоненциальных функций для каждой из четырех физико-механических характеристик материала в рассматриваемой модели.

*Исследования проводились в ФГБОУ ВО «ДонГУ» в рамках государственного задания (№ госрегистрации 124012400354-0).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Setter, N. Piezoelectric material and devices / N. Setter. – Lausanne, Switzerland: Swiss Federal Institute of Technology, 2002. – 518 p.
2. Yang, J. Dynamic anti-plane problems of piezoceramics and applications in ultrasonics – a review / Jiashi Yang, Ji Wang // Acta Mechanica Solida Sinica. – 2008. – Vol. 21, Iss. 3. – P. 207–220. – DOI: 10.1007/s10338-008-0824-3.
3. Heywang, W. Piezoelectricity, evolution and future of a technology / W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing. – Berlin: Springer, 2008. – 581 p.

4. Uchino, K. *Advanced Piezoelectric Materials* / K. Uchino. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. – 696 p.
5. Tanaka, S. *Piezoelectric acoustic wave devices based on heterogeneous integration technology* / S. Tanaka // *Proceedings 2014 IEEE International Frequency Control Symposium (FCS)* (Taipei, Taiwan). – 2014. – P. 1–4. – DOI: 10.1109/FCS.2014.6859994.
6. Карасев, Д. С. Интегрирование уравнений распространения локализованных сдвиговых электроупругих волн в функционально-градиентной пьезокерамике с двойной экспоненциальной неоднородностью / Д. С. Карасев, С. В. Сторожев, В. А. Шалдырван // *Журнал теоретической и прикладной механики*. – 2023. – № 2 (83). – С. 48–55. – DOI: 10.24412/0136-4545-2023-2-48-55. – EDN: SPYOBС.
7. Карасев, Д. С. Интегрирование уравнений распространения локализованных электроупругих волн релеевского типа в полупространстве функционально-градиентной пьезокерамики с двойной экспоненциальной неоднородностью / Д. С. Карасев, С. В. Сторожев, В. А. Шалдырван // *Журнал теоретической и прикладной механики*. – 2023. – № 3 (84). – С. 36–43. – DOI: 10.24412/0136-4545-2023-3-36-43. – EDN: IVOJWV.
8. Глухов, А. А. Численно-аналитическое исследование модели распространения сдвиговых упругих волн в трансверсально-изотропной среде с трехфакторной экспоненциальной неоднородностью / А. А. Глухов, С. В. Сторожев // *Сборник материалов Международной конференции «XXXV Крымская Осенняя Математическая Школа-симпозиум Н.Д. Копачевского по спектральным и эволюционным задачам», Кача (Севастополь), 07–16 сентября 2024 года*. – Симферополь: ИТ «АРЕАЛ», 2024. – С. 79–80. – EDN: FQUYMY.
9. Глухов, А. А. Методика анализа проблемы распространения волн сдвига в анизотропном функционально-градиентном слое с различными законами экспоненциальной неоднородности для каждой физико-механической характеристики / А. А. Глухов, В. И. Сторожев, С. В. Сторожев // *Журнал теоретической и прикладной механики*. – 2024. – № 1 (86). – С. 51–60. – DOI: 10.24412/0136-4545-2024-1-51-60. – EDN: PSXXPV.
10. Карасев, Д. С. Сдвиговые электроупругие волны в функционально-градиентном пьезокерамическом слое с индивидуальным законом экспоненциальной неоднородности для каждой физико-механической характеристики материала / Д. С. Карасев, С. В. Сторожев, В. И. Сторожев // *Журнал теоретической и прикладной механики*. – 2024. – № 3 (88). – С. 35–43. – DOI: 10.24412/0136-4545-2024-3-35-43. – EDN: VGCFAS.
11. Сторожев, В. И. Интегрирование системы уравнений модели распространения продольно-сдвиговых электроупругих волн в слое из функционально-градиентной пьезокерамики с экспоненциальной неоднородностью общего вида / В. И. Сторожев // *Журнал теоретической и прикладной механики*. – 2024. – № 4 (89). – С. 64–73. – DOI: 10.24412/0136-4545-2024-4-64-73. – EDN: IOLPYA.

*Поступила в редакцию 10.01.2025 г*

#### **BASIC SOLUTIONS OF THE EQUATIONS OF ELECTROELASTIC SHEAR WAVES PROPAGATION IN A PIEZOCERAMIC HALF-SPACE WITH MULTIFACTOR BOUNDARY HETEROGENEITY**

*D. S. Karasev, M. N. Pacheva, S. V. Storozhev, M. V. Fomenko*

The article presents the results of developing an algorithm for numerical-analytical integration in functional power series of a system of differential equations for amplitude components in representations of characteristics of coupled shear electroelastic waves propagating along an arbitrary direction in the isotropy plane of a transversely isotropic half-space of functionally graded piezoceramics with a multifactorial near-surface heterogeneity of physical and mechanical properties described by double exponential functions. The basic solutions of the system of wave equations are obtained in the form of power series.

**Keywords:** half-space of functionally graded piezoceramics, localized near-surface multifactorial heterogeneity, double exponential functions, shear electroelastic waves, systems of amplitude equations, numerical-analytical integration technique, basic partial solutions, power series, recurrence relations.

**Карасев Дмитрий Сергеевич**

аспирант кафедры теории упругости  
и вычислительной математики  
им. акад. А.С. Космодамианского  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: vektor8899@ya.ru

**Пачева Марина Николаевна**

кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры теории упругости  
и вычислительной математики  
им. акад. А.С. Космодамианского,  
старший научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: pacheva.m.n@mail.ru.  
ORCID: 0009-0004-4919-8297  
Author ID: 1050985

**Сторожев Сергей Валериевич**

доктор технических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: s.v.storozhev@donnasa.ru.  
ORCID: 0000-0002-4198-3491  
Author ID: 1099797

**Фоменко Максим Владимирович**

кандидат физико-математических наук,  
ученый секретарь научно-исследовательской  
части, старший научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: maxim\_fom@mail.ru.  
ORCID: 0009-0003-9649-1827  
Author ID: 1034058

**Karasev Dmitry Sergeevich**

Postgraduate, Chair of Theory of Elasticity  
and Computational Mathematics  
named after Academician A.S. Kosmodamiansky,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Pacheva Marina Nikolaevna**

Candidate of Phisico-Mathematical Sciences,  
Associate Professor of the Department  
of Elasticity Theory and Computational Mathematics  
named after Academician A.S. Kosmodamiansky,  
Senior Researcher, Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**Storozhev Sergey Valerievich**

Doctor of Technical Science,  
Docent, Leading Researcher,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**Fomenko Maksim Vladimirovich**

Candidate of Phisico-Mathematical Sciences,  
Scientific Secretary of the Research Department,  
Senior Researcher, Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОБ ИЗГИБЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТОУПРУГОЙ МНОГОСВЯЗНОЙ ТОНКОЙ ПЛИТЫ С ЖЕСТКО ПОДКРЕПЛЕННЫМИ ОТВЕРСТИЯМИ

© 2025. А. В. Сероштанов

С использованием комплексных потенциалов теории изгиба тонких электромагнитоупругих плит дано решение задачи об изгибе плиты с отверстиями и разрезами с жестко подкрепленными контурами. При этом с помощью конформных отображений, разложений голоморфных функций в ряды Лорана и удовлетворением граничным условиям обобщенным методом наименьших квадратов задача сведена к переопределенной системе линейных алгебраических уравнений, решаемой методом сингулярных разложений. Для случая одного отверстия или разреза построено и точное аналитическое решение задачи. Описаны результаты численных исследований для плиты с одним или двумя эллиптическими отверстиями или прямолинейными разрезами. Исследованы закономерности влияния на значения основных характеристик электромагнитоупругого состояния физико-механических свойств материала плиты и геометрических характеристик отверстий и разрезов.

**Ключевые слова:** пьезоплита с отверстиями и разрезами, комплексные потенциалы, обобщенный метод наименьших квадратов.

**Введение.** Тонкие пластинки из пьезоматериалов нашли широкое применение в различных областях современной науки и техники в качестве элементов конструкций [1–6]. При эксплуатации таких конструкций в этих элементах могут возникать высокие концентрации напряжений, приводящие к разрушению конструкций. Достаточно надежные результаты по определению электромагнитоупругого состояния (ЭМУС) тонких многосвязных плит дают методы комплексных потенциалов теории изгиба тонких плит [7], с удовлетворением граничным условиям на контурах обобщенным методом наименьших квадратов (ОМНК). Для случаев, когда на контурах рассматриваемых областей были заданы внешние силовые или электромагнитные воздействия с помощью этих функций к настоящему времени решен ряд задач для конечных [8] и бесконечных многосвязных плит [9], многосвязной полуплоскости [10].

В данной статье с использованием комплексных потенциалов электромагнитоупругости и ОМНК построено общее решение задачи об изгибе многосвязной пьезоплиты, когда контуры пластинки жестко подкреплены. Для бесконечной плиты с одним отверстием или разрезом построено также точное аналитическое решение задачи. Для плиты с двумя отверстиями или разрезами описаны результаты численных исследований ЭМУС, с помощью которых установлены закономерности изменения основных характеристик ЭМУС в зависимости от физико-механических постоянных материала плиты и геометрических характеристик отверстий и разрезов.

**Постановка и метод решения задачи.** Рассмотрим бесконечную тонкую пьезоплиту с отверстиями с жестко подкрепленными контурами, отнесенную к прямоугольной декартовой системе координат  $Oxy$  и находящуюся под действием приложенных к ней на бесконечности механических моментов  $M_x^\infty$ ,  $M_y^\infty$ ,  $H_{xy}^\infty$  и моментов индукций (векторов индукций)  $M_{dx}^\infty$ ,  $M_{dy}^\infty$ ,  $M_{bx}^\infty$ ,  $M_{by}^\infty$ . В частном случае отверстия могут переходить

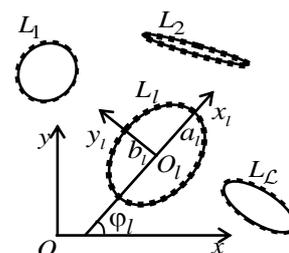


Рис. 1

в прямолинейные разрезы. В случае криволинейных отверстий их контуры можно аппроксимировать дугами эллипсов и берегами прямолинейных разрезов. В связи с этим будем считать, что плита занимает многосвязную область  $S$ , ограниченную контурами эллиптических отверстий  $L_l$  ( $l = \overline{1, \mathcal{L}}$ ) с полуосями  $a_l$ ,  $b_l$  (рис. 1) или разрезов (эллипсов с полуосями  $b_l = 0$ ), причем в локальных системах координат  $O_l x_l y_l$  с началами в центрах эллипсов  $L_l$  и направлениями осей  $O_l x_l$  вдоль полуосей  $a_l$  их параметрические уравнения будут такими:

$$x_l = a_l \cos \theta, \quad y_l = b_l \sin \theta, \quad (1)$$

а в основной системе координат  $Oxy$  имеют вид

$$\begin{aligned} x &= x_{0l} + x_l \cos \varphi_l - y_l \sin \varphi_l, \\ y &= y_{0l} + x_l \sin \varphi_l + y_l \cos \varphi_l, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varphi_l$  – угол между положительными направлениями осей  $Ox$  и  $O_l x_l$ , отсчитываемый от положительного направления  $Ox$  против часовой стрелки;  $x_{0l}$ ,  $y_{0l}$  – координаты начала локальной системы  $O_l x_l y_l$  в основной системе  $Oxy$ ;  $\theta$  – параметр параметрического задания эллипса, изменяющийся от 0 до  $2\pi$ .

Если для решения задачи определения ЭМУС плиты использовать комплексные потенциалы электромагнитоупругости [7, 8], то оно сводится к нахождению из соответствующих граничных условий функций  $W'_k(z_k)$  ( $k = \overline{1, 4}$ ) обобщенных комплексных переменных

$$z_k = x + \mu_k y, \quad (3)$$

где  $\mu_k$  – корни известного характеристического уравнения 8-го порядка [7].

Функции  $W'_k(z_k)$  определены в областях  $S_k$ , получаемых из области  $S$  аффинными преобразованиями (3) и ограниченными контурами  $L_{kl}$ , соответствующими контурам  $L_l$  при этих преобразованиях, и в общем случае многосвязной плиты имеют вид [7]

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kln}}{\zeta_{kl}^n}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_k$  – постоянные, определяемые из решения известной системы линейных уравнений 8-го порядка

$$\begin{aligned} 2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 \left( p_k, q_k, r_k, d_{xk}, d_{yk}, b_{xk}, b_{yk}, \frac{1}{\mu_k} \right) \Gamma_k = \\ = \left( -M_x^\infty, -M_y^\infty, -H_{xy}^\infty, -M_{dx}^\infty, -M_{dy}^\infty, -M_{bx}^\infty, -M_{by}^\infty, 0 \right), \end{aligned} \quad (5)$$

$p_k, q_k, r_k, d_{xk}, d_{yk}, b_{xk}, b_{yk}$  – известные постоянные;  $\zeta_{kl}$  – переменные, определяемые из конформных отображений внешностей единичных кругов  $|\zeta_{kl}| \geq 1$  на внешности эллипсов  $L_{kl}$  по формулам [11]

$$z_k = z_{kl} + R_{kl} \left( \zeta_{kl} + \frac{m_{kl}}{\zeta_{kl}} \right); \quad (6)$$

$$z_{kl} = x_{0l} + \mu_k y_{0l},$$

$$R_{kl} = \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) + ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2},$$

$$m_{kl} = \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) - ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2R_{kl}};$$

$a_{kln}$  – неизвестные коэффициенты разложений функций в ряды Лорана, которые будем определять из граничных условий на контурах плиты, которые в рассматриваемом случае имеют вид

$$2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 g_{ikp} W'_k(t_{kp}) = f_{ip}(t_p), \quad (i = \overline{1, 4}; p = \overline{1, \mathcal{L}}) \quad (7)$$

в котором

$$\begin{aligned} (g_{1kp}, g_{2kp}, g_{3kp}, g_{4kp}) &= (1, \mu_k, d_{yk}, b_{yk}), \\ (f_{1p}(t_p), f_{2p}(t_p), f_{3p}(t_p), f_{4p}(t_p)) &= (c_{1p}, c_{2p}, c_{3p}, c_{4p}), \end{aligned}$$

$c_{ip}$  – комплексные постоянные.

Для многосвязных областей граничным условиям удобнее удовлетворять в дифференциальной форме, которые не будут содержать аддитивных постоянных, входящих в эти условия. Последние условия, полученные из соотношений (7) дифференцированием по дугам контуров, имеют вид

$$2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 g_{ikp} \delta_{k,s} W''_k(t_{kp}) = \frac{df_{ip}(t_p)}{ds} \quad (i = \overline{1, 4}; p = \overline{1, \mathcal{L}}), \quad (8)$$

в котором

$$\begin{aligned} W''_k(z_k) &= g\Gamma_k + \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k), \\ \delta_{k,s} &= \frac{dz_k}{ds}; \quad \varphi'_{kln}(z_k) = -\frac{n}{R_{kl} \zeta_{kl}^{n-1} (\zeta_{kl}^2 - m_{kl})} \quad (l = \overline{1, \mathcal{L}}). \end{aligned} \quad (9)$$

Граничным условиям (8) будем удовлетворять обобщенным методом наименьших квадратов [12–14]. Для этого выберем на каждом из контуров  $L_p$  систему точек  $M_{pm}(x_{pm}, y_{pm})$  ( $p = \overline{1, \mathcal{L}}; m = \overline{1, M_p}$ ), в которых удовлетворим соответствующим граничным условиям. Подставляя функции (9) в граничные условия (8) в точках  $M_{pm}(x_{pm}, y_{pm})$ , для определения неизвестных постоянных  $a_{kln}$  получаем систему линейных алгебраических уравнений вида

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} g_{ikp} \delta_{k,s} \varphi'_{kln} (t_{kpm}) a_{kln} = \frac{df_{ip}(t_{pm})}{ds} - 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 g_{ikp} \delta_{k,s} \Gamma_k$$

$$(i = \overline{1, 4}; p = \overline{1, \mathcal{L}}; m = \overline{1, M_p}). \quad (10)$$

Кроме уравнений (10), для каждого контура  $L_p$  должны выполняться уравнения

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 i a_{kp1} = 0 \quad (p = \overline{1, \mathcal{L}}), \quad (11)$$

следующие из условия однозначности прогиба при полном обходе контуров.

Систему (10), дополненную уравнениями (11), для определения постоянных  $a_{kln}$  будем решать методом сингулярных разложений [15, 16]. После нахождения псевдорешений этой системы функции  $W'_k(z_k)$  будут известными и по известным формулам [9, 10] можно вычислять механические изгибающие моменты, поперечные силы, моменты электрической и магнитной индукции в любой точке плиты, а также коэффициенты интенсивности моментов (КИМ) для концов разрезов [17].

В случае плиты с одним отверстием можно найти и точное решение задачи. В этом случае

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{k1n}}{\zeta_{k1}^n}, \quad (12)$$

где  $a_{k1n}$  – неизвестные постоянные, определяемые из граничных условий (7) на контуре отверстия  $L_1$ . Для рассматриваемого случая эти условия примут вид

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 (1, \mu_k, d_{yk}, b_{yk}) W'_k(z_k) = (c_{10}, c_{20}, c_{30}, c_{40}). \quad (13)$$

Подставляя в эти условия функции (12), учитывая, что  $x = a_1 \cos \theta = \frac{a_1}{2} \left( \sigma + \frac{1}{\sigma} \right)$ ,  $y = b_1 \sin \theta = -\frac{ib_1}{2} \left( \sigma - \frac{1}{\sigma} \right)$ , и применяя метод рядов, получаем, что  $a_{k1n} = 0$  при  $n \geq 2$ , и систему линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{k=1}^4 (1, \mu_k, d_{yk}, b_{yk}) a_{k11} =$$

$$= - \sum_{k=1}^4 \left[ (1, \mu_k, d_{yk}, b_{yk}) R_{k1} m_{k1} \Gamma_k + (1, \overline{\mu_k}, \overline{d_{yk}}, \overline{b_{yk}}) \overline{R_{k1} \Gamma_k} \right] \quad (14)$$

для определения  $a_{k11}$ . Тогда функции (12) примут вид

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \frac{a_{k11}}{\zeta_{k1}}, \quad (15)$$

в котором  $\Gamma_k$  и  $a_{k11}$  – постоянные, вычисляемые из решения систем уравнений (5) и (14) соответственно.

Как частные случаи, на основе общего алгоритма решения задачи электромагнитоупругости (ЭМУ) можно также получить решения задач электроупругости (ЭУ), магнитоупругости (МУ) и теории упругости (ТУ), придавая общим параметрам задачи соответствующие значения [7].

**Описание результатов численных исследований.** Были проведены численные исследования для плит из материалов: 1) композит на основе  $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  (материал М1) [18, 19]; 2) композит, упругие, пьезоэлектрические и электрические постоянные которого соответствуют селениду кадмия  $\text{CdSe}$ , а пьезомагнитные и магнитные –  $\text{BaTiO}_3$  (материал М2) [20]; 3) композит, упругие, пьезоэлектрические и электрические постоянные которого соответствуют  $\text{PZT-4}$ , а пьезомагнитные и магнитные –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (материал М3) [20].

При проведении численных исследований количество членов в бесконечных рядах (9) и количество точек  $M_p$  на каждом из контуров  $L_p$ , в которых удовлетворялись краевые условия при получении системы уравнений (10), увеличивались до тех пор, пока граничные условия на контурах не удовлетворялись с достаточно высокой степенью точности (модуль абсолютной погрешности не превышал  $10^{-3}$ ). Как показали численные исследования, для такого удовлетворения граничным условиям в рассмотренных задачах в зависимости от близости концентраторов напряжений друг к другу в рядах (9) достаточно оставлять от 10 до 120 членов для каждого отверстия и брать на каждом из контуров от 50 до 300 точек. Ниже описаны некоторые из полученных результатов численных исследований для случаев действия на бесконечности изгибающих механических моментов  $M_y^\infty = m_y$  (при этом  $M_x^\infty = H_{xy}^\infty = M_{dy}^\infty = M_{dy}^\infty = M_{by}^\infty = M_{by}^\infty = 0$ ). Исследования проводились для задач ЭМУ, ЭУ, МУ, ТУ. Результаты расчетов описаны только для задач ЭМУ и ТУ, так как, как показали численные исследования, учет электрических свойств материала незначительно влияет на значения основных характеристик ЭМУС (значения величин для задач ЭУ и ТУ близки друг другу), тогда как учет магнитных свойств существенно влияет на эти значения (значения величин для задач ЭМУ и МУ близки друг другу).

Для случая действия на плиту с одним круговым отверстием радиуса  $a_1$  ( $b_1 = a_1$ ) механических моментов  $M_y^\infty = m_y$  (рис. 2) в табл. 1 для задач ЭМУ и ТУ в зависимости от центрального угла отверстия  $\theta$ , отсчитываемого от положительного направления оси  $Ox$  против часовой стрелки, с точностью до множителя  $m_y$  в точках контура отверстия приведены значения наиболее значимых механических моментов  $M_n$  (соответствующих нормальным напряжениям  $\sigma_n$  на площадках, касательных к контуру). Значения моментов  $M_s$  (соответствующих нормальным напряжениям  $\sigma_s$  на площадках, перпендикулярных к контуру) оказываются значительно меньше  $M_n$ . Как видно, наибольших значений  $M_n$  достигают вблизи точек вертикального диаметра (соответствующих значению параметра  $\theta = \pi/2$ ). Значительная концентрация (отличие от 1) этих моментов наблюдается и вблизи концов горизонтального диаметра (соответствующих значению параметра  $\theta = 0$ ). В случае «наиболее изотропного» материала М1 учет пьезосвойств незначительно влияет на значения механических моментов. Это влияние более значимое в случае плиты из М3.

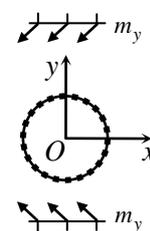


Рис. 2

Таблица 1

Значения моментов  $M_n$  около контура кругового отверстия

Материал	Задача	$\theta$ , рад						
		0	$\pi/12$	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/3$	$5\pi/12$	$\pi/2$
M1	ЭМУ	-2,200	-1,804	-0,725	0,751	2,226	3,306	3,701
	ТУ	-2,202	-1,806	-0,726	0,751	2,227	3,308	3,704
M2	ЭМУ	-1,920	-1,559	-0,574	0,772	2,118	3,104	3,464
	ТУ	-1,977	-1,603	-0,580	0,816	2,213	3,235	3,610
M3	ЭМУ	-1,846	-1,474	-0,456	0,934	2,324	3,341	3,714
	ТУ	-1,901	-1,506	-0,427	1,047	2,522	3,601	3,996

В табл. 2 для плиты с двумя жестко подкрепленными одинаковыми круговыми отверстиями радиуса  $a_1$  ( $b_1 = a_1$ ,  $a_2 = b_2 = a_1$ ) вдоль оси  $Ox$  при действии на бесконечности механических моментов  $M_y^\infty = m_y$  (рис. 3) с точностью до множителя  $m_y$ , в зависимости от отношения  $c/a_1$ , где  $c$  – расстояние между контурами отверстий, и центрального угла отверстия  $\theta$ , отсчитываемого от линии центров отверстий против часовой стрелки, приведены значения моментов  $M_n$  в точках контура левого отверстия на площадках, касательных к контуру. Для более пьезоактивного материала M2 приведены данные как по задаче ЭМУ, так и по задаче ТУ. На рис. 4 для плиты из M2 для некоторых значений  $c/a_1$  изображены графики распределения этих моментов в задаче ЭМУ. Как видно, сближение отверстий друг с другом приводит к резкой концентрации моментов вблизи точек перемены без

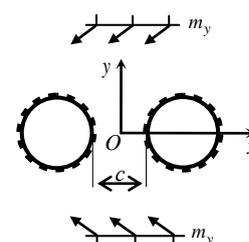


Рис. 3

Таблица 2

Значения моментов  $M_n$  вблизи контура левого отверстия в плите с двумя круговыми отверстиями

Материал	$\frac{c}{a_1}$	Задача	$\theta$ , рад						
			0	$\pi/6$	$\pi/3$	$\pi/2$	$2\pi/3$	$5\pi/6$	$\pi$
M1	$\infty$	ЭМУ	-2,199	-0,725	2,225	3,700	2,225	-0,724	-2,199
	2	ЭМУ	-1,790	-0,898	1,665	3,334	2,109	-0,695	-2,125
	1	ЭМУ	-1,618	-1,172	1,369	3,246	2,089	-0,710	-2,142
	0,5	ЭМУ	-1,892	-1,383	1,209	3,216	2,068	-0,748	-2,188
	0,1	ЭМУ	-4,255	-1,287	1,198	3,219	2,007	-0,857	-2,312
	0,01	ЭМУ	-14,533	-0,618	1,362	3,244	1,949	-0,957	-2,425
M2	$\infty$	ЭМУ	-1,920	-0,574	2,118	3,464	2,118	-0,574	-1,920
		ТУ	-1,977	-0,580	2,212	3,609	2,213	-0,580	-1,977
	2	ЭМУ	-1,634	-0,718	1,670	3,158	2,012	-0,559	-1,867
		ТУ	-1,661	-0,754	1,709	3,273	2,098	-0,564	-1,920
	1	ЭМУ	-1,478	-0,969	1,404	3,072	1,991	-0,572	-1,881
		ТУ	-1,510	-1,016	1,430	3,186	2,077	-0,578	-1,935
	0,5	ЭМУ	-1,671	-1,195	1,259	3,042	1,971	-0,605	-1,920
		ТУ	-1,712	-1,240	1,274	3,155	2,057	-0,612	-1,976
	0,1	ЭМУ	-3,724	-1,162	1,251	3,046	1,918	-0,700	-2,029
		ТУ	-3,808	-1,205	1,258	3,158	2,001	-0,712	-2,090
	0,01	ЭМУ	-12,783	-0,577	1,403	3,070	1,866	-0,791	-2,132
		ТУ	-13,260	-0,597	1,417	3,183	1,946	-0,809	-2,199

существенных изменений в других зонах, причем с ростом концентрации моментов усиливается и влияние учета пьезосвойств.

В табл. 3 для плиты из материала М2 с двумя одинаковыми жестко закрепленными прямолинейными разрезами (эллипсами, для которых  $b_i/a_i = 10^{-4}$ ) длины  $l_1 = l_2 = 2a_1$  вдоль оси  $Ox$ , в зависимости от отношения  $c/a_1$ , где  $c$  – расстояние между разрезами, в случае механических воздействий  $M_y^\infty = m_y$  приведены значения КИМ  $k_1^-$  (для левого конца) и  $k_1^+$  (правого конца) для левого разреза. Как видно, КИМ отрицательны, т.е. при положительных толщинных координатах  $z$  напряжения в плите отрицательны и происходит сжатие. С уменьшением расстояния между разрезами КИМ растут, особенно для внутренних вершин разрезов.

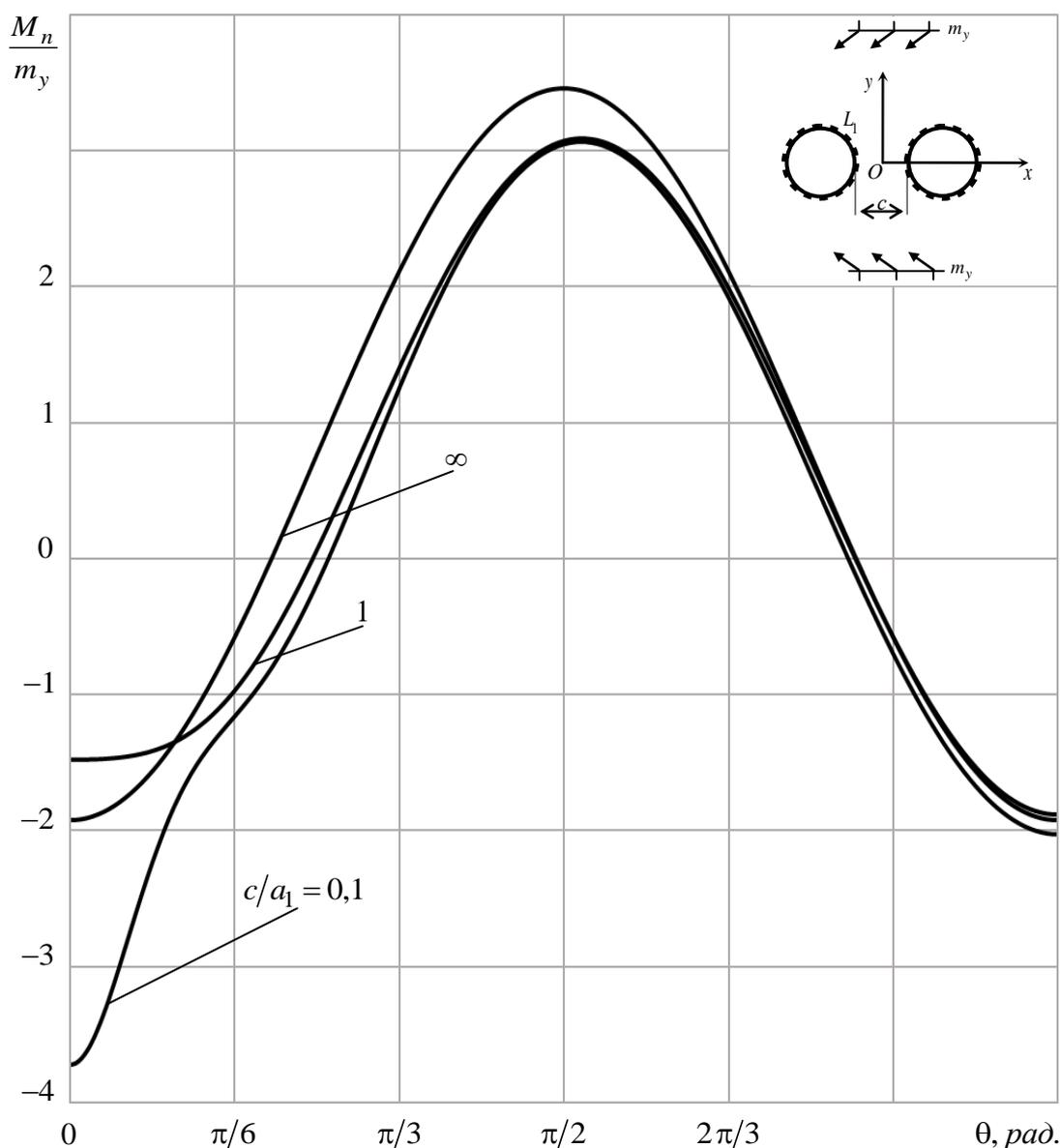


Рис. 4. Графики распределения моментов  $M_n/m_y$  вблизи контура левого отверстия в пластинке из материала М2 с двумя круговыми жестко закрепленными отверстиями при действии механических моментов  $M_y^\infty = m_y$ .

Таблица 3  
Значения КИМ для концов левого разреза в плите из материала М2  
с двумя жестко подкрепленными разрезами

КИМ	$c/a_1$				
	$\infty$	1	0,5	0,1	0,01
$k_1^-$	-0,529	-0,557	-0,572	-0,609	-0,647
$k_1^+$	-0,529	-0,589	-0,650	-0,950	-2,032

Таким образом, с использованием комплексных потенциалов теории изгиба тонких электромагнитоупругих плит [7] решена задача определения ЭМУС пьезоплиты с отверстиями и разрезами с жестко подкрепленными контурами. При этом с помощью конформных отображений, разложений голоморфных функций в ряды Лорана и удовлетворением граничным условиям обобщенным методом наименьших квадратов задача сведена к решению переопределенной системы линейных уравнений. Для плиты с одним круговым отверстием, с двумя отверстиями, с двумя прямолинейными разрезами проведены численные исследования, с помощью которых установлены закономерности изменения ЭМУС в зависимости от физико-механических постоянных материала плиты и геометрических характеристик отверстий и разрезов, их сочетания и взаиморасположения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинкур Д. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях / Д. Берлинкур, Д. Керран, Г. Жаффе // Физическая акустика. – М.: Мир, 1966. – Т. 1, ч. А. – С. 204–326.
2. Магнитоэлектрические материалы / М. И. Бичурин, В. М. Петров, Д. А. Филиппов и др. – М.: Акад. естествознания, 2006. – 296 с.
3. Пятаков А. П. Магнитоэлектрические материалы и их практическое применение / А. П. Пятаков // Бюл. Рос. магнит. о-ва. – 2006. – Т. 5, № 2. – С. 1–3.
4. Srinivas S. The effective magnetoelectric coefficients of polycrystalline multiferroic composites / S. Srinivas, Y. L. Jiang // Acta Mater. – 2005. – V. 53. – P. 4135–4142.
5. Бочкарев С. А. Гидроупругая устойчивость коаксиальных цилиндрических оболочек, выполненных из пьезоэлектрического материала / С. А. Бочкарев, С. В. Лекомцев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2019. – № 2. – С. 35–48.
6. Шляхин Д. А., Нестационарная задача термоэлектроупругости для длинного пьезокерамического цилиндра / Д. А. Шляхин, М. А. Кальмова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2021. – № 2. – С. 181–190. DOI: 10.15593/perm.mech/2021.2.16.
7. Калоеров С. А. Основные соотношения прикладной теории изгиба тонких электромагнитоупругих плит / С. А. Калоеров // Вестн. Донец. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки. – 2022. – № 1. – С. 20–38. – EDN: EZZZBN.
8. Калоеров С. А. Исследование электромагнитоупругого состояния конечной многосвязной тонкой плиты / С. А. Калоеров, А. В. Сероштанов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 4. – С. 34–44.
9. Калоеров С. А. Решение задачи об электромагнитоупругом изгибе многосвязной плиты / С. А. Калоеров, А. В. Сероштанов // Прикладная математика и техническая физика. – 2022. – Т. 63, № 4. – С. 143–155.
10. Калоеров С. А. Решение задачи об изгибе многосвязной пьезополуплоскости с приближенным удовлетворением граничным условиям на прямолинейной границе / С. А. Калоеров, А. В. Сероштанов // Вестн. Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2024. – № 1. – С. 28–41. – DOI: 10.5281/zenodo.12527097. – EDN: BYCRBC.
11. Калоеров С. А. Двумерное напряженное состояние многосвязного анизотропного тела с полостями и трещинами / С. А. Калоеров, Е. С. Горянская // Теорет. и прикл. механика. – 1995. – Вып. 25. – С. 45–56.

12. Калоеров С. А. Термовязкоупругое состояние многосвязной анизотропной пластинки / С. А. Калоеров, О. А. Паршикова // Прикладная механика. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 103–116.
13. Воеводин В. В. Вычислительные основы линейной алгебры / В. В. Воеводин. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
14. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
15. Drmaç Z. New fast and accurate Jacobi SVD algorithm. 1 / Z. Drmaç, K. Veselić // SIAM J. Matrix Anal. Appl. – 2008. – V. 29, N. 4. – P. 1322–1342.
16. Drmaç Z. New fast and accurate Jacobi SVD algorithm. 2 / Z. Drmaç, K. Veselić // SIAM J. Matrix Anal. Appl. – 2008. – V. 29, N. 4. – P. 1343–1362.
17. Калоеров С. А. Определение коэффициентов интенсивности напряжений, индукции и напряженности для многосвязных электроупругих анизотропных сред / С. А. Калоеров // Прикладная механика. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 56–62.
18. Yamamoto Y. Electromagnetomechanical Interactions in Deformable Solids and Structures / Y. Yamamoto, K. Miya. – Amsterdam: Elsevier Sci. North Holland, 1987. – 450 p.
19. Tian W.-Y. Multiple crack interaction problem in magneto-electroelastic solids / W.-Y. Tian, U. Gabbert // Europ. J. Mech. Pt A. – 2004. – V. 23. – P. 599–614.
20. Hou P. F. Three-dimensional Greens function for a point heat source in two-phase transversely isotropic magneto-electro-thermo-elastic material / P. F. Hou, G.-H. Teng, H.-R. Chen // Mech. Materials. – 2009. – V. 41. – P. 329–338.

*Поступила в редакцию 20.01.2025 г*

#### **SOLVING THE PROBLEM OF BENDING AN ELECTRO-MAGNETO-ELASTIC MULTICONNECTED THIN PLATE WITH RIGIDLY REINFORCED HOLES**

*A. V. Seroshtanov*

Using the complex potentials of the theory of bending of thin electro-magneto-elastic plates, a solution is given to the problem of bending plates with holes and cuts with rigidly reinforced contours. In this case, using the conformal mappings, expansion of holomorphic functions in Laurent series and satisfaction of boundary conditions by the generalized least squares method, the problem is reduced to an overdetermined system of linear algebraic equations solved by the singular value decomposition method. For the case of one hole or cut, an exact analytical solution to the problem is constructed. The results of numerical studies for a plate with one or two elliptical holes or rectilinear cuts are described. The patterns of influence of the physical and mechanical properties of the plate material and the geometric characteristics of holes and cuts on the values of the main characteristics of the electro-magneto-elastic state are investigated.

**Keywords:** piezo plate with holes and cuts, complex potentials, generalized least squares method.

**Сероштанов Александр Владимирович**  
аспирант, младший научный сотрудник;  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,  
г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: aleks.serosht@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-3545-3635  
AuthorID: 1230041

**Seroshtanov Aleksandr Vladimirovich**  
Postgraduate student, Junior Researcher;  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ПАРАВОЛЬФРАМАТОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ**© 2025. *Е. Е. Белоусова, Е. В. Хомутова, Н. В. Яблочкова*

Методами термогравиметрии, ПМР и ИК-спектроскопии изучен характер  $\text{OH}_n$  – группировок и их место в координации двух типов паравольфраматов:  $\text{Me}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Me}_2\text{OH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me}^{3+}$  – In, Sc, Y, Gd, Lu, состав которых установлен на основании результатов химического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии. На основании данных физико-химического исследования подтверждено присутствие в солях нескольких типов воды; определены температурные интервалы дегидратации и термической устойчивости; установлено образование в структуре гидроксопаравольфраматов тетрамерной  $[\text{Me}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{10+}$  группировки, присутствие двух типов гидроксильных групп и протекание процесса оксоляции при постепенном удалении координированных у катиона  $\text{OH}$ -группировок с сохранением структуры паравольфрамат-аниона  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ .

**Ключевые слова:** физико-химическое исследование; паравольфраматы индия, скандия, иттрия, гадолиния, лютеция; дегидратация; оксоляция; термическая устойчивость.

**Введение.** Вольфрам относится к числу наиболее важных для современной техники химических элементов. В настоящее время большой интерес вызывают кислородные соединения вольфрама (VI): вольфраматы, гидроксо-, оксо-, поликсовольфраматы редких и редкоземельных элементов, которые в связи с особенностями их кристаллической структуры и легкого искажения W-O многогранника находят применение как люминесцентные и оптические материалы, основа лазерных кристаллов, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрики [1–4]. Открытие ценных с технологической точки зрения свойств изополи- и гетерополивольфраматов позволили найти им применение в качестве ингибиторов коррозии, сорбентов, ядернозащитных материалов, в производстве органических пигментов и как антистатические агенты в текстильной промышленности, катализаторов, антивирусных и антибактериальных средств в медицине, модификаторов при получении высокоомных резисторов на основе висмут-рутениевого порошка [5–9].

Наиболее перспективными, представляющими практический и теоретический интерес в химии полиоксовольфраматов, на данный момент являются исследования по выявлению физико-химических характеристик и структурно-химических превращений, позволяющих их использовать в областях, где требуется температурная обработка [8–13]. Поэтому в данной работе представлены результаты изучения термических свойств синтезированных паравольфраматов In, Sc, Y, Gd, Lu и химизма превращений в процессе нагревания.

**Экспериментальная часть. Материалы и методы исследования.**

**Исходные вещества.** Раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  готовили растворением  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а) в дистиллированной воде. Точную концентрацию  $\text{HNO}_3$  устанавливали

титрованием навески буры  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный), а  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – гравиметрически (весовая форма  $\text{WO}_3$ ), по известным методикам [14,15]. Раствор  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$  готовили из  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), где  $\text{Me}^{3+}$  – In, Sc, Y, Gd, Lu. Концентрацию Me (III) определяли методом комплексонометрического титрования [16].

**ИК-спектроскопический анализ.** Инфракрасные (ИК) спектры образцов в матрице из KBr записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR “Spectrum BXII” (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $\nu = 400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta = \pm 0,8 \text{ см}^{-1}$ ).

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3М. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для установления фазового состава образцов составляла 2 град/мин. Определение фазового состава проводили с помощью программы Match (ICDD).

**Аналитический метод протонного магнитного резонанса (ПМР).** Спектры ПМР в виде первых производных линий поглощения регистрировались на спектрометре WL-112 (Varian-США) на частоте 15 мГц при 80 К. Представленные в данной работе спектры ПМР имеют осредненные по шумам контуры экспериментальных спектров. Для определения доли каждого вида протона в спектре ПМР исследуемого соединения находилось отношение площадей интегральных интенсивностей широкой и узкой линий. Линия поглощения, отвечающая изолированным протонам ОН-групп, определялась путем графического вычитания из экспериментального спектра теоретической формы линии поглощения для  $\text{OH}_2$ -групп с использованием данных атласа спектров для двухпротонной системы [17–20].

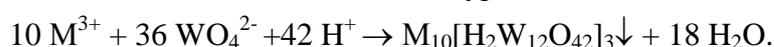
**Дифференциально-термический анализ.** Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, в динамическом режиме нагрева в диапазоне температур 20–850 °С ( $\delta = \pm 10 \text{ °С}$ ) в алуновом тиглях без крышки в среде неподвижного воздуха. Скорость нагревания составляла 5 °С·мин<sup>-1</sup>. Как образец сравнения использовали оксид алюминия.

**Микроскопический анализ.** Изучение морфологии поверхности полученных солей методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV. Съемка проводилась для образцов, нанесенных на токопроводящий углеродный скотч в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (ВЕI) при элементном анализе фаз, которые входят в состав образцов, и в режиме детектирования вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Материал катода – гексаборид лантана ( $\text{LaB}_6$ ). Ускоряющее напряжение 10–20 кВ.

**Методика синтеза.** Синтез паравольфраматов  $\text{Me}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Me}_2\text{OH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me}^{3+}$  – In, Sc, Y, Gd, Lu, проводили по методикам, разработанным на кафедре для индия, скандия и иттрия при комнатной температуре (25 ÷ 18) °С [21] и при охлаждении (8 ÷ 3) °С [22]. В основу синтеза паравольфраматов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ , для которых сведений в литературе к настоящему времени не обнаружено, было положено их осаждение в изомолярной серии:  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  ( $Z = 1,17$  и  $C_W = 0,2$  моль/л) при комнатной температуре и при охлаждении в системе  $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3\text{--Me}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$  ( $C_W = 0,1$  моль/л). В связи с тем, что на процессы поликонденсации в системе  $\text{H}^+\text{--WO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$  оказывают первостепенное влияние pH (кислотность  $Z = [\text{H}^+]/[\text{WO}_4^{2-}]$ ) и концентрация ионов  $\text{WO}_4^{2-}$ , то для нахождения исходных соотношений, при которых в системах

$\text{Me}(\text{NO}_3)_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  образуются гидроксо- и средние паравольфраматы гадолиния и лютеция, кислоту вводили постепенно до значения pH 5,8–6,0 в диапазоне  $\text{Me}^{3+} : \text{WO}_4^{2-} = 1 : 12\text{--}3 : 1$  и выдерживали образующиеся гетерогенные смеси до состояния равновесия в течение семи суток. В серии с паравольфраматом натрия согласно методической рекомендации [22] при температуре синтеза  $(8 \div 3)^\circ\text{C}$  исходное соотношение  $\text{Me}^{3+} : [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  составляло 3,3 : 1, являющееся стехиометрическим, и при котором ожидалось образование среднего паравольфрамата гадолиния и лютеция.

**Обсуждение результатов.** Как и предполагалось, в условиях эксперимента при комнатной температуре в изомолярной серии  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $Z = 1,17$  и  $C_W = 0,2$  моль/л состав осадков при исходных соотношениях  $\text{Me}^{3+} : \text{WO}_4^{2-} = 1 : 3,6 - 1 : 4$  соответствует среднему паравольфрамату гадолиния и лютеция, образующихся вблизи точки эквивалентности по уравнению:



Полученные результаты согласуются с литературными данными по синтезу такого состава солей для индия, скандия и иттрия [20].

Для  $\text{Gd}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ :

Найдено, %: Gd – 13,19; W – 55,51;  $\text{H}_2\text{O}$  – 14,0.

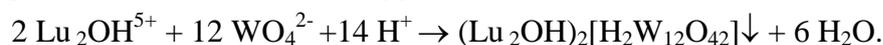
Вычислено, %: Gd – 13,29; W – 55,93;  $\text{H}_2\text{O}$  – 14,15.

Для  $\text{Lu}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ :

Найдено, %: Lu – 14,37; W – 54,53;  $\text{H}_2\text{O}$  – 14,22.

Вычислено, %: Lu – 14,50; W – 54,86;  $\text{H}_2\text{O}$  – 14,32.

В избытке катиона при  $\text{Me}^{3+} : \text{WO}_4^{2-} = 3 : 1$  состав осадка с лютецием соответствует гидроксопаравольфрамату, как и для легкогидролизующихся катионов скандия, иттрия и индия [20] согласно уравнения:



Для  $(\text{Lu}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ :

Найдено, %: Lu – 16,80; W – 52,95;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,05.

Вычислено, %: Lu – 16,92; W – 53,34;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,49.

В серии с гадолинием такой состав не был обнаружен.

Полученные при комнатной температуре средние и гидроксо-паравольфраматы гадолиния и лютеция (f-элементы) по данным рентгенофазового анализа представляют собой рентгеноаморфные порошки. Имеющиеся на рентгенограммах слабовыраженные рефлексы указывают на мелкокристаллическую структуру синтезированных соединений.

В связи с изучением влияния температуры на состав и с целью получения более крупных частиц паравольфраматов была понижена температура их синтеза от комнатной  $(25 \div 18)^\circ\text{C}$  до  $(8 \div 3)^\circ\text{C}$  [22].

Для дальнейших исследований термоаналитических свойств паравольфраматов трехзарядных катионов по выбранной методике были синтезированы также средние паравольфраматы индия (p-элемент), скандия и иттрия (d-элементы).

Мольное соотношение оксидов в осадке по данным химического анализа (табл. 1) указывает на образование при стехиометрическом соотношении исходных компонентов среднего паравольфрамата для всех осаждаемых катионов.

Таблица 1

Результаты химического анализа осадков системы  
 $\text{Me}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\text{-H}_2\text{O}$ ;  $t = (8 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

$\text{Me}^{3+} : [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 3,3 : 1 Химическая формула	Состав осадков, масс. %				Мольное отношение в осадке $\text{Me}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 : \text{H}_2\text{O}$
	$\text{Me}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\Sigma\%$	
$\text{In}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84 \text{H}_2\text{O}$	12,25	73,68	13,54	99,47	1 : 7,20 : 17,45
$\text{Sc}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 82 \text{H}_2\text{O}$	6,50	78,66	14,43	99,59	1 : 7,20 : 17,00
$\text{Y}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 87 \text{H}_2\text{O}$	10,06	74,60	14,50	99,16	1 : 7,20 : 18,03
$\text{Gd}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 81 \text{H}_2\text{O}$	15,40	70,93	12,88	99,20	1 : 7,20 : 16,84
$\text{Lu}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84 \text{H}_2\text{O}$	16,58	69,55	13,06	99,20	1 : 7,20 : 17,42

Гидроксопаравольфраматы в условиях низкой температуры ни при каких соотношениях не осаждаются. Наблюдаемые закономерности, по-видимому, связаны с понижением степени гидролиза катионов выделенных солей, что приводит к более стабильному образованию средних паравольфраматов.

Интенсивные рефлексы на дифрактограммах синтезированных паравольфраматов подтверждают образование при низкой температуре более крупных кристаллов, что облегчает их идентификацию методами РСМА и ИК-спектроскопии.

**Рентгеноспектральный микроанализ паравольфраматов лютеция и гадолиния.** Для кристаллического паравольфрамата лютеция состава  $\text{Lu}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84 \text{H}_2\text{O}$  анализ проводили на участках, выделенных на рисунке 1. Полученные атомные массовые доли элементов свидетельствуют о сохранении в каждой точке исследуемых образцов мольного соотношения  $\text{Lu} : \text{W} = 1 : 3,6$  согласно формулы. На микрофотографиях поверхности этой соли в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с различной морфологией поверхности и наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продукта (рис. 2).

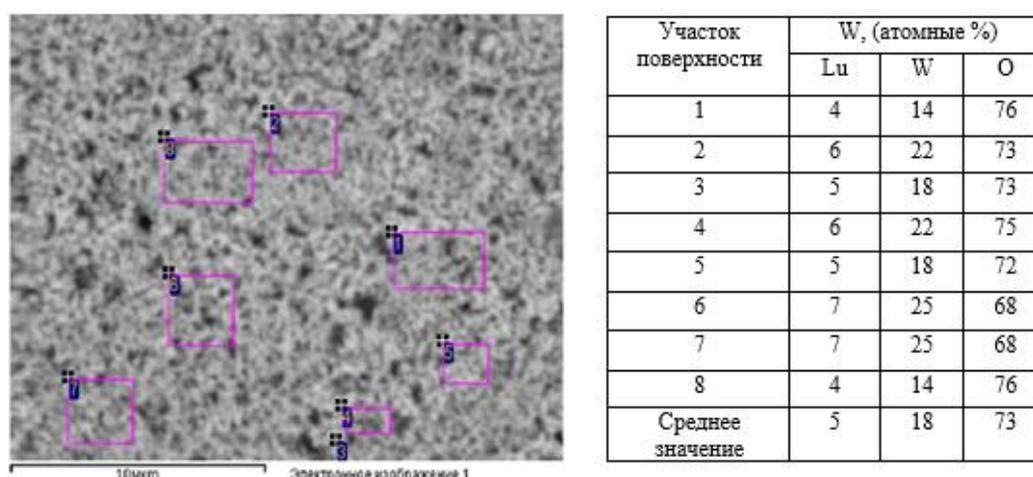


Рис. 1. Поверхность порошка  $\text{Lu}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84 \text{H}_2\text{O}$  с указанием участков дискретных точек и результаты РСМА для них

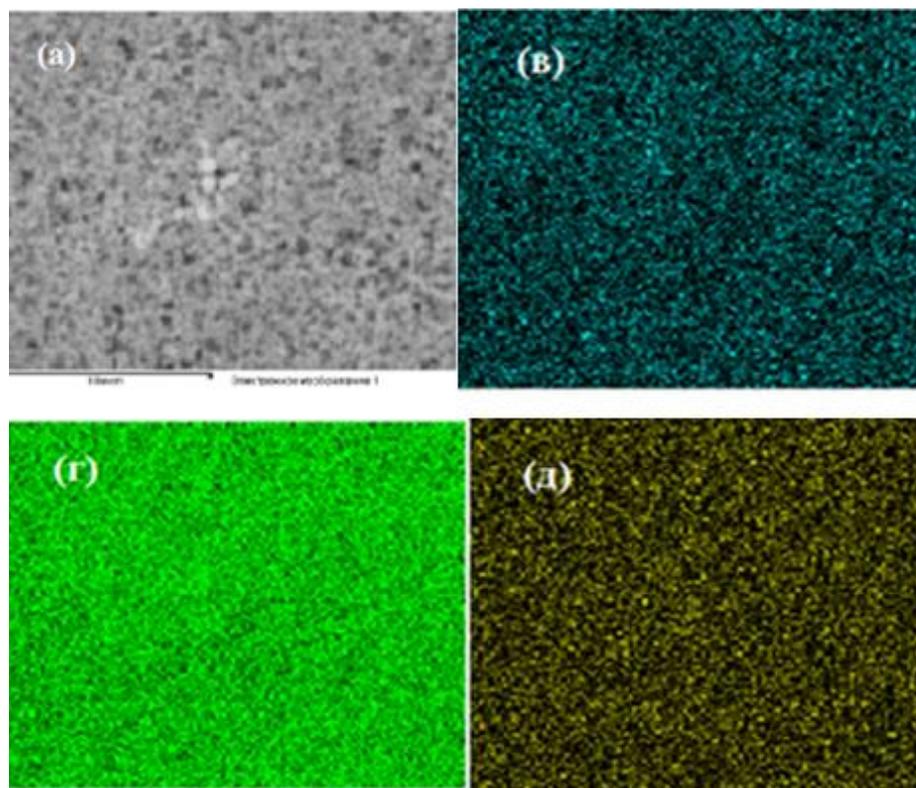


Рис. 2. Изображение поверхности порошка  $\text{Lu}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84 \text{H}_2\text{O}$  в характеристическом рентгеновском излучении:  $\text{O K}\alpha$  – (в),  $\text{W K}\alpha$  – (г),  $\text{Lu L}\alpha$  – (д). Масштаб указан на рисунке (а)

Результаты РСМА гидроксопаравольфрамата лютетия и паравольфрамата гадолиния согласуются с результатами химического анализа (таблица 2).

Таблица 2

Атомные проценты Me и W в дискретных точках паравольфраматов

Химическая формула	W, ат.%		
	Me	W	O
$(\text{Lu}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	7	21	66
$\text{Gd}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 81 \text{H}_2\text{O}$	5	18	70

**ИК-спектры.** Идентификацию паравольфрамат-аниона в синтезированных солях индия, скандия, иттрия, лютетия и гадолиния проводили по данным ИК-спектров, записанных в области частот  $400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3 и табл. 3), и сравнивали их со спектром-аналогом  $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , а также с ИК-спектрами кристаллогидратов паравольфраматов некоторых p- и d- элементов [21].

На имеющихся характеристичных для паравольфрамат-анионов полос поглощения можно наблюдать его присутствие в исследуемых соединениях. Форма ИК-спектра также подтверждает нахождение аниона в структуре выбранных для термоаналитических исследований солей. В ИК-спектрах средних паравольфраматов (табл. 3) имеются относящиеся к деформационным колебаниям воды поглощения при  $1570\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$ . В области валентных колебаний наблюдаются наряду с поглощением при  $3300 \text{ см}^{-1}$ , относящимся к валентному W-OH колебанию, еще две полосы колебаний различного характера воды в интервале  $3400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ , представленными в ИК-спектрах широкими с отдельными максимумами линиями, связанных с сильным возмущением водородной связи.

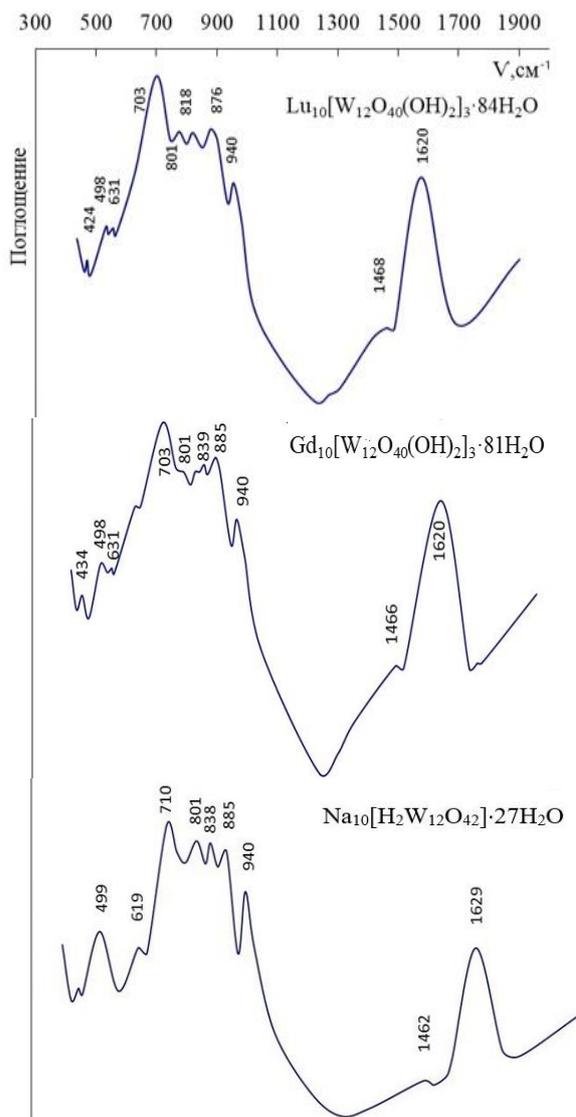


Рис. 3. ИК-спектры паравольфраматов лютеция, гадолиния и натрия

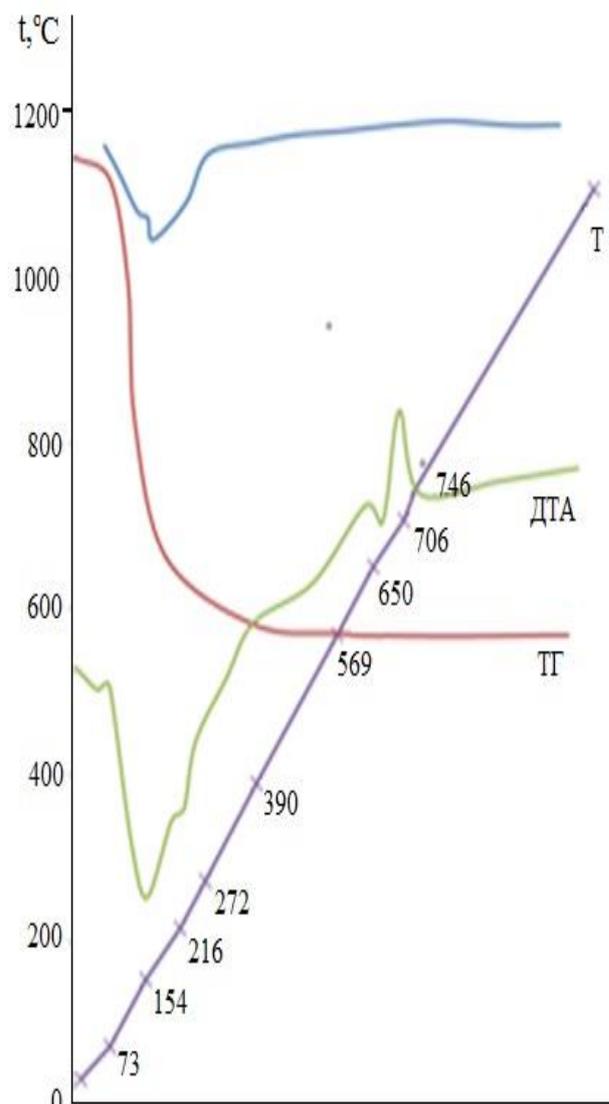


Рис. 4. Дериватограмма  $(\text{Lu}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

Для гидроксопаравольфраматов исследуемых солей характерно присутствие в ИК-спектрах наряду с указанными еще одной небольшой по интенсивности полосы при  $1060 \text{ см}^{-1}$  (для In и Lu); при  $1050 \text{ см}^{-1}$  (для Y) и при  $930 \text{ см}^{-1}$  (для Sc). Эти полосы относятся к деформационным колебаниям Me-OH мостиковой группы и подтверждают координацию OH-групп у катиона.

Таблица 3  
Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов основных полос поглощений паравольфраматов состава  $\text{Me}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Отнесение частот	In <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7
Деформационные колебания $\delta \text{W-O-W}$	350	350	350	350	350	350
	–	–	–	–	–	400
	420	420	420	420	420	430
	470	470	470	470	470	–

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
Валентные колебания $\nu$ W-O-W	510	515	520	529	529	540
	620	630	620	620	630	620
	700	700	705	700	700	705
	800	770	775	767	767	780
	840	840	835	839	839	835
	885	880	880	870	870	880
Валентные колебания $\nu$ W=O	940	940	945	944	944	935
Деформационные колебания $\delta$ W-OH	1020	1020	1020	1020	1020	1020
	1150	1150	1150	1150	1150	1150
Me-O-Me	570	570	580	580	570	-
Деформационные колебания $\delta$ H <sub>2</sub> O	1580	1570	1580	1580	1570	1620
	1620	1625	1630	1626	1620	1630
Валентные колебания $\nu$ H <sub>2</sub> O	3380	3320	3300	3380	3320	3300
	3500	3450	3420	3500	3450	3600
	3600	3500	3500	3600	3500	

**Исследование  $\text{OH}_n$ -группировок в паравольфраматах  $\text{Me}^{3+}$ .** Характер  $\text{OH}_n$ -группировок и их место в координации двух типов паравольфраматов исследовали с использованием термогравиметрии, ИК-спектроскопии и метода ПМР.

Проведенные термоаналитические исследования средних и гидроксопаравольфраматов показали (рис. 4, табл. 4), что их дегидратация протекает ступенчато, о чем свидетельствует наличие сопряженных минимумов на кривых ДТА и ДТГ (рис. 4).

Таблица 4

Результаты термоаналитических исследований процессов дегидратации паравольфраматов  $\text{Me}^{3+}$

Соединение	Интервал дегидратации $t$ °C	Потеря массы по стадиям	
		моль H <sub>2</sub> O	моль %H <sub>2</sub> O
$\text{In}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84\text{H}_2\text{O}$	20–220	78	89,1
	220–460	9	10,9
$\text{Sc}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 82\text{H}_2\text{O}$	20–220	73	86
	220–320	8	9
$\text{Y}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 87\text{H}_2\text{O}$	320–460	4	5
	20–200	83	92,5
$\text{Gd}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 81\text{H}_2\text{O}$	200–400	7	7,5
	20–210	78	92,4
$\text{Lu}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot 84\text{H}_2\text{O}$	210–420	6	7,6
	20–210	79	90,5
$(\text{In}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	210–460	8	9,5
	20–220	26	89,7
$(\text{Sc}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	220–460	3	10,3
	20–200	29	85,3
$(\text{Y}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	200–460	5	14,7
	20–180	26	76,5
$(\text{Lu}_2\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	180–400	8	23,5
	20–200	26	81
	200–280	3	9
	280–420	3	10

Для всех средних паравольфраматов основная потеря массы происходит в интервале температур от 20 до 230 °С, что соответствует потере примерно от 80 до 90 мол% воды (табл. 4). Достаточно большой интервал потери воды и большое количество удаляющейся воды в процессе дегидратации, скорее всего, не дает возможности отнести ее к одному типу. По всей видимости, наряду с адсорбированной и межслоевой водой удаляется и кристаллогидратная. Расчеты по отдельным стадиям позволяют предполагать, что удаление ОН-групп, входящих в паравольфрамат-анион, идет параллельно с удалением молекул воды, являющихся по своей природе координационными, частично замещающими кислород в катионных и анионных полиэдрах. Не исключается возможность образования такой водой мостиков между катионом и анионом за счет водородной связи. Для гидроксопаравольфраматов можно также предположить, что на первой стадии дегидратации удаляется не только адсорбированная и кристаллогидратная вода, но и конституционная в виде ОН-групп, координированных у катиона.

По данным ДТА средних и гидроксопаравольфраматов можно расположить их по росту термической устойчивости в ряду от Y, Gd, Lu, Sc, In.

Экзоэффекты на кривых ДТА характеризуют процесс кристаллизации рентгеноаморфных продуктов разложения в виде смеси ортовольфрамата Me(III) и оксида вольфрама (VI). Полная дегидратация паравольфраматов двух составов приводит к разложению соединений, что связано с разрушением паравольфрамат-аниона, который в отсутствие ОН-групп и молекул воды не может существовать.

Обезвоживание образцов при температуре наиболее интенсивного эндоэффекта приводит к исчезновению одной полосы в области деформационного и валентного колебания воды, но с сохранением колебания конституционной воды, относящегося к ОН-группам (табл.3). Повышение температуры до максимальной первого интервала дегидратации приводит к исчезновению полос, относящихся к деформационным колебаниям Me-ОН группировки у гидроксопаравольфраматов, но с сохранением W-ОН колебания при 1020 и 1150 см<sup>-1</sup>. Это подтверждает предположение об удалении на первой стадии также и конституционной воды в виде ОН-групп, координированных у катиона в солях (Me<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>[W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O. При этом форма спектра не меняется. С дальнейшим повышением температуры происходит изменение формы спектра, относящегося к паравольфрамат-аниону, причем в ИК-спектрах сохраняется одно деформационное колебание воды и два в области валентных колебаний воды до исчезновения полос при 1020 и 1150 см<sup>-1</sup> (W-ОН колебание), что предполагает одновременное удаление кристаллогидратной воды и в виде ОН-групп аниона. Более точные сведения по этому вопросу были получены методом ПМР

Спектры ПМР гидратов паравольфраматов двух составов представлены дублетными линиями молекул воды, в центральной части которых имеются более узкие компоненты, соответствующие группам ОН (рис. 5).

Для паравольфраматов каждого класса форма спектров имеет аналогичный характер. По мере уменьшения количества воды в процессе обезвоживания относительная интенсивность узких линий повышается, а ширина несколько падает. Выделение линий ОН-групп из общего спектра проводили путем построения расчетной линии H<sub>2</sub>O в наибольшей мере совпадающей с широкой частью спектра. В результате такого анализа определялось количество ОН-групп в гидратах различной водности [19].

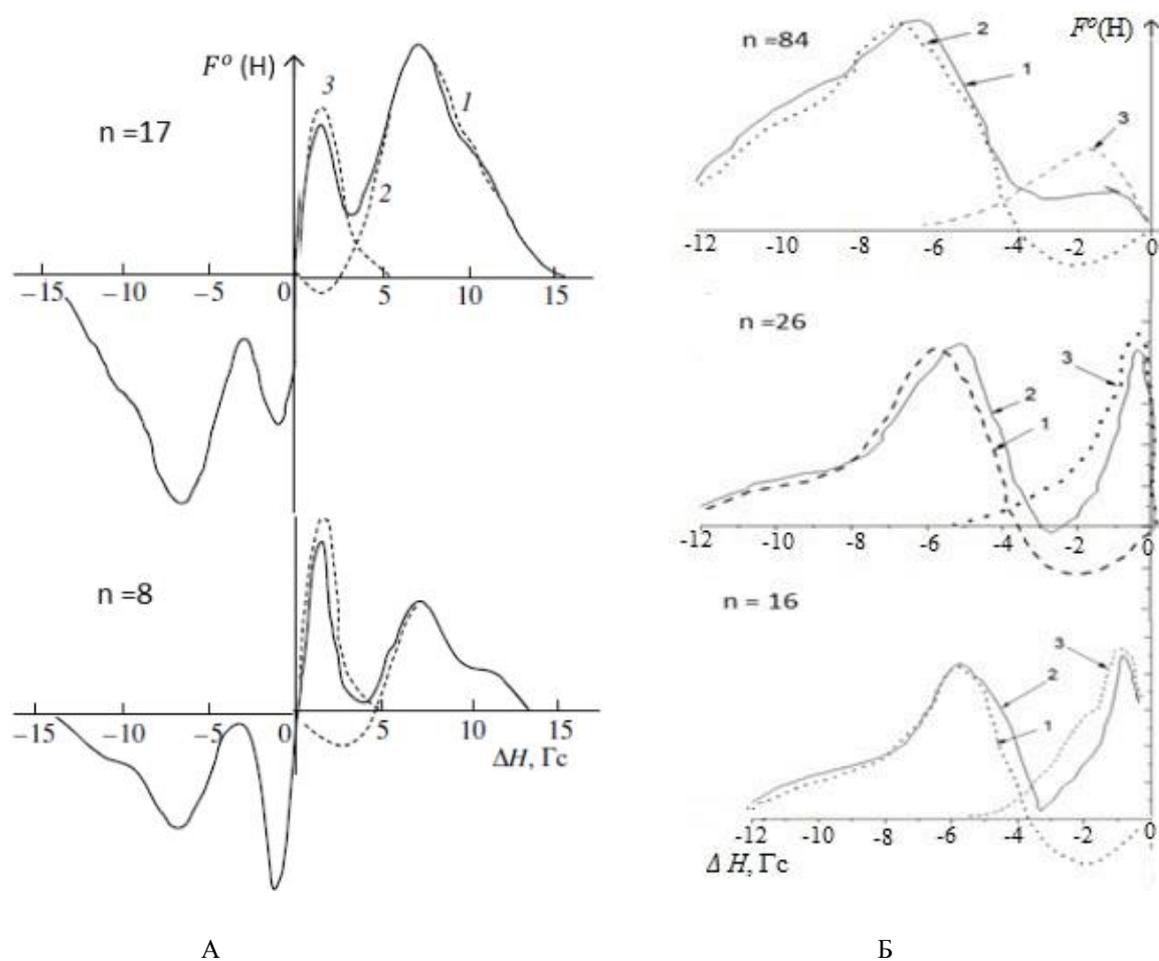


Рис. 5. Спектры ПМР  $(\text{Lu}_2\text{OH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{42}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (А),  $\text{Lu}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{42}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Б) при 77К : 1 – экспериментальный, 2, 3 – теоретические линии поглощения для  $\text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{OH}$ -групп (3)

Из расчетных данных (табл. 5) следует, что в спектрах ПМР средних паравольфраматов состава  $\text{Me}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются узкие линии шириной  $1 \div 2$  гаусс. Интегральная интенсивность узких линий в гидратах средней водности, полученных дегидратацией в интервале  $t = (120 \div 200)^\circ\text{C}$ , соответствуют возможной локализации двух протонов ( $\text{OH}$ -групп) внутри паравольфрамат-аниона или шести  $\text{OH}$ -группам по предлагаемой формуле. Меньше шести количество  $\text{OH}$ -групп найдено в гидратах, полученных дегидратацией при  $t > 220^\circ\text{C}$ , что подтверждает сделанное методом ДТА и ИКС предположение о термической устойчивости средних паравольфраматов и об удалении при этой температуре  $\text{OH}$ -групп, входящих в паравольфрамат-анион, совместно с молекулами кристаллогидратной воды. Найденные по второму моменту спектра ПМР воды межпротонное расстояние имеет характерное для кристаллогидратов значение  $1,60\text{--}1,65 \text{ \AA}$  [19]. Межпротонное расстояние для  $\text{OH}$ -групп, рассчитанное по второму моменту узкой линии для солей всех исследуемых катионов имеет близкое значение  $2,2 \text{ \AA} \leq R_{\text{H-H}} \leq 2,5 \text{ \AA}$  (табл. 5).

Таблица 5

Результаты анализа спектров ПМР поликристаллических паравольфраматов состава  $Me_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$ , где  $Me^{3+} - In, Sc, Y, Gd, Lu$

	t, °С	Второй момент спектра ПМР $H_2O$ , гс <sup>2</sup>	R, Å для $H_2O$	Расчетное кол. OH-групп	Второй момент линии ПМР OH-групп, гс <sup>2</sup>	$R_{H-H}$ для OH-групп Å
$In_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 84H_2O$ ·33 $H_2O$ 11 $H_2O$	25					
	140	19,5	1,621	6	1,97	2,33
	200	18,0	0,64	6	1,60	2,46
$Sc_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 82H_2O$ 29 $H_2O$ 18 $H_2O$ 6,5 $H_2O$	25					
	120	18,4	1,64	6	1,54	2,50
	200	20,2	1,651	6	1,40	2,52
	220	20,2	0,65	3	1,20	2,53
$Y_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 87H_2O$ ·36 $H_2O$ ·25 $H_2O$ ·11 $H_2O$ ·5,5 $H_2O$	25					
	120	20,6	1,61	6	2,40	2,30
	140	19,2	1,63	6	2,33	2,31
	180	18,4	1,641	5	2,20	2,33
	220	18,4	0,64	2	1,80	2,41
$Gd_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 81H_2O$ ·39 $H_2O$ ·16 $H_2O$ ·11 $H_2O$	25					
	140	11,6	1,60	6	2,31	2,32
	180	11,4	1,63	6	2,06	2,36
	200	10,8	1,64	6	1,84	2,41
$Lu_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 84H_2O$ ·26 $H_2O$ 16 $H_2O$	25					
	140	21,1	1,60	6	1,84	2,40
	200	18,9	1,63	6	1,74	2,43

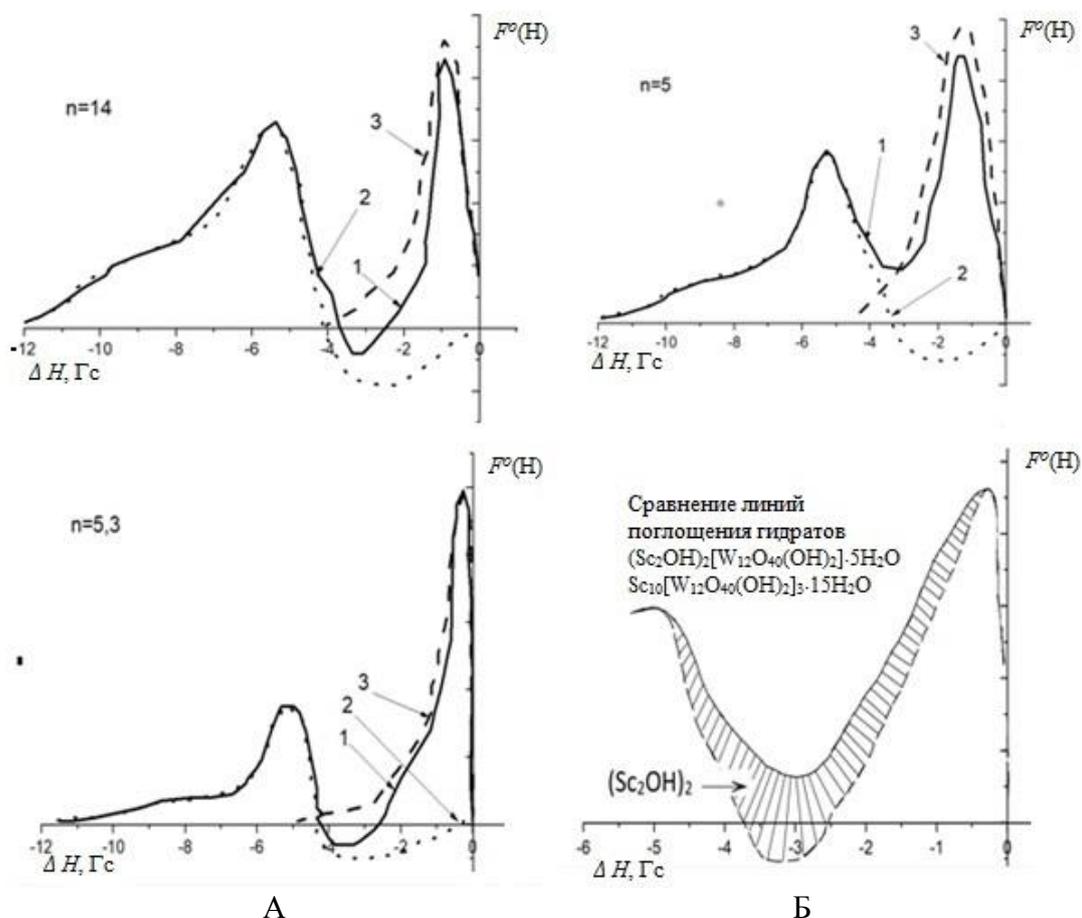
Результаты анализа спектров ПМР гидроксопаравольфраматов (табл.6) показывают, что состав их не остается постоянным в процессе дегидратации. Количество OH-групп уменьшается, т.е. происходит постепенное разложение исходного гидрата. В соответствии с предлагаемой формулой  $(Me_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$  в структуре гидроксопаравольфрамата должно быть два типа гидроксильных групп: две OH-группы, связанные с катионной частью и две OH-группы, входящие в состав паравольфрамат-аниона.

Действительно, из спектров гидратов с  $n=14 \div 5$  моль  $H_2O$  (рис. 6) следует, что узкая центральная часть является наложением двух линий с шириной  $\delta H_1 - 4 \div 5$  гс и  $\delta H_2 - 1 \div 2$  гс. Из-за близости параметров этих линий точное разделение центральной части спектра затруднительно. Из сравнения спектров ПМР для двух типов паравольфраматов состава  $(Sc_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 5H_2O$  и  $Sc_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot 14H_2O$  следует, что для соединения с гидроксокатионом ширина линии ПМР внешнесферных OH-групп больше соответствующего параметра внутрианионных гидроксоионов за счет более интенсивного диполь-дипольного взаимодействия с молекулами воды. Расчетные количества OH-групп в гидратах гидроксо-паравольфраматов Sc, In, Y, Lu, полученных обезвоживанием исходных гидратов при  $t = 140$  °С, показывают, что число OH-групп в соединениях совпадает с заданным по формуле. С повышением температуры дегидратации до  $t = 180$  °С число OH-групп уменьшается и стремится к двум, как в случае со средними паравольфраматами.

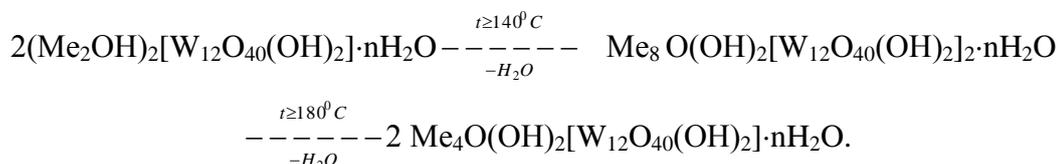
Таблица 6

 Результаты анализа спектров ПМР гидроксопаравольфраматов состава  
 $(Me_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot nH_2O$ , где  $Me^{3+} - In, Sc, Y, Lu$ 

Соединение	t, °C	Второй момент спектра ПМР $H_2O$ , $гс^2$	R, Å для $H_2O$	Расчетное кол. ОН-групп	Второй момент линии ПМР ОН-групп, $гс^2$	$R_{H-H}$ для ОН-групп, Å
$(In_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27 H_2O$ · 16 $H_2O$ · 7 $H_2O$	25	21,3	1,60	4,0	3,20	2,19
	140	19,1	1,62	4,0	2,50	2,28
	180	18,4	1,64	3,5	2,40	2,30
$(Sc_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ · 11 $H_2O$ · 5 $H_2O$	25	24,8	1,56	4,0	4,00	2,11
	140	20,6	1,61	4,0	2,10	2,35
	180	18,4	1,64	3,0	1,50	2,45
$(Y_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 32H_2O$ · 14 $H_2O$ · 5,3 $H_2O$	25	23,9	1,57	4,0	1,80	2,41
	140	23,0	1,58	2,2	1,70	2,44
	180	19,9	1,62	2,0	1,61	2,46
$(Lu_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ · 17 $H_2O$ · 8 $H_2O$	25	24,3	1,57	4,5	3,40	2,1
	140	20,6	1,61	4,0	2,41	2,3
	180	19,2	3,0	3,0	1,45	2,5


 Рис. 6. Спектры ПМР  $Sc_{10}[H_2W_{12}O_{42}]_3 \cdot n H_2O$  (А),  $(Sc_2OH)_2[H_2W_{12}O_{42}] \cdot n H_2O$  (Б) при 77 К:  
 1 – экспериментальный, 2,3 – теоретические линии поглощения.

Это указывает на то, что при обезвоживании гидроксопаравольфраматов в интервале  $t = 140 \div 180$  °С идет процесс удаления ОН-групп, координированных у катиона, сопровождаемый оксоляцией и с сохранением структуры паравольфрамат-аниона по схеме:



По-видимому, поляризация и диссоциация связи  $\text{Me} - \text{OH}$  в подходящих условиях приводит к замене гидроксо-мостиков на кислородные и объясняет процесс оксоляции при дегидратации:  $(\text{Me}-\text{OH})^{2+} \dots \text{OH}_2 \rightarrow (\text{Me}-\text{O})^+ \dots \text{NOH}_2^+$ . Гидроксильная группа, обладая сильной тенденцией к координации, часто играет роль мостика, связывающего два иона склонных к гидролизу металла  $\text{Me}^{2+}(\text{OH})_2\text{Me}^{2+}$ . Вследствие гидролиза соединений  $\text{In}$ ,  $\text{Sc}$  и в меньшей степени  $\text{Y}$ ,  $\text{Lu}$  в водном растворе вероятно образование прочной тетрамерной группировки  $[\text{Me}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{10+}$ , наблюдаемой в гидроксопаравольфраматах. Такие тетрамеры на основе гидроксомостиков общей формулы  $[\text{Me}_4(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{(12-m)+}$ , где  $m=4; 6; 8$  и  $10$  известны в соединениях скандия и должны быть характерны для элементов третьей группы.

Таким образом, структура паравольфраматов элементов III третьей группы (индия, скандия, иттрия, гадолия и лютеция) состава  $\text{Me}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  устойчива до  $200$  °С, а состава  $(\text{Me}_2 \text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – до  $180$  °С и разрушается при дальнейшем обезвоживании.

*Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люминесцирующие композиты на основе вольфрамата, фосфата и титаната европия (III) и европия (II) / Н.И. Стебловская, М.В. Белобелецкая, Т.П. Яровая, П.М. Недозоров // Журн. неорг. химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 257–264.
2. Two Stable Zn-Cluster-Based Metal–Organic Frameworks with Breathing Behavior: Synthesis, Structure, and Adsorption Properties / L. Kan, J. Cai, Z. W. Jin et al. // Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 58. – P. 391–396.
3. Long D.L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices / D.L. Long, E. Burkholder, L. Cronin // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36, No 1. – P. 105–121.
4. A Modular Programmable Inorganic Cluster Discovery Robot for the Discovery and Synthesis of Polyoxometalates. / Daniel S. Salley, Graham A. Keenan, De-Liang Long et al. // ACS Central Science Received. – 2020. – Vol. 8. – 7 p.
5. Tanuhadi Elias. Aluminum-Substituted Keggin Germanotungstate  $[\text{HAlH}_2\text{O})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ : Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity / Elias Tanuhadi, Nadiia I. Gumerova, Alexander Prado-Roller et al. // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – P. 28–31.
6. Антимикробное действие полиоксометаллатов на представителей разных групп микроорганизмов / В.В. Игнатъева, Г.М.Розанцев, Н.Ю. Лебедева и др. // Вестник гигиены и эпидемиологии. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 139–142.
7. Окисление пироконденсата и некоторых его непредельных компонентов пероксидом водорода в присутствии полиоксовольфрамата, модифицированного катионами церия / Х. Алимарданов, Н. Гарибов, Э. Мусаева, Н. Дадашева // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 1. – С. 42–54.
8. Использование изополи- и гетерополисоединений в качестве модификаторов резистивных композиций на основе рутенитов. / Г. М. Розанцев, Л.В. Заславская, Е.Е. Белоусова и др. // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2012. – № 1. – С. 132-142.
9. Патент 45722. Лікувальна композиція для купірування вірусного ураження слизової оболонки ротової порожнини. / Р.Е. Хоружая, К.С. Білоусова, С.В. Радіо (Україна). – № u2009005124 от 25.05.2009, МПК А61К35/64 А61К9/14 А61К33/4; Опубл. 25.11.2009, Бюл.№ 22. – 6 с.

10. Мороз Я.А. Синтез и термические свойства тетраметиламмониевых вольфрамфосфатометаллов с некоторыми 3D-элементами. / Я. А. Мороз, Н.С. Лозинский, А.Н. Лопанов // Журн. неорг. химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 148–155.
11. Hofmeister Effect in the Keggin-type Polyoxotungstate Series. / S. Yao, C. Falaise, A.A. Ivanov et al. // Inorg. Chem. Front. – 2021. – V. 8, No 1. – P. 12–25.
12. Кузнецов А.А. Структурные особенности протон-связанного димера  $[(PTW_6O_{24})_2H_5]^{11-}$  / А.А. Кузнецова, П.А. Абрамов, М.Н. Соколов // Журн. структурной химии. – 2022. – Т. 63, № 9. – С. 979–987.
13. Абрамов П. Кристаллические структуры тетраметиламмонийных солей  $[XW_{18}O_{60}]^{9-}$  / П.А. Абрамов // Журн. структурной химии. – 2021. – Т. 62, № 7. – С. 1151–1156.
14. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М: Наука, 1964. – 400 с.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Л: Химия, 1965. – 975 с.
16. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М: Химия, 1970. – 360 с.
17. Плетнев Р.Н. Спектры протонного магнитного резонанса кристаллогидратов / Р.Н. Плетнев // Журн. физической химии. – 1974. – Т. 48, № 11. – С. 1.
18. Ярославцев А.Б. Протонная подвижность в гидратах неорганических кислот и кислых солей / А.Б. Ярославцев, В.Ю. Котов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. – № 4. – С. 515–528.
19. Пицюга В.Г. Протонный магнитный резонанс в гидратах молибдатов и вольфраматов / В.Г. Пицюга, Л.Л. Пожарская, М.В. Мохосоев. – Новосибирск: Наука, 1981. – 140 с.
20. Протонная подвижность в вольфрамовых гетерополикислотах 12-го ряда / Т.А. Денисова, О.Н. Леонидов, Л.Г. Максимова, Н.А. Журавлев // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 10. – С. 1710–1715.
21. Химизм осаждения Me в системах  $Me(NO_3)_3 \cdot Na_2WO_4 \cdot HNO_3 \cdot nH_2O$ , где  $Me^{III}$  - Al, Ga, In, Sc, Y. / Е.Е. Белоусова, В.И. Кривобок, Г.М. Розанцев, К.Ю. Чотий // Журн. неорганической химии. – 1992. – Т. 37, № 11. – С. 2590–2597.
22. Патент 2 088 531 С 1. Способ получения паравольфраматов элементов III группы / Е.Е. Белоусова, Г.М. Розанцев, В.И. Кривобок. (Российская Федерация). – № 92 92009644 от 27.08.1997; Оpubл. 20.06.2002. Бюл. № 17. – 6 с.

*Поступила в редакцию 17.01.2025 г.*

## PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF DEHYDRATION AND PARAVOLFRAMATES OF SOME ELEMENTS OF THE THIRD GROUP

*E. E. Belousova, E. V. Khomutova, N. V. Yablochkova*

Thermogravimetry, PMR, and IR spectroscopy have been used to study the nature of OHn- groupings and their place in the coordination of two types of paravolframates:  $Me_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$  and  $(Me_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot nH_2O$ , where  $Me^{3+}$  is In, Sc, Y, Gd, Lu, the chemical composition of which is determined based on the results of chemical, differential thermal and X-ray phase analysis methods, X-ray spectral microanalysis and IR spectroscopy. Based on the data of a physico-chemical study, the presence of several types of water in the salts has been confirmed; temperature ranges of dehydration and thermal stability have been determined.; The formation of a tetrameric  $[Me_4(OH)_2(H_2O)_n]^{10+}$  group in the structure of hydroxoparavolframates, the presence of two types of hydroxyl groups, and the course of the oxolation process with the gradual removal of the OH- groups, coordinated at the cation while preserving the structure of the paravolframate anion  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$  have been established.

**Keywords:** physico-chemical study, indium, scandium, yttrium, gadolinium, lutetium paravolframates, dehydration, oxolation, thermal stability.

**Белоусова Екатерина Евгеньевна**

Кандидат химических наук, доцент;  
доцент кафедры неорганической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: kat.belousova.dgu@mail.ru  
ORCID: 0009-0003-8434-3288  
AuthorID: 1246822

**Хомутова Екатерина Валерьевна**

Кандидат биологических наук;  
и. о. директора ФГБНУ «Институт физико-  
органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: ek.khomutova75@andex.ru  
AuthorID: 902829

**Яблочкова Наталья Васильевна**

Кандидат химических наук, доцент;  
заведующий кафедрой неорганической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет». г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: n.iablochkova@donnu.ru  
ORCID: 0009-0007-9813-3782  
AuthorID: 1075569

**Belousova Ekaterina Evgenievna**

Candidate of Chemical Sciences, docent;  
Associate Professor of Department of Inorganic  
Chemistry, Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**Khomutova Ekaterina Valerievna**

Candidate of Biological Sciences;  
acting director, L.M. Litvinenko institute of  
physical organic and coal chemistry,  
Donetsk, DPR, RF.

**Yablochkova Natalia Vasilyevna**

Candidate of Chemical Sciences, docent ,  
Head of the Department of Inorganic Chemistry,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИРОДНЫХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛОВ С ГАЛАКТОЗОЙ**

© 2025. *Е. А. Будникова, Н. И. Белая, А. В. Белый, Е. В. Кулик, Г. А. Тихонова, Л. М. Пронько*

Методами ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что в солянокислом буфере с  $\text{pH} = 2$  при  $T = 298 \pm 2$  К в бинарных композициях природных карбоксилсодержащих фенолов (гидроксibenзойных и гидроксикоричных кислот) с галактозой образуются водородносвязанные комплексы в соотношении (1:1). Полученные методом Бенеша-Гильдебранда значения констант устойчивости свидетельствуют о смещении положения равновесия в сторону образования ассоциатов. Образующийся водородносвязанный комплекс реагирует с гидразильным радикалом быстрее, чем фенольный антиоксидант в индивидуальном виде, что приводит к появлению антирадикальных синергических эффектов в фенольно-галактозных композициях. Максимальные эффекты сверхаддитивности ( $> 70\%$ ) проявили смеси галактозы с синаповой, гентизиновой и феруловой кислотами при соотношении 70:30 % с суммарной концентрацией веществ  $8 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** фенолоксислота, галактоза, комплексообразование, антирадикальная активность, синергизм.

**Введение.** Растительные фенолы, обладающие антиоксидантными, противовоспалительными и антимикробными свойствами, содержатся в большом количестве в составе растений и играют ключевую роль в их защите от различных заболеваний [1]. Использование фенольных соединений в качестве функциональных пищевых компонентов часто ограничено рядом барьерных факторов, среди которых их низкая растворимость в воде, плохая проницаемость через мембраны клеток, высокая химическая лабильность. Однако в природе растительные фенолы действуют не индивидуально, а в композиции с важнейшими биологически активными веществами (углеводами, белками, липидами), что способствует улучшению их биодоступности в составе пищевых продуктов и физиологической активности в живом организме за счет различных процессов комплексообразования [2].

Фенолы, содержащиеся в растениях, могут взаимодействовать с аминокислотами, изменяя их конформацию и, следовательно, функциональные характеристики белка [3]. Такие взаимодействия имеют важное биологическое значение, поскольку влияют на метаболизм и усвоение питательных веществ. Например [4], комплексообразование между белками и фенолами растений может замедлять расщепление последних в желудочно-кишечном тракте, обеспечивая более длительное поступление антиоксидантов в организм.

Некоторые исследования [5–7] свидетельствуют о том, что полифенолы, взаимодействуя с липидами, снижают активность липазы и уменьшают абсорбцию жира. Данный эффект обычно обусловлен тем, что фенолы могут действовать как связующее звено между липидными комплексами, что приводит к агрегации, а также могут интегрироваться в липидный слой. Кроме того, фенол-липидное взаимодействие может приводить к образованию защитной липидной оболочки вокруг фенольных соединений, что способствует их сохранению при прохождении через желудочно-кишечный тракт [8].

Фенол-углеводные взаимодействия в основном формируются за счет образования водородных связей между гидроксильными группами фенолов и атомами кислорода

гликозидных связей углеводов. Многие полисахариды способны выступать в качестве «системы доставки» для фенольных антиоксидантов, поэтому эффективно используются в технологиях инкапсуляции последних [9, 10].

Цель данной работы – исследование реакций образования водородносвязанных комплексов в бинарных композициях природных карбоксилсодержащих фенолов (ArOH) с моносахаридом – галактозой (Gal) в водных средах с pH = 2 при T = 298±2 К, а также изучение влияния комплексообразования на радикальное окисление указанных смесей.

**Методика эксперимента.** При проведении эксперимента без предварительной очистки использовали моносахарид группы альдогексоз – D(+)-галактозу (Acros Organics; > 99 %), карбоксилсодержащие фенолы, относящиеся к группе растительных гидроксibenзойных и гидроксикоричных кислот (синаповая (Supelco; ≥ 99 %), гентизиновая (Acros Organics; 99 %), феруловая (Acros Organics; 99 %), кофейная (Acros Organics; > 99 %), пирокатеховая (Sigma-Aldrich; 99 %), 3-пирогаллолкарбоновая (Sigma-Aldrich; 97 %), сиреневая (Acros Organics; 97 %), протокатеховая (Sigma-Aldrich; ≥ 97 %), галловая (Acros Organics; 98 %) и п-кумаровая (Sigma-Aldrich; 99 %) кислоты), а также свободный стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH<sup>•</sup>) (Aldrich-Sigma; 99 %), диметилсульфоксид (ДМСО), тетрахлорметан и ДМСО-d<sub>6</sub> (Panreac; 99,5 %).

Комплексы карбоксилсодержащих фенолов галактозой (ArOH··Gal) синтезировали путем физического смешения деоксигенированных буферных растворов фенолов и галактозы (при необходимости для улучшения растворимости добавляли ДМСО) с последующим выдерживанием смеси в течение 30 минут при T = 298±2 К. Для предотвращения ионизации фенольных соединений использовали солянокислый буфер с pH = 1,9–2, приготовленный по методике [11].

Процесс комплексообразования между ArOH и Gal исследовали методом ЯМР-спектроскопии на спектрометре Bruker Avance-II-400 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 400 МГц при T = 298±2 К. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали в ДМСО-d<sub>6</sub>. Для снижения процесса самоассоциации ArOH смешивали с галактозой в соотношении 1:20.

Константы устойчивости комплексов ArOH··Gal определяли методом разностной УФ-спектроскопии при условии постоянной концентрации фенолоксиклоты (3·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>) и переменной концентрации галактозы (3·10<sup>-4</sup> – 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>) в смеси [12]. Эксперимент проводили при температуре 298±2 К в солянокислом буфере с pH = 2 при T = 298±2 К на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь) в термостатируемой кювете с магнитной мешалкой.

Влияние процесса комплексообразования на антирадикальную активность бинарных композиций ArOH и Gal исследовали методом фотоколориметрии в реакции с DPPH<sup>•</sup> в смеси буфер–ДМСО при λ<sub>max</sub> = 520 нм и T = 298±2 К как показано в работе [12]. Аликвоту приготовленного раствора ArOH с Gal в разных соотношениях смешивали с раствором DPPH<sup>•</sup> в ДМСО. Соотношение буфер–ДМСО в реакционной смеси составляло 90:20 об %, суммарная концентрация смеси ArOH–Gal – 8·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>. Радикал DPPH<sup>•</sup> и композицию ArOH–Gal смешивали при соотношении концентраций 1:1, затем измеряли оптическую плотность раствора смеси (с интервалом 1 – 2 секунды) и с помощью молярного коэффициента светопоглощения (ε<sub>ДМСО</sub> = 1,7·10<sup>3</sup> л·моль<sup>-1</sup>·мм<sup>-1</sup>) по закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитывали концентрацию радикала. Кинетический эксперимент повторяли не менее 3 раз.

**Анализ результатов.** Методом ЯМР-спектроскопии зафиксировано образование межмолекулярных водородносвязанных комплексов ArOH··Gal в бинарной

композиции галактозы с гидроксикоричными и гидроксibenзойными кислотами, что подтверждается ранее проведенными исследованиями в комбинациях фенольного антиоксиданта с различными моносахаридами [13]. На примере смеси протокатеховой кислоты с галактозой установлено (рис. 1), что в диапазоне от 8 до 12 м.д. присутствуют сигналы, характерные для протонов ОН- и СООН-групп фенолокислоты; на спектре галактозы в указанном диапазоне сигналы не визуализируются. Добавка моносахарида к кислоте приводит к заметному смещению пиков гидроксигрупп протокатеховой кислоты (особенно при 8,76 и 8,41 м.д.) в более слабое поле по сравнению с индивидуальным веществом, что является характерной особенностью О–Н-групп, связанных водородной связью [14].

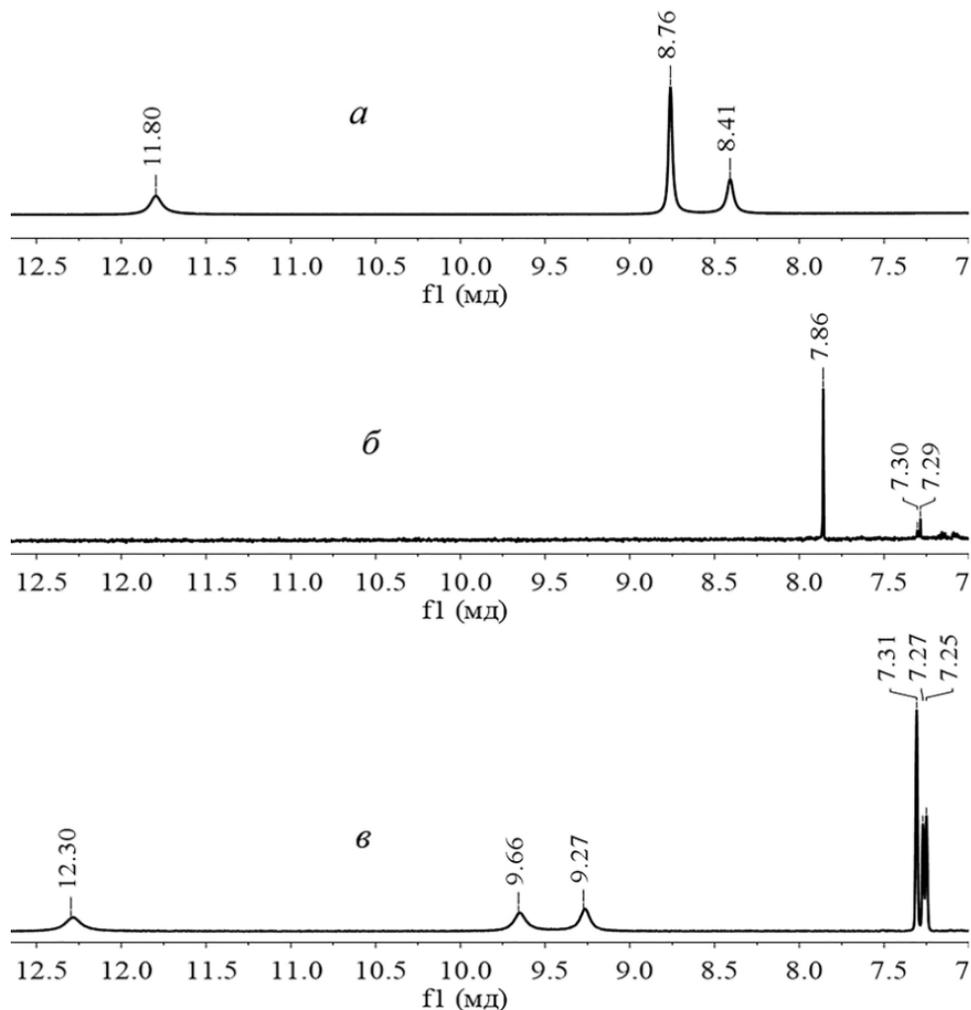


Рис. 1. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР: *a* – протокатеховая кислота ( $C = 0,008$  моль·л<sup>-1</sup>); *б* – галактоза (0,2 моль·л<sup>-1</sup>); *в* – смесь протокатеховой кислоты (0,01 моль·л<sup>-1</sup>) с галактозой (0,2 моль·л<sup>-1</sup>). Растворитель — ССl<sub>4</sub>–ДМСО-d<sub>6</sub> (50:50 об%). T = 298 К.

Для исследования межмолекулярных Н-комплексов (без выделения их из раствора) использовали метод УФ-спектроскопии, поскольку комплексообразование сопровождается изменением спектральных характеристик смесей [15]. На примере протокатеховой кислоты показано (рис. 2), что при добавлении галактозы происходит изменение интенсивности полосы поглощения кислоты при 224 нм и ее смещение в bathochromную область (226–232 нм).

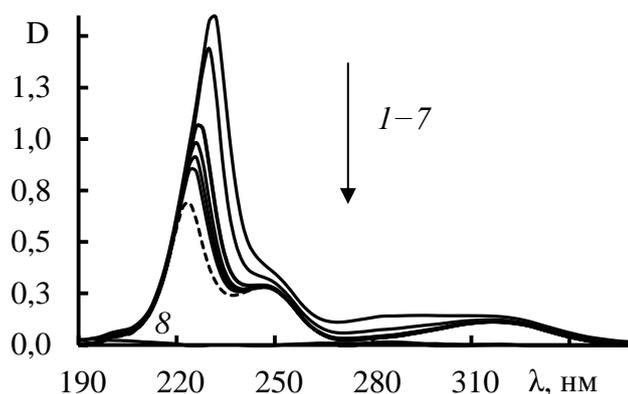


Рис. 2. Спектры поглощения раствора пирокатеховой кислоты ( $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ) до (7) и после смешения с раствором галактозы (8) при концентрации (моль·л $^{-1}$ ): 1 –  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ; 2 –  $2,0 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $6,0 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $4,0 \cdot 10^{-4}$ ; 6 –  $3,0 \cdot 10^{-4}$ . Растворитель – солянокислый буфер с pH 2, T =  $293 \pm 2$  K.

Определение стехиометрии и стабильности водородсвязанных межмолекулярных комплексов  $ArOH \cdots Gal$ , образующихся при смешении карбоксилсодержащих фенолов с галактозой в кислой среде, определяли методом разностной УФ-спектроскопии. Стехиометрическое соотношение ассоциированных компонентов вычисляли методом молярных отношений (метод «насыщения») [15] путем установления зависимости величины оптической плотности раствора смеси от концентрации  $ArOH$  при постоянной концентрации  $Gal$ . Точка излома на кривой насыщения соответствует соотношению молекул фенолокислоты и галактозы в комплексе как 1:1 (реакция 1). При этом излом наблюдается нечетко, что характерно для непрочных комплексов, образующихся при физическом смешении растворов.

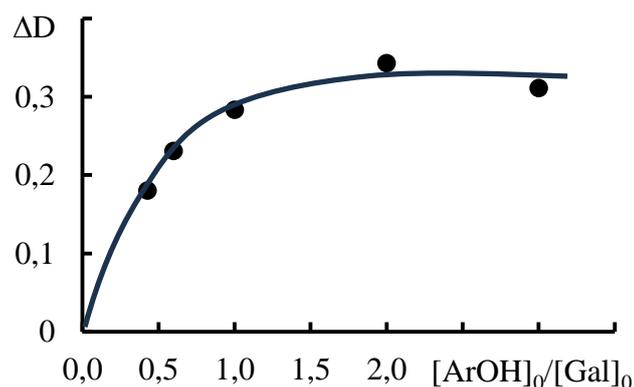


Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности ( $\Delta D$ ) раствора синаповой кислоты ( $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ) от  $[ArOH]_0/[Gal]_0$  при переменной концентрации галактозы (кривая насыщения). T =  $293 \pm 2$  K, растворитель – этанол

Константу устойчивости комплексов определяли по изменению оптической плотности раствора при условии фиксированной концентрации  $ArOH$  и переменной концентрации  $Gal$  (рис. 4). Поскольку  $[ArOH]_0 \ll [Gal]_0$ , то для вычисления константы

устойчивости комплекса состава 1:1 использовали метод Бенеш-Гильдебранда в оригинальной и модифицированной формах [16, 17]. Для реакции (1) константа равновесия (константа устойчивости комплекса) равна:

$$K_{уст.} = \frac{[ArOH...Gal]}{[ArOH][Gal]}, \quad (2)$$

где  $K_{уст.}$  – константа устойчивости комплекса  $ArOH \cdots Gal$ , моль<sup>-1</sup>·л;  $[ArOH \cdots Gal]$  – равновесная молярная концентрация комплекса, моль·л<sup>-1</sup>;  $[ArOH]$  – равновесная молярная концентрация фенолоксида, моль/л;  $[Gal]$  – равновесная молярная концентрация галактозы, моль·л<sup>-1</sup>.

С учетом начальных концентраций  $[ArOH]_0$  и  $[Gal]_0$  выражение (2) можно переписать в виде:

$$K_{уст.} = \frac{[ArOH...Gal]}{([ArOH]_0 - [ArOH...Gal])([Gal]_0 - [ArOH...Gal])}, \quad (3)$$

где  $[ArOH]_0$  – начальная концентрация фенола в растворе, моль·л<sup>-1</sup>;  $[Gal]_0$  – начальная концентрация галактозы в растворе, моль·л<sup>-1</sup>.

При определении константы устойчивости комплекса состава 1:1 методом Бенеш-Гильдебранда рассматривается частный случай, когда один из компонентов находится в растворе в избытке, тогда  $[Gal]_0 \gg [ArOH]_0$  и, соответственно,  $[Gal]_0 \gg [ArOH \cdots Gal]$ . Уравнение (3) теперь можно переписать как

$$K_{уст.} = \frac{[ArOH...Gal]}{([ArOH]_0 - [ArOH...Gal])[Gal]_0}. \quad (4)$$

Равновесную концентрацию комплекса можно определить по его оптической плотности:

$$[ArOH \cdots Gal] = \frac{\Delta D}{\epsilon_{ArOH...Gal} \cdot l}, \quad (5)$$

где  $\Delta D = D_{см.} - D_{ArOH} - D_{Gal} = D_{см.} - D_{ArOH}$  – оптическая плотность комплекса  $ArOH \cdots Gal$ ;  $D_{см.}$  – оптическая плотность раствора смеси  $ArOH - Gal$ ;  $D_{ArOH}$  – оптическая плотность раствора  $ArOH$ ;  $D_{Gal}$  – оптическая плотность раствора  $Gal$  (при 197–198 нм  $D_{Gal} \rightarrow 0$ );  $l = 1$  – толщина поглощающего слоя, см;  $\epsilon_{ArOH...Gal}$  – молярный коэффициент светопоглощения комплекса  $ArOH \cdots Gal$ , л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Скомбинировав выражения (4) и (5), получаем уравнение Бенеш – Гильдебранда:

$$\frac{[ArOH]_0 \cdot l}{\Delta D} = \frac{1}{\epsilon_{ArOH...Gal}} + \frac{1}{K_{уст.} \cdot \epsilon_{ArOH...Gal}} \cdot \frac{1}{[Gal]_0}. \quad (6)$$

Это уравнение содержит две неизвестные величины: показатель поглощения комплекса  $\epsilon_{ArOH...Gal}$  и константу его устойчивости  $K_{уст.}$ . Графическая зависимость обратной оптической плотности раствора, умноженной на концентрацию  $ArOH$  и на толщину слоя, от обратной концентрации  $Gal$  выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает величину, обратную показателю поглощения комплекса  $1/\epsilon_{ArOH...Gal}$ , а затем можно определить  $K_{уст.}$ . Для получения уравнения Бенеш-Гильдебранда в модифицированной форме (уравнение 6), предложенной Скоттом [16, 18], умножим обе части уравнения (6) на  $[Gal]_0$ :

$$\frac{[ArOH]_0 [Gal]_0 \cdot l}{\Delta D} = \frac{1}{K_{уст.} \cdot \epsilon_{ArOH...Gal}} + \frac{1}{\epsilon_{ArOH...Gal}} \cdot [Gal]_0. \quad (7)$$

По параметрам установленной линейной зависимости (рис. 4) в координатах уравнения (6) и (7) были определены константы устойчивости комплексов.

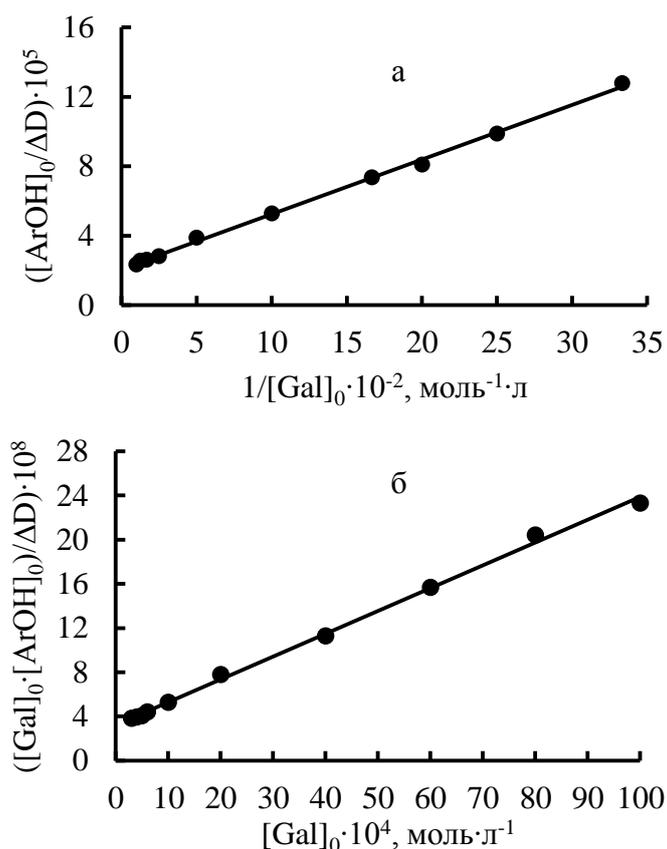


Рис. 4. Определение константы устойчивости комплекса  $\text{ArOH}\cdots\text{Gal}$  в координатах уравнения Бенеши–Гильдебранта (а) и его модифицированной формы (б) при постоянной концентрации пирокатеховой кислоты ( $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ) и переменной концентрации галактозы.  $T = 293 \pm 2$  К, растворитель – солянокислый буфер с pH 2

Видно, что  $K_{\text{уст.}}$  отличаются незначительно и не превышают  $2,49 \cdot 10^3$  л·моль $^{-1}$ . По величинам констант и изменению свободной энергии Гиббса реакции комплексообразования установлено (табл. 1), что положение равновесия смещено в сторону образования комплекса.

Таблица 1

Экспериментальные значения константы устойчивости комплексов карбоксилсодержащих фенолов с Gal состава 1:1 ( $K_{\text{уст.}}$ , л·моль $^{-1}$ ) и изменения свободной энергии Гиббса реакции (1) комплексообразования ( $\Delta_r G_{298}^0$ , кДж·моль $^{-1}$ )

Композиция	Уравнение (6)		Уравнение (7)	
	$K_{\text{ArOH}\cdots\text{Gal}}$	$\Delta_r G_{298}^0$	$K_{\text{ArOH}\cdots\text{Gal}}$	$\Delta_r G_{298}^0$
галактоза–синаповая кислота	$1,41 \cdot 10^3$	-18,0	$1,25 \cdot 10^3$	-17,7
галактоза–гентизиновая кислота	$2,49 \cdot 10^3$	-19,4	$2,21 \cdot 10^3$	-19,1
галактоза–феруловая кислота	$1,68 \cdot 10^3$	-18,4	$1,39 \cdot 10^3$	-17,9
галактоза–кофейная кислота	$1,44 \cdot 10^3$	-18,0	$1,70 \cdot 10^3$	-18,4
галактоза–пирокатеховая кислота	$1,01 \cdot 10^3$	-17,1	$9,05 \cdot 10^3$	-16,9
галактоза–3-пирогаллолкарбоновая кислота	$1,10 \cdot 10^3$	-17,4	$1,03 \cdot 10^3$	-17,2
галактоза–сиреневая кислота	$1,15 \cdot 10^3$	-17,5	$1,04 \cdot 10^3$	-17,2
галактоза–протокатеховая кислота	$1,30 \cdot 10^3$	-17,8	$1,26 \cdot 10^3$	-17,7
галактоза–галловая кислота	$1,02 \cdot 10^3$	-17,2	$1,01 \cdot 10^3$	-17,1
галактоза–п-кумаровая кислота	$1,04 \cdot 10^3$	-17,2	$1,01 \cdot 10^3$	-17,1

Установлено, что комплексообразование в композициях изученных фенолов с галактозой приводит к появлению в смесях антирадикальных синергических эффектов. Кинетику реакции DPPH<sup>•</sup> с ArOH, Gal и их смесями в разных соотношениях исследовали в солянокислом буфере с pH 2, регрессионный анализ кинетических кривых расходования DPPH<sup>•</sup> (с глубиной превращения радикала не менее 60 %) (рис. 5) проводили в Microsoft Excel, начальную скорость  $v_0$  вычисляли как показано в работе [12].

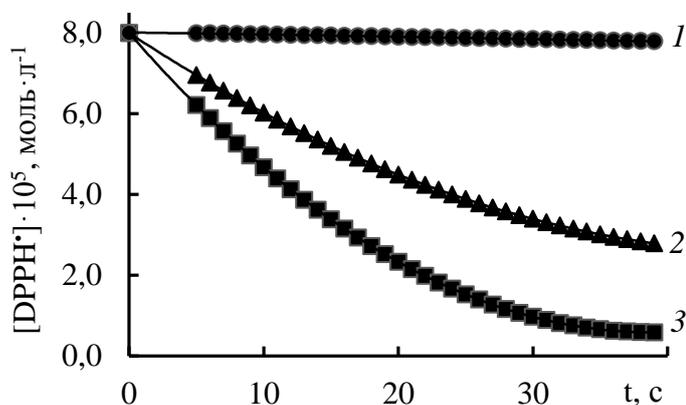


Рис. 5. Кинетические кривые расходования DPPH<sup>•</sup> в присутствии галактозы (1) ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) и гентизиновой кислоты (2) ( $5,6 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) и их смеси (3) (соотношение ArOH–Gal в растворе 70:30 % с суммарной концентрацией  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Растворитель – солянокислый буфер с pH 2, T = 293±2 K

По изменению кинетики расходования гидразильного радикала установлено (рис. 5), что все исследованные ArOH взаимодействуют с DPPH<sup>•</sup>. Реакция протекает по известному механизму переноса электрона (лимитирующая стадия) с последующей передачей протона от фенола к радикалу, характерному для полярных сред [19, 20]:



По величинам  $v_0$  определено (табл. 2), что в солянокислом буфере с pH 2 гидроксibenзойные и гидроксикоричные кислоты с тремя и двумя фенольными группами быстро реагируют с DPPH<sup>•</sup>, начальная скорость реакции составляет порядка  $10^{-6} - 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. При переходе к кислоте с одной фенольной группой скорость реакции снижается на 1–2 порядка до  $10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Примером такого соединения является п-кумаровая кислота. Установленные закономерности подтверждаются результатами, полученными в работах [21, 22].

Таблица 2

Начальные скорости реакции ( $v_0$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и эффекты синергизма ( $SE_{\max}$  в % и  $S_{\max}$ ) бинарных композиций ArOH с галактозой (70:30 % при суммарной концентрации  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в реакции с DPPH<sup>•</sup> в солянокислом буфере с pH 2 при T = 293±2 K

Фенолокислоты	$v_{(0)\text{ArOH}(100)}$	$v_{(0)\text{ArOH}}$	$v_{(0)\text{mix}}$	$SE_{\max}$	$S_{\max}$
Синаповая	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$	75±3	1,23
Гентизиновая	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$	74±3	1,22
Феруловая	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$	76±3	1,23
Кофейная	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-6}$	67±2,6	1,17
Пирокатеховая	$7,74 \cdot 10^{-7}$	$5,42 \cdot 10^{-7}$	$8,89 \cdot 10^{-7}$	64±2,5	1,15
Пирогаллокарбоновая	$7,04 \cdot 10^{-7}$	$4,93 \cdot 10^{-7}$	$8,03 \cdot 10^{-7}$	63±2,5	1,14
Сиреневая	$4,54 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$	$5,12 \cdot 10^{-7}$	61,2±2,3	1,13
Протокатеховая	$3,78 \cdot 10^{-7}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$4,07 \cdot 10^{-7}$	54±2,1	1,08
Галловая	$3,97 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-7}$	51±2,1	1,06
п-Кумаровая	$6,02 \cdot 10^{-8}$	$4,21 \cdot 10^{-8}$	$5,45 \cdot 10^{-8}$	29±0,9	0,91

Галактоза не окисляется радикалом (рис. 5), но при определенной концентрации в бинарной смеси с фенольными кислотами усиливает их антирадикальное действие, проявляя функции синергиста. Механизм синергического действия заключается в том, что образующийся водородосвязанный комплекс реагирует с гидразильным радикалом (реакция 9) быстрее, чем индивидуальный фенол (реакция 8):



Для отбора композиций с выраженной антирадикальной активностью варьировали соотношение фенольных кислот и моносахаридов в широком диапазоне при постоянной суммарной концентрации смеси. Синергический эффект определяли по двум параметрам. Первый параметр по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием компонентов (SE).

$$\text{SE} = ((v_{(0)\text{mix}} - v_{\text{add}})/v_{\text{add}}) \cdot 100\% = (\Delta v/v_{\text{add}}) \cdot 100\%, \quad (10)$$

где  $v_{(0)\text{mix}}$  – начальная скорость реакции  $\text{DPPH}^{\bullet}$  со смесью  $\text{ArOH}$  и  $\text{Gal}$ ,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $v_{\text{add}} = v_{(0)\text{ArOH}} + v_{(0)\text{Gal}}$  – начальная скорость реакции в предположении, что действие смеси аддитивно (экспериментально установлено, что  $v_{(0)\text{Gal}} = 0$ ),  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $v_{(0)\text{ArOH}}$  – начальная скорость реакции в присутствии  $\text{ArOH}$  при молярной концентрации, взятой в смеси,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $v_{(0)\text{Gal}}$  – начальная скорость реакции в присутствии  $\text{Gal}$  при молярной концентрации, взятой в смеси,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Второй параметр синергического эффекта по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с действием фенола, взятого в концентрации, равной сумме концентраций  $\text{ArOH}$  и  $\text{Gal}$  в смеси:

$$S = v_{(0)\text{mix}}/v_{(0)\text{ArOH}(100)}, \quad (11)$$

где  $v_{(0)\text{ArOH}(100)}$  – начальная скорость реакции  $\text{DPPH}^{\bullet}$  с фенолокислотой при ее концентрации, равной суммарной молярной концентрации смеси,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Максимальный эффект синергизма ( $\text{SE}_{\text{max}}$ ) проявляется (рис. 6) при соотношении фенолокислота–галактоза в растворе как 70:30 % с суммарной концентрацией компонентов  $8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

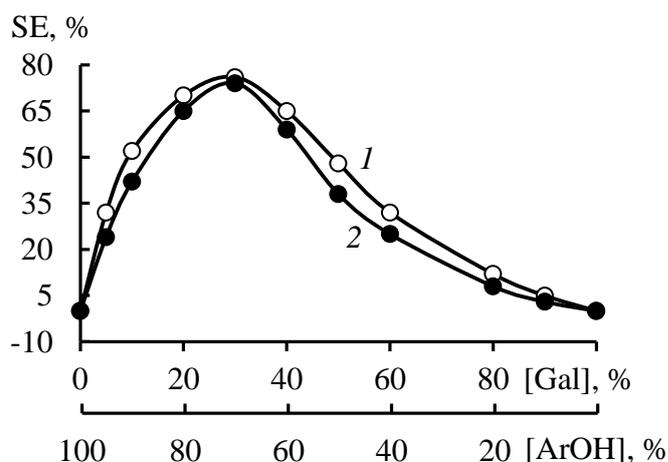


Рис. 6. Зависимость величины синергического эффекта (SE) в реакции с  $\text{DPPH}^{\bullet}$  от состава смеси: 1 – феруловая кислота–галактоза; 2 – гентизиновая кислота–галактоза.  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2$ , соотношение  $\text{ArOH-Gal}$  в растворе 70:30 % с суммарной концентрацией компонентов  $8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

В ряду исследованных фенолов наиболее выражены синергические эффекты для галактозных композиций с гентизиновой, синаповой и феруловой кислотами, где наблюдается усиление антирадикального действия по сравнению с аддитивным действием компонентов на 74–76 % (рис. 6). Эти же композиции реагируют с радикалом быстрее ( $S_{\max} > 1$ ), чем исходные фенолокси кислоты, взятые в суммарной концентрации смеси (табл. 2). Низкий эффект сверхаддитивности (не более 29 %) у комбинации галактозы с п-кумаровой кислотой. Установлено, что в кислых и нейтральных средах максимальный эффект синергизма фенольно-галактозных композиций в реакции с гидразильным радикалом изменяется незначительно, но с ростом pH среды до 9–10 происходит практически полное нивелирование эффектов синергизма (рис. 7). Это подтверждает предложенный механизм синергического действия и согласуется с гипотезой о том, что эффект синергизма зависит от качественного состава образующихся комплексов.

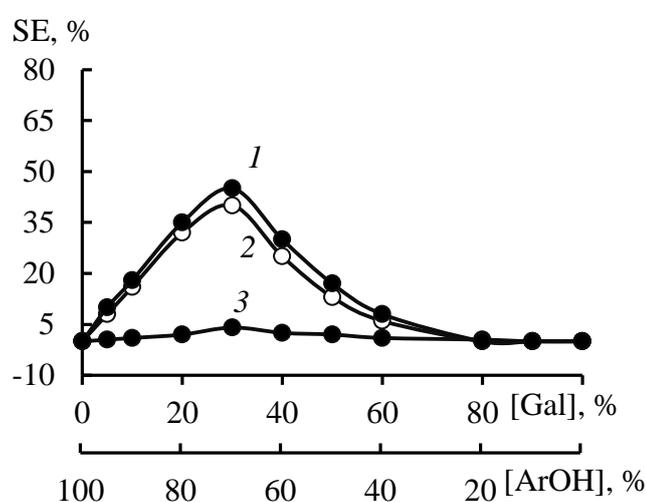


Рис. 7. Зависимость величины синергического эффекта (SE) композиции пирокатеховая кислота–галактоза в реакции с DPPH<sup>•</sup> от состава смеси при разных pH буферного раствора: 1 – 2; 2 – 7,35; 3 – 9. Суммарная концентрация смеси  $8 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, T = 293±2 К

В щелочном буферном растворе происходит ионизация фенолокси кислот, а значит, в композиции с галактозой будут образовываться преимущественно ион-молекулярные комплексы с участием фенолят-ионов с более низкой АРА, а не межмолекулярные водородносвязанные ассоциаты как при pH = 2, реакционная способность которых по отношению к гидразильному радикалу выше.

**Выводы.** Методами ЯМР- и разностной УФ-спектроскопии установлено, что в водной среде при pH = 2 и T = 293±2 К в бинарных композициях природных карбоксилсодержащих фенолов и галактозой образуются водородносвязанные комплексы в соотношении 1:1. По величинам констант устойчивости и энергии Гиббса реакции комплексообразования установлено, что положение равновесия смещено в сторону ассоциата. Показано, что комплексообразование в композициях изученных фенолов с галактозой приводит к появлению в смесях антирадикальных синергических эффектов. Механизм синергического действия заключается в том, что образующийся водородносвязанный комплекс реагирует с гидразильным радикалом быстрее, чем фенол в индивидуальном виде. Максимальные значения эффектов сверхаддитивности (> 70 %) проявили смеси галактозы с синаповой, гентизиновой и феруловой кислотами при соотношении 70:30 % с суммарной концентрацией  $8 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Кинетика и механизмы радикальных и ферментативных процессов», номер госрегистрации 124012400355-7).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nutritional status, antioxidant activity and total phenolic content of different fruits and vegetables' peels / Y. Sadeif, T. Javed, R. Javed, et al. // PLOS ONE. – 2022. – Vol. 17, N 5. – art. e0265566.
2. Фаткуллин Р.И. Теоретические аспекты взаимодействия растительных полифенолов с макромолекулами в функциональных пищевых системах / Р.И. Фаткуллин, И.Ю. Потороко, И.В. Калинина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2021. – Т. 9, № 1. – С. 82–90.
3. Interaction of milk  $\alpha$  and  $\beta$ -casein with tea polyphenols / I. Hasni, P. Bourassa, S. Hamdani, et al. // Food Chem. – 2011. – Vol. 126. – P. 630–639.
4. Enzyme activity of  $\alpha$ -chymotrypsin after derivatization with phenolic compounds / S. Rohn, H.M. Rawel, U. Wollenberger, J. Kroll // Food Nahrung. – 2003. – Vol. 47. – P. 325–329.
5. Polyphenol-b-casein complexes at the air/water interface and in solution: Effects of polyphenol structure / V. Aguié-Beghin, P. Sausse, E. Meudec, et al. // J. Agric. Food. Chem. – 2008. – Vol. 56. – P. 9600–9611.
6. Jakobek L. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins / L. Jakobek // Food Chem. – 2015. – Vol. 175. – P. 556–567.
7. Tuohy K.M. Up-regulating the human intestinal microbiome using whole plant foods, polyphenols, and/or fiber / K.M. Tuohy, L. Conterno, M. Gesperotti // J. Agric. Food. Chem. – 2012. – Vol. 60. – P. 8776–8782.
8. Effect of fat content on the digestibility and bioaccessibility of cocoa polyphenol by an in vitro digestion model / N. Ortega, J. Reguant, M.P. Romero, et al. // J. Agric. Food. Chem. – 2009. – Vol. 57. – P. 5743–5749.
9. Saura-Calixto F. Dietary fiber as a carrier of dietary antioxidants: An essential physiological function / F. Saura-Calixto // J. Agric. Food. Chem. – 2011. – Vol. 59. – P. 43–49.
10. Tomas-Barberan F.A. Polyphenols and health: Current state and progress / F.A. Tomas-Barberan, C. Andres-Lacueva // J. Agric. Food. Chem. – 2012. – Vol. 60. – P. 8773–8775.
11. ГОСТ 4919.2–2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов. – М.: Стандартинформ, 2016. – 13 с.
12. Natural Carboxyl-Containing Phenols and Monosaccharides in Radical Oxidation and Complex Formation Reactions / N.I. Belaya, A.V. Belyi, E.A. Budnikova // Russ. J. Gen. Chem. – 2024. – Vol. 94, N 12. – P. 3223–3233.
13. Structure and Antiradical Activity of Hydrogen-Bound Complexes of Protocatechoic Acid with Monosaccharides in Aqueous Media / N.I. Belaya, A.V. Belyi, O.V. Zarechnaya, et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2024. – Vol. 94, N 1. – P. 93–105.
14. OHO Hydrogen Bond Geometries and NMR Chemical Shifts: From Equilibrium Structures to Geometric H/D Isotope Effects, with Applications for Water, Protonated Water, and Compressed Ice / H.H. Limbach, P.M. Tolstoy, N. Pérez-Hernández, et al. // Isr. J. Chem. – 2009. – Vol. 49, N 2. – P. 199–216.
15. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Б. Ельчищева; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2023. – 188 с.
16. Applying non-parametric statistical methods to the classical measurements of inclusion complex binding constants / E. Almansa Lopez, J.M. Bosque-Sendra, L. Cuadros Rodriguez, et al. // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375. – P. 414–423.
17. Exner O. Calculating equilibrium constants from spectral data: reliability of the Benesi-Hildebrand method and its modifications / O. Exner // Chemom. Intell. Lab. Syst. – 1997. – Vol. 39. – P. 85–93.
18. Phenolic compounds: a review of their role as in vivo antioxidants of wine / D. de Beer, E. Joubert, W.C.A. Gelderblom, et al. // S. Afr. J. Enol. Vitic. – 2002. Vol. 23. – P. 48–61.
19. Accurate and Numerically Efficient  $r^2$ SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation / J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, et al. // J. Phys. Chem. Lett. – 2020. – Vol. 11, N 19. – P. 8208–8215.
20. Food Antioxidants: Chemical Insights at the Molecular Level / A. Galano, G. Mazzone, R. Alvarez-Diduk, et al. // Annu. Rev. Food Sci. Technol. – 2016. – Vol. 7. – P. 335–352.
21. Mechanism of the Antiradical Action of Natural Phenylpropanoids in Nonionizing Polar Media / N.I. Belaya, A.V. Belyi, A.A. Davydova // Kinetics and Catalysis. – 2020. – Vol. 61, N 6. – P. 839–845.
22. Details of the Antioxidant Mechanism of Hydroxycinnamic Acids / Y.J. Shang, B.Y. Liu, M.M. Zhao // Czech J. Food Sci. – 2015. – Vol. 33, N 3. – P. 210–216.

*Поступила в редакцию 31.01.2025 г.*

## COMPLEXATION REACTIONS IN BINARY COMPOSITIONS OF NATURAL CARBOXYL-CONTAINING PHENOLS WITH GALACTOSE

*E. A. Budnikova, N. I. Belaya, A. V. Belyi, E. V. Kulik, G. A. Tikhonova, L. M. Pronko*

Using NMR and UV-visible spectroscopy, it was found that in hydrochloric acid buffer with pH = 2 at  $T = 298 \pm 2$  K in binary compositions of natural carboxyl-containing phenols (hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids) with galactose hydrogen-bonded complexes are formed in the ratio (1:1). The values of stability constants obtained by the Beneshi-Hildebrand method indicate a shift in the equilibrium position toward the formation of associates. The formed hydrogen-bonded complex reacts with hydrazyl radical faster than phenolic antioxidant in individual form, which leads to the appearance of antiradical synergistic effects in phenolic-galactose compositions. Maximum superadditivity effects (> 70%) were exhibited by mixtures of galactose with synapic, gentisic and ferulic acids at a ratio of 70:30% with a total concentration of the substances of  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

**Keywords:** phenolic acid, galactose, complexation, antiradical activity, synergism.

**Будникова Екатерина Андреевна**  
инженер кафедры физической химии,  
аспирант кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: bbbkatyu@mail.ru  
ORCID: 0000-0001-8587-6359.  
AuthorID: 1224224

**Budnikova Ekaterina Andreevna**  
Engineer of the Department of Physical Chemistry,  
postgraduate student of the Department of Physical  
Chemistry,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Белая Наталья Ивановна**  
доктор химических наук, доцент;  
профессор кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: n.iv.belaya@mail.ru  
ORCID: 0000-0003-3359-3239.  
AuthorID: 886435

**Belaya Natalya Ivanovna**  
Doctor of Chemical Sciences, Docent;  
Professor at the Department of  
Physical Chemistry,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Белый Александр Владимирович**  
кандидат химических наук, доцент;  
доцент кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: belyj@donnu.ru  
ORCID: 0000-0001-6837-9211.  
AuthorID: 958567

**Belyi Alexandr Vladimirovich**  
Candidate of Chemical Sciences, Docent;  
Associate Professor at the Department of  
Physical Chemistry,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Кулик Евгений Викторович**  
лаборант кафедры физической химии,  
студент ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: kulik18150@gmail.com

**Kulik Evgeny Viktorovich**  
laboratory assistant at the Department of  
Physical Chemistry, student,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Тихонова Галина Анатольевна**  
заведующий учебной лабораторией кафедры  
физической химии ФГБОУ ВО «Донецкий  
государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: tikhonovagala@ya.ru

**Tikhonova Galina Anatolievna**  
head of the training laboratory at the Department of  
Physical Chemistry,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Пронько Людмила Михайловна**  
заведующий учебной лабораторией кафедры  
физической химии ФГБОУ ВО «Донецкий  
государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: pronkoluda1958@yandex.ua

**Pronko Ludmila Mykhailovna**  
head of the training laboratory at the Department of  
Physical Chemistry,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ АМИНОЛИЗА АКТИВИРОВАННЫХ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ В ДВУХФАЗНОЙ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА

© 2025. В. С. Дорошкевич, Е. М. Кравченко, О. В. Баранова

Изучена кинетика межфазнокаталитической реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе бутанол-1/вода в присутствии цетилпиридиний хлорида. Кинетические закономерности обсуждены в рамках механизма конкурентной экстракции нуклеофила (глицинат-иона), нуклеофуга (4-нитрофенолят-аниона) и противоиона межфазного катализатора (хлорид-иона).

**Ключевые слова:** аминолит; межфазный катализ, разветвленный каталитический цикл, распределение ионов; коэффициент распределения, экстракционный механизм.

**Введение.** Межфазнокаталитические (МФК) процессы широко используются в синтетической органической химии, а также для утилизации экотоксикантов в рамках принципов «зеленой» химии [1–4]. Несмотря на широкое распространение принципов межфазного катализа в прикладной химии, теоретическое обоснование таких процессов не очень хорошо развито и часто базируется на противоречивых гипотезах. Поэтому задачи, связанные с изучением вопросов кинетики и механизма межфазнокаталитических реакций, построения новых теоретических представлений, являются на данный момент актуальными и важными.

**Постановка задачи.** В лабораторной практике распространены реакции нуклеофильного замещения в двухфазных системах вода/органический растворитель, в которых наблюдается конкурентная экстракция минимум трех анионов: нуклеофила, нуклеофуга и противоиона межфазного катализатора [3]. Такие межфазнокаталитические системы не всегда подчиняются классическим законам, менее изучены и требуют разработки или усовершенствования теоретических положений. В связи с этим, исследование реакций ацильного переноса, в частности, реакции аминолита активированных эфиров N-защищенных аминокислот анионной формой аминокислоты в двухфазной системе жидкость/жидкость в присутствии межфазных катализаторов, является актуальным.

**Целью** данной работы являлось установление основных кинетических закономерностей реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонил-глицина в присутствии катализатора межфазного переноса – цетилпиридиний хлорида ( $C_{16}H_{33}PygCl$ ), изучение распределения реактантов, продуктов и межфазного катализатора между фазами в системе жидкость/жидкость, а также сопоставление данных кинетических измерений с результатами исследования экстракционных равновесий.

**Экспериментальная часть.** 4-Нитрофенол перекристализовывали из воды,  $T_{пл} = 387 \text{ K}$  [5], N-бензилоксикарбонилглицин («Reanal»), тетрафенилфосфоний йодид («MERC-Schuchardt»), 4-нитрофениловый эфир N-бензилоксикарбонилглицина («Sigma») использовали без предварительной очистки. Хлороформ очищали по известной методике [5].

Изучение процессов распределения катиона цетилпиридиния, глицинат-аниона и 4-нитрофенолят-аниона между фазами проводили с помощью спектрофотометрического метода. Смешивали равные объемы глицинового буферного раствора (pH = 10,4) и бутанола-1, в систему добавляли навеску  $C_{16}H_{33}PygCl$  и 4-нитрофенола, перемешивали при термостатировании (298 К) 15 минут, фазы разделяли. Из водной и органической фаз отбирали пробы определенного объема, измеряли оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 260$  нм (цетилпиридиний), при  $\lambda = 320$  нм (4-нитрофенолят-анион) и при  $\lambda = 555$  нм (глицинат-анион) на спектрофотометре СФ-2000 (Россия). Концентрацию ионов в отделенных водной и органической фазах рассчитывали по заранее построенным калибровочным прямым. Количественное определение концентрации хлорид-аниона в водной фазе проводили потенциометрическим титрованием с использованием ион-селективных электродов. Коэффициенты распределения рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{C_o}{C_b} \cdot 1,222,$$

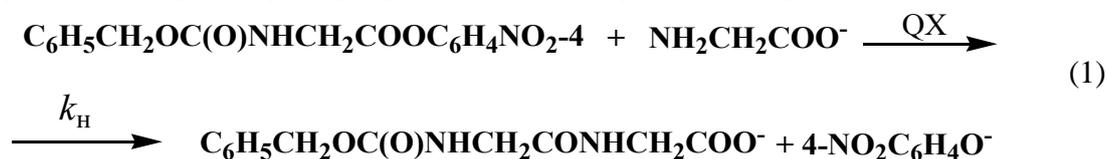
где  $C_o$  и  $C_b$  – концентрация (моль/л) определяемого иона в органической и в водной фазах соответственно; 1,222 – соотношение объемов органической и водной фаз после распределения.

Для изучения кинетики реакции аминолитиза смешивали равные объемы бутанола-1 и глицинового буферного раствора (pH 10,4), добавляли навеску цетилпиридиний хлорида. Смесь термостатировали не менее 15 мин при 298 К, добавляли навеску субстрата – 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина, момент его прибавления принимали за начало реакции. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси, не прекращая перемешивания, отбирали пробы объемом 0,1 мл и быстро вливали в раствор 0,1 М соляной кислоты для остановки реакции. Измеряли оптическую плотность раствора при длине волны  $\lambda = 320$  нм. Концентрацию продукта реакции в момент времени  $t$  рассчитывали по заранее построенной калибровочной прямой. Константы скорости реакции аминолитиза в двухфазной системе рассчитывали из уравнения:

$$\ln a/(a-x) = k_{дф} \cdot t,$$

где  $a$  и  $x$  – концентрация (моль/л) субстрата и продукта реакции в момент времени  $t$  (с),  $k_{дф}$  – наблюдаемая константа скорости реакции аминолитиза псевдопервого порядка (с<sup>-1</sup>).

**Результаты и их обсуждение.** В продолжение работ [6–8] нами изучена кинетика реакции аминолитиза 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина (1) в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор (pH = 10,4) в присутствии цетилпиридиний хлорида при варьировании концентрации субстрата в системе.



Данный процесс осуществляется по кинетической схеме (2)–(6), в предположении, что процесс в целом протекает по экстракционному механизму межфазного катализа:





Собственно химическому взаимодействию в органической фазе (2) предшествуют экстракционные равновесия (3) и (4), по мере накопления продукта реакции появляются экстракционные потоки (5) и (6). В этой схеме  $RX$  – субстрат (4-нитрофениловый эфир N-бензилоксикарбонилглицина),  $Q^+$  – катион межфазного катализатора (цетилпиридиний),  $Y^-$  – нуклеофил (глицинат),  $Z^-$  – противоион межфазного катализатора (хлорид-анион),  $X^-$  – уходящая группа (4-нитрофенолят-анион). Индексы «о» и «в» обозначают органическую и водную фазы соответственно. Реакция (1) была изучена при варьировании концентрации субстрата в двухфазной системе в условиях псевдопервого порядка. Величины наблюдаемых констант скорости реакции (1) приведены в таблице.

Таблица

Значения величин наблюдаемых констант скорости реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина  $k_{дф} \cdot 10^2$  ( $c^{-1}$ ) в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор (pH=10,4) в присутствии цетилпиридиний хлорида при различных концентрациях субстрата ( $a \cdot 10^2$ , моль/л), 298 К

Концентрация $C_{16}H_{33}PyrCl$ $C \cdot 10^3$ , моль/л	Константы скорости реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина $k_{дф} \cdot 10^2$ , ( $c^{-1}$ )				
	$a = 0,01$	$a = 0,05$	$a = 0,1$	$a = 0,5$	$a = 1,25$
0	$0,25 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,02$
0,5	$0,51 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,07$
1	$0,85 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,14$	$0,76 \pm 0,11$	$0,32 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,03$
2	$0,99 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,07$	$0,89 \pm 0,23$	$0,45 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,11$
3	$1,44 \pm 0,12$	$1,21 \pm 0,09$	$0,95 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,17$	$0,53 \pm 0,15$
4	$1,48 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,22$	$1,11 \pm 0,25$	$0,81 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,09$
6	–	$1,75 \pm 0,16$	$1,03 \pm 0,16$	–	–

Как видно из данных таблицы, с увеличением концентрации субстрата, скорость изучаемого процесса уменьшается. Изучаемый процесс относится к межфазнокаталитическим реакциям с разветвленным каталитическим циклом. Исходя из предложенной кинетической схемы (2)–(6) можно предположить, что по мере накопления продукта реакции, в системе возникает конкуренция между нуклеофильным реагентом и липофильным продуктом реакции за связывание катализатора и последующую экстракцию в органическую фазу. Уменьшение константы скорости реакции аминолита (1) при увеличении концентрации субстрата может быть связано с ингибирующим действием 4-нитрофенолят-аниона, который конкурирует с нуклеофилом за образование ионной пары с катионом катализатора. Поэтому важно владеть информацией о распределении основных ионов изучаемой двухфазной системы между фазами по ходу процесса. Для объяснения причины наблюдаемого кинетического эффекта мы исследовали состояние экстракционных равновесий при различных степенях конверсии субстрата. Для это в модельных системах было изучено распределение катиона и аниона межфазного катализатора, липофильного продукта реакции. Изучение экстракционных равновесий проводилось на модельных системах бутанол-1/глициновый буферный раствор (pH=10,4) в присутствии различных добавок 4-нитрофенола (4-NO<sub>2</sub>PhOH) и цетилпиридинийхлорида в следующих концентрационных условиях (в расчете на общий объем): [гли] =  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>PyrCl] =  $(0,5-6) \cdot 10^{-3}$  моль/л, [4-NO<sub>2</sub>PhOH] =  $(0,1-6,4) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

На основании исследования распределения катиона, аниона катализатора и липофильного продукта реакции (на различных ее глубинах) между фазами было установлено следующее. Коэффициент распределения  $C_{16}H_{33}PygCl$  зависит от концентрации самой соли (рис. 1, кривая 1) и изменяется в интервале от 6,4 до 91,7 (в 14 раз). Очевидно, цетилпиридиний переносится в виде ионной пары с анионом (или более крупных ассоциатов, возможно, мицелл), причем степень ассоциации зависит от концентрации соли. Выход кривой (1) на плато в области высоких концентраций соли ( $> 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л) связано, видимо, с его предельной растворимостью в органической фазе [9]. Абсолютные значения коэффициентов экстракции свидетельствуют о том, что при концентрации  $C_{16}H_{33}PygCl$ , превышающей  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, практически весь катион находится в органической фазе.

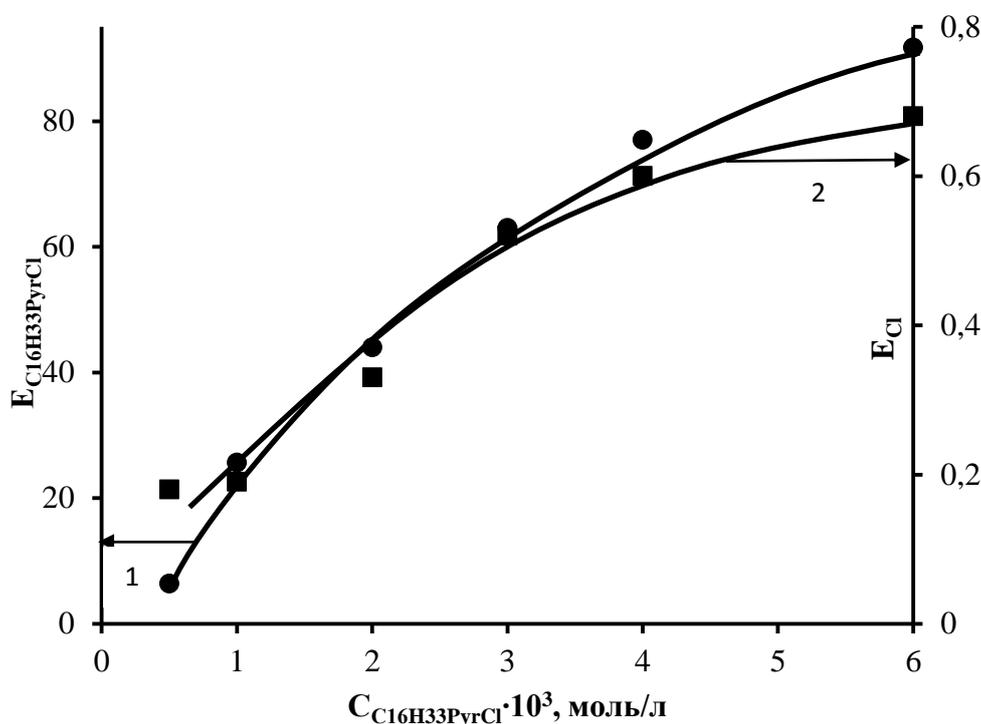


Рис. 1. Зависимость коэффициента экстракции катиона цетилпиридия  $E_{C_{16}H_{33}PygCl}$  (1) и хлорид-иона  $E_{Cl}$  (2) от суммарной концентрации цетилпиридинийхлорида ( $C_{16}H_{33}PygCl$ , моль/л) в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор (pH=10,4), 297 К.

Коэффициент распределения хлорид-иона (рис. 1, кривая 2) не зависит от концентрации 4-нитрофенолят-аниона в системе, но зависит от концентрации  $C_{16}H_{33}PygCl$  в системе и изменяется в интервале от 0,18 до 0,68 (в 4 раза). Характер изменения зависимости коэффициента экстракции хлорид-иона от концентрации  $C_{16}H_{33}PygCl$  качественно напоминает таковой для коэффициента экстракции цетилпиридиния и говорит об одинаковом механизме переноса цетилпиридиния и хлорид-иона, т. е. в виде ионной пары. Меньший интервал изменения коэффициента экстракции хлорид-иона по сравнению с коэффициентом экстракции цетилпиридиния связан, видимо, с тем, что при малых концентрациях  $C_{16}H_{33}PygCl$  часть хлорид-ионов переносится в органическую фазу вместе с катионом натрия. Так, в интервале изменения концентраций

$C_{16}H_{33}PygCl$  ( $1 - 6$ ) $\cdot 10^{-3}$  моль/л коэффициенты экстракции цетилпиридиния и хлорид-иона увеличиваются примерно в равное число раз (в 3,5 и 2,8 раза соответственно).

Коэффициент распределения 4-нитрофенолят-аниона в изучаемой системе не зависит ни от концентрации  $C_{16}H_{33}PygCl$ , ни от концентрации 4-нитрофенола в системе. Об этом свидетельствует постоянство величины коэффициента экстракции 4-нитрофенолят-аниона ( $E_{cp} = 5,2 \pm 0,1$ ) и примерно единичный наклон логарифмической зависимости концентрации 4-нитрофенолят-аниона в органической фазе от концентрации 4-нитрофенолят-аниона в водной фазе (рис. 2). Отсутствие зависимости коэффициента распределения 4-нитрофенолят-аниона от концентрации  $C_{16}H_{33}PygCl$  и 4-нитрофенола в двухфазной системе можно объяснить тем, что 4-нитрофенолят-анион переносится путем обмена с другими анионами на поверхность раздела фаз. Абсолютное значение коэффициента экстракции 4-нитрофенолят-аниона свидетельствует о том, что 4-нитрофенолят-анион может успешно конкурировать с хлорид-ионом и при равных концентрациях с  $C_{16}H_{33}PygCl$  находится преимущественно в органической фазе.

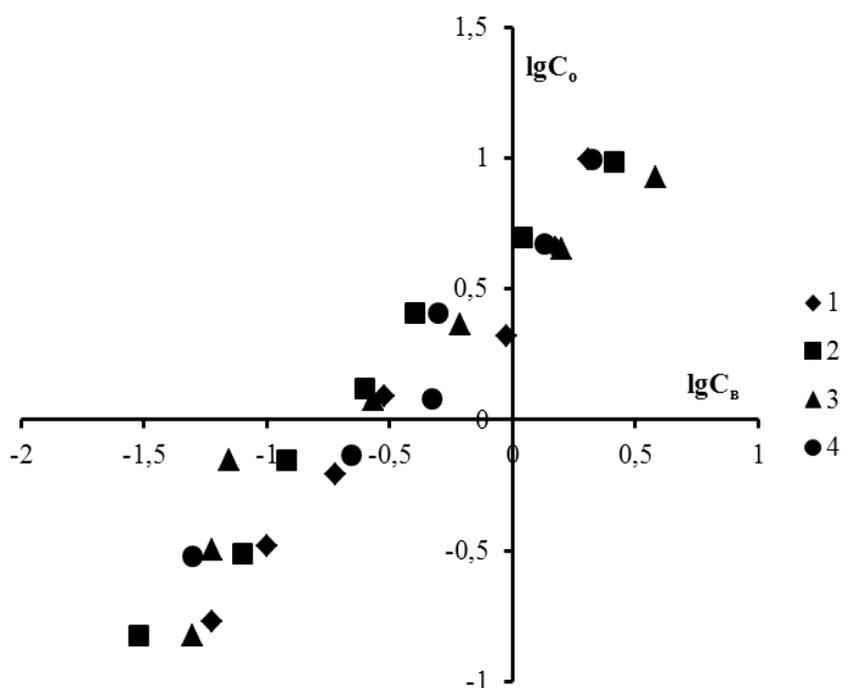


Рис. 2. Логарифмическая зависимость концентрации (моль/л) 4-нитрофенолят-иона в отделенной органической фазе ( $lgC_o$ ) от концентрации (моль/л) 4-нитрофенолят-иона в отделенной водной фазе ( $lgC_w$ ) при различных концентрациях (моль/л)  $C_{16}H_{33}PygCl$ :  $0,5 \cdot 10^{-3}$  (1);  $6,0 \cdot 10^{-3}$  (2);  $1,0 \cdot 10^{-3}$  (3);  $3,0 \cdot 10^{-3}$  (4) в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор ( $pH=10,4$ ), 297 К.

Коэффициент распределения глицинат-иона зависит как от концентрации 4-нитрофенолят-иона, так и от концентрации  $C_{16}H_{33}PygCl$  (рис. 3, 4), причем абсолютное значение коэффициента экстракции глицина существенно ниже, чем коэффициенты экстракции хлорид- и 4-нитрофенолят-анионов и изменяется в интервале от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,2 \cdot 10^{-2}$ . Следовательно, конкуренция аниона глицина с 4-нитрофенолят-анионом и хлорид-анионом обеспечивается существенно более высокой концентрацией глицина в водной фазе (в 10 и в 100 раз).

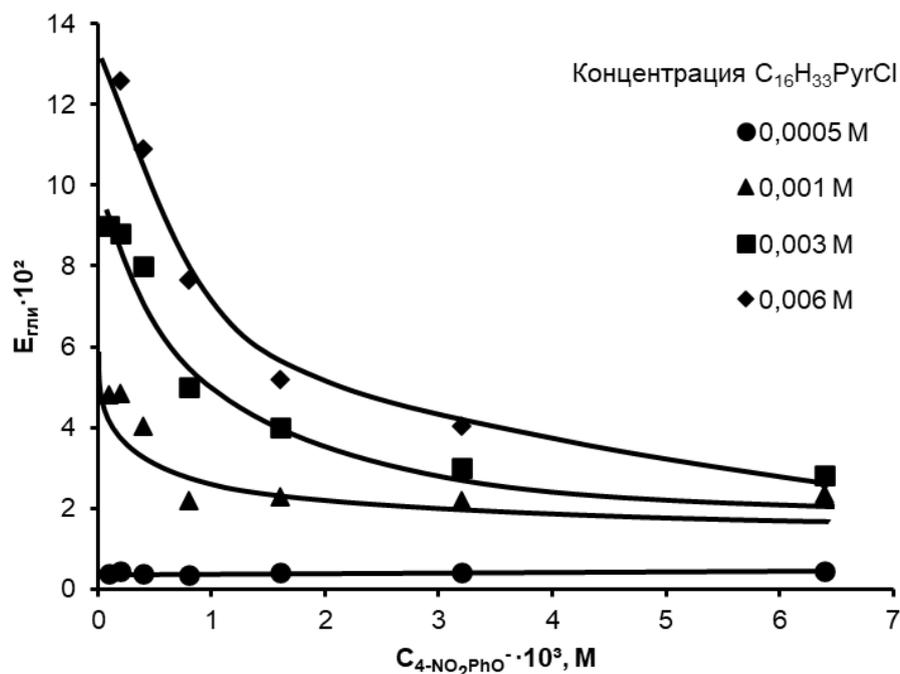


Рис. 3. Зависимость коэффициента экстракции глицинат-аниона ( $E_{\text{гли}}$ ) от концентрации 4-нитрофенолят-иона ( $C_{4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-}$ , моль/л) в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор ( $\text{pH}=10,4$ ) при различных концентрациях  $C_{16}\text{H}_{33}\text{PyrCl}$  в системе, 297 К.

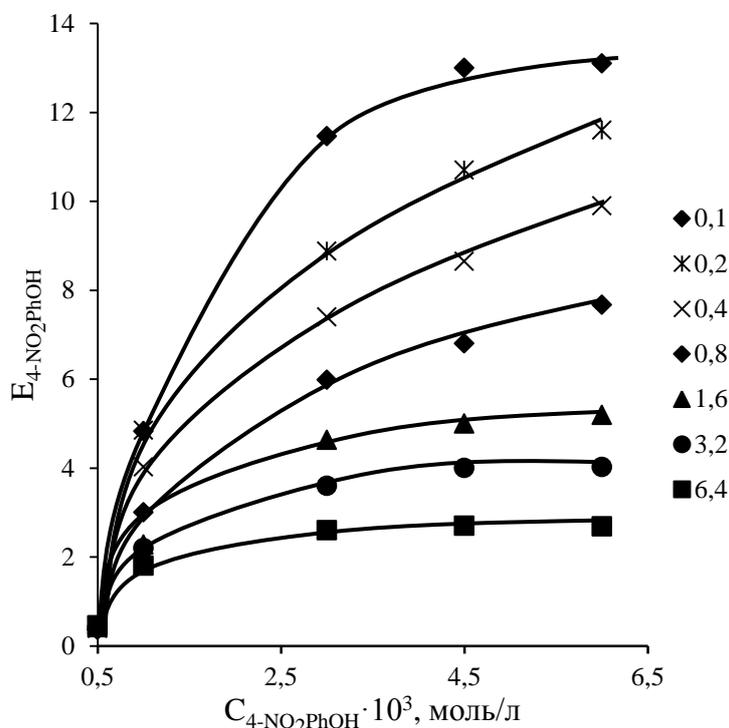


Рис. 4. Зависимость коэффициента экстракции 4-нитрофенолят-аниона ( $E_{4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}}$ ) от концентрации 4-нитрофенолят-иона ( $C_{4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}}$ , моль/л) при варьировании концентрации  $C_{16}\text{H}_{33}\text{PyrCl}$  ( $0,5 - 6,4$ )  $\cdot 10^{-3}$  М в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор ( $\text{pH}=10,4$ ), 297 К.

Если не принимать во внимание данные для самой низкой концентрации катализатора ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л), при которой наблюдается очень низкая экстракция аниона глицина, то видно (рис. 3), что увеличение концентрации 4-нитрофенола в системе (что равносильно увеличению концентрации субстрата) приводит к уменьшению экстракции нуклеофильного реагента в органическую фазу. Как результат, должна уменьшаться скорость исследуемого процесса (1), что и наблюдается в кинетическом эксперименте.

**Выводы.** Исследована кинетика межфазнокаталитического процесса аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе бутанол-1 /глициновый буферный раствор (pH=10,4). Изучено распределение катиона и аниона межфазного катализатора, нуклеофильного реагента и липофильного продукта реакции. Сопоставлением данных по исследованию экстракционных равновесий ионов с результатами кинетических исследований установлена определяющая роль конкурентной экстракции нуклеофила и липофильного продукта реакции, а именно, уменьшение константы скорости аминолита (1) при увеличении концентрации субстрата связано с ингибирующим действием 4-нитрофенолят-аниона.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер госрегистрации 124051400022-7).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yadav G.D. Insight into green phase transfer catalysis / G.D. Yadav // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 29, No 3–4. – P. 145–161.
2. Senthamizh Selvi R. The Basic Principle of Phase-Transfer Catalysis, Some Mechanistic Aspects and Important Applications / Senthamizh Selvi R., Nanthini R., Sukanya G. // Int. J. Sci. Tech. Res. – 2012. – Vol. 1, No 3. – P. 61–63.
3. Starks Charles M. Phase-Transfer catalysis: fundamentals, applications and industrial perspectives / Charles Starks, Charles Liotta, and Marc Halpern. – N.Y.: Chapman & Hall, 1994. – 668 p. – DOI: 10.1007/978-94-011-0687-0.
4. Maruoka K. Asymmetric Phase Transfer Catalysis / K. Maruoka. – Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim, 2008. – 207 p.
5. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч; Под общ. ред. А. Т. Пилипенко. – 5-е изд., испр. и доп. – Киев: Наук. думка, 1987. – 828 с.
6. Баранова, О. В. Влияние структуры межфазного катализатора на скорость реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе жидкость/жидкость / О. В. Баранова, В. С. Дорошкевич, А. Н. Шендрик // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2014. – № 2. – С. 106–111.
7. Баранова, О. В. Количественная оценка активности органических солей в межфазнокаталитической реакции аминолита активированных эфиров аминокислот / О. В. Баранова, В. С. Дорошкевич // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2021. – № 4. – С. 54–60. – EDN: OIEMFM.
8. Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years / I. I. Stoikov, I. S. Antipin, V. A. Buriilov [et al.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2024. – Vol. 60, No. 8. – P. 1361–1584. – DOI: 10.1134/S1070428024080013. – EDN: HDNMOL.
9. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. – Л. Химия, 1979. – 197 с.

*Поступила в редакцию 28.01.2025 г.*

**PHASE TRANSFER CATALYSIS OF REACTION AMINOLYSIS OF ACTIVATED AMINO ACID ESTERS IN A TWO-PHASE WATER-ORGANIC SYSTEM IN THE PRESENCE OF CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE**

*V. S. Doroshkevich, E. M. Kravchenko, O. V. Baranova*

The kinetics of the phase transfer catalytic reaction of the aminolysis of 4-nitrophenyl ether N-benzyloxycarbonylglycine in a two-phase butanol-1/water system in the presence of cetylpyridinium chloride has been studied. Kinetic patterns are discussed within the framework of the mechanism of competitive extraction of the nucleophile (glycinate ion) and the nucleophile (4-nitrophenolate anion) and the counterion of the interphase catalyst (chloride ion) are discussed.

**Keywords:** aminolysis; branched catalytic cycle, phase transfer catalysis, ion distribution; extraction coefficient, extraction mechanism.

**Дорошкевич Виктор Сергеевич**

старший преподаватель кафедры биохимии и органической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: v.s.doroshkevich@mail.ru  
ORCID: 0000-0001-6566-8747  
AuthorID: 653571

**Doroshkevich Viktor Sergeevich**

Senior Lecturer, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Кравченко Елена Михайловна**

младший научный сотрудник кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: elena\_kravchenko1994@mail.ru  
ORCID: 0009-0008-9153-9701  
AuthorID: 970740

**Kravchenko Elena Michailovna**

Junior researcher the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Баранова Оксана Викторовна**

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: o.baranova@donnu.ru  
ORCID: 0000-0001-9173-2036  
AuthorID: 885208

**Baranova Oksana Viktorovna**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАККАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА

© 2025. Е. М. Кравченко, О. В. Макурина, И. Д. Одарюк, В. С. Дорошкевич

Исследована кинетика лакказного окисления фенола в широком диапазоне начальных концентраций субстрата спектрофотометрическим методом по накоплению продукта. Получаемый продукт не характерен для автоокисления фенола, скорости автоокисления фенола в водных средах при разных значениях рН очень низкие. Одним из промежуточных продуктов лакказного окисления является вещество хиноидной природы, а на глубоких стадиях превращения образуется и выпадает в осадок вероятно полимерный продукт. Кинетика ферментативного процесса, наблюдаемая по накоплению продукта, не описывается уравнением Михаэлиса-Ментен.

**Ключевые слова:** фенол, лакказа, автоокисление, спектрофотометрия, окисление.

**Введение.** Лакказы являются медьсодержащими оксидазами и синтезируются различными организмами, грибами, растениями и бактериями. Высокопотенциальные лакказы многих дереворазрушающих грибов участвуют в процессах делигнификации и детоксикации. Эти ферменты способны окислять фенолы, ароматические амины, аминифенолы, некоторые другие органические соединения, ионы металлов [1, 2].

Фенол  $C_6H_5OH$  – продукт крупнотоннажной химии, широко распространенный реагент в таких процессах, как получение фенолформальдегидных смол, в медицине и органическом синтезе [3, 4]. Загрязнение воды и почв фенолом – серьезная экологическая проблема, в том числе и нашего региона [5, 6]. Разрабатываются подходы на основе оксидаз и пероксидаз для очистки природных сред от фенолов, в том числе самого фенола [7, 8].

Исследование кинетики и механизма ферментативного окисления фенола представляет интерес для разработки процессов органического синтеза, получения полимеров, биodeградации отходов и биоремедиации.

**Постановка задачи.** Фенол достаточно устойчив к окислению молекулярным кислородом в водных средах в мягких условиях. К тому же, в этих условиях он не реагирует с такими одноэлектронными окислителями, как ионы  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  [9]. По имеющимся данным, фенол характеризуется высоким редокс-потенциалом в слабокислой среде (около 1000 мВ [10]), заметно превышающим потенциал первого медного центра лакказы *Trametes versicolor* – 785 мВ [11, 12]). Так что исходя из гипотезы о пределах субстратной специфичности лакказ, обусловленных стерическим (геометрия активного центра) и термодинамическим факторами (редокс-потенциал первого медного центра, ответственного за взаимодействие с субстратом), его лакказное окисление маловероятно. Однако на практике окисление фенола молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes versicolor* все же происходит. Этот процесс характеризуется невысокой скоростью по сравнению с *ortho*- и *para*-дигидроксibenзолами и сопровождается образованием продукта коричневатого цвета, довольно быстро выпадающего в осадок. Исследование природы этого вещества, или вероятно смеси веществ, и кинетики реакции представляет интерес для планирования окислительных процессов с использованием ферментов.

**Методика эксперимента.** Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Specord S300 UV-Vis с термостатируемым кюветным отделением. Для регистрации сигнала и первичной обработки полученных данных использовали программное обеспечение WinAspect. Измерения pH буферных растворов проводили на иономере И-160 М. Математическую обработку экспериментальных данных проводили в программе MS Excel.

В исследованиях использовали коммерческий препарат лакказы *Trametes versicolor* (SIGMA ALDRICH, активность 440 U/мг без дополнительной очистки. Фенол и хлороформ (РЕАХИМ) очищали перегонкой, аскорбиновую кислоту – перекристаллизацией из спирта. Чистоту веществ подтверждали спектрофотометрически. Цитратные, фосфатные и карбонатные буферные растворы готовили из соответствующих компонентов марки «ч.д.а.» или очищенных перекристаллизацией, согласно методикам, описанным в [13].

**Анализ результатов.** При исследовании стабильности фенола в водных средах от слабокислой до щелочной в условиях автоокисления отмечено превращение с очень низкими скоростями. Во всех исследованных системах наблюдается снижение оптической плотности при длине волны 270 нм (285 нм в щелочной среде) и ее возрастание в виде плеча при длине волны 295 нм (315 нм в щелочной среде) (рис. 1), и не отмечается образования продукта (продуктов), характерного для ферментативного процесса (рис. 2). Ферментативная реакция исследуется в оптимальном цитратном буфере. Замена состава была проведена для выяснения возможного взаимодействия с компонентами буферных растворов – карбоновыми кислотами. Таковое не наблюдали.

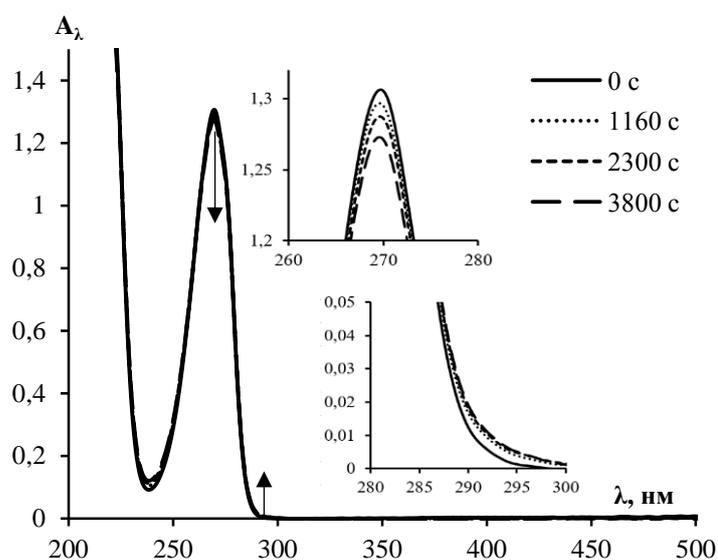


Рис. 1. Изменение спектра поглощения фенола в условиях автоокисления:  
 $[S]_0 = 1,0 \text{ mM}$ ;  $0,1 \text{ M}$  фосфатный буфер pH 4,6, 308 K

Если скорости расходования можно оценить с использованием коэффициента экстинкции фенола, то оценка скорости накопления неизвестного продукта представляется затруднительной. При оценке его коэффициента экстинкции по сравнению с таковым для фенола исходя из относительного изменения оптической плотности получаются разные значения для разных систем даже при одном значении pH, т.е., вероятно, такой подход в данном случае некорректен (табл. 1). Как видно, скорость расходования фенола несколько возрастает при переходе к щелочной среде.

Таблица 1

Скорости превращения фенола в водных средах в условиях автоокисления

pH	Буферная система	$V_{0, 270 \text{ нм}}, \text{ нМ/с}$	$\frac{\Delta D_{270}}{\Delta t}, \text{ с}^{-1}$	$\frac{\Delta D_{295}}{\Delta t}, \text{ с}^{-1}$	$\frac{\Delta D_{270}}{\Delta D_{295}}$
4,6	фосфатная	6,12	8,22	3,37	2,4
	цитратная	11,2	15	14,9	1,0
	ацетатная	4,06	5,45	6,4	0,9
7,1	фосфатная	6,32	8,48	1,8	4,7
		$V_{0, 285 \text{ нм}}, \text{ нМ/с}$	$\frac{\Delta D_{285}}{\Delta t}, \text{ с}^{-1}$	$\frac{\Delta D_{315}}{\Delta t}, \text{ с}^{-1}$	$\frac{\Delta D_{285}}{\Delta D_{315}}$
10,5	карбонатная	17,4	2,34	0,45	5,2

[S]<sub>0</sub>=1,0 мМ; 0,1 М буферные растворы, 308 К

Полоса поглощения при 270 нм для анализа ферментативной кинетики недоступна, так как в условиях ферментативного окисления уменьшения поглощения в ее области не наблюдается. В то же время хорошо наблюдается накопление продукта, которому соответствует возрастание интенсивности широкой полосы поглощения с  $\lambda_{max} = 400 \text{ нм}$ . В самом начале реакции эта полоса отсутствует (рис. 2, а). Продукт лакказного окисления фенола экстрагируется из водной реакционной смеси хлороформом. Спектр экстракта в хлороформе схож со спектром реакционной смеси, максимум длины волны незначительно смещен в длинноволновую область (рис. 2, б).

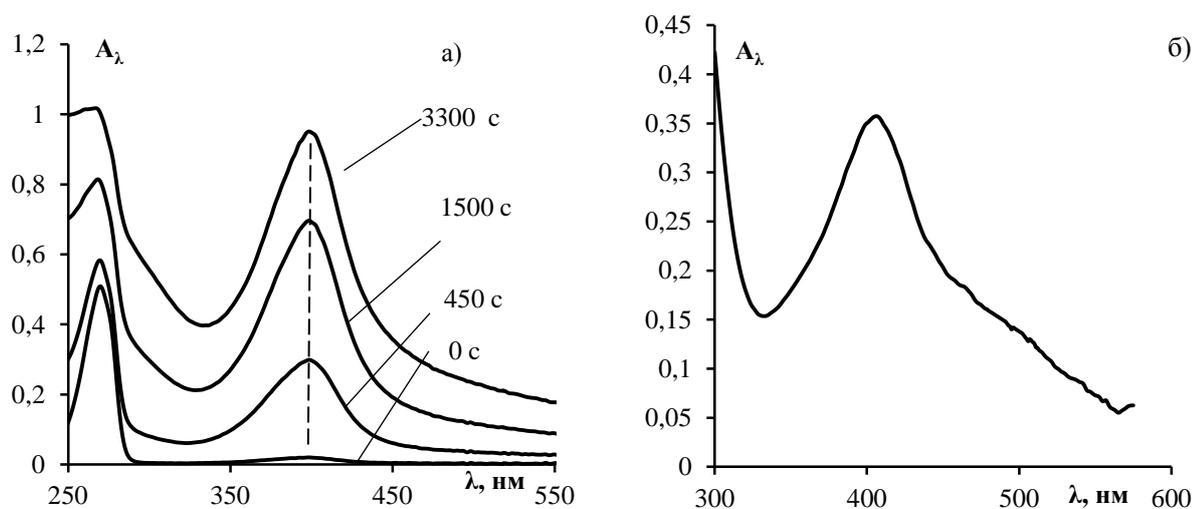


Рис. 2. Спектр продукта лакказного окисления фенола.

а) в реакционной смеси при окислении фенола: [S]<sub>0</sub>=0,35 мМ, [E]<sub>0</sub>=150 мг/л; цитр. буфер pH 4,6, 308 К;  
 б) после экстракции хлороформом из реакционной смеси при окислении фенола: [S]<sub>0</sub>=6 мМ, [E]<sub>0</sub>=50 мг/л; цитр. буфер pH 4,6, 308 К, V<sub>PC</sub>=10 мл, V<sub>хлороформа</sub>=3,0 мл, экстракция в момент времени t=1800 с

При больших степенях превращения фенола интенсивность данной полосы поглощения проходит через экстремум, а потом начинает убывать (рис. 3). Это происходит примерно в 20 раз медленнее накопления продукта. Вероятно, это связано с его дальнейшими превращениями или с выпадением осадка, так как примерно в это же время частицы осадка становятся заметны визуально.

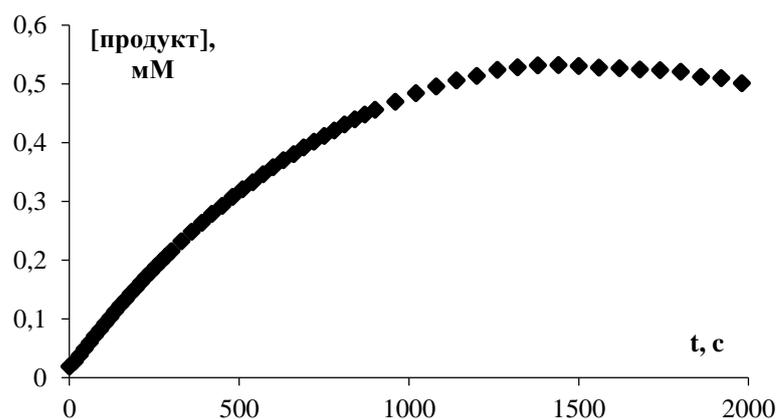


Рис. 3. Кинетическая кривая накопления продукта лакказного окисления фенола:  $[S]_0=1.0$  mM,  $[E]_0=150$  мг/л; цитратный буфер pH 4,6, 308 К

При проведении лакказного окисления фенола в реакционных смесях большого объема, с отделением осадка центрифугированием и введением порций свежего субстрата, достичь высокого выхода продукта не удалось. Отдельно показано падение активности используемого фермента в ходе окисления фенола. Причиной может быть его ингибирование промежуточными продуктами превращения или осаждение вместе с продуктом. Эта ситуация осложняет получение больших количеств продукта.

Продукт глубоких стадий окисления, отделенный фильтрованием через фильтр Шотта (размер пор 16) и высушенный на воздухе, частично растворяется в спирте (примерно 10 %). Осадок после высыхания полностью растворяется в ДМСО (рис. 4), но практически не растворим в хлороформе.

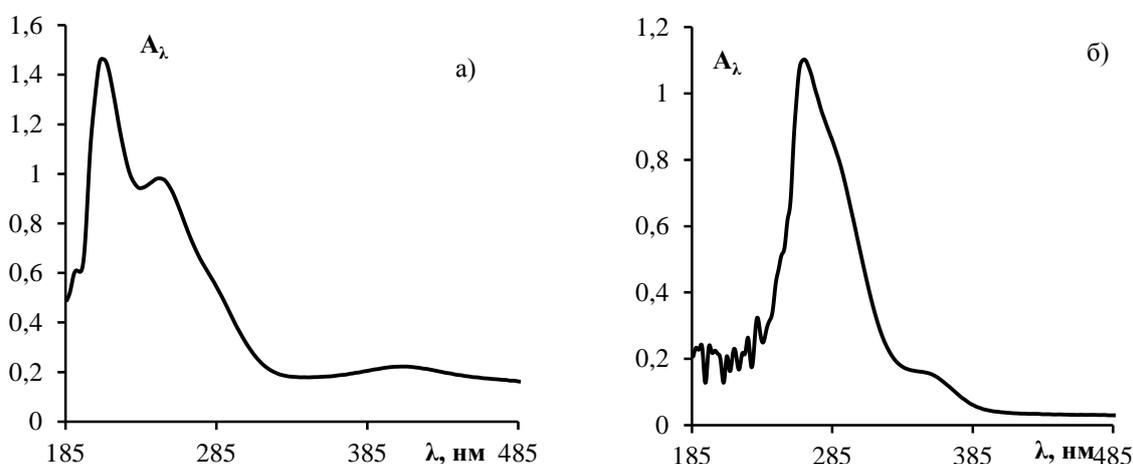


Рис. 4. Спектр продукта лакказного окисления фенола: а) в спирте; б) в ДМСО

В случае фенола вероятные продукты ферментативного окисления разнообразны (схема 1). Сообщается о получении олигомерных и полимерных веществ [14–16], похожих на полианилин в ферментативных и неферментативных системах [17, 18]. Также известно о присутствии в реакционных смесях при неферментативном окислении хиноидных соединений, двухатомных фенолов и хинонов, образовавшихся при их окислении [16, 18].

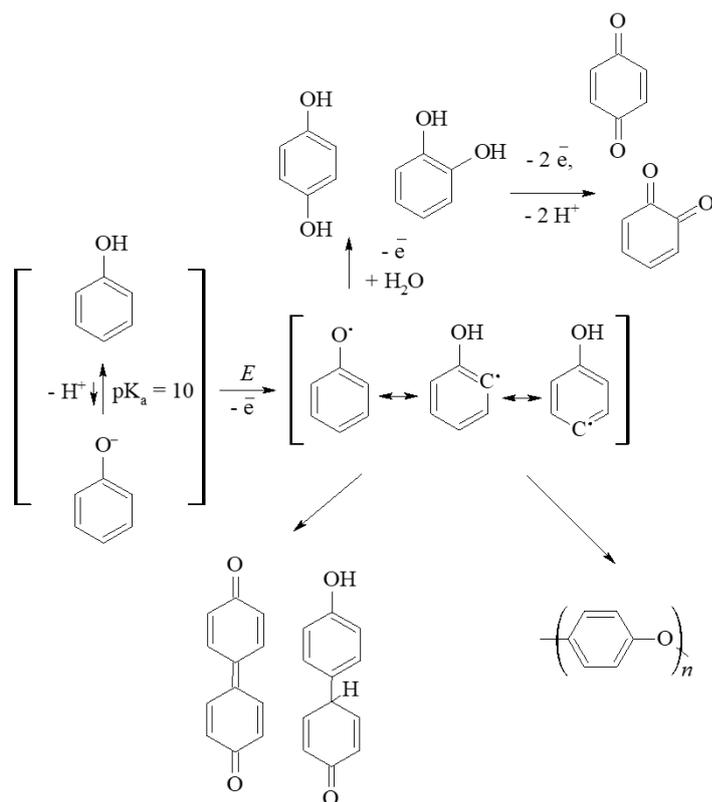


Схема 1. Возможные пути окислительных превращений фенола в присутствии лакказы

Максимум длины волны полосы поглощения продукта окисления фенола близок к максимумам полос продуктов, возникающих при окислении гидрохинона и пирокатехина – *para*- и *ortho*-бензохинонов (420 и 390 нм соответственно). Однако при лакказном окислении этих фенолов образование полимера мы не наблюдали.

Для оценки коэффициента экстинкции продукта использовали максимальную оптическую плотность (в точке экстремума и около нее) исходя из предположения, что фенол полностью превратился в конечный продукт в мольном отношении 1:1 к этому моменту. Он составил  $(2810 \pm 260) \text{ л} \cdot (\text{см} \cdot \text{моль})^{-1}$ .

Исходя из предположения о присутствии в реакционной смеси при лакказном окислении фенола хиноидных продуктов, исследовано действие на них аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота может реагировать с хинонами [19, 20], в предельном случае по пути двухэлектронного восстановления до соответствующих фенолов. Изменение оптической плотности *para*-бензохинона, растворенного в водной среде, или полученного при лакказном окислении гидрохинона, соответствует такому процессу и позволяет вычислить коэффициент экстинкции хинона с достаточно высокой точностью, аналогичное действие аскорбиновой кислоты наблюдается по отношению к продукту окисления пирокатехина [21].

В реакции лакказного окисления фенола добавки аскорбиновой кислоты также снижают оптическую плотность при длине волны 400 нм. Водный раствор аскорбиновой кислоты прибавляли к реакционной смеси лакказного окисления фенола после его остановки. В отличие от окисления пирокатехина и гидрохинона, торможение водным раствором щелочи недостаточно эффективно (снижение скорости в 2 раза при рН 6.0 по сравнению с оптимумом фермента при рН 4.6), а разбавление этанолом вдвое полностью останавливает реакцию.

При титровании малыми объемами раствора аскорбиновой кислоты реакционной смеси, остановленной при достижении примерно  $0,4A_{400,\max}$  изменения оптической плотности мгновенные и приблизительно одинаковые. Коэффициент экстинкции, определяемый таким образом в предположении, что 1 моль аскорбиновой кислоты восстанавливает и обесцвечивает 1 моль продукта (двухэлектронное восстановление), составляет  $(75800 \pm 9700) \text{ л} \cdot (\text{см} \cdot \text{моль})^{-1}$ . В случае остановки реакции при достижении примерно  $0,8A_{400,\max}$  аскорбиновая кислота также снижает оптическую плотность, но взаимодействие уже не мгновенное и получить точные значения нельзя.

Экстракт в хлороформе также быстро реагирует с аскорбиновой кислотой с обесцвечиванием. В обоих случаях многократный избыток аскорбиновой кислоты обесцвечивает смесь полностью, однако при последовательном прибавлении малых порций титранта влияние на оптическую плотность и соответствующий коэффициент экстинкции меняются даже с учетом разбавления. То есть, вероятно наличие в системе нескольких веществ, в том числе и в результате реакции с восстановителем, реагирующих с аскорбиновой кислотой в разных соотношениях и с разной скоростью, и процесс сложнее, чем быстрое двухэлектронное восстановление хинона до фенола. Предполагая, что хотя бы на начальном этапе 1 моль аскорбиновой кислоты восстанавливает и обесцвечивает 1 моль продукта (двухэлектронный процесс), вычислили коэффициент экстинкции, равный  $(23300 \pm 6500) \text{ л} \cdot (\text{см} \cdot \text{моль})^{-1}$ .

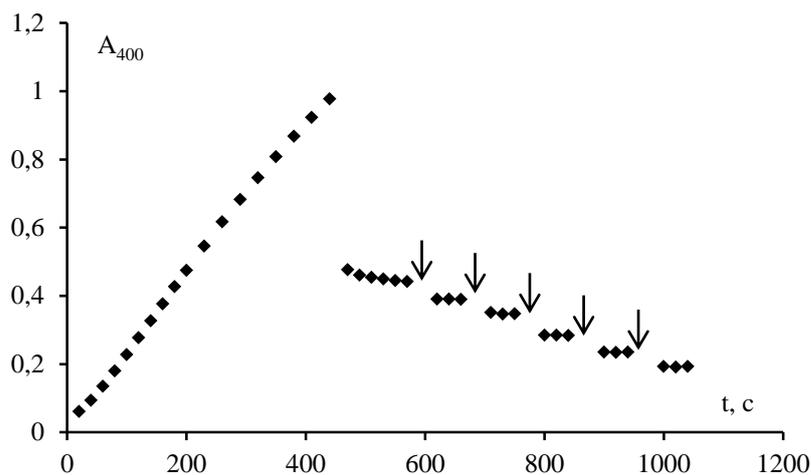


Рис. 5. Определение коэффициента экстинкции продукта окисления фенола в реакционной смеси при восстановлении его аскорбиновой кислотой.  
 Лакказное окисление:  $V_{\text{PC}} = 1,5 \text{ мл}$ ;  $T = 308 \text{ К}$ ;  $\text{pH} 4,6$  (0,1 М цитр. буфер),  $[E]_0 = 150 \text{ мг/л}$ ;  $[S]_0 = 6,0 \text{ мМ}$ ;  
 Остановка реакции: 1,5 мл этанола.  
 Введение по 2 мкл 1,0 мМ аскорбиновой кислоты (стрелками указано время введения).

Лакказное окисление фенола исследовали спектрофотометрически в широком концентрационном диапазоне, используя для расчета концентрации коэффициент экстинкции по максимальному поглощению. Учитывая допущения, сделанные при его расчете, вычисляемые константы пригодны для сопоставления кинетических закономерностей со схемой Михаэлиса-Ментен, но не для корректного сравнения с константами уравнения для других субстратов.

Зависимость начальной скорости лакказного окисления фенола по накоплению продукта возрастает, не выходя на насыщение, хотя на ней наблюдается небольшой излом (рис. 6).

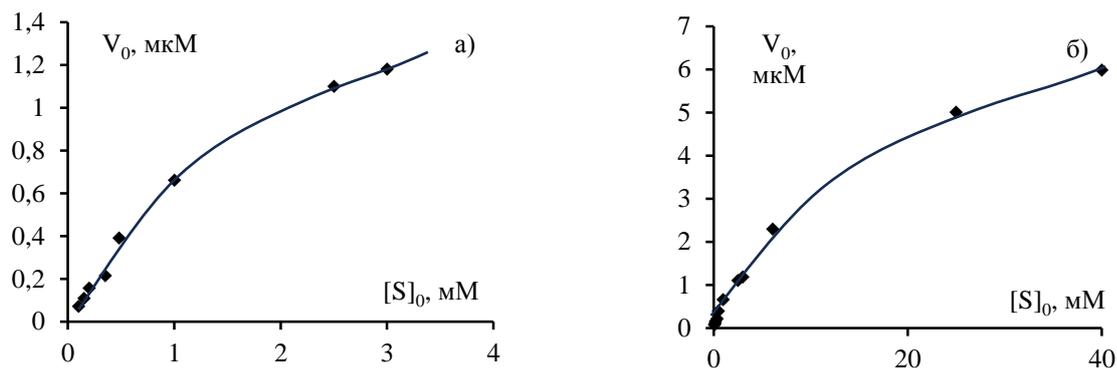


Рис. 6. Зависимость начальной скорости накопления продукта при лакказном окислении фенола от начальной концентрации субстрата.  $[E]_0 = 150$  мг/л лакказы, 308 К, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6. а), б) – разные диапазоны

В координатах уравнения Лайнуивера-Берка зависимость линейна (рис. 7, а). Из этой прямой формально возможно определение параметров ферментативной кинетики. Построенная на их основе модельная кривая в координатах уравнения Михаэлиса-Ментен не совпадает с экспериментальной зависимостью (рис. 7, б). При преобразовании кинетических данных в координатах уравнений Иди-Хофсти и Хейнса, также используемых для вычисления параметров уравнения Михаэлиса-Ментен, линеаризация вовсе не происходит (рис. 7, в, г), определение  $K_m$  и  $V_{max}$  этими способами невозможно даже формально и эта кинетическая схема не описывает наблюдаемую кинетику процесса.

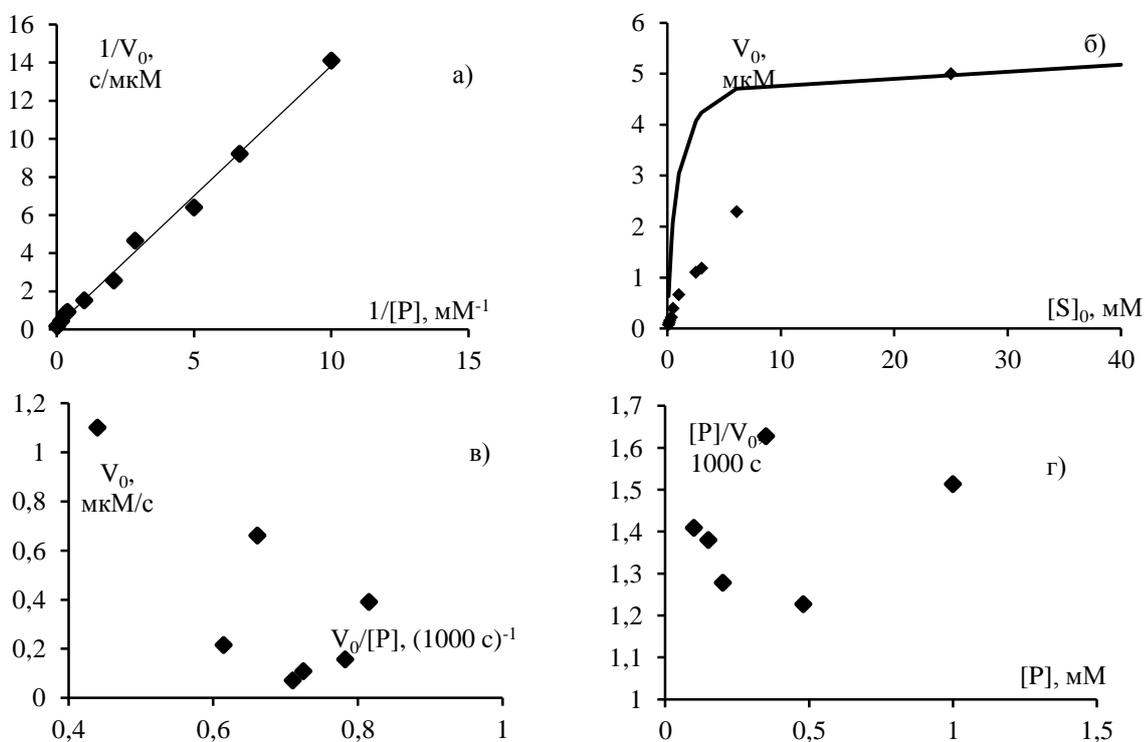


Рис. 7. Зависимость начальной скорости накопления продукта при лакказном окислении фенола от начальной концентрации субстрата.  $[E]_0 = 150$  мг/л лакказы, 308 К, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6 а) в координатах Лайнуивера-Берка; б) график уравнения Михаэлиса-Ментен, точки – экспериментальные, кривая – моделирование на основании констант, определенных из уравнения Лайнуивера-Берка; в) в координатах Иди-Хофсти; г) в координатах Хейнса

**Выводы.** При лакказном окислении фенола полоса поглощения субстрата для наблюдения недоступна, наблюдается образование продукта коричневого цвета с  $\lambda_{max} = 400$  нм, не характерного для процесса автоокисления. Вероятно, конечным продуктом окисления является полимер, частично растворимый в спирте и ДМСО. Продукт начальных этапов превращения экстрагируется из реакционной смеси хлороформом, восстанавливается аскорбиновой кислотой в водной и органической средах и вероятно имеет хиноидную природу. Кинетика лакказного окисления фенола, наблюдаемая по накоплению продукта спектрофотометрически, не описывается уравнением Михаэлиса-Ментен.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер госрегистрации 124012400355-7).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laccases as green and versatile biocatalysts: from lab to enzyme market – an overview / T. Brugnari, D.M. Braga, C.S.A. dos Santos et al. // *Bioresour. Bioprocess.* – 2021. – V. 8, Is. 131. – P. 1-29. – DOI: 10.1186/s40643-021-00484-1.
2. Recent Advancements in Biotechnological Applications of Laccase as a Multifunctional Enzyme / S. Chaudhary, A. Singh, A. Varma et al. // *J Pure Appl Microbiol.* – 2022. – Vol. 16, Is. 3. – P. 1479-1491. – DOI: 10.22207/JPAM.16.3.72
3. Алиева, А. П. Композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол / А. П. Алиева // *Промышленное производство и использование эластомеров.* – 2021. – № 1. – С. 34-43. – DOI: 10.24412/2071-8268-2021-1-34-43. – EDN: BYQTGS.
4. Rasheedy, Sh. K. Medical use of Phenol / Sh. K. Rasheedy // *International Journal of Current Science Research and Review.* – 2022. – Vol. 5, Is. 3. – P. 711-718.
5. Танеева, А. В. Особенности газо-хроматографического метода контроля содержания фенолов в водной среде / А. В. Танеева, А. В. Дмитриева, В. Ф. Новиков // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики.* – 2023. – Т. 25, № 2. – С. 153-164. – DOI: 10.30724/1998-9903-2023-25-2-153-164. – EDN: RSEOJG.
6. Бутенко, Э. О. Экологическая ситуация промышленных регионов Донбасса и Приазовья / Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2010. – Т. 5, № 6(47). – С. 50-55. – EDN: TLMSYF.
7. Peroxidases from grass clippings for the removal of phenolic compounds from wastewater / A. Langsdorf, M. Volkmar, R. Ulber et al. // *Bioresource Technology Reports.* – 2023. – Vol. 22. – P. 101471. – DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101471.
8. Enzymatic polymerization of phenol catalyzed by horseradish peroxidase in aqueous micelle system / L. Zhang L., W. Zhao, Zh. Ma et al. // *European Polymer Journal.* – 2012. – Vol. 48, No. 3. – P. 580-585. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.12.011.
9. Автоокисление фенольных антиоксидантов в водных средах: монография / А. Н. Шендрик, И. Д. Одарюк, Л. В. Каниболоцкая [и др.]. – Донецк: ДонНУ, 2013. – 147 с.
10. Pavitt, A. S. Oxidation potentials of phenols and anilines: correlation analysis of electrochemical and theoretical values / A. S. Pavitt, E. J. Bylaska, P. G. Tratnyek // *Environmental Science: Processes & Impacts.* – 2017. – Vol. 19, No. 3. – С. 339-349.
11. "Голубые" лакказы (обзор) / О. В. Морозова, Г. П. Шумакович, М. А. Горбачева [и др.] // *Биохимия.* – 2007. – Т. 72, № 10. – С. 1396-1412. – EDN: ICDBLJ.
12. Laccase Engineering: Redox Potential Is Not the Only Activity-Determining Feature in the Metalloproteins / M. Ali, P. Bhardwaj, H.M. Ishqi et al. // *Molecules.* – 2023. – Vol. 28. – No. 17. – P. 6209. – DOI: 10.3390/molecules28176209.
13. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс; Пер. с англ. В. Л. Друцы, О. Н. Королевой. – Москва : Мир, 1991. – 543 с. – ISBN 5-03-001032-7.
14. Rangelov, S. Modelling the transient kinetics of laccase-catalyzed oxidation of four aqueous phenolic substrates at low concentrations / S. Rangelov, J. A. Nicell // *Biochemical Engineering Journal.* – 2018. – Vol. 132. – P. 233-243. – DOI: 10.1016/j.bej.2018.01.016.
15. Окисление фенола ковалентно иммобилизованной пероксидазой хрена / И. И. Романовская, О. В. Осейчук, С. С. Декина [и др.] // *Биотехнология.* – 2011. – Т. 4, № 6. – С. 031-035. – EDN: PWJOFT.

16. Reihmann, M. Synthesis of phenol polymers using peroxidases / M. Reihmann, H. Ritter // *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers*. – 2006. – P. 1-49. – DOI: 10.1007/12\_034.
17. Saito, K. Green synthesis of soluble polyphenol: oxidative polymerization of phenol in water / K. Saito, G. Sun, H. Nishide // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2007. – Vol. 1, No. 1. – P. 47-51. – DOI: 10.1080/17518250701756975.
18. A poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrene sulphonate) composite electrode coating in the electrooxidation of phenol / M. A. Heras, S. Lupu, L. Pigani et al. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50, No. 7-8. – P. 1685-1691. – DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.029.
19. Redox cycling of quinones reduced by ascorbic acid / D. Njus, K. Asmaro, G. Li et al. // *Chemico-Biological Interactions*. – 2023. – Vol. 373. – P. 110397. – DOI: 10.1016/j.cbi.2023.110397.
20. Isaacs, N. S., A mechanistic study of the reduction of quinones by ascorbic acid / N. S. Isaacs, van R. Eldik // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1997. – No. 8. – P. 1465-1468.
21. Кравченко, Е. М. Экспериментальные и вычислительные методы определения коэффициентов экстинкции хинонов / Е. М. Кравченко, В. С. Дорошкевич // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – 2024. – № 4. – С. 44-51. – DOI: 10.5281/zenodo.14289066. – EDN: OBGYHS.

*Поступила в редакцию 03.02.2025 г.*

### SPECTROPHOTOMETRIC STUDY THE LACCASE OXIDATION OF PHENOL

*E. M. Kravchenko, O. V. Makurina, I. D. Odaryuk, V. S. Doroshkevich*

The kinetics the laccase oxidation of phenol in a wide range of initial substrate concentrations was studied using the spectrophotometric method for product accumulation. The resulting product is not typical for phenol autoxidation; the rates of phenol autoxidation in aqueous media at different pH values are very low. One of the intermediate oxidation products is a quinoid substance, and at deep stages of conversion, a polymeric product is probably formed and precipitated. The kinetics of the enzymatic process, observed by product accumulation, is not described by the Michaelis-Menten equation.

**Keywords:** phenol, laccase, autoxidation, spectrophotometry, oxidation.

#### **Кравченко Елена Михайловна**

младший научный сотрудник кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: elena\_grazhina@mail.ru  
ORCID: 0009-0008-9153-9701  
AuthorID: 970740

#### **Kravchenko Elena Michailovna**

Junior researcher the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

#### **Макурина Ольга Владимировна**

лаборант молодежной лаборатории по исследованию реакционной способности органических соединений, магистрант, ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: olya.makurina.03@mail.ru

#### **Makurina Olga Vladimirovna**

Laboratory assistant of the youth scientific laboratory for the study of the reactivity of organic compounds, Master's Degree student, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

#### **Одарюк Иван Дмитриевич**

кандидат химических наук;  
доцент кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: odaryuk.iv@gmail.com

#### **Odaryuk Ivan Dmitrievich**

Candidate of Chemical Sciences;  
Docent of the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

#### **Дорошкевич Виктор Сергеевич**

старший преподаватель кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: v.s.doroshkevich@mail.ru  
ORCID: 0000-0001-6566-8747  
AuthorID: 653571

#### **Doroshkevich Viktor Sergeevich**

Senior Lecturer, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ КОБАЛЬТА В МИКРОУДОБРЕНИЯХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНАТА КОБАЛЬТА(II) СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2025. *Н. Д. Щепина, А. Н. Рокун, А. С. Алемасова*

Исследовано влияние природы кислот, pH, избытка трилона Б на селективность определения и возможность отдельного определения форм кобальта(II) и кобальта(III) в микроудобрениях на основе комплексоната кобальта(II). Для контроля качества микроудобрения разработаны фотометрические методики определения содержания кобальта(II) и кобальта(III) и атомно-абсорбционная методика определения общего кобальта. Доказана правильность и рассчитаны метрологические характеристики разработанных методик. Время определения – 20 минут. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,02 в случае фотометрической методики, 0,03 – атомно-абсорбционной.

**Ключевые слова:** химический состав микроудобрений, кобальт, атомная абсорбция, молекулярная спектрофотометрия.

**Введение.** Кобальтсодержащие микроудобрения нашли широкое применение на сельскохозяйственных предприятиях для корневой и внекорневой подкормки растений с целью повышения их алиментарной ценности и урожайности. На рынке представлены микроудобрения отечественных и зарубежных производителей такие как «Хелатэм ЭДТА Со» (Буйский химический завод, РФ); «РЭТЭК кобальт» (завод ФГБНУ "НИИ "Реактивэлектрон", город Донецк, РФ), «МикроСтим-Кобальт» (ООО «ВПК-актив», РБ) и др.

Одним из часто используемых микроудобрений, устраняющих дефицит кобальта, является хелатный комплекс кобальта(II) с трилоном Б (соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты), который наиболее полно усваивается растениями [1].

При применении кобальтовых удобрений есть ряд особенностей: при длительном и неправильном хранении микроудобрений, при их низком качестве, когда производителем не предусмотрена стабилизация комплексоната кобальта(II), происходит его окисление и частичное превращение в комплексонат кобальта(III). При использовании для приготовления рабочих растворов микроудобрений слабощелочных (pH=7–9) вод средней жесткости, характерных для Донбасса и других южных регионов Российской Федерации, может происходить частичное разрушение комплекса и окисление кобальта(II). Проведенные совместно с ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» [2, 3] исследования показали, что для повышения устойчивости комплексов и стабилизации микроудобрений необходимо вводить избыток трилона Б.

Комплексонат и другие соединения кобальта(III) обладают биотоксичностью [1]. В связи с этим для контроля качества готовой продукции важной задачей является не только определение массовой доли кобальта в микроудобрениях, но и его вещественный анализ. Стандартных методик вещественного анализа кобальта в данном виде микроудобрений нет.

Для исследования химического состава подобных объектов традиционно используют спектроскопические методы анализа.

Целью данной работы было исследование матричных помех и способов их устранения при пламенном атомно-абсорбционном и фотометрическом определении

разновалентных форм кобальта в микроудобрении на основе комплексоната кобальта(II), разработка прямой ускоренной атомно-абсорбционной и фотометрической методик определения содержания кобальта в микроудобрениях.

**Методика эксперимента.** Микроудобрение представляет собой жидкий концентрат, в котором кобальт(II) находится в хелатированной форме, где в качестве хелатирующего агента выступает трилон Б. Основные характеристики исследуемого микроудобрения следующие: плотность раствора 1200–1230 г/л; pH = 7,6–8,0; степень хелатирования – 100 %; содержание кобальта(II) – 30–40 г/л; 1,5–2-х кратный избыток трилона Б, вводимый для стабилизации микроудобрений.

Сложность атомно-абсорбционного определения кобальта в концентрате микроудобрений вызвана тем, что матрица негативно влияет на метрологические характеристики методики. Матричные влияния при определении кобальта создают: высокая плотность раствора; высокая концентрация определяемого вещества (до 40 г/л); кобальт связан в устойчивый монокхелатный комплекс с трилоном ( $\lg \beta = 16,31$  [4]); наличие 2-кратного избытка органического вещества-комплексобразователя, которое может быть источником неселективного поглощения.

Измерения проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Сатурн 3» в пламени ацетилен-воздух при различных расходах ацетилена (обедненное и обогащенное пламя) в оптимальных условиях: при длине волны и ширине щели монохроматора соответственно (нм) – 240,7; 0,1. Использовали лампы с полым катодом типа ЛТ-2. В качестве горючего газа использовали ацетилен марки Б, II сорт. Работу проводили по двухлучевой схеме. Величину аналитического сигнала регистрировали в единицах интегральной абсорбции.

Влияние различных добавок (модификаторов) на эффективность атомизации кобальта в пламени ацетилен-воздух оценивали по относительному изменению абсорбционности кобальта  $A_{отн.}$ , которую рассчитывали следующим образом:

$$A_{отн.} = (A_{мод.} - A_{хол.}) / A_0,$$

где  $A_{мод.}$  – абсорбционность в присутствии химических добавок;  $A_{хол.}$  – абсорбционность холостого раствора;  $A_0$  – абсорбционность без добавки.

Исследования проводили на модельных растворах. Готовили серии растворов, содержащие добавки модификаторов, для чего в мерные колбы вместимостью 50 мл вносили аликвоты стандартного раствора кобальта(II), конечная концентрация – 5 мкг/мл. Добавляли аликвоты исследуемой кислоты с тем, чтобы ее концентрация варьировалась в пределах от 0,1 до 1 моль/л, разбавляли до метки дистиллированной водой. Параллельно готовили растворы, не содержащие кислот. Полученные растворы распыляли в пламя ацетилен-воздух, варьируя содержание ацетилена в смеси с воздухом от 7 до 15 %об. Дополнительно готовили серию растворов, содержащих в качестве модификатора раствор трилона Б, соответствующий молярному соотношению кобальт: трилон Б = 1:1; 1:1,5; 1:2.

Оптимальные условия спектрофотометрического определения кобальта исследовали с помощью фотометра КФК-3. Конечная концентрация кобальта в растворе составляла 0,5 мг/мл. Для образования комплекса добавляли 5,0 мл 0,1 М раствора трилона Б. Кислотность создавали 0,1 М растворами HCl и NH<sub>3</sub>.

**Анализ результатов.** При атомно-абсорбционном определении содержания кобальта для устранения влияний, вызванных высокой плотностью и концентрацией кобальта в концентрате микроудобрения, раствор разбавляли в 1000 раз. Для

устранения влияния комплексообразования в исследуемые и градуировочные растворы добавляли кислоту с тем, чтобы конечное значение составило  $\text{pH} \leq 1$ . Так как кислоты, используемые для разрушения комплекса кобальта с трилоном Б, сами могут выступать источником матричных помех, на модельных растворах было исследовано влияние различных кислот и трилона Б на абсорбционность кобальта.

Результаты исследований показали, что соляная и азотная кислоты в диапазоне концентраций 0,1–1 моль/л существенно не влияют на аналитический сигнал кобальта. Фосфорная кислота в концентрации до 0,6 моль/л не влияет на сигнал кобальта, а при дальнейшем увеличении концентрации оказывает депрессирующее влияние, вероятно, вследствие образования в пламени термически устойчивых фосфатов. Таким образом, для разрушения комплексоната кобальта с целью его дальнейшего определения атомно-абсорбционным методом более предпочтительно использовать соляную или азотную кислоты.

Известно, что окислительно-восстановительные свойства ацетилен-воздушного пламени влияют на атомно-абсорбционный сигнал кобальта, особенно в присутствии анионов кислот и органических веществ. Было исследовано влияние состава ацетилен-воздушного пламени на абсорбционные сигналы кобальта в матрице микроудобрений. Установлено, что оптимальный состав пламени соответствует 10–12 %об. ацетилена, то есть окислительному составу пламени. Вероятно, это обусловлено тем, что в окислительном пламени происходит более полное разрушение матрицы микроудобрений, что способствует устранению матричных влияний и увеличению сигналов кобальта.

Исследовали влияние избытка трилона Б на абсорбционность кобальта в присутствии соляной кислоты ( $\text{pH} \leq 1$ ); использовали окислительный состав ацетилен-воздушного пламени. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Влияние избытка трилона Б на относительное изменение абсорбционности ( $A_{\text{отн.}}$ ) кобальта

Избыток трилона Б	$A_{\text{отн.}} = (A_{\text{мод}} - A_{\text{хол}}) / A_0$	
	без добавки HCl	с добавкой HCl ( $\text{pH} \leq 1$ )
1,5-кратный	0,95	1,0
2-кратный	0,88	1,0

Из данных таблицы 1 видно, что даже 2-кратный избыток трилона Б в присутствии HCl не оказывает существенного влияния на атомно-абсорбционное определение кобальта, в то время как без добавки HCl наблюдается систематическое занижение сигнала. Таким образом, разрушение комплексоната кобальта(II) в растворе практически полностью устраняет матричные помехи атомно-абсорбционного определения кобальта в микроудобрении.

Для вещественного анализа аналитической формы кобальта(II) фотометрическим методом использовали розовую окраску его комплексоната [5].

Для подбора рабочего диапазона длин волн регистрировали спектр поглощения раствора комплексоната кобальта(II). Соотношение молярных концентраций кобальт: трилон Б = 1:1,5. Измерение проводили в кюветах  $l = 0,5$  см относительно воды. Спектр поглощения раствора комплексоната кобальта(II) представлен на рисунке 1.

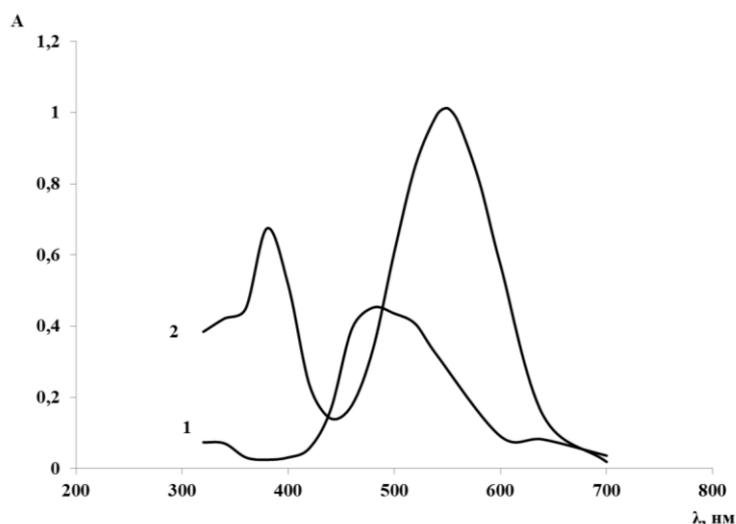


Рис. 1. Спектры поглощения комплексонатов: 1 – кобальт(II); 2 – кобальт(III); концентрация Co(II) и Co(III) – 0,4 мг/мл

При неправильном длительном хранении микроудобрений часть комплексоната кобальта(II) окисляется и переходит в комплексонат кобальта(III). При этом окраска переходит в сиреневую. На модельном растворе было исследовано поглощение соединения, полученного после окисления комплексоната кобальта(II) пероксидом водорода, то есть комплексоната кобальта(III) (рис. 1).

Из данных рисунка 1 видно, что максимальное поглощение комплекса кобальта(II) с трилоном Б наблюдается при длине волны  $\lambda_{\max} = 485$  нм, а для комплексоната кобальта(III) наблюдаются два максимума – при длинах волн 385 нм и 545 нм. Таким образом, для определения содержания комплексоната кобальта(II) в свежеприготовленном микроудобрении целесообразно использовать длину волны  $\lambda_{\max} = 485$  нм, определения содержания комплексоната кобальта(III) в удобрении, подвергшемся частичному окислению,  $\lambda_{1\max} = 385$  нм, так как комплексонат кобальта(II) практически не поглощает в этой области спектра.

Исследовали влияние кислотности раствора на сдвиг максимумов поглощения комплексонатов кобальта(II, III) в диапазоне pH = 4,5–8,5. Регистрировали максимумы поглощения для комплексоната Co(II) при 485 нм, для комплексоната Co(III) – при 385 нм и 545 нм. Результаты показали, что состав исследованных комплексов в диапазоне pH = 3,5–8,5 практически не меняется. Оптимальной средой для комплексоната Co(II) является pH = 7,3–8,2. Максимальная оптическая плотность наблюдается при pH = 8,2. Для раствора комплексоната Co(III) максимальная оптическая плотность наблюдается при pH = 8,5.

Линейность градуировочного графика для раствора комплексоната Co(II) соблюдается в диапазоне концентраций 0,1–1 г/л, для раствора комплексоната Co(III) – 0,05–0,4 г/л, поэтому целесообразно разбавление исходного раствора микроудобрения в 25–50 раз.

Проведенные исследования легли в основу разработки прямых атомно-абсорбционной и фотометрической методик определения содержания различных форм кобальта в микроудобрении на основе комплексоната кобальта(II).

Проверку правильности фотометрического определения кобальта в виде комплексонатов Co(II) и Co(III) в концентрате микроудобрений проводили методом «введено-найдено» на модельном растворе микроудобрения с известной концентрацией

комплексоната Co(II) и сравнением с результатами пламенного атомно-абсорбционного определения.

**Определение кобальта фотометрическим методом в виде комплексоната Co(II).** Пробу микроудобрений разбавляли в 50 раз. Добавлением 0,1 М раствора аммиака создавали оптимальный pH = 8,2. Определение проводили на фотометре КФК-3 в кюветах с  $l = 0,5$  см при длине волны  $\lambda = 485$  нм относительно воды. Градуировочный график строили в диапазоне концентраций кобальта(II) 0,1–1,0 г/л. Для образования комплекса добавляли 0,1 М раствор трилона Б. Оптимальное значение pH = 8,2 создавали 0,1 М раствором аммиака. Разбавляли до метки дистиллированной водой. Результаты представлены в таблице 2.

**Определение общего кобальта фотометрическим методом в виде комплексоната Co(III).** Отбирали аликвоту 1 мл концентрата микроудобрения, помещали в термостойкий стакан, добавляли 3 мл 30 % раствора пероксида водорода для окисления кобальта(II) до кобальта(III), доводили до кипения, охлаждали, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавлением 0,1 М раствора аммиака создавали оптимальный pH = 8,5, разбавляли водой до метки и тщательно перемешивали. Определение проводили на фотометре КФК-3 в кюветах с  $l = 0,5$  см при длине волны  $\lambda = 545$  нм. Для получения градуировочного графика в диапазоне концентраций 0,1–1,0 г/л стандартные растворы кобальта проводили через все стадии анализа, как описано выше. Уравнивали концентрацию трилона Б в градуировочных и анализируемых растворах. Оптимальное значение pH = 8,5 создавали 0,1 М раствором аммиака. Для окисления кобальта(II) до кобальта(III) добавляли 3 мл 30 % раствора пероксида водорода и далее поступали так, как описано выше для проб микроудобрений. Результаты представлены в таблице 2.

**Определение общего содержания кобальта пламенным атомно-абсорбционным методом.** Пробу микроудобрений последовательно разбавляли в 1000 раз. Добавляли концентрированную соляную кислоту до pH  $\leq 1$ . Готовили градуировочные растворы разбавлением стандартного раствора кобальта в диапазоне концентраций 1–8 мкг/мл; добавляли 0,1 М соляную кислоту и 0,1 мл 5 % раствора трилона Б. В градуировочных и исследуемых растворах поддерживали равное содержание соляной кислоты и трилона Б.

Определение проводили пламенным атомно-абсорбционным методом в окислительном пламени ацетилен-воздух при длине волны 240,7 нм по методике, описанной выше. Результаты определения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения содержания разновалентных форм кобальта в концентрате микроудобрения «РЕТЭК» ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

Объект исследования	Найдено, г/л					
	атомно-абсорбционный метод		фотометрический метод			
			в виде комплексоната кобальта(II)		в виде комплексоната кобальта(III)	
$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	
Модельный раствор комплексоната кобальта(II) 30 г/л	29,4±1,4	0,03	29,7±0,5	0,01	29,9±1,0	0,02
Проба 1*	28,4±1,4	0,03	28,6±0,5	0,01	28,9±0,9	0,02
Проба 2*	28,6±1,4	0,03	24,2±0,5	0,01	28,4±0,9	0,02

\*проба 1 – свежеприготовленное микроудобрение; проба 2 – этот же образец через 5 месяцев хранения с доступом кислорода.

Из таблицы 2 видно, что концентрация кобальта в модельном растворе, соответствует заявленному содержанию. Сравнение результатов определения среднего содержания кобальта в модельном образце микроудобрения и пробе 1, полученных с использованием трех методик, проведенное по F- и t-критериям, показало, что они принадлежат одной выборке.

Исключение составляет заниженный результат, полученный при определении кобальта в пробе 2 с использованием фотометрической методики, в которой аналитической формой является комплексонат кобальта(II). Причиной этого является окисление кобальта. Поэтому данная методика подходит только для контроля содержания кобальта в свежеприготовленном микроудобрении.

**Выводы.** Таким образом, разработан комплекс методик для контроля качества микроудобрения на основе комплексоната кобальта(II). Фотометрическая методика, в которой аналитической формой является комплексонат кобальта(II), позволяет контролировать содержание кобальта в свежеприготовленном микроудобрении.

Общее содержание кобальта в микроудобрении позволяет оценить фотометрической методикой, в которой аналитической формой является комплексонат кобальта(III). Сравнение результатов, полученных с использованием двух методик позволяет оценить, подверглось ли микроудобрение окислению.

Атомно-абсорбционное определение общего содержания кобальта в микроудобрении позволяет провести проверку правильности результатов, полученных с использованием фотометрических методов, также позволяет оценить качество микроудобрения.

Все разработанные методики отличаются простотой, экспрессностью (время определения около 20–40 минут). Следует отметить, что фотометрические методики отличаются более высокой прецизионностью ( $S_r \leq 0,02$ ), более низкой стоимостью элементопределения, но методика фотометрического определения общего кобальта, в которой аналитической формой является комплексонат кобальта(III), является более трудоемкой, чем атомно-абсорбционная.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 124012400348-9).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анспок, П.И. Микроудобрения / П.И. Анспок. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1990. – 272 с.
2. Катина А.В. Технологический метод получения жидкого концентрата комплексных хелатных микроудобрений для паслёновых овощных культур (баклажаны, томаты) / А.В. Катина, И.А. Удодов // Успехи в химии и химической технологии. – Том XXXV. – 2021. – № 8. – С. 43-46.
3. Экологическая оценка применения микроудобрений при выращивании подсолнечника и кукурузы в почвенно-климатических условиях Донбасса / Н.Д. Щепина, А.С. Алемасова, Д.В. Сыщиков и др. // Промышленность и сельское хозяйство. – 2021. – № 6 (35). – С. 21-28.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: справочник / Ю.Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1979. – 480 с.
5. Федосова О.В. Фотометрическое определение кобальта в микроудобрении / О.В. Федосова, Н.Д. Щепина, Т.В. Голевич // Химические проблемы современности 2022: Сборник материалов VI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 17-19 мая 2022 года / Редколлегия: А.В. Белый (отв. ред.) [и др.]. – Донецк: Донецкий национальный университет, 2022. – С. 60-61.

*Поступила в редакцию 29.01.2025 г.*

**DETERMINATION OF COBALT IN DIFFERENT OXIDATION STATES IN COBALT(II)-BASED COMPLEXONATE MICRONUTRIENT FERTILIZERS BY SPECTROSCOPIC METHODS**

*N. D. Shchepina, A. N. Rokun, A. S. Alemasova*

The study explores the impact of acid nature, pH, and an excess of Trilon B on the selectivity of determination and the ability to separately quantify Cobalt(II) and Cobalt(III) forms in micronutrient fertilizers based on cobalt(II) complexonates. Photometric methods were developed to determine the content of Cobalt(II) and Cobalt(III), as well as an atomic absorption method for determining total cobalt, for the quality control of the micronutrient fertilizer. The correctness of the developed methods was confirmed, and their metrological characteristics were calculated. The determination time is 20 minutes. The relative standard deviation does not exceed 0.02 for the photometric method and 0.03 for the atomic absorption method.

**Keywords:** chemical composition of micronutrient fertilizers, cobalt, atomic absorption, molecular spectrophotometry.

**Щепина Наталья Дмитриевна**

кандидат химических наук, доцент;  
доцент кафедры аналитической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: n.shchepina@donnu.ru  
ORCID: 0000-0002-5871-7464  
AuthorID: 557701

**Shchepina Natalia Dmitrievna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent,  
Associate Professor at the Department of Analytical  
Chemistry, Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: n.shchepina@donnu.ru  
ORCID: 0000-0002-5871-7464  
AuthorID: 557701

**Рокун Антонина Николаевна**

кандидат химических наук, доцент;  
доцент кафедры аналитической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: rokun@mail.ru  
ORCID: 0009-0000-2362-9782  
AuthorID: 421928

**Rokun Antonina Nikolaevna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent,  
Associate Professor at the Department of Analytical  
Chemistry, Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: rokun@mail.ru  
ORCID: 0009-0000-2362-9782  
AuthorID: 421928

**Алемасова Антонина Сергеевна**

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой аналитической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ  
E-mail: alemasovaa@gmail.com  
ORCID: 0000-0001-8177-0944  
AuthorID: 538321

**Alemasova Antonina Sergeevna**

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, Head of  
Analytical Chemistry Department,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: alemasovaa@gmail.com  
ORCID: 0000-0001-8177-0944  
AuthorID: 538321

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 577.3

DOI: 10.5281/zenodo.14923295

EDN: FSQGXС

**ВЛИЯНИЕ СОЧЕТАННОГО ДЕЙСТВИЯ ВИБРАЦИИ ЧАСТОТОЙ 10–100 ГЦ И НАНОЧАСТИЦ  $Fe_3O_4$  НА РАННИЕ СТАДИИ РАЗВИТИЯ *ZEA MAYS* L. И *HORDEUM VULGARE* L.**

© 2025. К. А. Авдеева, В. О. Корниенко

В работе исследовано влияние сочетанного действия вибрации частотой 10–100 Гц и наночастиц  $Fe_3O_4$  на ранние стадии развития *Zea mays* L. и *Hordeum vulgare* L. Установлено, что при использовании наночастиц железа концентрацией 2,4 мг/мл повысилась энергия прорастания семян кукурузы сахарной на 36 %, всхожесть – на 64 %, увеличилась длина проростков на 5 %. Стимулирующий эффект выявили также для концентрации наночастиц железа 1,2 мг/мл, а ингибирующий для 0,8 мг/мл. Концентрация наночастиц 1,6 мг/мл достоверно повлияла на онтогенетические и морфометрические показатели ячменя обыкновенного. Длина стебля в отличие от контрольной группы возросла на 5 %, диаметр на 15 %. Длина корня в среднем возросла на 15 %, а диаметр на 21 %. Остальные использованные концентрации для проведения экспериментальной части работы проявили ингибирующее или нейтральное действие. Также было установлено, что под влиянием вибрации в диапазоне 10–100 Гц, с дополнительной обработкой семян концентрацией  $Fe_3O_4$  – 2,4 мг/мл, процесс развития организма идет неравномерно. Наибольшую чувствительность к вибрации образцы проявляют на первых этапах постэмбрионального развития, начиная с момента инициации прорастания, до формирования проростков. В большей степени ингибирующим действием обладали частоты 10, 20, 50 и 80 Гц, а стимулирующим – 40, 60 и 70 Гц. Стимулирующее влияние сочетанного действия вибрации и наночастиц железа (1,6 мг/мл) на надземную часть ячменя обыкновенного выявили на частотах 10 и 20 Гц. Увеличение морфометрических показателей составило ~ 30 % от контрольных значений. Для корневой системы стимулирующий эффект наблюдали на частотах 70–100 Гц. Длина корневой системы в среднем была больше на 26–41 % от контроля. Достоверных отличий в длине стебля на частотах 10 и 20 Гц не наблюдалось. Достоверное ингибирующее действие вибрации выявлено на частоте 30 Гц.

**Ключевые слова:** онтогенез растений, техногенная вибрация, моделирование, морфометрия, сочетанное действие, наночастицы  $Fe_3O_4$ .

**Введение.** С XX века человечество активно стало применять наноматериалы и наночастицы в различных отраслях сельского хозяйства. Наиболее перспективными в своем применении являются наноматериалы из наночастиц железа и его оксидов в связи с их уникальными свойствами и предполагаемой малой токсичности для живых организмов. Использование наночастиц открывает новые возможности для человека, но, с другой стороны, в силу своей малой изученности, представляет потенциальный риск для здоровья человека и окружающей среды и требует дополнительных исследований [1]. Наночастицы обладают высокой адсорбционной емкостью, химической реакционной способностью и каталитической активностью [2]. Таким образом, наноматериалы используют в различных отраслях: промышленности, медицине и биологии, для мониторинга качества окружающей среды, для биоремедиации почв и очистки сточных вод, для интенсификации сельского хозяйства [3].

Исследований, посвященных использованию наночастиц в сельском хозяйстве достаточно мало, по сравнению с исследованиями в биомедицинской отрасли. Однако известно, что наночастицы могут использоваться и в других процессах сельскохозяйственной отрасли. Так, предпосевная обработка семян кукурузы

ультрадисперсным порошком железа повышала урожайность и способствовала снижению загрязнения зерен кадмием и свинцом [4]. Данное явление объясняется более эффективной доставкой микроэлементов в ткани самого растения. При внесении микроэлементов в виде солей и хелатов используется лишь малая их часть. Доставка ионов через мембраны лимитируется количеством специализированных транспортных белков. Многие наночастицы из-за своих малых размеров не нуждаются в ионно-транспортном механизме и могут более эффективно доставлять микроэлементы в ткани и клетки растительного организма [3].

Наибольший интерес среди известных видов наночастиц представляет магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Кристаллическая решетка магнетита содержит атомы железа с разной валентностью – Fe (II) и Fe (III) [5]. Магнетит при комнатной температуре – ферромагнетик, но при размере частиц  $< 30$  нм он теряет постоянную намагниченность и проявляет суперпарамагнитные свойства, намагничиваясь только в магнитном поле, подобно парамагнетикам. Наночастицы оксидов железа менее токсичны, по сравнению с наночастицами кобальта и никеля. Они биосовместимы, довольно стабильны физически и химически, недороги в производстве и их поведение легко контролировать магнитометрией. Поэтому данный тип наночастиц представляет наибольший интерес для применения в сельском хозяйстве. Однако, без специального покрытия наночастицы образуют устойчивые агрегаты, что негативно влияет на их магнитные свойства [6].

Механизмы и последствия трансформации и накопления наночастиц растениями пока мало изучены, так как результаты экспериментов достаточно противоречивы и зависят от множества факторов [7]. К таким факторам можно отнести как свойства наночастиц оксида железа, так и ростовой субстрат и видовую принадлежность растений [8]. Обладая высокой адгезией к корням, наночастицы могут оказывать физическое и химическое токсическое действие на растение. Задерживаясь на поверхности эпидермиса, либо в дальнейшем внедряясь в клетки корня при определенных условиях, частицы могут закупоривать поры и ионные каналы, а потом модулировать поступление воды и минеральных веществ в растения. Малый размер наночастиц позволяет им проникать даже через сосудистую ткань и распространяться по побегу, перемещаясь через плазмодесмы [10]. Наночастицы также способны транспортироваться по апопласту и хелатироваться [9].

Большой интерес представляет также не монофакторное действие наночастиц на растительный организм, а в комбинации с другими физическими или химическим факторами. Одним из распространенных физических факторов, влияющих на сельскохозяйственные растения является вибрация. Вдоль загруженных автомагистралей она, посредством почвы, передаётся на довольно большие расстояния и влияет на рост и развитие сельскохозяйственных культур. В процессе эволюции, растения выработали механизмы адаптации к воздействию стресса (механических стимулов, вибрации) [9, 12, 15]. Процессы, лежащие в основе морфологических ответов растения на действие вибрации, остаются мало исследованными [11, 14]. По результатам исследований [3], было выявлено, что под влиянием механических колебаний у кукурузы достоверно снижается длина стебля и корней на частотах 10–40 Гц. Незначительный стимулирующий эффект наблюдался на частоте 50 Гц.

Таким образом, актуальным является изучение как действие наночастиц в отдельности на растительный организм, так и в комбинации с другими факторами, которые способны снижать или повышать продуктивность и морфологические показатели сельскохозяйственных культур.

**Цель работы** – исследование влияния сочетанного действия вибрации частотой 10–100 Гц и наночастиц  $Fe_3O_4$  на ранние стадии развития *Zea mays* L. и *Hordeum vulgare* L.

**Задачи:**

1. Исследовать влияние наночастиц  $Fe_3O_4$  с концентрацией 0,8; 1,2; 1,6; 2,4 мг/мл на морфометрию и онтогенез *Z. mays* L. и *H. vulgare* L.

2. Исследовать влияние совместного действия вибрации частотой 10–100 Гц и наночастиц  $Fe_3O_4$  с концентрацией 2,4 мг/мл на морфометрию и онтогенез *Z. mays* L.

3. Исследовать влияние совместного действия вибрации частотой 10–100 Гц и наночастиц  $Fe_3O_4$  с концентрацией 1,6 мг/мл на морфометрию и онтогенез *H. vulgare* L.

**Материалы и методы.** *Синтез и оцифровка магнитных наночастиц.* Для выполнения эксперимента синтезировались магнитные наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ -ALB (частицы, стабилизированные альбуминовым покрытием) (рис. 1). Синтез магнитных наночастиц осуществляли по аналогии с методикой, описанной в работе [12, 13]. Анализ образцов синтезированных наночастиц проводили с использованием электронной микроскопии.

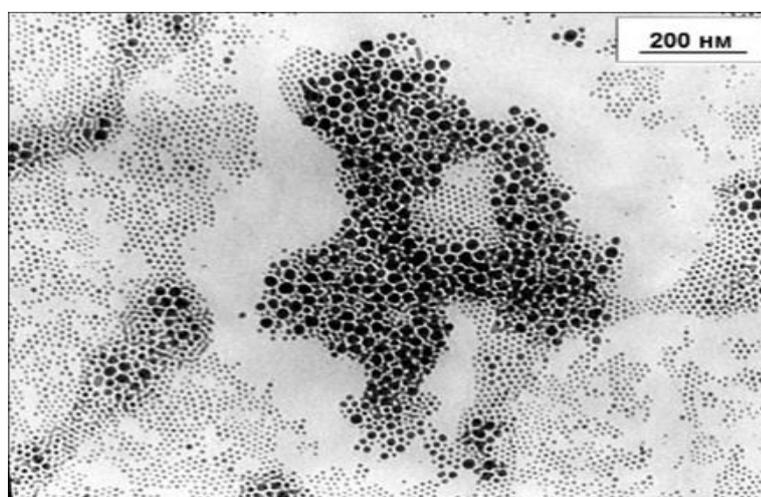


Рис. 1. Микрофотография наночастиц, стабилизированных альбуминовым покрытием

Электронные микрофотографии магнитных наночастиц получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 200A. Далее наносили на ультразвуковой излучатель с плоским наконечником и распыляли на тонкую углеродную пленку толщиной 10–20 нм, размещенную на специальной медной сеточке для просвечивающей электронной микроскопии. Анализ электронных микрофотографий для определения линейных размеров магнитных наночастиц выполнен с использованием инструментов программ *AxioVision* Rel. 4.8. Концентрация наночастиц составляла 0,8 г/мл, 1,2 мг/мл, 1,6 мг/мл, 2,4 мг/мл.

*Методика закладки образцов.* Для экспериментальной части работы использовались семена кукурузы сахарной и ячменя обыкновенного. Семена закладывали в ростовую камеру. В контрольных вариантах семенной материал замачивали в дистиллированной воде, экспериментальные группы обрабатывали суспензией наночастиц металлов разных концентраций. После инкубации семян суспензию наночастиц металлов сливали. Экспозиция составляла 2 часа. После чего семена помещали в чашки Петри, при этом подложкой для семян служила влажная фильтровальная бумага. Семена проращивали при температуре 20 °С. Энергию

прорастания и всхожесть семян определяли в сроки, указанные в ГОСТ 12038-84: на 3-и сутки (энергия прорастания) и 8-е сутки (всхожесть) [14].

Для моделирования воздействия техногенной вибрации на ранние стадии роста и развития *Z. mays* и *H. vulgare* экспериментальные образцы подвергали воздействию исследуемого фактора непрерывно, начиная с обработки семян суспензией наночастиц и их закладки на проращивание. Контрольные образцы были удалены от виброустановки, полив осуществляли только дистиллированной водой. В каждом варианте опыта и контроля выборка составляла 50 семян.

Проращивание осуществляли в течение 8 дней. На третий день была проведена оценка энергии прорастания, на 8-й день – оценивали морфометрические показатели и онтогенетическое развитие.

В ходе проведения исследования были сформированы экспериментальные группы растений. Для выполнения первой задачи: исследование влияния наночастиц  $Fe_3O_4$  с концентрацией 0,8; 1,2; 1,6; 2,4 мг/мл на ростовые процессы и онтогенез *Z. mays* L. и *H. vulgare* сформированы по 5 групп для каждого вида:

- I – контрольная (без обработки наночастицами и вибрацией);
- II – обработка НЧ с концентрацией 0,8 мг/мл;
- III – обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл;
- IV – обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл;
- V – обработка НЧ с концентрацией 1,2 мг/мл.

Для выполнения второй и третьей задачи было сформировано по 11 групп *Z. mays* L. и *H. vulgare* (табл. 1).

Таблица 1

Схема обработки семян *Zea mays* L. и *Hordeum vulgare* L.

Группа	Параметры обработки	
	<i>Zea mays</i> L.	<i>Hordeum vulgare</i> L.
I	контрольная (без обработки наночастицами и вибрацией);	контрольная (без обработки наночастицами и вибрацией);
II	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 10 Гц;	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 10 Гц;
III	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 20 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 20 Гц
IV	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 30 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 30 Гц
V	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 40 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 40 Гц
VI	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 50 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 50 Гц
VII	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 60 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 60 Гц
VIII	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 70 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 70 Гц
IX	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 80 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 80 Гц
X	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 90 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 90 Гц
XI	обработка НЧ с концентрацией 2,4 мг/мл + 100 Гц	обработка НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл + 100 Гц

Вибрационно-частотный диапазон выбран в связи с его преобладанием в техногенно-загруженном регионе г. Донецка (автотранспорт, ж/д транспорт, промышленные предприятия).

После проведения экспериментальной части были произведены морфометрические измерения стебля и корней опытных и контрольной групп. Достоверность отличий средних значений полученных данных определяли с использованием t-теста. В пределах каждой группы и по объединённым в общий пул данным обеих групп определяли коэффициенты корреляции и их достоверность. Зависимости между морфометрическими показателями и группой (концентрацией) определяли с применением t-теста. Для статистической обработки данных использовали программы «Statistica 8» (StatSoft Inc.) и «Excel 2010» (Microsoft Corporation). Сравнение средних значений независимых выборок проводили по критерию Стьюдента или Манна-Уитни, зависимых — тест Вилкоксона.

**Результаты и обсуждение.** *Морфометрические и онтогенетические изменения образцов *Z. mays* L.* Энергия прорастания семян кукурузы возрастает после обработки семян наночастицами разных металлов, по сравнению с контролем. Однако после проведенного эксперимента эффективность воздействия наночастиц наблюдали не у всех групп. Не все образцы контрольной группы (I) перешли в фазу развития всходов: 20 % невсхожие семена (не проросли совсем), у 12 % наблюдали набухание, и только у 56 % – колеоптиля; II группа – 30 % образцов не проросли, 30 % набухли и 40 % достигли стадии развития колеоптиля; III группа – 38 % не проросших, 62 % набухли (поглотили воду); IV группа – 36 % не проросшие семена (в фазе набухания), 64 % выпустили колеоптиль; V группа – 34 % не проросли, 54 % набухли и 12 % находились в стадии колеоптиля.

На восьмой день были сняты морфометрические показатели *Z. mays* L. Увеличение длины и диаметра стебля в отличие от контрольной группы выявлены в IV опытной группе: 80 % для главного корня и 20 % для стебля (рис. 2). Для второй группы наблюдали нейтральный эффект, для III и V – ингибирующее действие на 50–60 %.

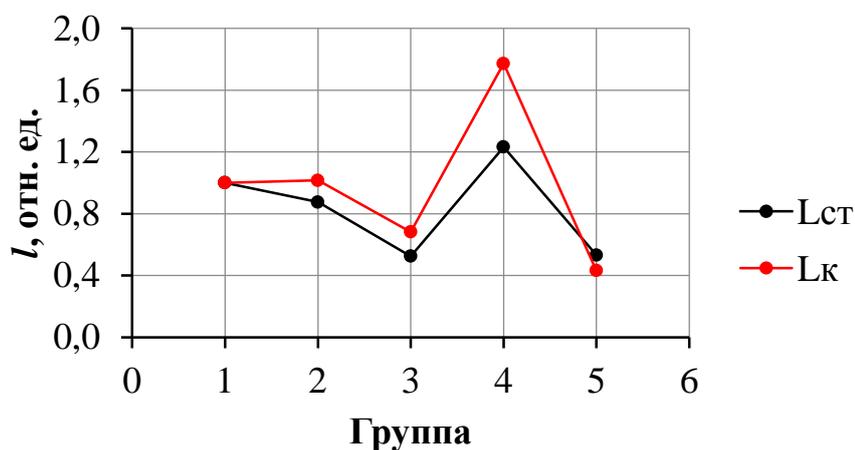
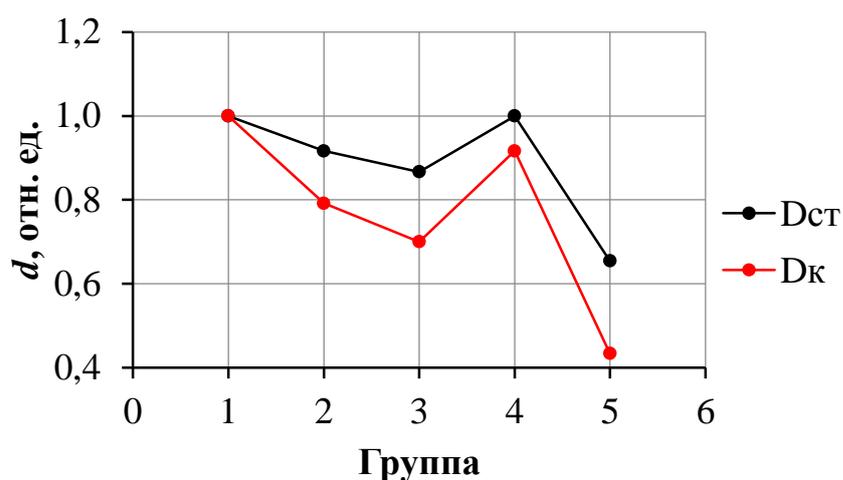


Рис. 2. Изменение длины стебля и корня *Zea mays* L.

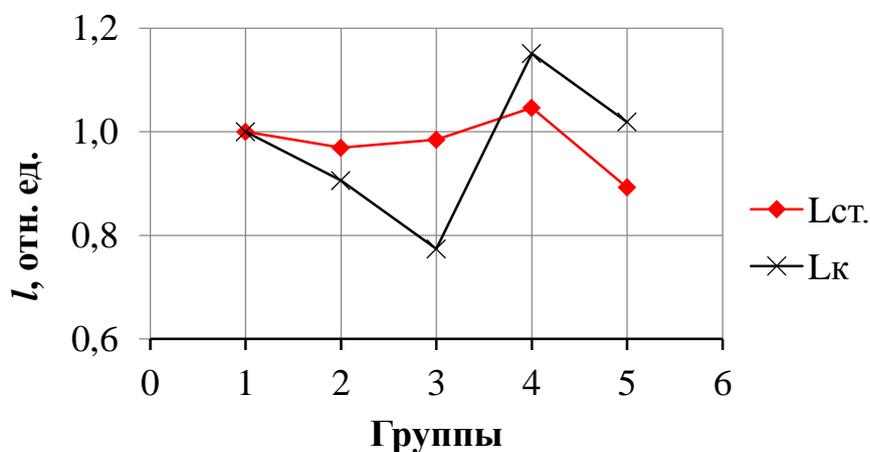
Диаметр корня в вариантах опыта II, III и V ниже контрольного значения (рис. 3). Значительные изменения морфометрии выявили для V группы: ~60 % снижение диаметра главного корня и ~35 % стебля. Для IV выборки получили нейтральный эффект. Имеется незначительное снижение ростовых показателей корня.

Рис. 3. Изменение диаметра стебля и корня *Zea mays* L.

*Морфометрические и онтогенетические изменения образцов H. vulgare* L. Наблюдение показало, что семена на 3 день эксперимента находились в трех фазах: не проросли, набухли, и вышли в стадию coleoptile. Образцы контрольной группы имели следующие показатели: не проросли 29 %, набухших семян было 27 %, а в фазе coleoptile всего 44 %.

Только у семян IV группы, с концентрацией наночастиц 1,6 мг/мл наблюдали незначительное стимулирующее действие. Так, в фазе не проросших семян находилось всего 17 % выборки, набухших было 32 %, а в фазе coleoptile 51 %. Образцы контрольной группы имели следующее распределение: 14 % набухли, у 21 % coleoptile, 1 лист у 54 % семян, и 11 % имеют 2 листа; II группа – 19 % достигли стадии coleoptile, 45 % с одним листом и 8 % – два листа; III группа – 17 % набухли, 32 % находятся в стадии coleoptile, 51 % – 1 лист и 7 % с двумя листьями; IV группа – 23 % в стадии coleoptile, 67 % – один лист и 23 % – два листа; V группа – 32 % набухли 41 % находились в стадии coleoptile, 27 % с одним листом и 3 % два листа.

На восьмой день были сняты морфометрические показатели. Увеличение длины и диаметра стебля в отличие от контрольной группы наблюдали в IV опытной группе (рис. 4, 5). Остальные варианты обработки семян физическими факторами и наночастицами имеют значения меньше контрольной группы, а выступают как ингибиторы.

Рис. 4. Изменение длины стебля и корня *Hordeum vulgare* L.

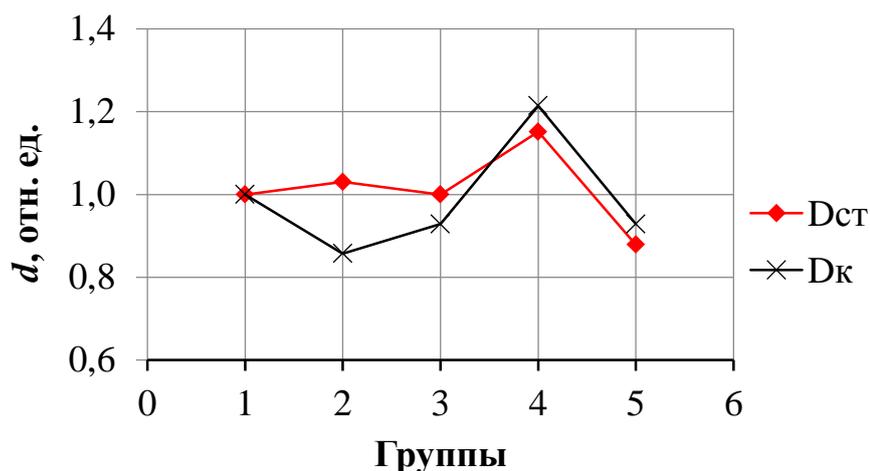


Рис. 5. Изменение диаметра стебля и корня *Hordeum vulgare* L.

Концентрация наночастиц 1,6 мг/мл достоверно повлияла на морфометрические показатели стебля и корневой системы. Длина стебля в отличие от контрольной группы возросла на 5 %, диаметр на 15 %. Длина корня в среднем возросла на 15 %, а диаметр на 21 %. Остальные использованные концентрации при проведении эксперимента проявили ингибирующее или нейтральное действие.

*Результаты влияния совместного действия вибрации частотой 10–100 Гц и наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с концентрацией 2,4 мг/мл на морфометрию и онтогенез Z. mays L.* На третьи сутки исследования изучали онтогенетическое (постэмбриональное) развитие контрольных и опытных образцов кукурузы сахарной *Z. mays* L, которые подвергались действию вибрации в диапазоне 10–100 Гц, после обработки концентрацией наночастиц 2,4 мг/мл. Под действием вибрации семена кукурузы прорастали менее активно, чем в контроле, хотя при вибрации 30 Гц, 40 Гц и 60 Гц ингибирующий эффект был менее значительным.

При изучении динамики изменения образцов кукурузы сахарной по фазам онтогенеза на 8-е сутки выяснилось, что процесс прорастания семян при вибрации с разной частотой ингибируется меньше, чем прорастание и набухание, т.е. в этих условиях наблюдается как бы "консервация" прорастания семян.

На 10 день после закладки кукурузы наблюдается следующая картина (рис. 6): в результате все образцы контрольной группы (I) попали в фазу развития всходов (у 50 % преобладала фаза колеоптиль, 40 % имели стадию развития 1 листа), II, III и IV группы – являются наиболее приближенной к контролю, при этом количество развитых образцов меньше, однако для развития корневой системы вибрационный фактор проявил стимулирующий эффект; V группа – наблюдали стимулирование прорастания семян из них 34 % имели стадию одного листа и хорошо развитый главный корень с множеством корневых отростков; VI группа – также произошло стимулирование прорастания семян кукурузы; VIII, X и XI группы – претерпели наибольшие изменения вследствие вибрационной нагрузки, т. к. в среднем 30 % остались не проросшими, 10 % только проклюнулись и 5 % выпустили небольшой стебель и только у 50 % был развит колеоптиль; IX группа – 44 образца находились в фазе развития всходов (выпустили колеоптиль).

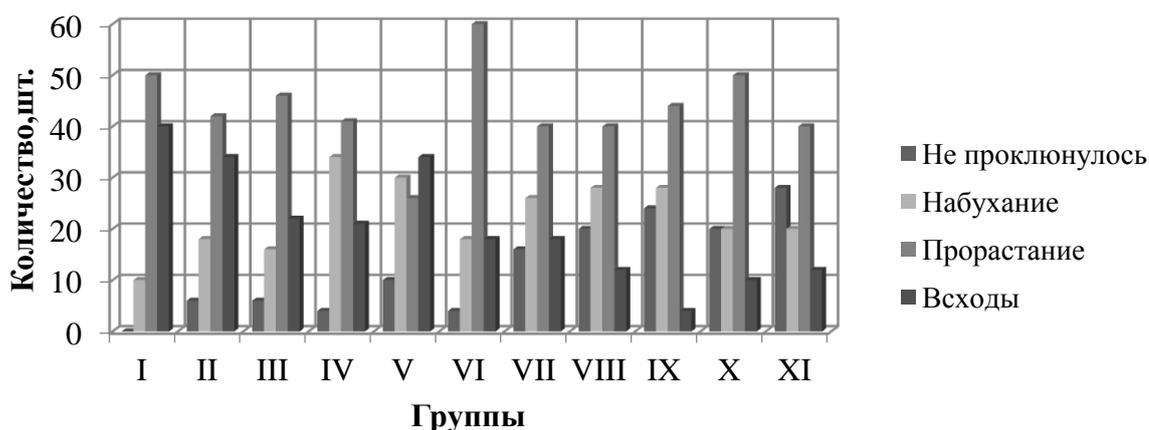


Рис. 6. Диаграмма образцов кукурузы сахарной по фазам онтогенеза

При обработке морфометрических показателей, были получены следующие данные. Длина стебля (рис. 7): статистически значимый стимулирующий эффект (22 %) наблюдается на частоте 40 Гц; ингибирующий (22–28 %) – 10, 30, 50, 100 Гц.

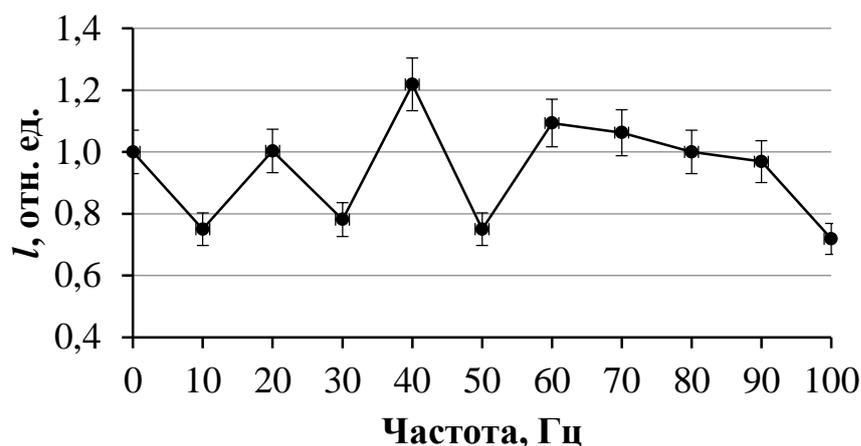


Рис. 7. Зависимость длины стебля (в относительных единицах\*) от частоты вибрации в диапазоне 10–100 Гц

Длина корня (рис. 8): статистически значимый стимулирующий эффект (5-ти кратный) наблюдается на частотах 60 и 70 Гц; ингибирующий (29–41 %) – 10, 20, 50, 80 Гц.

Диаметр стебля (рис. 9): стимулирующего эффекта не обнаружено, на частотах 30, 50, 90 и 100 Гц достоверных отличий от контроля не было; ингибирующий (21–37 %) – 10, 20, 60, 70, 80 Гц.

Диаметр корня (рис. 10): статистически значимый стимулирующий эффект (18–20 %) наблюдается на частотах 30, 40 и 100 Гц; статистически значимого ингибирующего эффекта обнаружено не было.

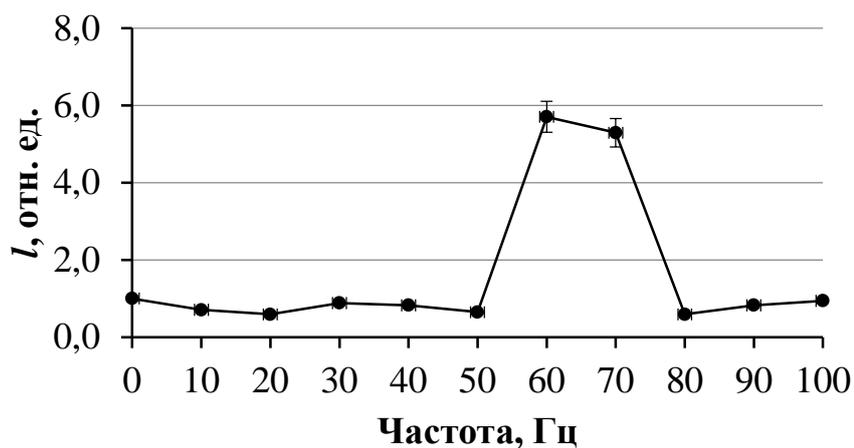


Рис. 8. Зависимость длины корня (в относительные единицах\*) от частоты вибрации в диапазоне 10–100 Гц

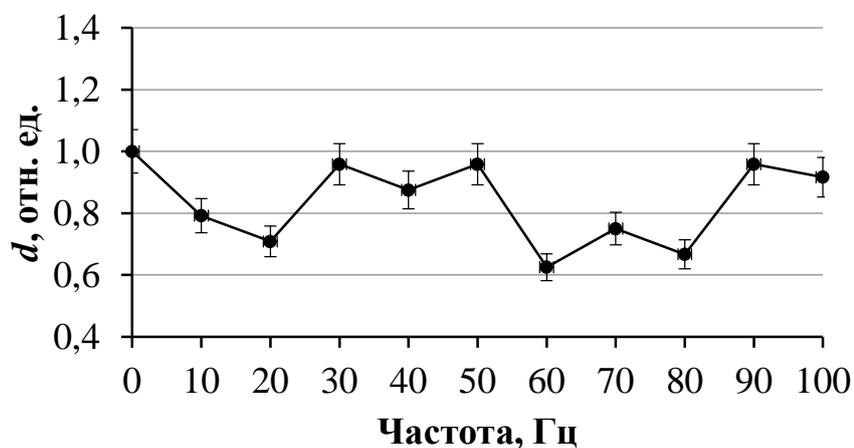


Рис. 9. Зависимость диаметра стебля (в относительные единицах\*) от частоты вибрации в диапазоне 10–100 Гц

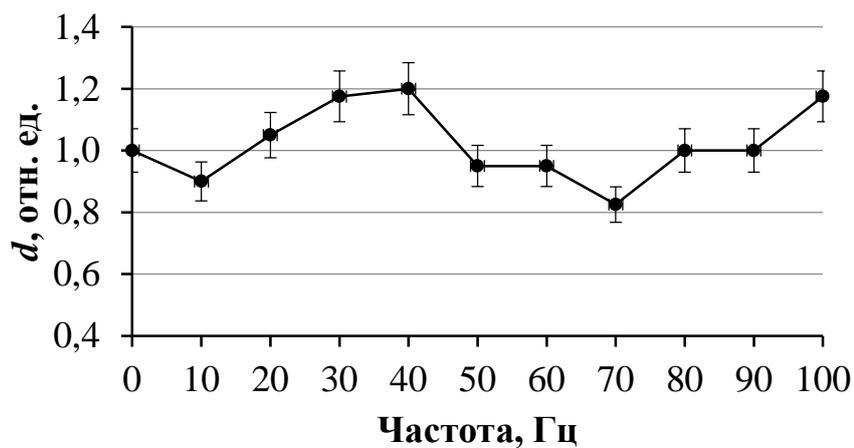


Рис. 10. Зависимость диаметра корня (в относительные единицах) от частоты вибрации в диапазоне 10–100 Гц

Влияние механических колебаний на морфометрические показатели кукурузы оказалось значительным ( $p > 0,95$ ) на частотах 10 Гц и 20 Гц. У растений угнеталась корневая система и ростовые показатели стебля. На частотах 50 и 80 Гц происходило значительное угнетение длины корневой системы.

Общий стимулирующий эффект проявился на частоте 40 Гц. На частотах 60 и 70 Гц наблюдалось увеличение длины стебля и корневой системы, однако диаметр стебля при этом был на 30 % меньше, чем у контроля. Тем не менее положительный эффект весьма значителен (5-ти кратный) и его стоит в дальнейшем исследовать детальнее.

На частотах 30, 90, 100 Гц достоверных изменений ростовых процессов не наблюдалось, лишь незначительное снижение длины стебля.

*Результаты онтогенетических исследований *H. vulgare* L. после обработки НЧ с концентрацией 1,6 мг/мл и вибрацией частотой 10–100 Гц (шаг 10 Гц).* На третий день исследования после обработки вибрацией наблюдали энергию прорастания семян ячменя обыкновенного. После трехдневного воздействия вибрацией на образцы семян ячменя обыкновенного, в опытных группах IV, VII, VIII энергия прорастания семян составляет 100 %. На седьмой день исследования мы обнаружили незначительные различия в фазах онтогенеза (рис. 6) по сравнению с контролем (I группой), в вариантах опыта I, IV, V, VI, VIII, IX, XI изменений онтогенетического развития не наблюдали. Ингибирующее действие факторов выявили в X группе. Стимулирующее действие вибрации совместно с наночастицами на онтогенетическое (постэмбриональное) развитие (98–100 %) опытных групп по отношению к контрольной группе отметили для II, III и VII группы.

По результатам исследования можно отметить, что низкочастотная вибрация 10, 20, 30, 60 Гц проявила стимулирующее действие. Угнетающее действие выявили для образцов семян ячменя обыкновенного с высокой частотой вибрации 80, 90 и 100 Гц.

Без изменений по отношению к контрольной группе образцов семян остались опытные группы с частотой вибрации 40, 50, 70.

На 10 сутки исследования после вибрационной обработки образцов ячменя обыкновенного с частотой от 10 до 100 Гц наблюдали, морфометрические изменения ростков ячменя.

Стимулирующее влияние сочетанного действия вибрации и наночастиц (1,6 мг/мл) на надземную часть ячменя обыкновенного выявили на частотах 10 и 20 Гц (низкочастотный диапазон) (рис. 11). Увеличение морфометрических показателей составило ~ 30 % от контрольных значений.

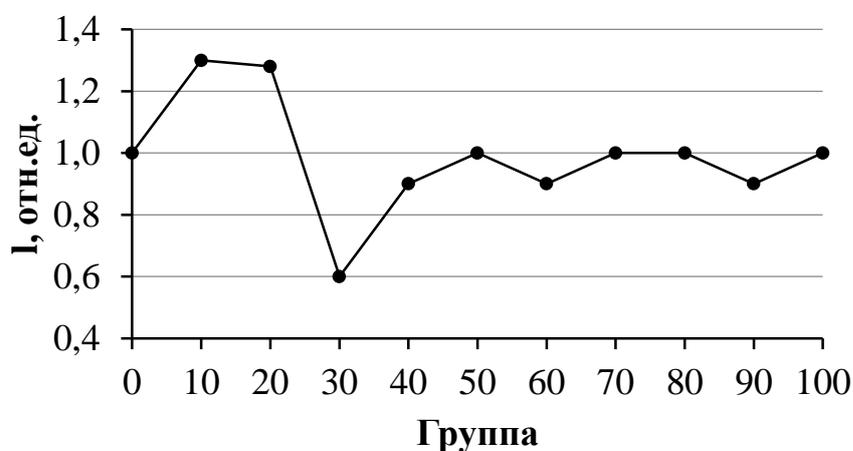


Рис. 11. Среднее значение относительной длины стеблей на разных частотах при обработке наночастицами концентрацией 1,6 мг/мл

Для корневой системы стимулирующий эффект наблюдали на частотах 70–100 Гц (рис. 12). Длина корневой системы в среднем была больше на 26–41 % от контроля. Достоверных отличий в длине стебля на частотах 10 и 20 Гц не наблюдалось ( $p < 0,05$ ).

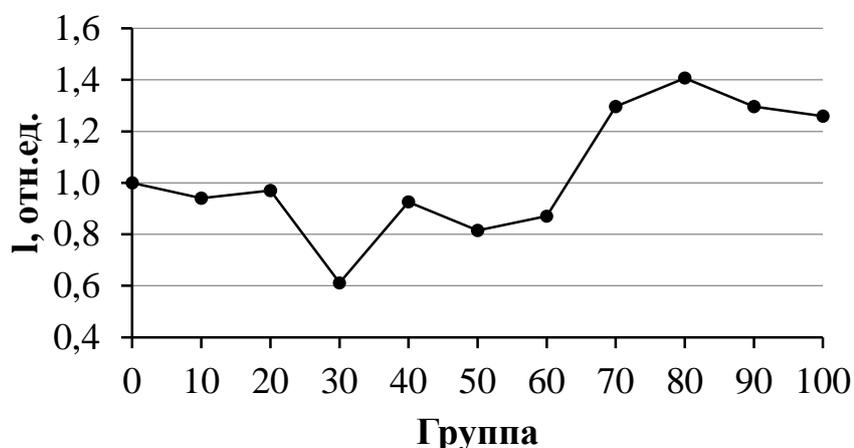


Рис. 12. Среднее значение длины корней на разных частотах при обработке наночастицами концентрацией 1,6 мг/мл

### Выводы

1. При использовании наночастиц железа концентрацией 2,4 мг/мл повысилась энергия прорастания семян кукурузы сахарной на 36 %, всхожесть – на 64 %, увеличилась длина проростков на 5 %. Стимулирующий эффект проявили концентрации 1,2 мг/мл ( $d$  стебля – 2,9 %,  $l$  стебля – 2,9 %,  $l$  корня – 6,8 %,  $d$  корня – 1,8 %), 2,4 мг/мл ( $d$  стебля – 6,9 %,  $l$  стебля – 6,9 %,  $l$  корня – 18,5 %,  $d$  корня – 2,4 %), а ингибирующий 0,8 мг/мл ( $d$  стебля – 2,2 %,  $l$  стебля – 4,9 %,  $l$  корня – 14,5 %,  $d$  корня – 1,6 %).

Концентрация наночастиц 1,6 мг/мл достоверно повлияла на онтогенетические и морфометрические показатели ячменя обыкновенного. Длина стебля в отличие от контрольной группы возросла на 5 %, диаметр на 15 % ( $p < 0,05$ ). Длина корня в среднем возросла на 15 %, а диаметр на 21 %. Остальные, использованные в эксперименте концентрации, проявили ингибирующее или нейтральное действие.

2. Установлено, что под влиянием вибрации в диапазоне 10–100 Гц, с дополнительной обработкой семян концентрацией  $Fe_3O_4$  – 2,4 мг/мл, процесс развития организма идет неравномерно. В большей степени ингибирующим действием обладали частоты 10, 20, 50 и 80 Гц, а стимулирующим – 40, 60 и 70 Гц.

3. Стимулирующее влияние сочетанного действия вибрации и наночастиц (1,6 мг/мл) на надземную часть ячменя обыкновенного выявили на частотах 10 и 20 Гц (низкочастотный диапазон). Увеличение морфометрических показателей составило ~ 30 % от контрольных значений. Для корневой системы стимулирующий эффект наблюдали на частотах 70–100 Гц. Длина корневой системы в среднем была больше контроля на 26–41 % от контроля. Достоверных отличий в длине стебля на частотах 10 и 20 Гц не наблюдалось. Достоверное ингибирующее действие вибрации выявлено на частоте 30 Гц ( $p < 0,05$ ).

*Работа выполнена в рамках государственного задания «Влияние параметров магнитных полей на транспортные характеристики магнитомаркированных биологических клеток и на модификацию свойств живых систем» (№ госрегистрации 124012400345-8).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазуренко, В.В. Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии: учебное пособие / В.В. Мазуренко, А.Н. Руденко, В.Г. Мазуренко. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 102 с.
2. Анциферова, И.В. Источники поступления наночастиц в окружающую среду / И.В. Анциферова // *Vestnik.pstu.ru*. – 2012. – С. 55–56.
3. Шайтан, К.В. Основы нано- и биобезопасности: курс лекций / К.В. Шайтан. – М.: НОУДПО «Институт «АйТи», 2009. – 102 с.
4. Impact of Ag nanoparticle exposure on p,p'-DDE bioaccumulation by *Cucurbita pepo* (zucchini) and *Glycine max* (soybean) / R. De la Torre-Roche // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 47. – P. 718–725.
5. Uptake, translocation and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants / H. Zhu [et al.] // *Journal Environment Monitoring*. – 2008. – № 10. – P. 713–717.
6. Моргалёв Ю.Н. Биотестирование наноматериалов: о возможности транслокации наночастиц в пищевые сети / Ю.Н. Моргалёв // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5, № 11-12. – С. 131-135.
7. Нанотехнологии и наноматериалы в агропромышленном комплексе: науч. издание / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2011. – 312 с
8. Синтез наночастиц с использованием растений / П. Горелкин [и др.] // *Наноиндустрия*. – 2012. – Вып. 7. – С. 16–22.
9. Зеленые» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений / В. В. Макаров [и др.] // *Acta Naturae*. – 2014. –Т. 6, № 1 (20). – С.37–47.
10. Шуленберг, М. Наночастицы – крохотные частицы с огромным потенциалом. Возможности и риски / М. Шуленберг. – Бон, Берлин: Федеральное министерство образования и научных исследований, 2008. – 60 с.
11. Стимулирующее действие наночастиц серебра на рост и развитие растений пшеницы / А.В. Омельченко [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета. Серия «Биология, химия»*. – 2014. – Т. 27 (66), № 1. – С. 127–135.
12. Effect of biologically synthesized silver nanoparticles on *Bacopa monnieri* (Linn.) Wettst / Krishnaraj [et al.] // *Plant growth metabolism. Process Biochem.* – 2012 – Vol. 47, No 4. – P. 51–658.
13. Savithramma N. Effect of nanoparticles on seed germination and seedling growth of *Boswellia ovalifoliolata* an endemic and endangered medicinal tree taxon / N. Savithramma, S. Ankanna, G. Bhumi // *Nano Vision*. – 2012. – Vol. 2. – P. 61–68.
14. Корниенко В. О. Влияние сочетанного действия переменного магнитного поля и низкочастотной вибрации на рост и развитие кукурузы сахарной (*Zea mays* L.) / В. О. Корниенко, П. Ф. Котюк, А. С. Яицкий // *Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и Технические Науки*. – 2022. – № 09. – С. 15-21.
15. Корниенко В.О. Влияние переменного магнитного поля с различной формой сигнала на морфометрию и онтогенез кукурузы сахарной (*Zea mays* L.) / В.О. Корниенко, А.С. Яицкий, К.А. Авдеева // *Самарский научный вестник*. – 2023. – Т. 12, № 4. – С. 51–57. – DOI: 10.55355/snv2023124107.

Поступила в редакцию 14.02.2025 г.

**THE EFFECT OF THE COMBINED EFFECT OF 10-100 HZ VIBRATION AND Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES ON THE EARLY STAGES OF ZEA MAYS L. DEVELOPMENT AND THE HORDEUM VULGARE L.**

**K. A. Avdeeva, V. O. Kornienko**

The effect of the combined action of vibration with a frequency of 10–100 Hz and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the early stages of development of *Zea mays* L. and *Hordeum vulgare* L. was investigated. It was found that when using iron nanoparticles with a concentration of 2.4 mg/ml, the germination energy of sugar corn seeds increased by 36 %, germination by 64 %, and the length of seedlings increased by 5 %. Concentrations of 1.2 mg/ml, 2.4 mg/ml, and 0.8 mg/ml showed a stimulating effect. The concentration of 1.6 mg/ml nanoparticles significantly affected the ontogenetic and morphometric parameters of common barley. The length of the stem, in contrast to the control group, increased by 5 %, and the diameter by 15 %. The root length increased by 15 % on average, and the diameter by 21 %. The remaining concentrations used for the experimental part of the work showed an inhibitory or neutral effect. It was also found that under the influence of vibration in the range of 10–100 Hz, with additional seed treatment with a concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 2.4 mg/ml, the body's development

process is uneven. The samples show the greatest sensitivity to vibration at the first stages of development, starting from the moment of germination of seeds and emergence of seedlings. Frequencies of 10, 20, 50, and 80 Hz had a greater inhibitory effect, while 40, 60, and 70 Hz had a stimulating effect. The stimulating effect of the combined action of vibration and nanoparticles (1.6 mg/ml) on the aboveground part of common barley was detected at frequencies of 10 and 20 Hz (low frequency range). The increase in morphometric parameters was ~ 30 % of the control values. For the root system, the stimulating effect was observed at frequencies of 70–100 Hz. The length of the root system was on average 26–41 % longer than the control. There were no significant differences in stem length at frequencies of 10 and 20 Hz. A significant inhibitory effect of vibration was detected at a frequency of 30 Hz.

**Keywords:** plant ontogenesis, technogenic vibration, modeling, morphometry, combined action, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

**Авдеева Ксения Александровна**

заведующая межкафедральной учебной лабораторией биологии, младший научный сотрудник лаборатории магнитобиологии кафедры физиологии и биофизики; ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
ORCID: 0009-0000-1983-5671  
AuthorID: 1235550

**Avdeeva Ksenia Alexandrovna**

Junior Researcher at the Scientific Research Institute, Head of the Laboratory of the Department of Physiology and Biophysics; Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

**Корниенко Владимир Олегович**

кандидат биологических наук, заведующий научно-исследовательской частью, доцент кафедры физиологии и биофизики; ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
ORCID: 0000-0002-7728-8116  
AuthorID: 958435

**Kornienko Vladimir Olegovich**

candidate of biological sciences, head of Research Department, associate professor of physiology and biophysics Department; Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## К ВОПРОСУ О РАСПРОСТРАНЕНИИ И ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *REYNOUTRIA* HOULT. НА ТЕРРИТОРИИ БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2025. М. В. Авраменко, Л. А. Земскова, О. Н. Чиграй

Многолетние исследования выполнены в рамках организованного биомониторинга чужеродных видов на территории староосвоенного региона, так как инвазивные виды рода *Reynoutria* Houtt. из-за высокого потенциала регенерации представляют угрозу сообществам и экономической безопасности. На территории Брянской области отмечено 3 вида из рода *Reynoutria*: *R. Japonica* Houtt., *R. bohemica* Chrtek et Chrjova (*R. × bohemica*) и *R. sachalinensis* (Fr. Schmidt ex Maxim.) Nakai. Значительная часть находок рейнутрий относится к *R. × bohemica*. Установлено, что представители рода распространены в различных местообитаниях и преимущественно всех районах области. Виды рода *Reynoutria* на территории Брянской области отнесены к статусу 4 (чужеродные виды, натурализуются в нарушенных, полустественных и естественных местообитаниях), обладают свойствами эдификатора. Эколого-ценотическая стратегия: проявляет признаки конкурента, виолента, расселение *Reynoutria* происходит за счет вегетативного распространения с помощью корневищ или фрагментов побега. Дериватные сообщества с рейнутрией (*Reynoutria [Convulvuletalia sepium]*) принадлежат к классу *Galio-Urticetea* Passarge ex Корескú 1969, часто встречаются в рудеральных местообитаниях, при флуктуациях на газонах и посадках. Сообщества развиваются, осваивая местообитания, в течение 4–8 лет, впоследствии долго сохраняя территорию. Представители рода *Reynoutria* выделяют ингибиторы роста – колины, что доказано изучением аллелопатической активности растений. Низкое обилие травяных и кустарничковых видов, неудовлетворительное естественное возобновление растений в сообществах с *Reynoutria* определяется не только недостатком освещённости, но и биохимическим подавлением растений высокоактивными видами.

**Ключевые слова:** инвазивный вид; *Reynoutria*; эколого-ценотическая приуроченность, аллелопатическая активность; сообщества; Брянская область; Нечерноземье РФ.

**Введение.** В природных экосистемах на настоящий момент происходит активное распространение инвазионных видов, это явление влечет за собой угрозу биологическому разнообразию [1–3]. Иногда инвазии растений могут наносить колоссальный экономический ущерб, нередко чужеродные виды представляют опасность здоровью людей [1, 4].

На региональных уровнях проводится мониторинг процессов распространения инвазионных видов. Создание и ведение Чёрных книг позволяет оценить особенности инвазионных процессов, разработать стратегию по уменьшению негативных последствий внедрения чужеземных видов в природные экосистемы Европы [3, 4].

В этой связи возникает необходимость изучить распространение этих видов для разработки мер по предотвращению дальнейшей инвазии на территории Брянщины, создания и дополнения базы экологического мониторинга для инвазивных видов. Виды рода *Reynoutria* Houtt. отнесены к одним из самых быстро распространяющихся и регенерирующих элементов чужеродной флоры, представляющие потенциальную угрозу естественным сообществам, агроценозам и экономической безопасности государств [5–7].

Кроме *Reynoutria japonica* Houtt., в Средней России встречается также *R. bohemica* Chrtek & Chrtkova. Так как по своей биологии, экологии и особенностям распространения и воздействия на окружающую среду эти виды весьма похожи [8, 9],

то и при выполнении геоботанических описаний мы их не разделяли (такой же подход используют и чешские геоботаники [10]). Преимущественно в культуре встречается третий вид – *R. sachalinensis* (F. Schmidt) Nakai, который проникает в разнообразные местообитания из культуры.

Цель работы – изучить эколого-биологические особенности рода *Reynoutria*, географическое распространение его представителей на территории Брянской области, эколого-фитоценологическую роль и приуроченность к местообитаниям. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать фонды Гербария БГУ (BRSU) и на основе гербарных, литературных данных, данных портала INaturalist (<https://www.inaturalist.org>), а также собственных наблюдений выяснить распространение представителей рода *Reynoutria* в пределах Брянской области.

2. На основе изученной литературы по флоре региона, а также данных гербария BRSU составить картосхемы распространения представителей рода *Reynoutria* на территории Брянской области методом сеточного картографирования.

3. Установить эколого-биологическое значение видов рода *Reynoutria* на территории Брянской области.

**Материалы, методы, методики исследований.** В течение 2019–2024 гг. осуществляли работы по инвентаризации местонахождений популяций рейнвудии по маршрутам, ведя поиск новых местообитаний, занятых растениями.

В работе использовали метод маршрутного учёта, а также при камеральной обработке – сеточное картирование для оценки степени распространения видов рода *Reynoutria*. Территория Брянской области разбита на 390 ячеек в соответствии с градусной сеткой; базовая ячейка — 5 градусов по широте и 10 по долготу, площадь ячейки — около 104 км<sup>2</sup>.

Геоботанические описания сообществ с доминированием *Reynoutria* выполнены на территории Брянской области; сообщества описывали на пробной площади 100 м<sup>2</sup> или в пределах естественных границ сообщества. Обилие видов дано по комбинированной шкале обилия-покрытия [11]: 5 — проективное покрытие более 75 %; 4 — проективное покрытие 50–75 %; 3 — проективное покрытие 25–50 %; 2 — проективное покрытие 5–25 %; 1 — особи вида многочисленны, но покрытие до 5 %; + — особи вида разрежены, покрытие до 1 %; r — очень редко, не более 4 экземпляров на площадке. Класс постоянства (КП) приведен римскими цифрами по пятибалльной шкале: I — вид присутствует, менее чем в 20 % описаний, II — 21–40 %, III — 41–60 %, IV — 61–80 %, V — 81–100 %. Обработка геоботанического материала проводилась в соответствии с принципами эколого-флористической классификации [11]. Названия высших синтаксонов указаны по Кодексу фитосоциологической номенклатуры (2022) [12]. Диагностические комбинации видов (Д. в.) высших синтаксонов приводятся по базе EuroVegBrowser и по сводке Н. Б. Ермакова (2012). Экологическая оценка местообитаний сообществ (влажность (F), кислотность (R) почвы, обеспеченность почвы минеральным азотом (N)) выполнена с применением оптимумных шкал [13]. Номенклатура растений указана по сводке П. Ф. Маевского [14].

Для исследуемого вида указывались группы по времени и способу заноса, инвазийный статус, экологические группы, географический элемент по общепринятым классификациям [14].

Изучение таксономического разнообразия и распространения рода *Reynoutria* на территории Брянской области выполнено на основе анализа гербария Брянского

государственного университета им. акад. И. Г. Петровского (BRSU), коллекции гербария Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (MW), анализа литературных данных по флоре региона (П. З. Босек, 1975; А. Д. Булохов, Э. М. Величкин, 1998; А. Д. Булохов, А. В. Харин, 2008) и собственных наблюдений с использованием рекомендаций по оценке ценопопуляций инвазивных видов [15].

Для исследования аллелопатических свойств и аллелопатической активности растений использовали общепринятые методики биопроб А.М. Гродзинского, методику биотестирования водных вытяжек из почвы (определение фитотоксичности) [16, 17]. Тест объект – *Raphanus raphanistrum* L.; среднюю всхожесть семян биотестера выражали в процентах к соответствующей всхожести в контроле, которую принимали за 100 %; определяли число условных кумариновых единиц (УКМ).

Точечные пробы почвы отбирали ножом по методу «диагонали» из одного горизонта (методика прикопок) в слое почвы 0–5 см, готовили среднюю пробу. Нож для придания стерильности перед взятием проб три раза погружали в почву. Число точечных проб соответствовало ГОСТ [17, 18]. Из пробы почвы готовили водную вытяжку в соотношении 1:10 и анализировали полученный раствор. Почву для исследования аллелопатических свойств, отбирали непосредственно под растениями, контроль – почва, отобранная в сообществе без инвазивных видов, вне зоны аллелопатического влияния (1,0 м и 2,0 м).

Статистическую обработку проводили по стандартным методикам.

#### **Результаты исследований и их обсуждение.**

**Распространение и натурализация в Брянской области.** Первые находки *R. japonica* сделаны Н. П. Виноградовым в Новозыбковском р-не в 1932 г. (MW0325326). Ю. Е. Алексеев собрал *R. japonica* в пгт. Комаричи, возле огородов, 6.09.1975 (MW0325325) и в г. Дятьково у ж.-д. станции, 15.09.1981 (MW0325325). П. З. Босек (1975) отмечал лишь использование как декоративного растения *R. sachalinensis*, но вполне возможно, что под этим названием в 1970-х скрывалась и *R. japonica*. В конспекте флоры левобережья, подготовленного Б. С. Харитонцевым (1986) имеется ссылка на находку Ю. Е. Алексеева в Комаричах, что свидетельствует о достаточно редком использовании рейнутрии в 1980-х годах. Сейчас рейнутрия достаточно регулярно встречается в крупных населенных пунктах и у кладбищ как декоративное растение.

Значительная часть находок рейнутрий относится к *R. × bohemica*. Ряд находок, сделанных до 2017 г., точно идентифицировать не удалось, т.к. гербарий собирался не всегда и находки автоматически отождествлялись с *R. japonica*. *R. sachalinensis* обнаружить не удалось, хотя некоторые рейнутрии по размеру и форме листа (особенно нижних листьев) очень её напоминали, но были лишены длинных волосков.

В настоящее время *R. japonica* зарегистрирован в 3 ячейках (рис. 1), *R. × bohemica* в 37 ячейках. Высокослые рейнутрии отмечены в 55 из 227 обследованных ячеек, что составляет 24,22 %, в 1 ячейке *R. × bohemica* отмечена в естественном местообитании – по днищу балки Нижний Судок в г. Брянске. Высокослые рейнутрии обнаружены на 72 флористических маршрутах из 320, активность составила  $137 / 19140 = 0,007$ . Максимальный маршрутный балл активности – 19, минимальный – 1, средний – 1,90.

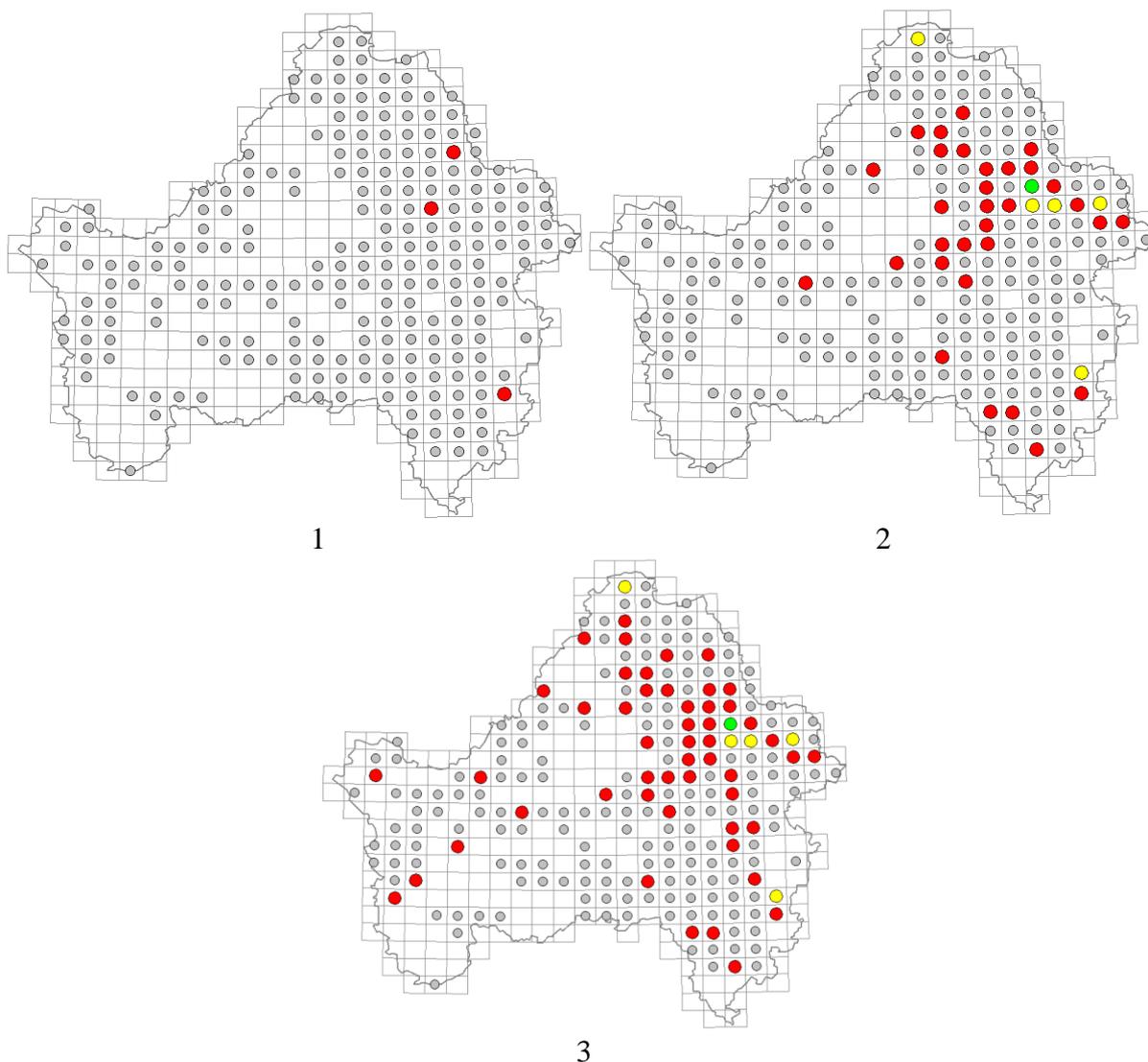


Рис. 1. Картограмма распространения рода *Reynoutria* на территории Брянской области: 1 – *R. japonica*; 2 – *R. x bohemica*, 3 – общее распространение, включая неидентифицированные виды.

**Инвазионный статус в Брянской области.** Виды рода *Reynoutria* на территории Брянской области отнесены к статусу 4 – чужеродные виды, натурализуются в нарушенных, полустественных и естественных местообитаниях, в регионе встречаются спорадически; в полустественных и естественных сообществах, могут формировать длительно существующие монодоминантные сообщества в местах заноса, обладают свойствами эдификатора. Размножаются преимущественно вегетативно, семенное возобновление часто отсутствует, подавлено или мало результативно в связи с отсутствием эффективных распространителей. Темпы их распространения низкие и видимо большинство этих видов не способно к распространению на значительные расстояния, но многие растения десятилетиями удерживают занятые территории и маркируют старые парки и заброшенные поселения.

**Фитоценотическая приуроченность представителей рода во флоре Брянской области.** Представители вида встречаются как сорное растение у дачных посёлков, на пустырях и мусорных местах, в канавах, у заборов и вблизи жилья, вдоль дорог, полотну и насыпям железных дорог. Разрастаются в заброшенных населенных

пунктах, парках и дачных участках. Встречаются у кладбищ, внедряясь в прилегающие местообитания. Не совсем понятно, каким образом диаспоры попадают в местообитания железных дорог. Отмечались на склонах и по днищу балок в г. Брянске. В Центральной и Западной Европе, в США отмечено расселение вида по берегам рек и ручьёв [5, 8, 9].

На территории Брянской области случаи внедрения рейнутрии в прибрежные местообитания не отмечены, но при исследованиях неоднократно наблюдали произрастание рейнутрии вдоль ливневой канализации в г. Брянске, что делает возможным распространение вида с помощью воды при таянии снега или ливней и попадании корневищ в естественные водотоки. Эколого-ценотическая стратегия: проявляет признаки конкурента, виолента, формируя монодоминантные мертвopoкpовные сообщества и вытесняя из захваченного местообитания другие виды растений. Пути и способы заноса: эргазиофигофит, эпекофит-колонофит-агриофит. Расселение рейнутрий происходит за счет вегетативного распространения с помощью корневищ или фрагментов побега, которые переносятся людьми, перемещаются с почвой и садовым мусором и с проточной водой во время половодья или ливневыми водами [9].

Последствия внедрения и биологическая опасность для природных экосистем: степень инвазионности вида на территории изученного региона средняя (I-Rank = 60).

#### Описание сообществ с рейнутрией

Рейнутрия формирует мертвopoкpовные маловидовые сообщества; на площади 100 м<sup>2</sup> произрастает 6–10 видов растений с низким проективным покрытием. Рейнутрия подавляет рост соседних растений за счет разрастания корневища, затенения и выделения аллелопатических веществ [5–7]. При выполнении описания почти все обнаруженные виды приурочены к границе сообщества, а в глубине зарослей рейнутрии встречаются крайне редко.

Рейнутрия длительно удерживается в местах культивирования и распространяется в природные местообитания (склоны балок, лесные опушки), уходя из населенных пунктов. Но эти сообщества достаточно компактны и серьезной угрозы для природных экосистем в настоящее время не представляют. В тоже время в Европе и США рейнутрия образует плотные и устойчивые монодоминантные травостой вдоль рек, приводя к уменьшению биоразнообразия. Зарубежными исследователями отмечается, что представители вида формирует монодоминантные сообщества ассоциации *Reynoutrietum japonicae* Görs et Müller in Görs 1975.

На территории Брянской области сообщества с видами рода *Reynoutria* принадлежат к классу травяной растительности, включающей однолетние и многолетние виды, произрастающие в затененных нитрофильных местообитаниях (таблица 1). Класс *Galio-Urticetea* Passarge ex Kopecký 1969 и дериватное сообщество *Reynoutria* [*Convulvuletalia sepium*].

Таблица 1

Характеристика структуры сообществ *Reynoutria* [*Convulvuletalia sepium*]

Описания	I	II	III	IV
Число описаний		20	11	20
ОПП, %	100	100	100	100
Число видов	16	22	22	24
Д.в. дериватного сообщества <i>Reynoutria</i>				
<i>Reynoutria</i> sp. ( <i>R. × bohemica</i> )	5	4	5	5
<i>Calystegia sepium</i>	+	1	+	+

Продолжение табл. 1

Д.в. класса <i>Galio-Urticetea</i>				
<i>Urtica dioica</i>	1	1	1	1
<i>Humulus lupulus</i>	–	+	–	1
<i>Aegopodium podagraria</i>	+	+	+	+
<i>Glechoma hederacea</i>	1	1	1	1
<i>Impatiens noli-tangere</i>	+	1	+	+
<i>Impatiens glandulifera</i>	–	1	–	+
<i>Galium aparine</i>	+	+	+	+
Д.в. союза <i>Aegopodion podagrariae</i> , класса <i>Epilobietea angustifolii</i>				
<i>Chelidonium majus</i>	+	+	+	+
<i>Geranium sibiricum</i>	+	+	+	+
<i>Arctium omentosum</i>	+	+	+	+
<i>Atriplex patula</i>	+	+	+	+
<i>Convolvulus arvensis</i>	+	+	+	+
<i>Echinocystis lobata</i>	+	–	+	+
Прочие виды				
<i>Acer negundo</i>	–	+	–	–
<i>Artemisia vulgaris</i>	–	+	г	–
<i>Taraxacum officinale</i>	–	–	+	+
<i>Sonchus arvensis</i>	–	+	–	–
<i>Ranunculus repens</i>	+	–	–	г
<i>Plantago major</i>	–	+	–	–
<i>Polygonum aviculare</i>	+	–	+	–
<i>Saponaria officinalis</i>	+	г	–	г
<i>Solidago canadensis</i>	–	–	г	+
<i>Geranium pratense</i>	–	+	–	–
<i>Echinochloa crus-galli</i>	–	–	+	г
<i>Trifolium pratense</i>	–	–	+	г
<i>Cyclachaena xanthiifolia</i>	–	–	–	+
<i>Phleum pratense</i>	–	–	+	г
<i>Erigeron canadensis</i>	–	–	г	–
<i>Bromopsis inermis</i>	–	г	–	–
<i>Elytrigia repens</i>	–	–	г	–
<i>Veronica chamaedrus</i>	–	г	–	г

Примечание: описания (I) – Брянский район, д. Добрунь, д. 102, ул. Деснянская; (II) – г. Брянск, Советский район, Центральное кладбище, участок 4,6; (III) – Выгоничский район, п. Кокино, индивидуальные участки (десятилетние посадки); IV – Брянский район, д. Тиганово, окраина, заброшенная усадьба.

Сообщества сложены высокорослыми представителями восточноазиатского происхождения *R. japonica* и *R. bohemica* (*R. × bohemica*), рассмотренные даже для центральных районов крупного города (описание II), ввиду заноса как декоративного растения видов рода *Reynoutria*, отсутствием контроля к размножению доминирующего вида. Это дериватное сообщество принадлежит классу *Epilobietea angustifolii*, по другим данным – *Galio-Urticetea*.

Верхний ярус биоценоза имеет высоту от 1,8 м, предельная высота доминирующего вида – 2,52 м (д. Тиганово, Брянский район). Флористический состав умеренно бедный, он увеличивается за счёт прочих видов, встречающихся единично. Бедность видового состава объясняется высокой конкурентноспособностью рейнутрии, подавляющей в фитогенном поле другие виды (рисунки 2–4). Доминирующий вид также имеет разветвлённую систему корневищ (корневой, подземной части), которая помогает достаточно быстро захватить территорию. Активное размножение участками корневищ компенсирует отсутствие плодов у растений.



Рис. 2. Внешний облик сообщества с рейнутрией (д. Тиганово, Брянский район)



Рис. 3. Сообщество с рейнутрией в стадии вегетации до цветения (Брянский район)

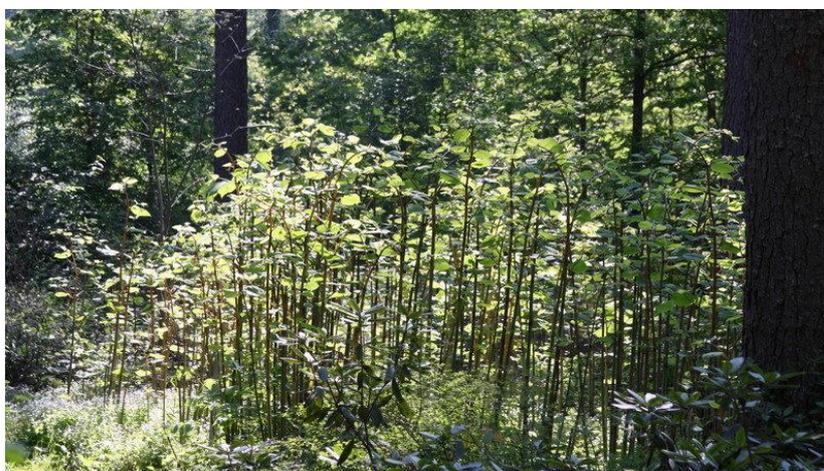


Рис. 4. Внедрение рейнутрии в древесные сообщества из культуры

В сообществе распространены низкотравные виды: *Ranunculus repens* L., *Geranium sibiricum* L., *Plantago major* L., *Polygonum aviculare* L., на периферических участках встречаются виды высокотравья – *Artemisia vulgaris* L., *Atriplex patula* L. В описаниях сообществ зарегистрированы лианы – *Humulus lupulus* L., *Convolvulus arvensis* L., которые используют в качестве опоры сухостойные деревья, а также подрост клёна ясенелистного.

Дериватные сообщества также слагаются нитрофильными видами; в них распространены диагностические виды двух классов *Epilobietea angustifolii*, *Galio-Urticetea*.

Местоположение и экология сообществ: они распространены по нарушенным или окультуренным местообитаниям, также арборетумам, в которых антропогенное вмешательство по формированию видового состава нарушено или приостановлено. Часто встречаются в рудеральных местообитаниях или на поздних стадиях сообществ в цикле антропогенных флуктуаций. Для освоения местообитаний растениям требуется от 4 до 8 лет, впоследствии они длительно сохраняются на территории. Предпочитают нарушенные, свежие (4,8–6,0 баллов), в основном нейтральные (6,3–7,7 баллов), богатые минеральным азотом (6,6–8,4 баллов) субстраты.

Экономическое значение и биологическая опасность: сообщества декоративны, обладают значительной хозяйственной ценностью, однако, обладают высокой инвазивной активностью, что ограничивает их применение в культуре; формируют большую зелёную массу и могут быть рекомендованы как фиторемедианты.

Внедряясь в естественные сообщества, полностью изменяют фитоценозы, вытесняют аборигенные виды. Все находки рейнутрии связаны с распространением их из культуры. Применение гербицидов, регулярное скашивание, а также использование укрывного материала даёт средние результаты.

Исследования вытяжек из почвы в сообществах с инвазивным видом *R. × bohemica* из местообитаний I и II, показали высокую аллелопатическую активность, выделение растениями ингибиторов роста (табл. 2).

Таблица 2

## Аллелопатическая активность инвазивного вида

Показатели биотестера	Почва под <i>Reynoutria</i> I	Почва под <i>Reynoutria</i> II
Проращение семян биотестера, % к контролю	32,88	33,18
Прирост корней биотестера, % к контролю	12,11	12,37
J*	22,11	24,44
ЕТ, %	23,02	21,34
УКЕ	172,0	170,0

Примечание: \* J – токсичность вытяжки. ЕТ – энергия прорастания. УКЕ – условные кумариновые единицы.

Образцы почвы, взятые в вариантах I и II под дериватными сообществами, обнаружили токсичность для биотестера (J = 22,11 и 24,44), в вариантах допустимая степень токсичности почвенных вытяжек была превышена (J = 15,0). Индекс фитотоксичности почвенной вытяжки сопоставим с фитоэффектом. Эффект торможения прорастания семян биотестера доказан для почвенных вытяжек в обоих образцах.

Аллелопатическое влияние на биотестер определено также для сообществ из двух местообитаний. Физиологически активные выделения растений оказывают ингибирующее влияние на биотестер, снижая в среднем энергию прорастания семян более чем на 50 %.

Наличие аллелопатически активных веществ в почве – водорастворимых колинов – выявлено при определении УКЕ: выше для первого образца, ниже – для второго. Выделение ингибиторов роста – колинов – для исследуемого инвазийного вида сравнимо с аллелопатической активностью древесного вида *Acer negundo* L., активно расселяющегося в различных видах сообществ [19]. Низкое обилие травянистых и кустарничковых видов, неудовлетворительное естественное возобновление растений в сообществах с рейнотрией определяется не только недостатком освещённости (высокая сомкнутость яруса, табл. 1), но и биохимическим подавлением растений высокоактивными видами. Эти данные подтверждаются мнением А.М. Гродзинского, что на почву без подстилки приходится от 66 до 99 % суммарной активности колинов [16].

**Заключение.** Обработан гербарный материал рода *Reynoutria* Houtt. в Гербарии БГУ (BRSU). На территории Брянской области отмечено 3 вида из рода *Reynoutria*: рейнотрия японская (*R. japonica* Houtt.), рейнотрия богемская (*R. bohemica* Chrtek et Chrjova, *R. × bohemica*) и рейнотрия сахалинская (*R. sachalinensis* (Fr. Schmidt ex Maxim.) Nakai.). На основании литературных данных гербарных материалов BRSU, а также данных портала iNaturalist изучено распространение представителей рода *Reynoutria* на территории Брянской области. Выявлено, что представители рода распространены в различных местообитаниях и преимущественно всех районах области, что отражено на созданных картах встречаемости видов. Наиболее часто встречаемым видом является рейнотрия богемская (*R. × bohemica*). Виды рода *Reynoutria* на территории Брянской области отнесены к статусу 4, обладают свойствами эдификатора. Эколого-ценотическая стратегия рейнотрии: проявляет признаки конкурента, виолента; по путям и способам заноса: эргазиофитогит, эпикофит-колонофит-агриофит. Сообщества с рейнотрией (дериватное сообщество *Reynoutria [Convulvuletalia sepium]*) принадлежат к классу *Galio-Urticetea* Passarge ex Корескú 1969. Сообщества после инвазии в местообитания, развиваются от 4 до 8 лет, затем длительный период времени сохраняются на территории. Низкое обилие травянистых и кустарничковых видов, неудовлетворительное естественное возобновление растений в сообществах с рейнотрией определяется не только недостатком освещённости, но и биохимическим подавлением растений высокоактивными видами и выделением колинов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майоров С.Р. Введение в инвазионную биологию растений / С.Р. Майоров, Ю.К. Виноградова. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2024. – 164 с.
2. Сенатор С.А. Инвазионные растения России: результаты инвентаризации, особенности распространения и вопросы управления / С.А. Сенатор, Ю.К. Виноградова // Успехи современной биологии. – 2023. – Т. 143, № 4. – С. 393-402. – DOI: 10.31857/S004232423040099.
3. Impact of invasive and native dominants on species richness and diversity of plant communities / M. Hejda, J. Sádlo, J. Kutlvašr et al. // Preslia. – 2021. – Vol. 93, No 3. – Pp. 181–201. – DOI: 10.23855/preslia.2021.181.
4. Economic costs of invasive alien species across Europe / P.J. Haubrock, A.J. Turbelin, R.N. Cuthbert et al. // NeoBiota. – 2021. – Vol. 67. – Pp. 153–190. – DOI: 10.3897/neobiota.67.58196.
5. Perseverance of management is needed – Efficient long-term strategy of *Reynoutria* management / P. Švec, I. Perglová, V. Fröhlich et al. // NeoBiota. – 2024. – Vol. 94. – Pp. 261-288.
6. Кадетов Н.Г. Трансформация компонентов биогеоценозов видами рода рейнотрия (*Reynoutria* Houtt.) на примере московской агломерации / Н.Г. Кадетов, М.А. Шамонова // Антропогенная трансформация природной среды. – 2024. – № 1. – Т. 10. – С. 6-17. – DOI: 10.17072/2410-8553-2024-1-6-17.
7. Фитосанитарный мониторинг инвазионных видов гибридогенного комплекса *Reynoutria* Houtt. (*Polygonaceae*) / А.Г. Куклина, О.А. Каштанова, О.Б. Ткаченко и др. // Бюллетень Главного ботанического сада. – 2020. – № 2. – С. 63-68.

8. Catalogue of alien plants of the Czech Republic (3rd edition): species richness, status, distributions, habitats, regional invasion levels, introduction pathways and impacts / P. Pyšek, J. Sádlo, J. Chrtěk et al. // *Preslia*. – 2022. – 94. – Pp. 477–577. – DOI: 10.23855/preslia.2022.447.
9. CABI. Invasive Species Compendium. *Reynoutria*. <https://www.cabi.org/isc/datasheet/4691>.
10. Vegetation of Europe: hierarchical floristic classification system of vascular plant, bryophyte, lichen, and algal communities / L. Mucina, H. Bültmann, K. Dierßen et al. // *Applied Vegetation Science*. – 2016. – Vol. 19 (Suppl. 1). – P. 3–264.
11. Braun-Blanquet J. Pflanzensoziologie. Grundzüge der Vegetationskunde. – Wien New York, 1964. – 865 s.
12. Международный кодекс фитосоциологической номенклатуры. 4-е издание / Ж.-П. Терийя, В. Вилнер, Ф. Фернандес-Гонсалес и др. // *Растительность России*. – 2022. – № 44. – С. 3-60. – DOI: 10.31111/vegus/2022.44.3 (International Code of Phytosociological Nomenclature. 4th edition / J.-P. Theurillat, W. Willner, F. Fernández-González et al. // *Applied Vegetation Science*. – 2021. – Vol. 24. – P. e12491. – <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/avsc.12491>).
13. Zeigerwerte von Pflanzen in Mitteleuropa / H. Ellenberg, H. E. Weber, R. Dull et al. – 2 Aufl. – Göttingen: Verlag Erich Goltze GmbH & Co KG, 1992. – 258 S.
14. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России / П.Ф. Маевский. – М.: Тов-во научных изданий КМК, 2014. – 635 с.
15. Naturalization and invasion of alien plants: concepts and definitions / D.M. Richardson, P. Pyšek, M. Rejmanek et al. // *Diversity and distribution*. – 2000. – Vol. 6. – P. 93–107.
16. Сенатор С.А. Протокол оценки состояния популяций инвазионных видов растений / С.А. Сенатор, Ю.К. Виноградова // *Трансформация экосистем*. – 2024. – Т. 7, № 2. – С. 12-27. – DOI: 10.23859/estr-221107.
17. Гродзинский А.М. Аллелопатия в жизни растений и их сообществ / А.М. Гродзинский. – Киев: Наук. думка, 1965. – 198 с.
18. ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. – М.: Стандартинформ, 2010. – 20 с.
19. ГОСТ 58595 – 2019. Почвы. Отбор проб. – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.
20. Ерёмченко Ю.А. Аллелопатическая активность инвазионных древесных видов / Ю.А. Ерёмченко // *Российский Журнал биологических инвазий*. – № 2. – 2014. – С. 39-33.

*Поступила в редакцию 10.02.2025 г.*

#### TO THE QUESTION OF DISTRIBUTION AND ECOLOGICAL AND BIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF REPRESENTATIVES OF THE GENUS *REYNOUTRIA* HOUTT. IN THE BRYANSK REGION

*M. V. Avramenko, L. A. Zemskova, O. N. Chigray*

Long-term studies were carried out within the framework of organized biomonitoring of alien species in the territory of the old developed region, since invasive species of the genus *Reynoutria* Houtt. pose a threat to communities and economic security due to their high regeneration potential. Three species of the genus *Reynoutria* have been noted in the Bryansk region: *R. japonica* Houtt., *R. bohemica* Chrtěk et Chrjova (*R. × bohemica*) and *R. sachalinensis* (Fr. Schmidt ex Maxim.) Nakai. A significant part of the reinoutria finds belong to *R. × bohemica*. It has been established that representatives of the genus are widespread in various habitats and mainly in all areas of the region. Species of the genus *Reynoutria* in the Bryansk region are assigned to status 4 (alien species, naturalize in disturbed, semi-natural and natural habitats), have the properties of an edificator. Ecological-coenotic strategy: shows signs of a competitor, violent, *Reynoutria* disperses by vegetative spread with the help of rhizomes or fragments of shoots. Derivative communities with *Reynoutria* (*Reynoutria* [*Convulvuletalia sepium*]) belong to the class *Galio-Urticetea* Passarge ex Kopecký 1969, they are often found in ruderal habitats, with fluctuations on lawns and plantings. Communities persist for a long time, their development requires from 4 to 8 years. Representatives of the genus *Reynoutria* secrete growth inhibitors – colines, which is proven by studying the allelopathic activity of plants. Low abundance of herbaceous and shrub species, unsatisfactory natural regeneration of plants in communities with *Reynoutria* is determined not only by the lack of illumination, but also by the biochemical suppression of plants by highly active species. Keywords:

**Keywords:** invasive species; *Reynoutria*; ecological-coenotic confinement, allelopathic activity; communities; Bryansk region; Non-Black Earth Region of the Russian Federation.

**Авраменко Марина Васильевна**

кандидат биологических наук, доцент кафедры географии, экологии и землеустройства, ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», г. Брянск, РФ.

E-mail: [avramenko\\_marina84@mail.ru](mailto:avramenko_marina84@mail.ru)

ORCID: 0000-0002-1403-4485

AuthorID: 840070

**Avramenko Marina Vasilyevna**

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Geography, Ecology and Land Management, FSBEI HE «Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky», Bryansk, RF.

E-mail: [avramenko\\_marina84@mail.ru](mailto:avramenko_marina84@mail.ru)

ORCID: 0000-0002-1403-4485

AuthorID: 840070

**Земскова Лолита Алексеевна**

аспирант кафедры географии, экологии и землеустройства, ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», г. Брянск, РФ.

E-mail: [eco\\_egf@mail.ru](mailto:eco_egf@mail.ru)

**Zemskova Lolita Akekseevna**

postgraduate student of the Department of Geography, Ecology and Land Management, FSBEI HE «Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky», Bryansk, RF.

E-mail: [eco\\_egf@mail.ru](mailto:eco_egf@mail.ru)

**Чиграй Ольга Николаевна**

кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры географии, экологии и землеустройства, ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», г. Брянск, РФ.

E-mail: [chigrai-olga@mail.ru](mailto:chigrai-olga@mail.ru)

ORCID: 0000-0001-7230-5282

AuthorID: 848303

**Chigrai Olga Nikolaevna**

Candidate of Biological Sciences, Senior lecturer of the Department of Geography, Ecology and Land Management, FSBEI HE «Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky», Bryansk, RF.

E-mail: [chigrai-olga@mail.ru](mailto:chigrai-olga@mail.ru)

ORCID: 0000-0001-7230-5282

AuthorID: 848303

## ДЕТАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА ФИТОТЕСТИРОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ ПО УЯЗВИМОСТИ АПИКАЛЬНЫХ МЕРИСТЕМ

© 2025. *Е. В. Галактионова, А. И. Сафонов*

В работе даны варианты качественных модификаций апикальных частей фитоиндикаторов в ответ на специфический и неспецифический стресс, вызванный повышенным содержанием отдельного токсического элемента в почвенно-водном растворе или группы поллютантов в типичных пропорциях для техногенного загрязнения. Эксперимент рассмотрен как частный случай корневого теста. Выявленные характерные преобразования калиптрогена, дерматокалиптрогена, дерматогена, периблемы, плеромы, колумеллы, ризодермы, пре-дифференциации клеток центрального цилиндра, асимметричности формирования корневого чехлика сопряжены с высокими концентрациями (более 3 ПДК) Ni, Cu, Co, Cd, Hg, Pb и значениями в зоне металлургического импакта для элементов Mn, Fe, Zn в субстрате. Методический приём может быть востребован в полевой и лабораторной диагностике уровня фитотоксичности почв аграрного и(или) хозяйственно-техносферного назначения. Точка роста нижнего концевое двигателя, являясь первичным барьером в контакте растительного организма с субстратом, не только дифференцированно реагирует на специфические условия среды, но и формирует каскад структурных преобразований, отражающихся на всей архитектонике растения-индикатора.

**Ключевые слова:** экологический мониторинг, фитопатология, структурная ботаника, строение корня, точка роста, фитоиндикация, антропогенное загрязнение, токсичность почвы.

**Введение.** В тотальной [1, 2] и локальной [3, 4] системе диагностики экотопов с высоким уровнем антропогенной нагрузки [5–7] использование методов биотестирования [8, 9] является оправданным с точки зрения получения информации реального отклика тест-организма на воздействие потенциально агрессивного агента в среде обитания и (или) почвенно-водном субстрате [10–12]. Разрабатываемые многочисленные методы и способы оценки природных сред с помощью витальных экспериментов [1, 4, 8, 10, 11, 13, 14] во многом должны быть адаптированы к тем научно-техническим возможностям и хозяйственным потребностям, которые предусматривают их использование в конкретном регионе [4, 10, 15, 16]. При этом важно естественное сочетание как образцов тестируемых субстратов, так и тест-видов, используемых для реакционной оценки неблагоприятного фактора.

Цель работы – выделить качественные отличия в строении апикальных меристем корневых систем тест-видов в ответ на различные загрязнители (на примере ионов тяжелых металлов), характерные для высокого уровня техногенеза в антропогенно напряженных регионах.

**Материал и методика исследования.** Образцы почв в корнеобитаемом слое травянистых индикаторных видов были отобраны в зонах высокого техногенного (как вариант антропогенного) воздействия, уровень и специфика которого установлены ранее [17–19]. Для параллельного (контрольно-сравнительного) вторичного эксперимента в лабораторных условиях были приготовлены растворы нитратных форм тяжелых металлов в диапазоне 3, 4 и 5 ПДК, использован также парный характер загрязнения. Приняты во внимание особенности опытов по фитотестированию в условиях техногенных экосистем [20–22] и частные примеры методик по биотестированию почв [23]. Структурно-функциональный аппарат меристем тест-видов изучен при анализе зародышевого корневого аппарата в норме и патологии [24] и в период 2–3 недель при прорастании. Работа является продолжением ранее проведенной серии экспериментов по ризологическому фитотестированию [18, 25, 26].

**Анализ результатов.** Давленные препараты и продольные срезы точек роста корневых систем тест-видов из числа апробированных фитоиндикаторов в дифференциации для одно- и двудольных растений не дали принципиальных отличий. Хотя отмечена большая чувствительность у представителей двудольных и числа видов семейств капустных и астровых. Наиболее оптимальным объектом в изучении корневых меристем (по дифференцированной уязвимости структур и выявлению локусов специфических деградативных процессов и преднекротических образований в меристематических тканях) выделены витальные препараты *Berteroa incana* (L.) DC., *Echium vulgare* L., *Taraxacum officinale* F.H.Wigg. и *Elytrigia repens* (L.) Desv. ex Nevski. Учитывая специфику эксперимента, целевая программа была ограничена выявлением устойчивых качественных реакций, поэтому рабочие концентрации токсических элементов в эксперименте для обнаружения мишеней уязвимости были сориентированы на уровне трех предельно-допустимых (в лабораторном эксперименте при подготовке водных растворов нитратных форм) концентраций и (или) того уровня загрязнения, который был предварительно определён в почвенных образцах.

Полученные результаты были рассмотрены в моно-, би- и многофакторном эквивалентах загрязнения, при этом общая тенденция деградативных процессов сохраняется и увеличивается суммационный эффект, который в 28–35 % случаев приводит к замиранию ростовых процессов на 9–11 сутки эксперимента и массовым некрозам корневой системы.

При монофакторном загрязнении никелем (рис. 1) в первую очередь уязвимы структуры нижнего дерматогена и боковых частей калиптрогена, вторичными мишенями уязвимости являются периферические отделы центрального цилиндра (инициалей), которые по морфологии всего среза дифференцируются в дистальные части плеромы, наблюдается асимметричность в очагах поражения.

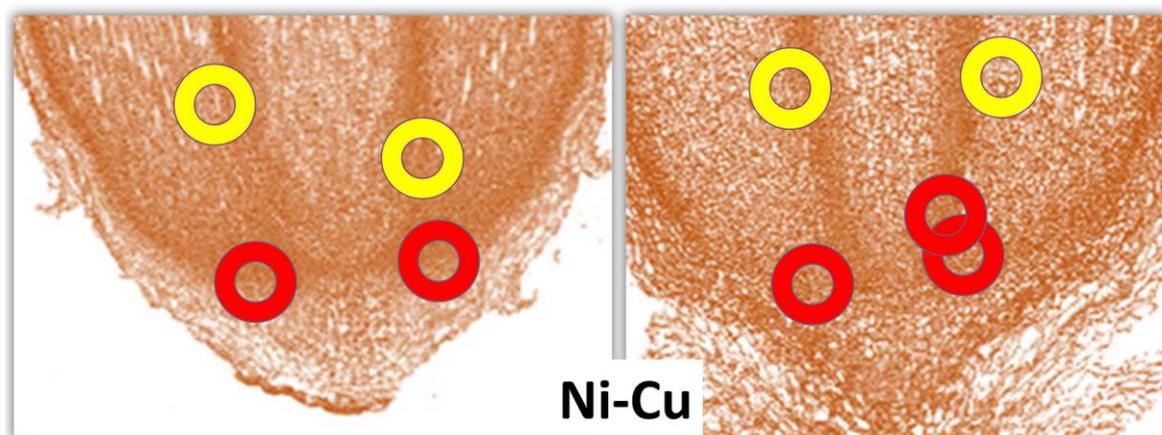


Рис. 1. Функциональные мишени уязвимости апикальных меристем тест-видов растений в условиях загрязнения субстрата ионами никеля и меди (более 3 ПДК)

Сходными процессами характеризуется и реакция растений на высокие концентрации в почвенно-водном растворе ионов меди, однако фокус уязвимости концентрируется ближе к центральной части дерматогена и имеет рассредоточенный характер локальных проявлений (на рис. 1 показано красным), тогда как периферические отделы центрального цилиндра и границ перехода между плеромой и перилеммой (на рис. 1 показано жёлтым) являются условно симметричными на продольном срезе, а значит формируют сплошное кольцо в зоне первичной дифференциации клеточных структур.

Важно отметить, что при монофакторном и парном загрязнении указанными металлами (Ni-Cu) не наблюдается изменений в строении осевой части центрального цилиндра, колумеллы и корневого чехлика, что важно при формировании неизменённого габитуса растения в целом.

Характер повреждения корневых меристем при загрязнении ионами кобальта и кадмия (рис. 2) является более глубинным и затрагивает принципиально важные участки серии апикальных меристем, которые, по-видимому, могут провоцировать патологии на более заметном морфологическом уровне для всей архитектоники растения по вегетативной надземной части особи. В условиях 3–5-кратного эквивалентного загрязнения кобальтом в апикальных меристемах кончика корня слабо дифференцируется зона дерматогена и ризодерма формируется с задержкой по сравнению с образцами контроля. Мишени уязвимости при таком характере загрязнения – ряд клеток центрального цилиндра, из которых в последствии образуется или могла бы быть образована стела, – эти клетки на продольных разрезах на 30–50 % представлены некротическими образованиями. Причем локализация таких нарушений имеет четко выраженную колонку на протяжении всей зоны первичных меристем. В сравнении с другими токсичными элементами для изучаемой группы тканей кобальт обладает высокой миграционной способностью и аккумулирует вредные для развития корня проявления в самых центральных конформационных зонах.

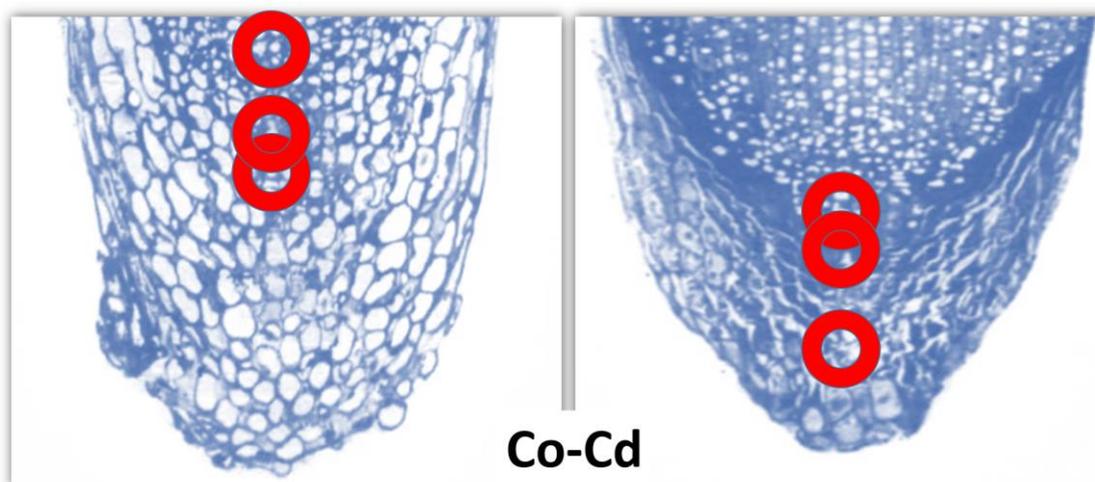


Рис. 2. Функциональные мишени уязвимости апикальных меристем тест-видов растений в условиях загрязнения субстрата ионами кобальта и кадмия (более 3 ПДК)

При кадмиевом загрязнении сохраняется гистологически визуальный барьер дерматогена и морфология корневого чехлика, однако нарушается деятельность самой активной части меристематического аппарата – калипрогена; колумелла диффузно представлена на общем срезе, при этом слабо дифференцируются крахмальные зёрна её клеток (рис. 2). Общий характер воздействия группы Co-Cd – это поражение центральных конформационных тканей вдоль зоны всей меристематической активности, формируя колонку в ряд локальных некротических проявлений. Суммационное влияние обоих металлов при двухфакторном эксперименте провидит к летальному эффекту всей особи на конец второй недели наблюдений. Предположено, что в природных условиях, преодолевая токсичные барьеры, растения компенсаторно избегают очагов агрессивности почвенно-водного контакта и меняют градус (ось) роста в сторону меньшей локальной токсичности.

В фитодиагностическом эксперименте сходный характер трансформации структур апикальных меристем кончика корня проявила пара элементов в монофакторном загрязнении ртутью и свинцом. Это периферическое поражение ризодермы и корневого чехлика (рис. 3). Ртуть, по-видимому, является первым (из исследуемых) токсичных элементов, который взаимодействует непосредственно с клетками корневого чехлика. Так называемые элиминирующие (сброшенные) клетки корневого чехлика в условиях ртутного загрязнения подвержены лизису в 4–5 раз быстрее, чем в норме.

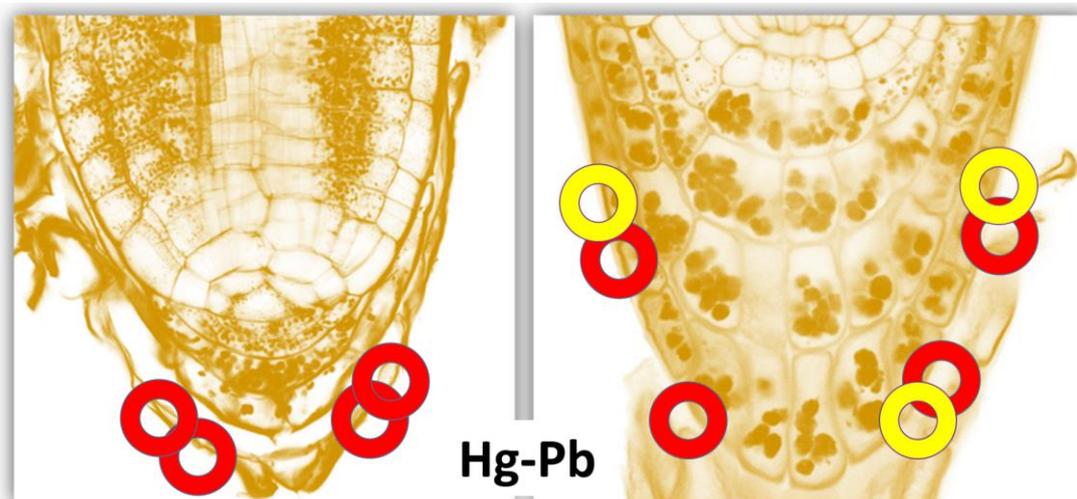


Рис. 3. Функциональные мишени уязвимости апикальных меристем тест-видов растений в условиях загрязнения субстрата ионами ртути и свинца (более 3 ПДК)

Свинцовые атаки на корневые меристемы фокусируются в области периферических клеток колумеллы (по некрозам в этой зоне наблюдений, рис. 3), что может объяснить резкую смену направления роста корня при точечном взаимодействии с Pb-содержащей агрессивной средой в натуральных условиях.

Разнонаправленные эффекты состояния корневых апикалей были отмечены в группе воздействия марганца, железа и цинка: наблюдаются как тканевые мишени с элиминацией тканей или некрозами (показано красным, рис. 4), а также витализационные эффекты при усиленном росте и развитии (в сравнении с контрольными образцами) – локусы гиперплазии (показано зелёным, рис. 5), что также не является нормой и может быть причиной многочисленных тератных образований надземных структур.

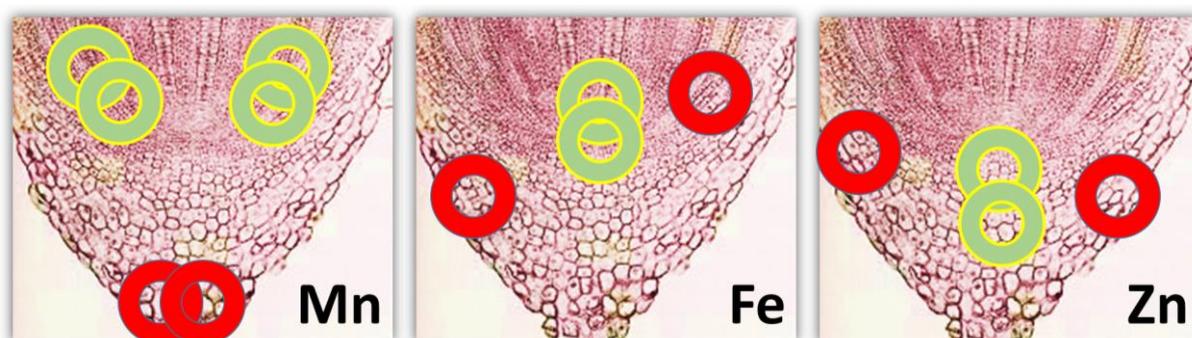


Рис. 4. Функциональные мишени уязвимости и гиперфункции апикальных меристем тест-видов растений в условиях загрязнения субстрата ионами марганца, железа и цинка (импактные концентрации металлургического производства), пояснения в тексте

Марганцевогенные мишени являются причиной элиминации клеток нижнего отдела и периферической части корневого чехлика, гиперплазии периблемы и плеромы в симметричном изображении на продольном срезе. При высоких концентрациях железа нивелируются участки ризодермы, дерматогена и периблемы, хотя характер их проявления фрагментарный и не образует сплошного кольца, т.е. не симметричен на продольном разрезе; гиперплазия отмечена в области активности калипрогена и нижних отделов дерматогена. При цинковом воздействии наблюдаются частые некрозы краевого дерматогена и участков ризодермы на первых стадиях её развития; гиперплазия нижней части калипрогена и всей зоны колумеллы. Даже на таком структурном уровне наблюдения можно отметить (подтверждается) функциональный антагонизм цинка с ионами кадмия, свинца и ртути.

#### **Выводы.**

1. Метод фитотестирования (как вариант проведения мониторинговых исследований диагностического назначения) на основании корневого теста может быть значительно детализирован при использовании структурно-токсикологического анализа по состоянию апикальных меристем в кончике корня. Эта зона является первым и наиболее чутко реагирующим барьером в фазовом переходе между живой и неживой природой, т.е. дискретно отделимой особью и её окружением. Большинство используемых фитоиндикаторов антропогенно трансформированных регионов в стартовых своих реакциях при прорастании преодолевают в первую очередь барьер ростовых процессов зародышевого корня, поэтому уже на первых стадиях 2-3-суточного эксперимента можно получить первичную информацию о специфике загрязнения эдафической среды.

2. Дифференцировать характер воздействия конкретного поллютанта достоверно возможно в монофакторном эксперименте; при добавлении других токсичных элементов в почвенно-водную среду характер воздействия смешивается, однако на практике токсикологического анализа, как правило, можно выделить приоритетные загрязнители, учитывая также близость конкретных источников загрязнения и формы импакта их на аккумулятивные природные среды.

3. Доказано, что концентрации некоторых тяжелых металлов в пределах 3 ПДК вызывают специфические реакции в структурной организации меристематического аппарата тест-растений, что также обуславливает проявление патологий (в случае выживания) на уровне габитуса и архитектоники растения в целом.

*Исследование выполнено в рамках деятельности молодежной лаборатории «Диагностика и механизмы адаптации природных и антропогенно-трансформированных экосистем Донбасса» (номер госрегистрации 124051400023-4).*

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Урбозкодиагностика промышленных городов Центрального Черноземья / С.А. Куролап, О.В. Клепиков, Т.И. Прожорина [и др.]; РНФ, Воронежский государственный университет. – Воронеж: Цифровая полиграфия, 2022. – 255 с. – ISBN 978-5-907669-06-2. – EDN: HEQQGA.
2. Remote monitoring of factors determining the environmental safety of urban areas / S. Yeprintsev, S. Kurolap, O. Klepikov, P. Vinogradov // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 389. – P. 03030. – DOI: 10.1051/e3sconf/202338903030. – EDN: WPFKSG.
3. Корниенко В.О. Ретроспективный анализ антропогенного загрязнения города Донецка. Вибрационно-акустическое шумление // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 1. – С. 93–100. – DOI: 10.5281/zenodo.12532574. – EDN: TSWEOI.
4. Assessment of the impact of technogenic air pollution on the social processes of large urbanized regions / S. Yeprintsev, S. Kurolap, O. Klepikov, S. Shekoyan // E3S Web of Conferences. – 2020. – Vol. 215. – P. 03009. – DOI: 10.1051/e3sconf/202021503009. – EDN: DBPHXD.

5. Определение пределов устойчивости экосистемных функций горно-луговой черноземовидной почвы при загрязнении цинком / А.А. Кузина, Е.С. Храпай, С.И. Колесников [и др.] // Биосфера. – 2024. – Т. 16, № 3. – С. 352–359. – DOI: 10.24855/biosfera.v16i3.943. – EDN: JCNDFU.
6. Моделирование и экспериментальная проверка процессов разделения биоклеток по величине магнитной восприимчивости / В.Н. Павлов, В.Н. Калаев, В.О. Корниенко [и др.] // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. – 2022. – Т. 10, № 1(36). – DOI: 10.26102/2310-6018/2022.36.1.010. – EDN: AJYQDO.
7. Yepintsev S.A. Geoinformation technologies as a mechanism for assessing environmental risks to public health in the conditions of technogenic air pollution in cities // Ecology Economy Informatics. Geoinformation technologies and space monitoring. – 2020. – Vol. 2, No. 5. – P. 9–13. – DOI: 10.23885/2500-123x-2020-2-5-9-15. – EDN: XIYQIQ.
8. Корниенко В.О., Авдеева К.А., Елизаров А.О. Биологические эффекты переменного магнитного поля промышленной частоты, на примере кукурузы сахарной // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2023. – № 4. – С. 60–67. – EDN: JGJAHB.
9. Мирненко Н.С. Пыльца как тест-система индикации неблагоприятной городской среды (на примере г. Донецка) // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2023. – № 3. – С. 12–17. – EDN: JQCOXN.
10. Колесников С.И. Методология оценки эффективности рекультивации нарушенных земель по степени восстановления экологических функций почвы // Рекультивация нарушенных земель: технологии, эффективность и биоразнообразие. – Новокузнецк: СибГИУ, 2024. – С. 108–109. – EDN: QDRXMJ.
11. Ecological State Assessment of Urban Soils by Bioassay / T. V. Bardina, M. V. Chugunova, L. P. Kapelkina [et al.] // Water, Air, & Soil Pollution. – 2022. – Vol. 233, No. 1. – DOI: 10.1007/s11270-021-05475-8. – EDN: HCOSCA.
12. Moshenko D., Kuzina A., Kolesnikov S. Comparative assessment of the Black soils sustainability in the Central Caucasus and the Caucasus to pollution with lead, chromium, copper, nickel and oil // Sustainable Development of Mountain Territories. – 2020. – Vol. 12, No. 1(43). – P. 75-87. – DOI: 10.21177/1998-4502-2020-12-1-75-87. – EDN: VOURSC.
13. Frunze O. Sorption capacity of ornamental herbaceous plants under conditions of soil contamination with lead // E3S web of conferences. – 2023. – Vol. 462. – P. 02004. – DOI: 10.1051/e3sconf/202346202004. – EDN: BGOFEZ.
14. Сафонов А.И. Фитоэмбриональный скрининг в экологическом мониторинге Донбасса // Зеленый журнал - Бюллетень ботанического сада Тверского государственного университета. – 2017. – № 3. – С. 5–12. – EDN: UYHXGO.
15. Зелёные насаждения городов Центральной России (на примере Воронежа, Липецка, Тулы) как фактор экологической безопасности / С.А. Епринцев, О.В. Клепиков, С.В. Шекоян, П.М. Виноградов // Экологические проблемы использования горных лесов. – Краснодар: КубГУ, 2024. – С. 98-102. – EDN: BNAGJM.
16. Пирко И.Ф., Корниенко В.О. Ресурсы флоры Юга Восточно-Европейской равнины. Аборигенные виды порядка Злакоцветные (Poales small) для озеленения городов Донецко-Макеевской агломерации // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2024. – № 3. – С. 24–37. – DOI: 10.5281/zenodo.14532037. – EDN: JJBGYH.
17. Phytomonitoring in Donbass for identifying new geochemical anomalies / I.I. Zinicovscaia, A.I. Safonov, N.S. Yushin [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – Vol. 94, No. 13. DOI: 10.1134/S1070363224130048.
18. Сафонов А.И. Экологический фитомониторинг антропогенных трансформаций. – Донецк: ДонГУ, Издательский дом «ЭДИТ», 2024. – 289 с. – ISBN 978-5-605-24266-6. – EDN: QVJSQE.
19. Сафонов А.И. Фитогеохимический мониторинг антропогенно измененных территорий Донбасса // Актуальные проблемы экологии и природопользования. – 2024. – С. 199–203. – EDN: DOFUKB.
20. Калинина А.В. Диагностика эдафотопов некоторых отвалов угольных шахт г. Макеевки методами фитотестирования // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 1-2. – С. 6-12. – EDN: OJDSTR.
21. Калинина А.В. Диагностика фитоценозов породного отвала шахты «Калиновская-Восточная» на основе системных индексов разнообразия // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2020. – № 3-4. – С. 6–10. – EDN: ZLEQFR.
22. Калинина Ю.С., Сафонов А.И. Рабочая схема ландшафтной индикации в Донецке: дизайн и критерии устойчивости геосистем // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2024. – № 3. – С. 14–23. – DOI: 10.5281/zenodo.14531840. – EDN: GAKMLH.

23. Использование методов биотестирования для оценки экологического состояния почвогрунтов рекультивированного карьера / Т.В. Бардина, М.В. Чугунова, В.В. Кулибаба, В.И. Бардина // Биосфера. – 2020. – Т. 12, № 1-2. – С. 1-11. – DOI: 10.24855/BIOSFERA.V12I1.539. – EDN: NEQGBA.
24. Сафонов А.И. Структурная разнокачественность эмбриональных структур фитоиндикаторов в Донбассе // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2016. – № 3-4. – С. 23–29. – EDN: YUDMKW.
25. Турчанинова А.В. Ризологическое фитотестирование почв Донбасса // Вестник студенческого научного общества ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет». – 2024. – Т. 1, № 16. – С. 160–164. – EDN: GDQXZC.
26. Галактионова Е.В., Сафонов А.И. Совместные разработки по ризологическому фитотестированию почв в нарушенных биотопах // Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. – Донецк: ДонГУ, 2024. – Т. 3: Биологические и медицинские науки, экология. – С. 45. – EDN: CGDODP.

*Поступила в редакцию 30.01.2025 г.*

#### DETAILING THE METHOD OF PHYTOTESTING POLLUTED SOILS BY THE VULNERABILITY OF APICAL MERISTEMS

*E. V. Galaktionova, A. I. Safonov*

The paper presents options for qualitative modifications of the apical parts of phytoindicators in response to specific and non-specific stress caused by an increased content of a single toxic element in a soil-water solution or a group of pollutants in typical proportions for anthropogenic pollution. The experiment is considered as a special case of the root test. The revealed characteristic transformations of calyptrogen, dermatocaliprogen, dermatogen, periblem, pleroma, columella, rhizoderm, cell differentiation of the central cylinder, and asymmetry of root sheath formation are associated with high concentrations (more than 3 MPC) of Ni, Cu, Co, Cd, Hg, Pb and values in the metallurgical impact zone for Mn, Fe, Zn. The methodological technique may be in demand in field and laboratory diagnostics of the level of phytotoxicity of soils for agricultural and(or) economic and technospheric purposes. The growth point of the lower end motor, being the primary barrier in contact of the plant organism with the substrate, not only reacts differentially to specific environmental conditions, but also forms a cascade of structural transformations that affect the entire architectonics of the indicator plant.

**Keywords:** ecological monitoring, phytopathology, structural botany, root structure, growth point, phytoindication, anthropogenic pollution, soil toxicity.

**Галактионова Елена Владимировна**  
заведующий кафедрой «Биология»  
НАО Северо-Казахстанский  
университет им. М. Козыбаева,  
г. Петропавловск, Республика Казахстан.  
E-mail: galaktionova7272@mail.ru

**Galaktionova Elena**  
head of the department of Biology,  
M. Kozybaev North Kazakhstan University,  
Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan.

**Сафонов Андрей Иванович**  
кандидат биологических наук, доцент;  
заведующий кафедрой ботаники и экологии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: andrey\_safonov@mail.ru  
ORCID: 0000-0002-9701-8711  
AuthorID: 957581

**Safonov Andrey**  
candidate of biological sciences, docent;  
head of the department of Botany and Ecology,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## РЕГИСТРАЦИЯ ПРОФИЛОГРАММ МОРСКИХ И ПРЕСНОВОДНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ С ПОМОЩЬЮ ПОГРУЖНОГО АВТОНОМНОГО МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ЗОНДА

© 2025. *Р. И. Горбунов, С. В. Чуфицкий, С. М. Романчук*

Выполнены натурные испытания автономной станции многопараметрических измерений в условиях пресных и морских водных объектов. Представлены результаты регистрации профилограмм изменения гидрофизических (температура, электропроводность, мутность, растворенный кислород, щёлочность, окислительно-восстановительный потенциал) и биологических (содержание хлорофилла, квантовый выход и интенсивность флуоресценции клеток фитопланктона) показателей Павлопольского и Старокрымского водохранилищ, а также прибрежной зоны Азовского моря в окрестностях с. Юрьевка. Показано изменение распределения и фотосинтетической активности природного фитопланктона в горизонтах морской воды. Получены гидрофизические профили исследуемых водных объектов. Доказана эффективность применения станции многопараметрических измерений для экологического мониторинга поверхностных природных вод с возможностью регистрации профилограмм основных показателей водной среды.

**Ключевые слова:** станция многопараметрических измерений, Азовское море, Павлопольское водохранилище, Старокрымское водохранилище, гидрофизические показатели воды, флуоресценция хлорофилла, фитопланктон.

**Введение.** Оценка состояния крупных водных объектов и морских акваторий требует большого количества измерений, охватывающих большие территории. Точечный отбор и анализ проб в данном случае крайне неэффективен. Для данных целей используют многопараметрические зонды, которые способны в автономном режиме выполнять непрерывную регистрацию данных. При наличии мониторинговой сети, образованной совокупностью таких устройств, а также при возможности регистрации вертикального изменения параметров водной среды становится возможной реализация задач по оценке степени загрязнения, изучению динамики изменения параметров среды и отклика биоты на различные виды загрязнений, дальнейшему прогнозированию состояния акваторий. Таким образом, разработка измерительных профилирующих зондов является приоритетной задачей при реализации мониторинговых исследований морей и океанов [4, 5, 8]. Отдельные исследования посвящены изучению крупных водохранилищ [9]. Как правило, такие зонды разрабатываются под конкретные задачи, что обуславливает их конструкционные особенности, набор датчиков и проч. Вместе с датчиками проводимости, солёности, рН используют различные анализаторы спектра [1, 8], гидроакустические устройства [9], освещённости водного слоя [8] и флуоресценции фототрофных организмов [6]. Отдельный интерес представляет методология проведения измерений с определением скорости движения профилирующих устройств, частоты опроса датчиков и длительности автономной работы зондов [7].

На данный момент существует целый ряд многопараметрических измерительных комплексов, например [7, 10, 11]. Однако большинство таких измерителей не отличаются дешевизной, а также ориентированы на решение узкого перечня задач. В таких условиях возникает необходимость в самостоятельной разработке новых измерительных комплексов, либо их частей. В данной работе представлены результаты

натурных испытаний автономной станции многопараметрических измерений (АСМИ), разработанной на базе Донецкого государственного университета.

Целью исследования являлось проведение натурных испытаний автономной станции многопараметрических измерений и отработка методики регистрации профилограмм пресноводных и морских водных объектов.

**Материалы и методы исследования.** При проведении полевых испытаний АСМИ проводили измерение профилей гидрофизических и биологических характеристик на глубоководных водохранилищах, выполняли оценку воспроизводимости получаемых данных, инерционность датчиков при различных протоколах профилирования. Работы проводились в прибрежных водах Азовского моря (рис. 1, А), а также на территории Старокрымского и Павлопольского водохранилищ (рис. 1, Б и В, соответственно).



Рис. 1. Карты расположения мест проведения испытаний: А – Азовское море; Б – Старокрымское водохранилище; В – Павлопольское водохранилище

Измерительный комплекс включал в себя следующие компоненты:

1. Погружной флуориметр, предназначенный для регистрации флуоресценции

хлорофилла, определения его количественного содержания, а также для оценки фотосинтетической активности фитопланктона.

2. Электромагнитный измеритель скорости течения (ЭМИС).

3. Компактный погружной многопараметрический зонд Aquaread AP-2000, позволяющий измерять параметры температуры, щелочности рН, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), растворенного кислорода, электрической проводимости, мутности, солёности, удельного веса под водой.

4. Разработанный экспериментальный образец зонда с комплектом датчиков, регистрирующих изменение температуры, электропроводности, мутности, количества растворенного в воде кислорода, щёлочности, окислительно-восстановительного потенциала.

Перед началом измерений все датчики прошли техническое обслуживание и калибровку в лабораторных условиях согласно технической документации.

#### Результаты исследования.

**Измерение профилей гидрофизических и биологических характеристик на глубоководных водохранилищах.** В качестве объектов исследования были выбраны Старокрымское и Павлопольское водохранилища (рис. 1, Б и В, соответственно).

На первом этапе измерения проводились с помощью компактного погружного многопараметрического зонда Aquaread AP-2000. Регистрацию данных выполняли через каждый метр до глубины в 12 метров. По результатам проведенных измерений были получены графики профилей гидрофизических параметров (рис. 2).

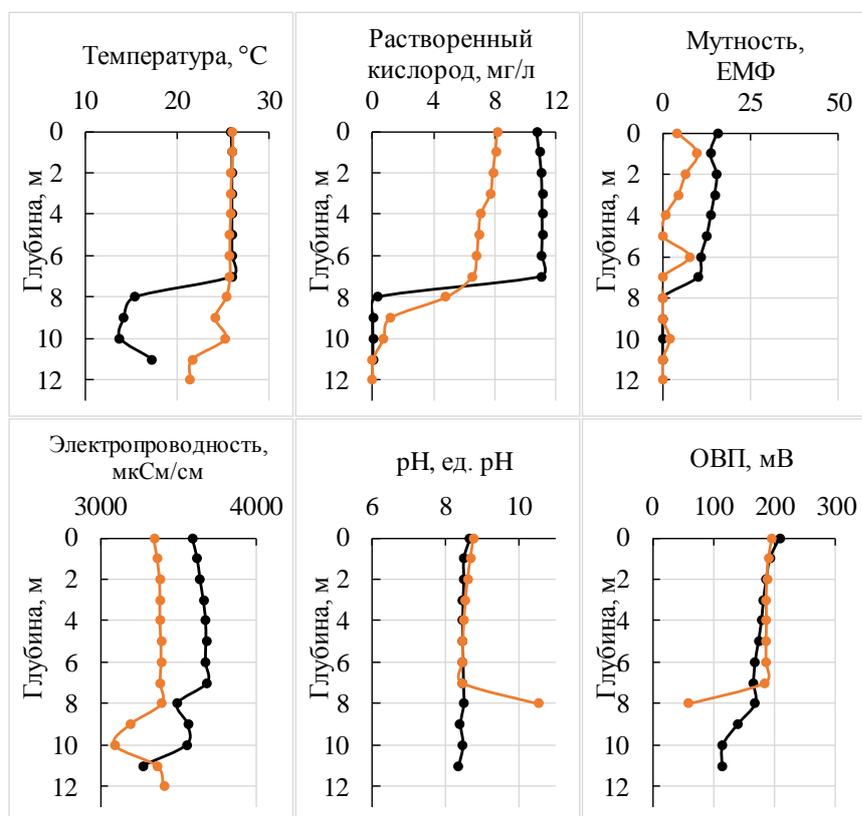


Рис. 2. Результаты измерения профилей гидрофизических параметров на глубоководных водохранилищах: черный – Павлопольское, оранжевый – Старокрымское

Несмотря на различия в исследуемых объектах, в результатах проведения измерений по глубине заметен повторяемый характер изменения данных. Это связано с географической близостью исследуемых водохранилищ.

На втором этапе для построения профилей был использован разработанный экспериментальный образец АСМИ. Профилирование осуществлялось в непрерывном режиме с остановками на 5 минут через каждый метр на глубину до 10 м. Движение вниз осуществлялось с остановкой с целью получения установившихся значений датчиков. Движение вверх осуществлялось в непрерывном режиме. На рисунке 3 представлены профилограммы трёх последовательных экспериментов с заданным протоколом. Каждый проход АСМИ выделен отдельным цветом.

Мутность воды, согласно полученным данным, близка к нулю единиц измерения мутности на всей протяженности погружения. Электропроводность также была постоянной по всей глубине – порядка 4012 мкСм/см, что соответствует электропроводности природных пресных вод.

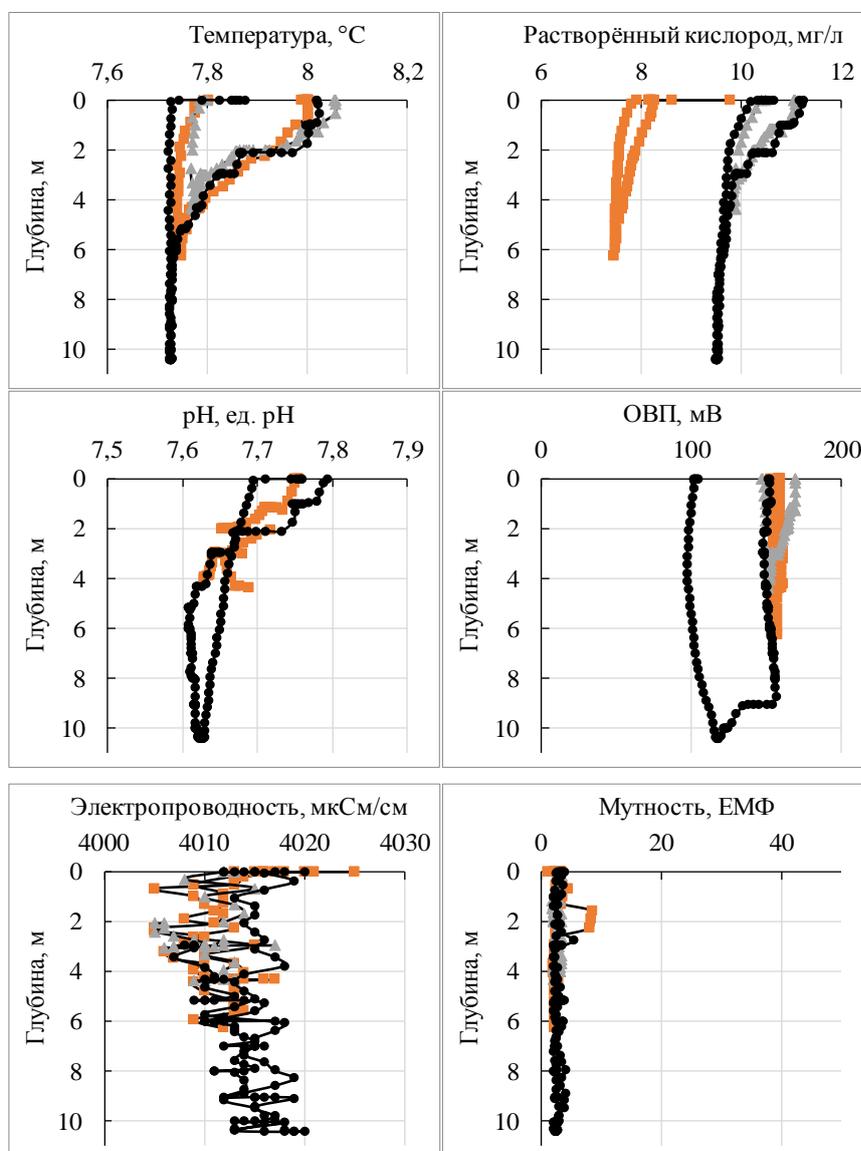


Рис. 3. Результат измерения профилей, полученных с помощью АСМИ

Незначительные изменения результатов на разных глубинах были зафиксированы для температуры, количества растворенного кислорода, щелочности и ОВП. На разных глубинах отклонения количества растворенного кислорода составили 15 % от среднего значения 9,8 мг/л, а значений температуры воды – 3 % от среднего значения 7,8 °С. На графиках отчётливо видна воспроизводимость результатов при незначительных отклонениях измеряемых величин, что характеризует высокую точность измерений.

Однако при проведении измерений в непрерывном режиме было выявлено влияние инерционности датчиков на точность измеряемых параметров. При движении без остановки показания датчиков не успевали устанавливаться и при остановке у поверхности воды на графиках наблюдается резкое сильное изменение показателей, что не может соответствовать реальным гидрофизическим процессам в одной точке в неподвижной воде.

#### Результаты натуральных измерений в прибрежных морских водах.

Исследования проводились в прибрежных акваториях Азовского моря, в окрестностях с. Юрьевка на разном удалении от береговой линии (рис. 1, А). Целью проведения измерений было выявление особенностей эксплуатации разрабатываемого экспериментального образца АСМИ в солёной воде. На данном этапе исследований в состав комплекса также включали погружной флуориметр, работающий на базе протокола FRR [2, 3]. Флуориметрически измеряли содержание хлорофилла в воде, минимальный ( $F_0$ ) и максимальный ( $F_m$ ) уровень флуоресценции, а также квантовый выход ( $F_v/F_m$ ) клеток фитопланктона

Наибольшее количество хлорофилла было замечено в прибрежной линии с последующим снижением по мере удаления от берега. Также в прибрежной линии наблюдалось более высокое содержание растворенного в воде кислорода, что положительно коррелирует с показателями флуоресценции. Показатели электропроводности и солёности соответствовали диапазону значений морской воды.

В исследуемой точке №3 (рис 1А), на удалении 5 км от берега было осуществлено профилирование морской воды. Протокол измерений соответствовал экспериментам в предыдущих двух точках. Сохранение данных осуществлялось с шагом в 0,5 м до глубины 4,5 м. На рисунке 4 показаны профилограммы распределения флуоресценции хлорофилла.

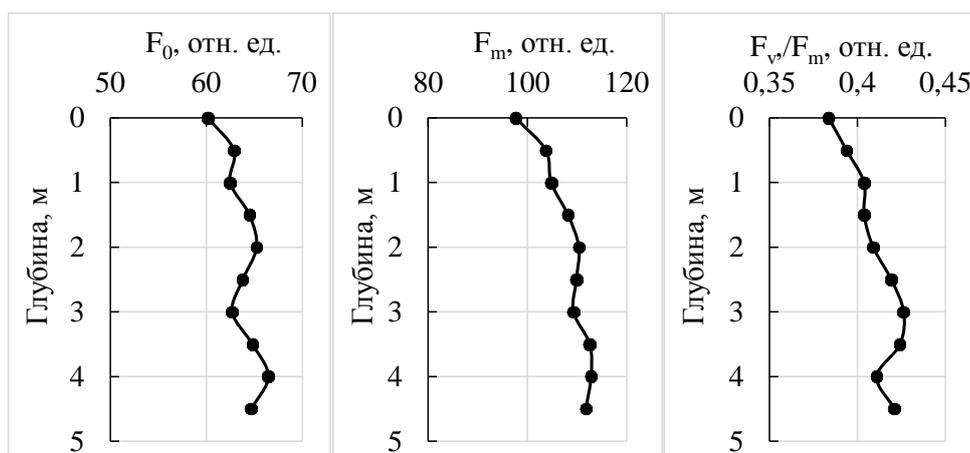


Рис. 4. Профилограммы флуориметрических показателей в Азовском море

Видно, что у самой поверхности воды фитопланктона меньше, чем на глубине 2–4 метра. При этом по мере погружения зонда наблюдалось повышение квантового

выхода фитопланктона, что свидетельствует о росте фотосинтетической активности клеток в данном водном горизонте.

На рисунке 5 представлены профилограммы основных гидрофизических параметров воды в исследуемых точках Азовского моря.

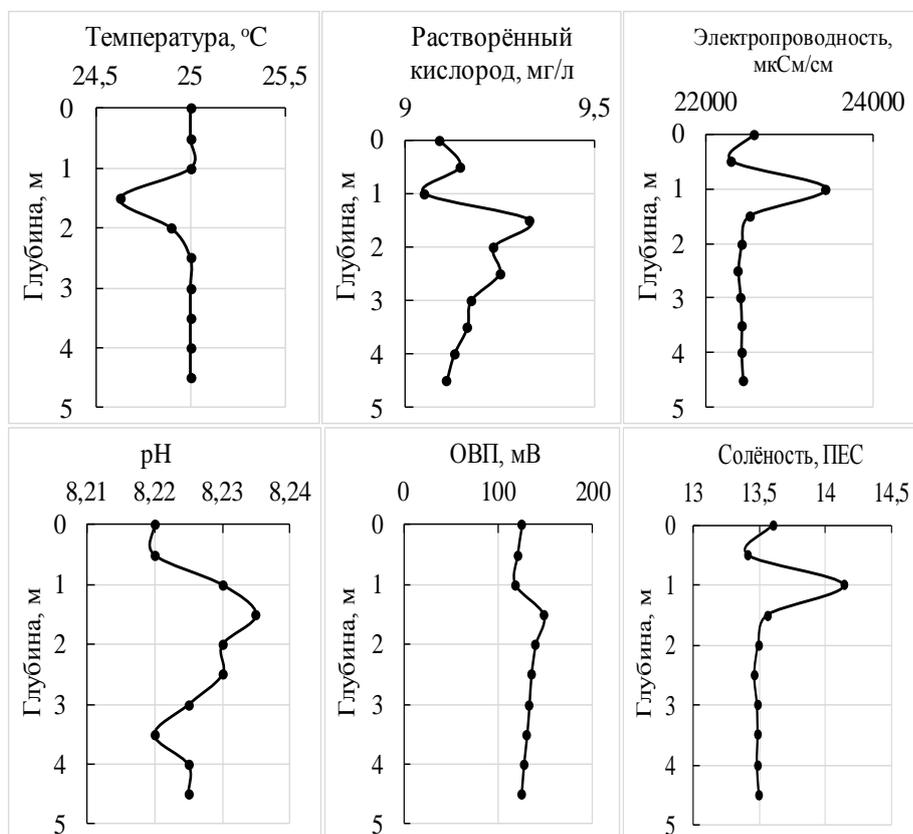


Рис. 5. Профилограммы гидрофизических показателей в Азовском море

Температурный режим не изменялся – температура воды составляла 25 °С с колебаниями в 0,5 градуса. Растворенный кислород колебался в пределах 9–9,5 мг/л, водородный показатель (рН) – около 8,2, ОВП – 110 мВ, солёность – 13,5 практических единиц солёности (ПЕС). Основные колебания параметров происходили в верхнем водном слое – до 2 м. Однако данные колебания были незначительны.

**Заключение.** Результаты натурных испытаний свидетельствуют о пригодности использования автономной станции многопараметрических измерений (АСМИ) для мониторинговых исследований морской акватории и крупных пресноводных объектов. Получено вертикальное распределение хлорофилла на исследуемом участке прибрежной акватории Азовского моря. Гидрофизические параметры отличались высокой воспроизводимостью. Таким образом, станция способна выполнять задачи профилирования водных горизонтов, а также может служить для точечных измерений. Измерительный протокол при непрерывном движении зонда требует отладки, поскольку инерционность датчиков не соответствовала скорости движения АСМИ во время испытаний.

*Исследования выполнены в рамках государственного задания «Разработка интеллектуальных систем анализа и прогнозирования состояния природно-технических объектов» (номер госрегистрации 124012400344-1).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Automated Tethered Profiler for Hydrophysical and Bio-Optical Measurements in the Black Sea Carbon Observational Site / A.G. Ostrovskii, O.Y. Kochetov, V.V. Kremenetskiy [et al.] // Journal of Marine Science and Engineering. – 2022. – Vol. 10, No. 3. – DOI: 10.3390/jmse10030322.
2. Kolber Z.S. Measurements of variable chlorophyll fluorescence using fast repetition rate techniques: defining methodology and experimental protocols / Z.S. Kolber, O. Prasil, P.G. Falkowski // Biochim Biophys Acta. – 1998. – P. 88-106.
3. Апробация методов флуориметрического определения фотосинтетической активности клеток фитопланктона / С. В. Чуфицкий, Р. И. Горбунов, С. М. Романчук, Е. А. Аникина // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 4. – С. 119-127. – DOI: 10.5281/zenodo.14266058. – EDN: GJVUOR.
4. Горбацкий В. В. Развитие методов гидрофизического мониторинга морских акваторий / В. В. Горбацкий // Труды Крыловского государственного научного центра. – 2019. – № 2(388). – С. 137-149. – DOI: 10.24937/2542-2324-2019-2-388-137-149.
5. Заякоренная автоматическая измерительная система "Аквазонд" для вертикального профилирования морской среды / А. Г. Островский, А. Г. Зацепин, В. А. Деревнин [и др.] // Океанология. – 2008. – Т. 48, № 2. – С. 297-306.
6. Исследование пространственной изменчивости интенсивности флуоресценции морской воды в западной части Черного моря / Ю. А. Гольдин, А. В. Шатравин, В. А. Левченко [и др.] // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. – 2015. – Т. 8, № 1. – С. 17-26.
7. Морской автономный зонд-профилограф / Л. А. Краснодубец, Ю. Е. Шишкин, О. Ю. Шаповалов [и др.] // Системы контроля окружающей среды. – 2024. – № 1(55). – С. 42-52. – DOI: 10.33075/2220-5861-2024-1-42-52.
8. Некоторые результаты комплексной прибрежной экспедиции «Черное море – 2017» на МНИС «Ашамба» / Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук. – Москва : Научный мир, 2018. – 172 с.
9. Опыт применения гидроакустического профилографа для оценки мощности донных отложений крупного водохранилища (на примере Аргазинского водохранилища) / А. В. Белобородов, А. В. Богомолов, А. П. Лепихин, Ю. С. Ляхин // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2020. – № 3. – С. 6-18. – DOI: 10.35567/1999-4508-2020-3-1.
10. Островский А. Г. Современные заякоренные мобильные профилирующие аппараты / А. Г. Островский // Современные проблемы термогидромеханики океана : Материалы I Международной научно-технической конференции по термогидромеханике океана, Москва, 28–30 ноября 2017 года / Российская академия наук, Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН. – Москва: Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, 2017. – С. 132-135. – DOI 10.29006/978-5-9901449-3-4-2017-1-132-135.
11. Подымов О. И. Сравнительный анализ данных измерений течений с помощью ЗМПА «Аквалог» и донного ADCP в Черном море / О. И. Подымов, А. Г. Островский // Моря России: Вызовы отечественной науки : Тезисы докладов Всероссийской научной конференции, Севастополь, 26–30 сентября 2022 года. – Севастополь: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Морской гидрофизический институт РАН», 2022. – С. 244-246.

*Поступила в редакцию 03.02.2025 г.*

## REGISTRATION OF PROFILOGRAMS OF MARINE AND FRESHWATER WATER BODIES USING A SUBMERSIBLE AUTONOMOUS MULTIPARAMETER PROBE

*R. I. Gorbunov, S. V. Chufitsky, S. M. Romanchuk*

Full-scale tests of a multiparametric autonomous station in the conditions of fresh and marine water bodies have been performed. The results of recording profilograms of changes in hydrophysical (temperature, electrical conductivity, turbidity, dissolved oxygen, alkalinity, redox potential) and biological (chlorophyll content, quantum yield and fluorescence intensity of phytoplankton cells) parameters of the Pavlopolskoe and Starokrymskoe reservoirs, as well as the coastal zone of the Sea of Azov in the vicinity of Yuryevka village are presented. The change in the distribution and photosynthetic activity of natural phytoplankton in the horizons of

seawater is shown. Hydrophysical profiles of the studied water bodies have been obtained. The effectiveness of using a multiparametric measurement station for environmental monitoring of surface natural waters with the ability to register profilograms of the main indicators of the aquatic environment has been proven.

**Keywords:** multiparametric autonomous station, Sea of Azov, Pavlopol reservoir, Starokrymskoye reservoir, hydrophysical parameters of water, chlorophyll fluorescence, phytoplankton.

**Горбунов Руслан Игоревич**

ведущий инженер научно-исследовательской части  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: r.gorbunov@donnu.ru  
AuthorID: 1278345

**Gorbunov Ruslan Igorevich**

Lead engineer,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**Чуфицкий Сергей Викторович**

старший преподаватель кафедры физиологии и  
биофизики ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: chufitsky@donnu.ru  
ORCID: 0009-0006-6126-7958  
AuthorID: 1017035

**Chufitskiy Sergey Viktorovich**

senior lecturer of Physiology and Biophysics  
Department,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

**Романчук Сергей Михайлович**

кандидат технических наук, проректор, ведущий  
научный сотрудник научно-исследовательской  
части ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: s.romanchuk@donnu.ru  
AuthorID: 1194977

**Romanchuk Sergey Mikhailovich**

candidate of technical sciences,  
leading researcher,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ МАГНИТОМАРКИРОВАННЫХ КЛЕТОК С УЧЕТОМ ПЕРЕМЕННОГО РАССТОЯНИЯ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНКИ С ПОЛОСОВОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ДО ЦЕНТРА КЛЕТКИ

© 2025. А. А. Губарев, Ю. А. Легенький, А. Е. Ненашев

Численно исследовано движение магнитомаркированных клеток над поверхностью феррит-гранатовой пленки под действием внешнего пространственно однородного магнитного поля с временной зависимостью в виде знакопеременного меандра. В модели данной работы расстояние от центра клетки до поверхности плёнки является переменной величиной, значение которой находится при решении системы дифференциальных уравнений. Изученная модель приводит к тем же результатам, что и модель с фиксированной высотой центра клетки над пленкой. Отличие первой от второй состоит в более низких значениях частоты, при которой достигается максимум зависимости средней скорости движения от частоты, максимальной частоты ( $v_{\max}$ ), при которой еще происходит перемещение клетки через множество границ доменов, а также в более быстром убывании средней скорости с частотой вблизи  $v_{\max}$ .

**Ключевые слова:** магнитомаркированные клетки, градиентные магнитные поля, феррит-гранатовые плёнки, полосовая доменная структура, знакопеременный меандр, средняя скорость движения клеток.

**Введение.** Перемещение парамагнитных микрочастиц и, в частности, магнитомаркированных биологических клеток при помощи градиентных магнитных полей является актуальной проблемой, решение которой востребовано для областей, в которых необходима сепарация микрочастиц и клеток по их свойствам [1], локализация микрообъектов в заданных областях пространства, направленная доставка лекарств [2, 3]. Так как в экспериментальных исследованиях, использующих для организации движения парамагнитных микрочастиц, магнитный рельеф, создаваемый доменными структурами феррит-гранатовых пленок, прилипание клеток и микрочастиц к поверхности пленок предотвращается добавлением поверхностно активных веществ, то расстояние, на котором клетка движется над пленкой является неизвестным параметром. В работах [4–8] для расчёта движения парамагнитных частиц и клеток над пленкой с полосовой доменной структурой (ПДС) используются модели, в которых расстояние от плёнки до центра частицы является зафиксированным. Целью этой работы было оценить влияние изменения высоты центра магнитомаркированной (ММ) клетки от плёнки на динамику движения клеток.

**Основная часть.** Рассматривается полосовая доменная структура с периодом  $\lambda$ . При изменении малой, по сравнению с намагниченностью доменов ( $\mathbf{M}$ ), внешней напряженности магнитного поля период  $\lambda$  изменяется слабо. В этой работе (вслед за [4]) мы полагаем её постоянной. Выберем систему координат так, чтобы плоскость  $XU$  совпадала с поверхностью плёнки, ось  $Z$  была направлена перпендикулярно пленке, а ось  $Y$  была направлена вдоль доменов. Вдоль оси  $Y$  домены неограниченны, а вдоль оси  $X$  домен изменяется от  $-L_x$  до  $L_x$ .  $L_x$  зависит от внешнего поля. Выражения для напряженности, создаваемые доменом, находятся устремлением  $L_y$  к бесконечности. Детали вычисления магнитной напряженности приведены в [7]. На рис. 1 показана выбранная система координат.

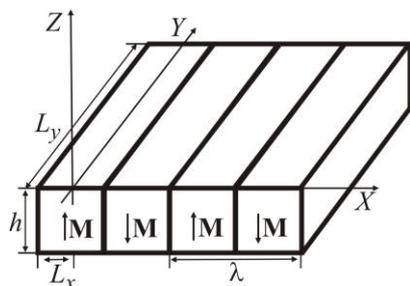


Рис. 1. Система координат

Внешнее поле, если в тексте отдельно не указано, задавалось в виде

$$\mathbf{H}^e = H_0^e (\text{sgn}(\sin 2\pi\nu t), 0, \text{sgn}(\sin 2\pi\nu t)). \quad (1)$$

Здесь  $H_0^e$  — постоянная,  $t$  — время,

$$\text{sgn } x = \begin{cases} 1, & x > 0; \\ 0, & x = 0; \\ -1, & x < 0. \end{cases} \quad \text{Выражению (1) соответствует}$$

три значения компонент напряженности:

$$H_x^e = H_z^e = 0, \quad H_x^e = H_z^e = H_0^e \quad (\text{которое на рис. обозначается через } H_z^e \uparrow) \quad \text{и} \\ H_x^e = H_z^e = -H_0^e \quad (\text{которое на рис. обозначается через } H_z^e \downarrow).$$

Магнитная напряженность над пленкой полагалась равной сумме магнитной напряженности ПДС и напряженности внешнего поля.

Для предотвращения прилипания частиц к поверхности феррит-гранатовой пленки в среду с ММ клетками вводится поверхностно активное вещество, которое покрывает тонким отталкивающим слоем поверхность клеток и феррит-гранатовой пленки. Со стороны магнитного поля на движущуюся клетку действует сила, в которой присутствует вертикальная составляющая, направленная к плёнке. Другими силами, действующими вдоль нормали к плёнке (вдоль оси  $Z$ ) помимо магнитной силы являются сила тяжести, сила Архимеда и сила взаимодействия поверхности плёнки с клеткой.

Таким образом, уравнения, описывающие движение частицы, имеют вид

$$\dot{x} = v_x, \quad m\dot{v}_x = F_x^m - 6\pi R\mu v_x, \quad \dot{z} = v_z, \quad m\dot{v}_z = F_z^m + g(\rho_f - \rho_c)V + F_s. \quad (2)$$

Здесь  $v_x, v_z$  — проекции скорости клетки на ось  $X$  и  $Z$ ,  $6\pi R\mu v_x$  — сопротивление среды по закону Стокса ( $\mu$  — динамическая вязкость среды с клетками);  $R$  — радиус клетки,  $\mathbf{F}^{(m)}$  — сила, действующая на клетку со стороны магнитного поля;  $F_s$  — сила, действующая со стороны поверхности пленки на клетку. В моделях работ [6, 7, 8] высота центра клетки над поверхностью пленки полагалась фиксированной  $z = R + \Delta z$ , где  $\Delta z$  — высота нижней части клетки над поверхностью плёнки. При таком предположении система (2) сводится к системе двух уравнений  $\dot{x} = v_x$ ,  $m\dot{v}_x = F_x^m - 6\pi R\mu v_x$ .

При приближении клетки к поверхности пленки происходит перекрытие диффузионных слоёв клетки и пленки, что приводит к возникновению расклинивающего давления. Если учитывать во взаимодействии пленки и клетки только расклинивающее давление, то  $F_s$  имеет форму близкую к

$$F_s = f(e^{-\kappa z}).$$

Здесь  $f$  — достаточно слабо изменяющаяся функция,  $\kappa$  — обратная дебаевская длина, характеризующая эффективность экранирования поля поверхности диффузными ионами [9],

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\epsilon\theta} \sum_i z_i^2 n_i},$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $z_i$ ,  $n_i$  — заряд и концентрация иона типа  $i$ . Поскольку заряд клетки, поверхности, электрические потенциалы, заряды ионов и их концентрация не известны, в качестве  $F_s$  в данном исследовании использовалось выражение

$$F_s = Ae^{-\kappa(z-R)}, \quad (3)$$

где значение постоянной  $A$  бралось таким, чтобы вертикальная компонента суммарной силы на поверхности пленки была равна нулю, а константе  $\kappa$  предавалось несколько значений.

Считая, что поле слабо изменяется в пределах парамагнитной клетки и градиент можно взять в средней точке сферической клетки, для выражения силы, действующей со стороны магнитного поля на ММ клетку, получим

$$\mathbf{F}^m = \frac{\mu_0 \chi V}{2} \nabla H^2. \quad (4)$$

На рис. 2 приведены зависимости компонент  $\mathbf{F}^m$ . В диапазоне значений параметров, уместном для данной физической системы, инерционными членами в уравнениях можно пренебречь. Тогда в соответствии с рис. 2, а при фиксированной высоте центра клетки возможно при достаточно малых значениях частоты внешнего поля  $\nu$  движение клетки через множество границ доменов. Действительно, пусть в начальный момент времени клетка имеет координату  $x$  левее нуля  $F_x^m(H_0^e \uparrow)$ , например равную 10 мкм. Тогда она под действием компоненты силы  $F_x^m(H_0^e \uparrow)$  будет стремиться к точке  $A_1$ .

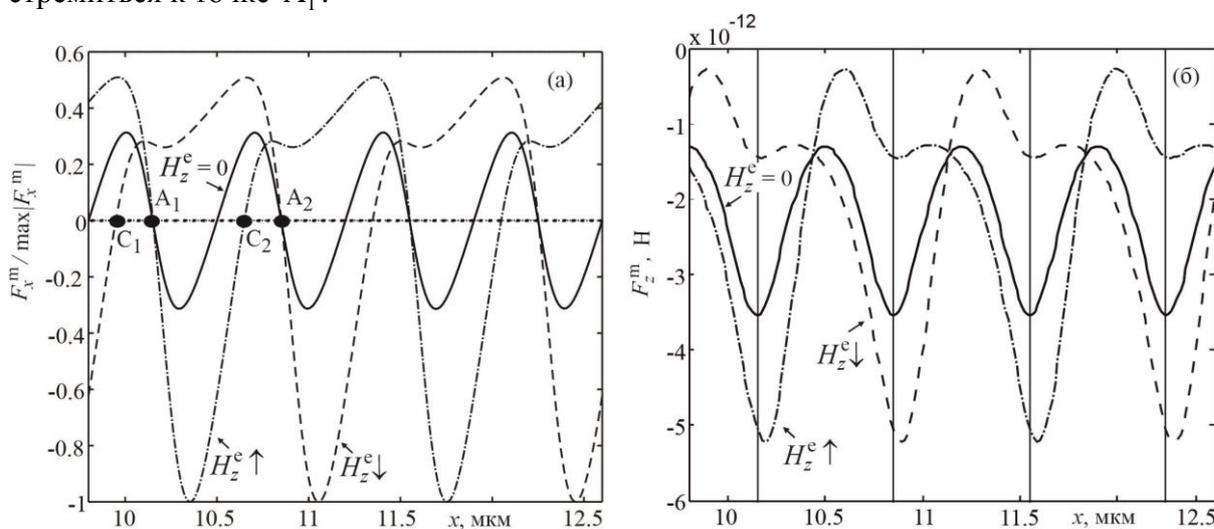


Рис. 2. Зависимости компонент магнитной силы от координаты  $x$  для фиксированной высоты центра клетки  $z = R$ : (а) нормированное на максимальное значение  $F_x^m$ ; (б) —  $F_z^m$ . Вертикальные линии на рис. (б) — границы доменов при нулевом значении напряженности внешнего поля

Если до момента времени изменения значения  $H_z^e$  (переключения управляющего поля)  $t_1 = \frac{1}{2\nu}$  клетка попадет в окрестность точки  $A_1$ , где  $F_x^m(H_z^e \downarrow) > 0$  (находится правее точки  $C_1$ ), то после переключения поля она под действием  $F_x^m(H_z^e \downarrow)$  продолжит движение вправо (к точке  $A_2$ ). Если клетка не достигнет окрестности, в которой после

переключения поля значение  $F_x^m(H_z^e \downarrow)$  будет положительным (т.е. не пройдёт точку  $C_1$ ), то направление движения клетки изменится на противоположное. Аналогично, если до следующего момента переключения управляющего поля  $t_2 = \frac{1}{v}$ , клетка попадет в окрестность точки  $A_2$ , где  $F_x^m(H_0^e \uparrow) > 0$  (будет располагаться правее точки  $C_2$ ), то после переключения она продолжит движение вправо. Если она не достигнет указанной окрестности, то направлении движения изменится на противоположное (клетка начнёт двигаться в направлении точки  $A_1$ ).

В соответствии с рис. 2, б  $F_z^m$  достигает максимального по модулю значения на полупериоде ПДС. Указанное выше значение константы  $A$  в выражении для  $F_z$  (3) находилось по формуле

$$A = -\min\left(\frac{\mu_0 \chi V}{2} \frac{\partial H^2}{\partial z} \Big|_{z=R}\right) + (\rho_{\text{cell}} - \rho_f) g V.$$

Моделирование выполнялось для значений параметров:  $h = 6,8$  мкм;  $\lambda = 14$  мкм; диаметр клетки  $D_{\text{cell}} = 5$  мкм; плотность магнитомаркированной клетки  $\rho_{\text{cell}} = 1,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность среды  $\rho_f = 1,0 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $\mu = 1004 \cdot 10^{-6}$  Па·с;  $M = 20530,9$  А/м;  $H_{x0}^e = 2387,3$  А/м. Для указанных значений параметров значение  $A = 5,303 \times 10^{-12}$ .

При  $z - R = \kappa^{-1}$  отталкивание клетки от поверхности плёнки в  $e$  раз меньше отталкивания при  $z = R$ , т.е.  $\kappa^{-1}$  можно считать характерным расстоянием отталкивания. С увеличением этого расстояния растёт величина колебаний координаты  $z$  клетки, убывает средняя скорость и максимальная частота, при которой движение через множество границ доменов сменяется на колебания в пределах одного домена ( $v_{\text{max}}$ ). Отметим, что рис. 3, б показывает, что в силу слабой зависимости  $F_z^m$  от  $z$  проверка возможности движения через множество границ доменов может быть выполнена, при помощи построения  $F_z^m$  для фиксированного  $z$  (как это делалось построением рис. 2, а).

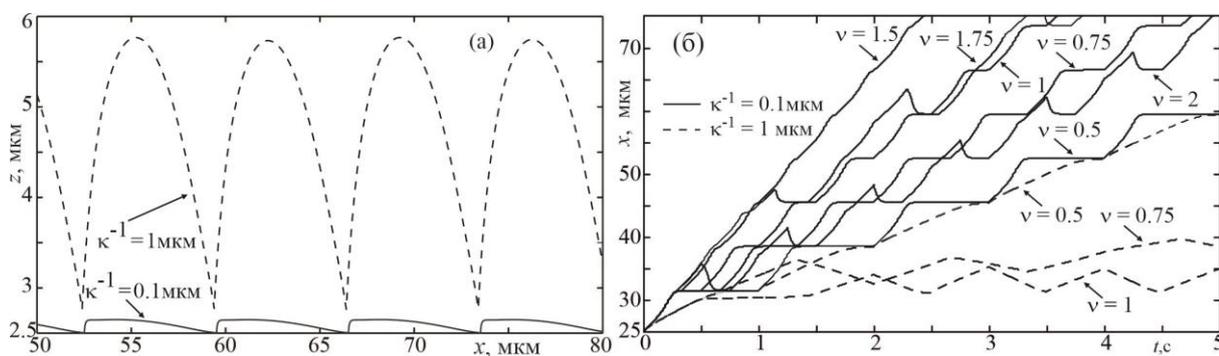


Рис. 3. Траектория (а) и зависимости  $x(t)$  (б) для двух значений  $\kappa^{-1}$

Максимальное значение частоты и средние скорости клетки (при частотах меньше максимальной) при  $\kappa^{-1} = 1$  мкм, значительно меньше наблюдаемых в эксперименте [6]. Поэтому дальнейшее моделирование выполнялось для  $\kappa^{-1} = 0.1$  мкм.

Как и в случае модели с фиксированной высотой клетки над плёнкой задание сдвига фаз между  $H_x^e$  и  $H_z^e$  на величину  $\pi$  приводит к движению справа налево через множество границ доменов. На рис. 4 приведена нормированная зависимость зависимости  $x(t)$  для различных частот внешнего поля  $\nu$  для напряженности внешнего поля вида

$$\mathbf{H}^e = H_0^e (\text{sgn}(\sin 2\pi\nu t), 0, \text{sgn}(\sin 2\pi\nu t + \pi)).$$

Зависимость средней скорости от частоты модели с переменной высотой центра клетки, в целом, подобна зависимости в модели с постоянной высотой  $z$ , рис. 5. Отличие состоит в более быстром убывании средней скорости вблизи  $\nu_{\max}$ . На участке от нуля до частоты, соответствующей максимуму средней скорости, средняя скорость очень точно, ожидаемо аппроксимируется зависимостью  $\langle v_x \rangle = \lambda\nu$ .

Результаты, приведенные на рис. 5, получены для одной начальной точки. Выбирался достаточно большой промежуток времени для того, чтобы начальный участок не оказывал существенного значения на среднее значение.

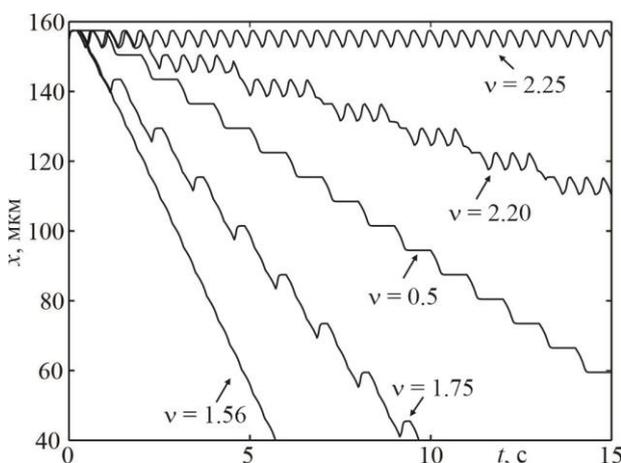


Рис. 4. Зависимости  $x(t)$  для разных частот  $\nu$

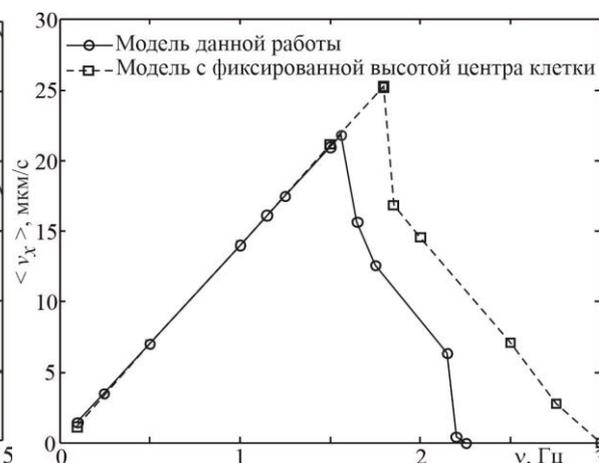


Рис. 5. Зависимость средней скорости от частоты

На рис. 6 и 7 приведены зависимости  $x(t)$  от значения начальной координаты  $x_0$  для трех частот: достаточно низкой (0,5 Гц), частоты максимальной средней скорости (1.56 Гц) и частоты на участке убывания средней скорости от частоты (2 Гц).

При низких частотах наблюдается *синхронный* режим. До изменения значения  $H_z^e$  клетка очень близко подходит к очередному нулю  $F_x^m$ . На рис. 6 фигурной скобкой указан промежуток значений  $x_0$ , такой, что зависимости  $x(t)$  с  $x_0$  из этого промежутка после промежутка времени  $T = 1/\nu$  практически сливаются. Ширина указанного промежутка равна  $\lambda$ . Периодичность ПДС, а с ней и  $\mathbf{F}$  приводит к тому, что остальные  $x(t)$  могут быть получены сдвигом приведенных на рис. 6 вниз или вверх на  $\lambda$ . Для удобства на оси ординат рис. 6 точками указаны нули  $F_x^m$ , которые указаны теми же буквами на графике зависимости  $F_x^m(x)$  во вставке.

С увеличением частоты уменьшается ширина указанного промежутка, см. рис. 7, а, зависимости  $x(t)$  с начальными значениями, лежащими немного ниже этого промежутка, в некоторые моменты времени испытывают убывание (происходит изменение направления движения), что приводит к тому, что такие  $x(t)$  со временем начинают сближаться с зависимостями  $x(t)$  с  $x_0$  из промежутка расположенного ниже на  $\lambda$ . Моделирование показывает, что ширина диапазона  $x_0$  для которых  $x(t)$  имеет участок убывания, мала по сравнению с шириной диапазона  $x_0$  для которых  $x(t)$  всюду возрастают.

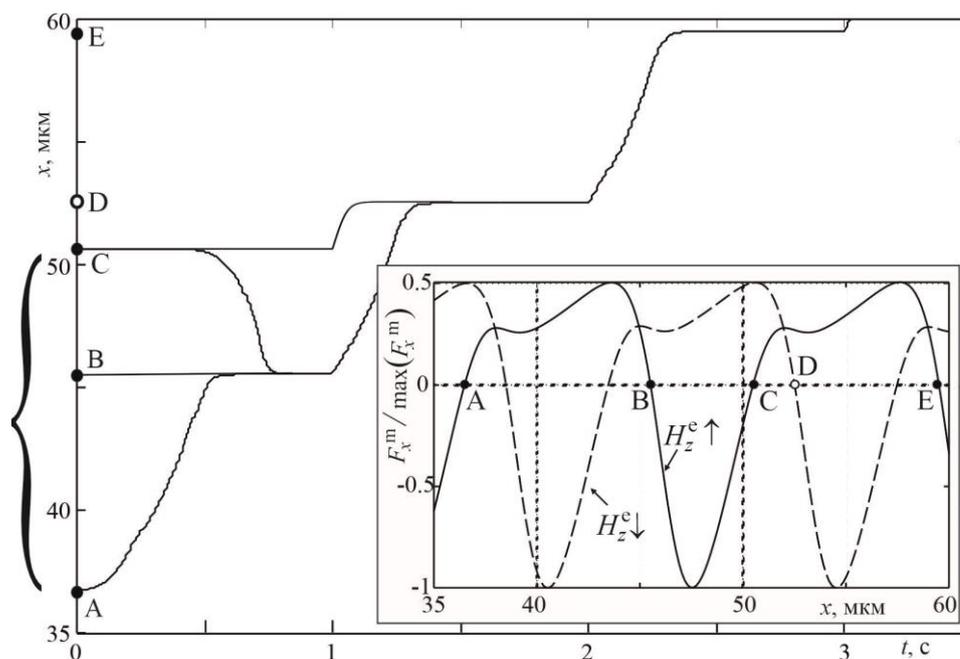


Рис. 6. Зависимость  $x(t)$  от значения  $x_0$  для низкой частоты ( $\nu = 0,5$  Гц). Во вставке приведена зависимость  $F_x^m(x)$  для случая  $\Delta z = 0,1$  мкм

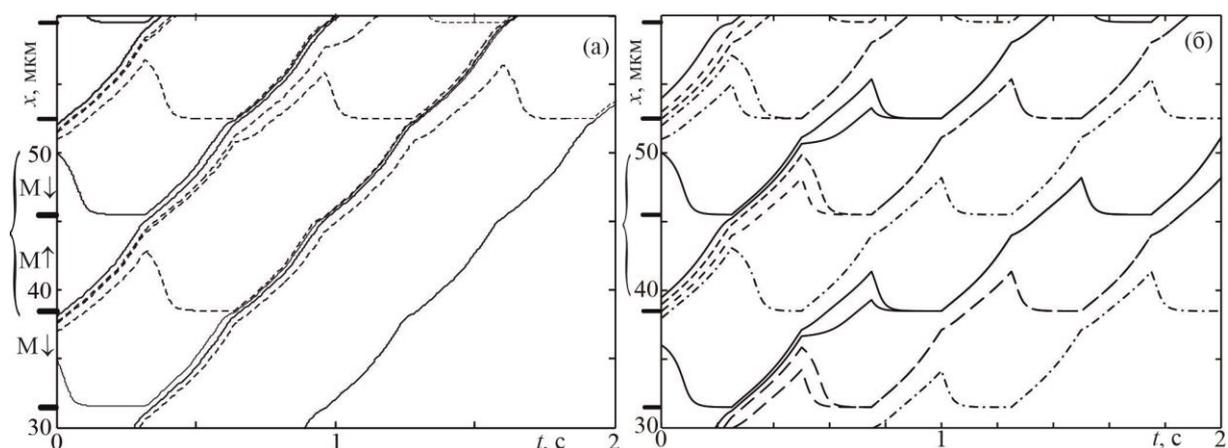


Рис. 7. Зависимости  $x(t)$  от  $x_0$  для промежуточных и высоких частот: (а) — 1,56 Гц; (б) — 2 Гц. Горизонтальные толстые линии на оси ординат показывают границы доменов. На рис. (а) слева от оси ординат указаны направления намагниченности соответствующих доменов

На участке убывания средней скорости от частоты для любых начальных значений  $x_0$  зависимости  $x(t)$  имеют участки убывания, рис. 7, б. Это *асинхронный* режим. За время до переключения клетка не успевает достичь очередной окрестности нуля  $F$ , после попадания в которую движение продолжится вправо. Качественно такие же зависимости от начального значения  $x_0$  наблюдаются и в случае модели с фиксированной высотой центра клетки над поверхностью плёнки [10].

**Выводы.** Изученная модель с переменной высотой центра клетки над пленкой приводит к тем же результатам, что и модель с фиксированной высотой центра клетки над пленкой. Отличие первой от второй состоит в более низких значениях  $v_c$  (частоты, при которой достигается максимум зависимости средней скорости от частоты),  $v_{\max}$  (максимальной частоты, при которой еще происходит перемещение ММ клетки через множество границ доменов), а также в более быстром убывании средней скорости с частотой вблизи  $v_{\max}$ .

*Работа выполнена в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124012400345-8).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enhancing Magnetic Micro- and Nanoparticle Separation with a Cost-Effective Microfluidic Device Fabricated by Laser Ablation of PMMA / C.F. Rodríguez, P. Guzmán-Sastoque, C. Muñoz-Camargo et al. // *Micromachines* (Basel). – 2024. – Vol. 15, No 8. – P. 1057. – DOI: 10.3390/mi15081057.
2. Scalable high-throughput microfluidic separation of magnetic microparticles / H. Gu, Y. Chen, A. Lüders et al. // *Device*. – 2024. – Vol. 2, No. 7. – P. 100403 (12 p). – DOI: 10.1016/j.device.2024.100403.
3. Spatial manipulation of particles and cells at micro- and nanoscale via magnetic forces / L.V. Panina, A. Gurevich, A. Beklemisheva, et al. // *Cells*. – 2022. – Vol. 11. – P. 950 (23 p).
4. Stoop R.L. Enhancing nanoparticle diffusion on a unidirectional domain wall magnetic ratchet / R.L. Stoop, A.V. Straube, P. Tierno // *Nano Lett.* – 2019. – Vol. 19. – P. 433–440.
5. Hydrodynamic synchronization and clustering in ratcheting colloidal matter. / Leyva, R.L. Stoop, I. Pagonabarraga, P. Tierno // *Science Advances*. – 2022 – Vol. 8. — P. eabo4546 (8 p). – DOI: 10.1126/sciadv.abo454.
6. Straube A., Synchronous vs. Asynchronous Transport of a Paramagnetic Particle in a Modulated Ratchet Potential / A. Straube, P. Tierno // *Europhys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 28001 (6 p).
7. Губарев А.А. Численное моделирование перемещения парамагнитных частиц над полосовой структурой магнитных доменов / А.А. Губарев, Ю.А. Легенький, С.В. Беспалова // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2023. – № 4. – С. 39–49. – EDN: ZSDBHM.
8. Движение магнитомаркированных клеток над полосовой доменной структурой. Эксперимент и моделирование / А.А. Губарев, В.Н. Павлов, Ю.А. Легенький, С.В. Беспалова // Вестник Донецкого национального университета, Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 3. – С. 57–64. – DOI: 10.5281/zenodo.13746596. – EDN: GGLHPK.
9. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 399 с.
10. Губарев А.А. Влияние формы зависимости от времени напряженности внешнего поля на движение магнитомаркированных клеток над поверхностью пленки с полосовой доменной структурой / А.А. Губарев, Ю.А. Легенький, С.В. Беспалова // Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Матер. IX Междунар. научн. конф. (Донецк, 15–17 октября 2024 г.). – Том 3: Биологические и медицинские науки, экология. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 2024. – С. 15–17.

*Поступила в редакцию 03.02.2025 г.*

**MODELING THE MOVEMENT OF MAGNETIC MARKED CELLS TAKING INTO ACCOUNT THE VARIABLE DISTANCE FROM THE SURFACE OF A FILM WITH A STRIP DOMAIN STRUCTURE TO THE CELL CENTER**

*A. A. Gubarev, Yu. A. Legenkiy, A. E. Nenashev*

The motion of magnetically marked cells above the surface of a ferrite-garnet film under the action of an external spatially uniform magnetic field with a time dependence in the form of an alternating meander is numerically investigated. In the model of this work, the distance from the cell center to the film surface is a variable quantity, the value of which is found by solving a system of differential equations. In general, such a model leads to the same results as the model with a fixed height of the cell center above the film. The difference between the first and the second is in the lower values of the frequency at which the maximum dependence of the average velocity on the frequency is achieved, the maximum frequency ( $v_{\max}$ ), at which the cell still moves through many domain boundaries, and in a more rapid decrease in the average velocity with frequency near  $v_{\max}$ .

**Keywords.** magnetically labeled cells, gradient magnetic fields, ferrite-garnet films, stripe domain structure, alternating meander, average speed of cell movement.

**Губарев Андрей Анатольевич**  
Старший научный сотрудник,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: Gubarev\_A\_A\_@mail.ru  
ORCID: 0009-0008-1388-4753

**Gubarev Andrey Anatolievich**  
Senior Researcher,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.  
ORCID: 0009-0008-1388-4753

**Легенький Юрий Анатольевич**  
Старший научный сотрудник,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
ORCID: 0009-0007-7571-8091

**Legenkiy Yuri Anatolevich**  
Senior Researcher,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.  
ORCID: 0009-0007-7571-8091

**Ненашев Андрей Евгеньевич**  
студент магистратуры,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

**Nenashev Andrey Evgenievich**  
Master's degree student,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

## КОРРЕКЦИЯ ШУМОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО КАРКАСА В ГОРОДАХ (НА ПРИМЕРЕ КРУПНОГО ГОРОДА НЕЧЕРНОЗЕМЬЯ РФ)

© 2025. В. М. Нестеренко, Е. Л. Ковалева, Л. Н. Анищенко

Работа по выявлению шумозащитных возможностей биоразнообразия зелёных насаждений в крупной урбозкосистеме позволила представить шумокорректирующие характеристики для 8 видов кустарников и 14 видов деревьев, спользуемых в зелёном строительстве для создания визуальной среды. Непосредственно для территории крупного города Нечерноземья РФ впервые установлены значения показателя плотности крон древесных и кустарниковых видов. Наибольшую плотность крон имеют кустарники *Physocarpus opulifolius*, *Symphoricarpos albus*, *Spiraea salicifolia* и *Swida alba*. Для древесных видов показатели плотности крон изменяются от 1,67 до 2,89 кг/м<sup>3</sup>, что превышает значения аналогичных расчётов для кустарников. Максимально снижают неблагоприятную акустическую нагрузку – *Tilia cordata*, *Fraxinus pennsylvanica*, *Acer platanoides*; *Picea abies*, *Pseudotsuga menziesii*. Конструктивные характеристики насаждений, оптимально корректирующих шумовую нагрузку – насаждения двурядные с наличием живой изгороди из кустарников. При конструировании посадок в скверах и парках необходимо учитывать факторы размещения деревьев и кустарников по плотности экземпляров, наличия идов разной высоты, хорошей сомкнутостью кроны. Выяснено, что сомкнутость (покрытие, в %) древесного полога и снижение шума связаны выше средней корреляционной зависимостью. Необходимы дальнейшие исследования по расширению изучения видового состава и его эколого-биологических особенностей по шумозащите для построения научно-обоснованных рекомендаций в оптимизации и реконструкции «зелёного каркаса» урбосреды.

**Ключевые слова:** зелёные насаждения; шумозащита; плотность кроны; скверы и парки; Брянская область; Нечерноземье РФ.

**Введение.** Шумовое загрязнение (далее – ШЗ) является неотъемлемой частью жизни человека, поскольку любой населенный пункт вне зависимости от размера характеризуется повышенным процессом жизнедеятельности населения. Население беспокоит транспортный шум, поэтому ВОЗ рекомендует в первую очередь учитывать именно этот тип загрязнения [1]. На текущий момент улучшение ситуации по регулированию шумового воздействия – сложная задача, так как с каждым годом вместе с численностью населения увеличивается и число единиц автотранспорта: население урбанополисов испытывает проблемы с координацией и регуляцией действий на производстве; отдых под воздействием шумового фактора также не даёт возможности восстанавливать гомеостаз органов и их систем [1–3].

Принятие градостроительных планов мало учитывающих неизбежный рост населения и транспортных средств приводит к неконтролируемой шумовой нагрузке, требующей организации экомороприятий по оптимизации физического загрязнения, прежде всего, средствами зелёного строительства и подбора высокоэффективных в шумовой защите видов экокаркаса [4]. Зарубежные исследователи-экологи представили более 45 обзоров в период с 2019 года по настоящее время по использованию зелёных насаждений, дали рекомендации по использованию конкретных видов, агротехнике посадки и стратегиям размещения в городах для достижения нормативно-допустимой шумовой нагрузки и создания «здоровой звуковой среды». Аналогичные рекомендации обоснованы и рядом отечественных авторов, в том числе и с учётом экологической толерантности деревьев и кустарников, санитарно-гигиенических требований в

создании визуальной среды [5, 6]. В крупной урбоэкосистеме Брянска (Нечерноземье РФ) предпринимались усилия для создания системы экоконтроля ШЗ, в частности, исследовалась роль городских скверов и парков в регуляции количественных показателей шума. Настоящая работа – продолжение натуральных исследований по выявлению особенностей зелёного каркаса города в снижении влияния факторов физического загрязнения [7]. Цель исследования – представить экологическое обоснование биологической шумозащиты в условиях крупного города и ведения экомониторинга шумового загрязнения.

**Материалы, методы, методики исследований.** В течение 2021–2024 гг. осуществлялись работы по инвентаризации видов зелёных насаждений и их роли в компенсации отрицательных воздействий шума. Объектами исследования выступали следующие виды (табл. 1).

Таблица 1

Объекты исследований в зелёных зонах крупного города

Виды кустарников	Виды деревьев
1 <i>Symphoricarpos albus</i> (L.) S.F. Blake	1 <i>Fraxinus pennsylvanica</i> Marshall
2 <i>Cotoneaster lucidus</i> Schldtl.	2 <i>Aesculus hippocastanum</i> L.
3 <i>Berberis thunbergii</i> DC	3 <i>Betula pendula</i> Roth.
4 <i>Spiraea salicifolia</i> L.	4 <i>Quercus robur</i> L.
5 <i>Spiraea japonica</i> L.	5 <i>Quercus rubra</i> L.
6 <i>Swida alba</i> (L.) Opiz	6 <i>Tilia cordata</i> L.
7 <i>Physocarpus opulifolius</i> (L.) Maxim	7 <i>Acer platanoides</i> L.
8 <i>Weigela praecox</i> (Lemoine) Bailey	8 <i>Acer negundo</i> L.
	9 <i>Robinia pseudacacia</i> L.
	10 <i>Picea pungens</i> Engelm.
	11 <i>Picea abies</i> (L.) H. Karst
	12 <i>Pseudotsuga menziesii</i> (Mirb.) Franco
	13 <i>Pinus strobus</i> L.
	14 <i>Sorbus aucuparia</i> L.

Шум измерялся шумомером ШИ-01, применявшимся для всех аналогичных работ; все замеры проводились в периоды наибольшего движения автотранспорта согласно ГОСТу 23337-2014; для сравнения использовались утверждённые нормативные документы [8, 9]. Основные критерии при выборе числа точек измерений – длина улицы, типы перекрёстков, профиль улицы, категория транспорта. Замеры проводились в двух локациях: в области непосредственного влияния главных источников шума на исследуемой территории; в области глубины посадок. Все проводимые замеры выполнялись в течение суток.

Исследования по обоснованию ширины шумового барьера, подбора древесных и кустарниковых видов для реабилитации шумовой нагрузки проводились по всей спектральной линейке шумов для линейных и точечных источников. Составлялись схемы конструкции полосы (зелёных насаждений) с точным измерением её показателей, в том числе и ширины, расстояния между особями растений, протяжённости крон в вертикальном направлении. Устанавливалась видовая принадлежность растений, возраст и состояние особей, изымались пробы для вычисления плотности крон (ПК). Уровень шума измерялся до полосы насаждений, за полосой.

Значения ПК вычислялись по рекомендованному методу (весовому) Н.Ю. Кулаевой (2007):  $ПК = P / V$ , где  $P$  – вес побегов со всеми частями (кг),  $V$  – объём куба,  $m^3$ . при этом отбирались по три древесных растения, у которых изымались по три пробы [10]. После 1 часа после изъятия масса взвешивалась с точностью до 0,01 г.

Для диагностики защитных свойств насаждений выбраны модельные объекты – скверы в Советском районе города Брянска, которые расположены около путепроводов и испытывают примерно одинаковую нагрузку. Объекты: А1 объект (сквер им. Ф.И. Тютчева), А2 объект (сквер им. И.К. Гайдукова), А3 объект (сквер памяти трагедии в Чернобыле), А4 объект (сквер им. П.Л. Проскурина), А5 объект (сквер им. Д.В. Емлютина). В скверах описывали видовой состав, расположение единиц озеленения; также высотомером определяли выборочно высоту штамбов древесных видов, плотность стояния экземпляров. Для номенклатуры сосудистых растений использована общепринятая сводка П.Ф. Маевского [11].

Статистическую обработку проводили по стандартным методикам, осуществляли корреляционный анализ.

**Результаты исследований и их обсуждение.** На территории городского округа Брянск по данным органов государственной статистики проживает 375 669 человек и зарегистрировано более 125 тысяч автомобилей: у каждого четвёртого жителя есть собственный автомобиль [URL: <https://32.rosstat.gov.ru>].

В г. Брянске отсутствуют высоковозрастные, рослые насаждения, которые образуют «живую изгородь», поэтому на территории крупной урбоэкосистемы изыскания проводились в парках, скверах и других насаждениях, прилегающих к путепроводам. Сравнительную характеристику осуществляли при исследованиях в насаждениях маловозрастных, высотой не более трёх метров.

Плотность крон (ПК) видов ассортимента зелёных насаждений отражены на рисунках 1–2.

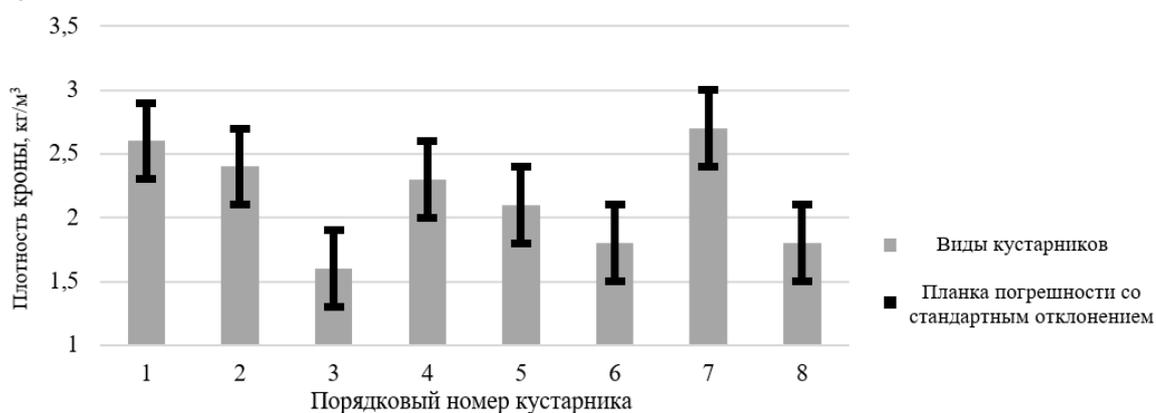


Рис. 1. Разнообразие плотности крон (кг/м<sup>3</sup>) фоновых видов кустарников в насаждениях  
Примечание. Виды кустарников соответствуют номенклатуре таблицы 1.

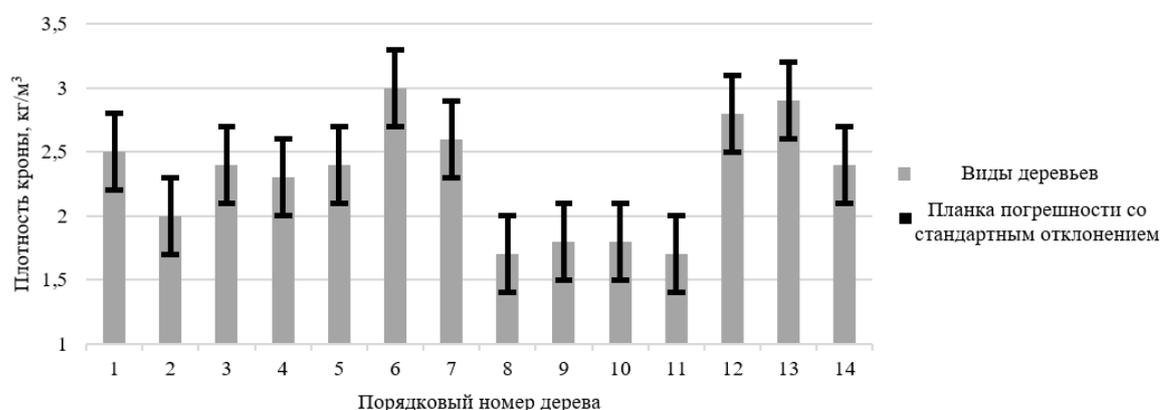


Рис. 2. Разнообразие плотности крон (кг/м<sup>3</sup>) фоновых видов деревьев в насаждениях  
Примечание. Виды деревьев соответствуют номенклатуре таблицы 1.

Выяснено, что плотность крон (ПК) установленная в натуральных условиях, различается, прежде всего, для видов растений. ПК для кустарников ниже, чем для древесных видов: для кустарников – от  $1,59 \pm 0,3$  кг/м<sup>3</sup>, для деревьев – от  $1,67 \pm 0,3$  до  $2,89 \pm 0,4$  кг/м<sup>3</sup>.

Широко встречающиеся в насаждениях *Tilia cordata*, *Fraxinus pennsylvanica*, *Acer platanoides* имеют высокую плотность кроновой массы, поэтому оказывают на снижение ШЗ наибольшее воздействие. ПК для лиственных видов деревьев больше, чем для хвойных видов родов *Picea*, *Pinus*. Следовательно, кустарники должны использоваться в озеленении придорожных территорий в качестве первой полосы, защищающей от ШЗ, что неоднократно подчёркивали современные авторы [1, 5]; актуально и вертикальное озеленение [12]. Хвойные виды рекомендованы к использованию в создании ландшафтной среды либо в виде солитеров, либо в виде вкраплений в лентовидные посадки, так как их выживаемость в городских условиях понижена. Создание плотного подлеска из кустарников, особенно из *Symphoricarpos albus* и *Physocarpus opulifolius*, которые хорошо переносят стрижку, наиболее целесообразно.

Результаты натуральных наблюдений выявили шумозащитную способность зелёных насаждений в условиях урбоэкосистем (таблица 2).

Таблица 2

Исследование шумовой (акустической) нагрузки в различных по видам насаждениях в условиях городской среды

Высота полосы, м	Конструкции*	Показатели шума (ДБ, М±m) при удалении от путепровода				
		45 м	55 м	65 м	70 м	85 м
4,5	А	25,4±1,8	28,1±1,9	29,9±2,1	30,1±2,5	30,9±2,8
9,0	Б	38,6±2,1	39,2±2,7	39,8±2,5	40,5±2,8	41,2±2,9
14,0	В	55,4±2,9	58,1±3,1	59,7±3,3	60,3±3,1	60,9±3,5
более 20,0	Г	60,3±4,5	63,5±4,8	64,1±4,4	64,9±4,7	65,5±4,6

Примечание. А – насаждения однорядные, живой изгороди нет, Б – насаждения однорядные, с живой изгородью, В – насаждения двухрядные, живой изгороди нет, Г – насаждения двухрядные, с живой изгородью.

Натурные наблюдения из 32 реперов показали, что минимальная ширина полосы зелёных насаждений в 4,5 м снижает уровень шума на 29,7 %, полоса насаждений в 9,0 м – на 41–42 %, насаждения шириной в 14 м снижает ШЗ на 49–52 %. Однако ЗН в несколько рядов – максимально из исследованных – 2 ряда, особенно из живой изгороди (подлеска из кустарников максимально полезны и уменьшают ШЗ более чем на 67 %).

Проектируемые в условиях города зелёные насаждения для поддержания гомеостатических возможностей урбосреды, также оказывают воздействие и на акустический баланс территорий, особенно при существующих огромных отражательных способностях фасадов зданий и при увеличивающихся потоках подвижных источников загрязнения. В озеленении урбосреды важную роль играют парки, скверы и бульвары, которые стимулируют формирование благоприятного акустического фона. Исследование вклада насаждений в снижении ШЗ началось еще во второй половине XX века, однако, данные противоречивы и для разных экозон отличаются значительным разбросом данных [1–3, 5, 12, 13]. Изучение акустического фона на таких территориях остаётся актуальной задачей, но к настоящему времени возможности прогнозирования уровня снижения ШЗ с зелёными насаждениями ограничены на стадии проектирования элементов «зелёного каркаса» и процессах реконструкции.

На пяти модельных объектах – скверах в Советском районе города – измерялись уровни акустической нагрузки и представлена зависимость уровня ШЗ от расстояния от источника шума – путепровода до точки снятия показаний прибором (рис. 3).

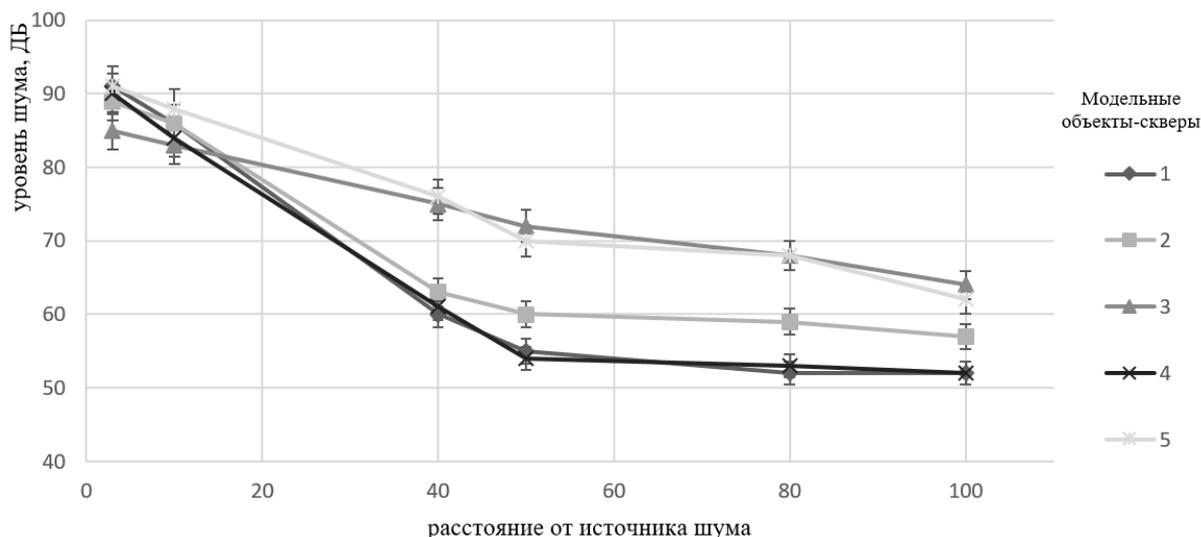


Рис. 3. Показатели зависимости шумового фона от расстояния в скверах крупного города

Уравнения регрессии для каждого объекта указаны ниже:

A1 объект (с. им. Ф.И. Тютчева):  $y = -6,34296 \ln(x) + 83,4$  ( $R^2 = 0,9856$ ),

A2 объект (с. им. И. К. Гайдукова):  $y = -6,73423 \ln(x) + 78,9$  ( $R^2 = 0,9334$ ),

A3 объект (с. памяти трагедии в Чернобыле):  $y = -6,82251 \ln(x) + 84,4$  ( $R^2 = 0,8779$ ),

A4 объект (с. им. П.Л. Проскурина):  $y = -6,55467 \ln(x) + 89,3$  ( $R^2 = 0,9924$ ),

A5 объект (с. им. Д.В. Емлютина):  $y = -6,98251 \ln(x) + 84,3$  ( $R^2 = 0,8839$ ).

Шумовые волны от подвижных источников загрязнения проникают внутрь зелёных насаждений (скверов) не одинаково: для каждого исследуемого объекта такое проникновение имеет особенности; однако утверждение, что снижение ШЗ связано с расстоянием некорректно. Это показатель, прежде всего, зависит от структуры зелёных насаждений, от плотности кроны древесных и кустарниковых видов, площади, занимаемой непосредственно видами растений. Для объектов A1, A4, характеризующихся сложной пространственной композицией посадок, наличием кустарникового полога насаждений отмечена более выраженная зависимость снижения шумовой нагрузки от расстояния.

Наиболее значительные результаты по снижению ШЗ и формированию благоприятного акустического фона установлены для сквера им. Проскурина, им. Тютчева (уровни ШЗ снижены до 52, 53 ДБ с 92 ДБ). Эти данные определяются густотой стояния видов, а также наличием «плотной стены» от *Thuja occidentalis* L. в объекте № 4 (A4); т.е. в двух объектах закрытый тип пространственной структуры (ЗТС) с высокой сомкнутостью крон. Минимальный эффект в снижении ШЗ выделен для объекта № 3 (A3), 5 (A5): эти насаждения с открытым типом пространственной структуры (ОТС), невысокой сомкнутостью крон. Для объекта № 3 (A3) характерна значительная разреженность посадок, в основном солитерное расположение хвойных видов, высоковозрастных экземпляров сосны. Эта особенность структуры описана и

для объекта № 2 (А2). При описании расположения зелёных насаждений выяснено, что кустарниковые виды отсутствуют в объекте 2 (А2), 3 (А3), 5 (А5). Сквер № 5 (А5) – самый малый по площади насаждений, находящийся в границах действия отражающей способности фасадов зданий и близости крупной автотрассы.

При расчёте коэффициента корреляции для различных показателей зелёных насаждений в скверах как модельных объектах получены следующие данные (табл. 3).

Сомкнутость (покрытие, в %) древесного полога и снижение шума связаны выше средней корреляционной зависимостью: чем значительнее сомкнутость, тем большее снижение акустической нагрузки наблюдаются экспериментатором. Впервые установленная зависимость между площадью крон деревьев и кустарников также выражает прямую выше средней зависимость: плотные кроны древесных видов снижают уровень шумового загрязнения.

Таблица 3

Корреляционная зависимость (r) снижения акустической нагрузки от показателей модельных объектов (№1-5)

Объекты	А1	А2	А3	А4	А5
Переменная	Уровень шума (40 м)				
А	0,56	0,59	0,49	0,58	0,58
Б	0,61	0,60	0,54	0,60	0,62
В	- 0,49	- 0,49	- 0,44	- 0,45	- 0,47
Г	0,59	–	–	0,67	–

Примечание: А – сомкнутость древесного полога; Б – плотность крон видов; В – высота штамба (неолиственной длины) древесных видов; Г – наличие кустарникового яруса определенной высоты.

Зависимость снижения шума от высоты неолиственной части побега – обратная, средняя; чем выше крона, тем меньше снижается ШЗ. Связь между кустарниковым ярусом, его высотой и плотностью и снижением ШЗ – выше средней: это значимый показатель, который необходимо учитывать при конструировании городских НЗ.

В процессе обобщения результатов по возможностям снижения шума в зависимости от разнообразных показателей зелёных насаждений не выявлена значимая существенная связь, значит, исследования должны быть продолжены; невозможно дать с достаточной степенью надёжности оценку шумозащитных свойств структурными и биологическими элементами насаждений. Необходимо также учитывать и окружающую застройку кварталов, а также площадь зелёных конструкций: чем меньше парковая зона (зона насаждений), тем меньше снижение неблагоприятного акустического фона в черте крупного города. По мнению ряда авторов, для повышения шумозащитной способности небольших по площади насаждений нужно предусматривать конструирование буферной зоны (периферийных участков) в околопарковых ландшафтах [5, 6]. Планировочная система элементов зелёных насаждений должна корректироваться и дополняться на всём протяжении существования объектов, в том числе и крупномерными элементами дизайна (деревьями).

Значительную роль выполняют насаждения, созданные вдоль путепроводов на выезде из крупных урбосообществ. Однако ландшафтным строительством, которое предполагает создание лесополос (защитные зелёные насаждения), в последние десятилетия занимаются по остаточному принципу ввиду недостатка территорий и средств для обустройства. Для выявления снижения ШЗ и акустического фона плотным потоком автотранспорта проведены эконаблюдения в Советском районе города на

выезде из города и автотрассе Брянск-Смоленск в течение 3-х летнего периода. Для контрольных измерений принято во внимание уровень ШЗ без насаждений на одном и том же расстоянии, что и в натуральных работах (рис. 4).

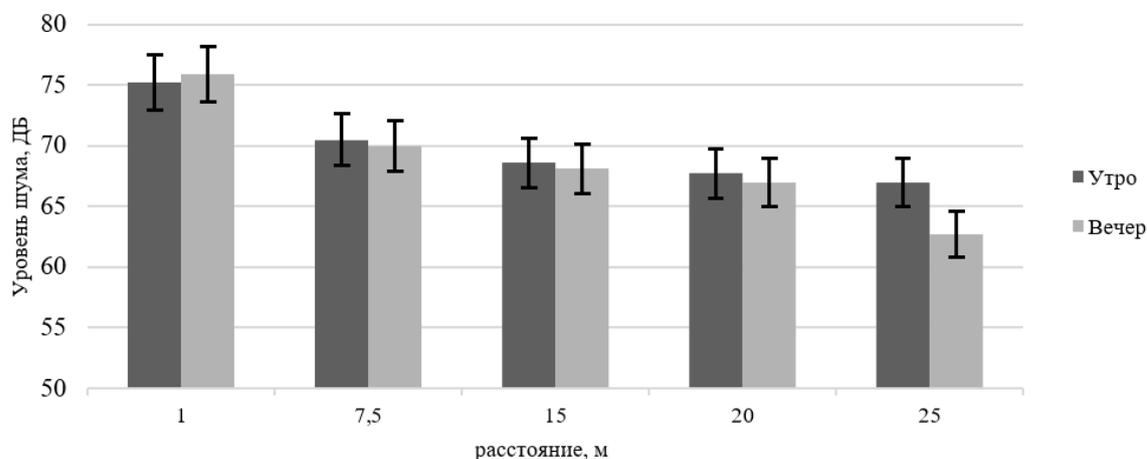


Рис. 4. Средние значения уровней шума на расстоянии от путепровода (контроль)

Пик шумонагрузки выявлен непосредственно у автополотна, в вечерние часы ШЗ меньше, чем в утренние. Уровень шумонагрузки высокий, значительно выше ПДУ (в течение дня эквив. уровень звука не должен превышать 63 дБ). Вдоль путепровода непосредственно располагаются жилые здания, а также объекты инфраструктуры для жителей квартала. Графики, отражающие зависимость уровней ШЗ с расстоянием представлены на рисунках для зимы и лета (рис. 5, 6).

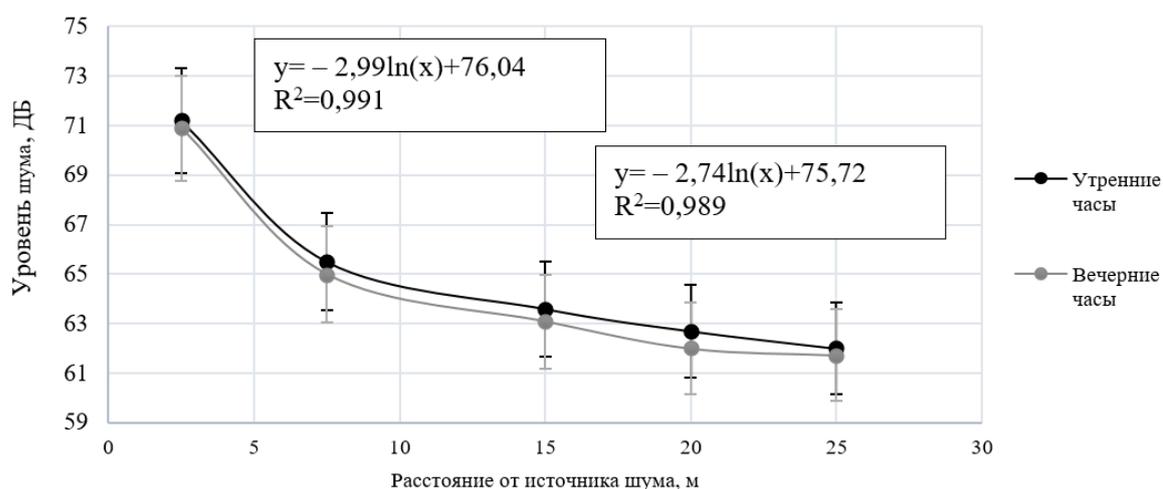


Рис. 5. Зависимость уровня шума от расстояния по дороге (лето)

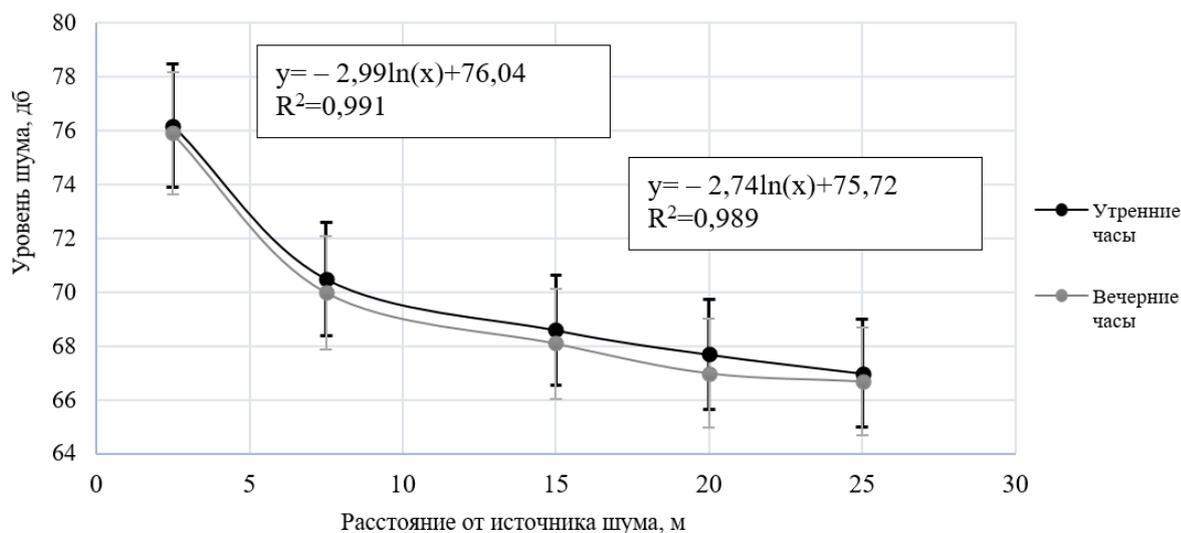


Рис. 5. Зависимость уровня шума от расстояния по дороге (зима)

В среднем фактор расстояния уменьшает эквивалентный уровень звука в среднем на 2,3 ДБ на удалении 5–5,5 м.

Эффект насаждений вдоль путепроводов исследовался при 3-х рядовой (на выезде из города, ППр 1) и шириной 27,5 м, при 6-и рядовой (на загородной автотрассе, ППр 2) и шириной до 55 м. Насаждения без КВ, средняя высота – 15,8 м. В среднем ШЗ снизилось в утренние часы на 5,2 ДБ на ППр1, на 5,7 – на ППр2, в вечерние часы снижение составило на 6,1 ДБ на ППр1, на 7,1 – на ППр2. Однако зелёные насаждения не снижают ШЗ до нормативных значений, оно по-прежнему остается высоким.

**Заключение.** Проведённые работы по исследованию коррекции шумового загрязнения эколого-биологическими методами основаны на регуляции шумового загрязнения городскими насаждениями ввиду разности значений плотности крон, расположения отдельных видов деревьев и кустарников. Непосредственно для территории крупного города Нечерноземья РФ впервые установлены значения показателя плотности крон древесных и кустарниковых видов, дополнены мониторинговые данные об ассортименте видов зелёного строительства. Плотность крон, исследованная для 8 кустарниковых видов, имеет наибольшие значения для *Physocarpus opulifolius* и *Symphoricarpos albus*, *Spiraea salicifolia* и *Swida alba*. Кроме пузыреплодника виды, наиболее эффективно корректирующие шумовую нагрузку, редко используются в городских посадках. Показатели плотности крон изменяются для изученных 14 видов деревьев от 1,67 до 2,89 кг/м<sup>3</sup>, что превышает значения аналогичных расчётов для кустарников. Анализ видового ассортимента деревьев придорожных, парковых и других насаждений включает лиственные и хвойные виды, максимально снижающие неблагоприятную акустическую нагрузку – *Tilia cordata*, *Fraxinus pennsylvanica*, *Acer platanoides*; *Picea abies*, *Pseudotsuga menziesii*. Подтверждены особенности конструкции зелёных насаждений, оптимально корректирующих шумовую нагрузку: насаждения двурядные с наличием живой изгороди (подлеска) из кустарников. При многолетних исследованиях значения скверов различной площади, видового состава, установлены наилучшие объекты по вкладу в снижение шумовой нагрузки. Это объекты зелёного строительства с относительно густым древостоем, имеющие по периметру и в центре «плотные стены» из кустарниковых видов, быстро растущих, с густой кроной: сомкнутость (покрытие, в %)

древесного полога и снижение шума связаны выше средней корреляционной зависимостью. В связи с новыми мониторинговыми исследованиями по проблеме шумового загрязнения даны рекомендации по озеленению новых селитебных зон, реабилитации имеющихся посадок, в том числе и при реконструкции парковых насаждений.

Зелёный каркас города ввиду недостаточности рекомендаций по ассортименту и элементам конструирования зелёных насаждений практически не развивается, части насаждений разобщены и их площади постоянно сокращаются. Поэтому коррекция акустического фона крупного города – проблема, требующая решения с использованием результатов экомониторинга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shahid A. Kh., Kainat F., Saddam H., Muhammad M. A. Mitigation of noise pollution in urban areas by strategically planting trees and shrubs // Journal CleanWAS. – 2023. – Vol. 7, No 1. – P. 41-47. – DOI: 10.26480/jcleanwas.01.2023.41.47.
2. Li Y., Huang, S., Geriletu Yan L. Noise attenuation ability and its affecting factors of green belts of 11 areas in the Yangtze River Delta // Journal of Zhejiang A&F University. – 2020. – Vol. 37, No 2. – P. 251-258. – DOI: 10.11833/j.issn.2095-0756.2020.02.008.
3. Rey-Gozalo G., Barrigon Moriallas J. M., Gonzalez D.M., Vilchez-Gomez R. Influence of Green Areas on the Urban Sound Environment // Current Pollution Reports. – 2023. – Vol. 9. – P. 746-759. – DOI: 10.1007/s40726-023-00284-5.
4. Massayuki S., Taku K., Clinton D. F. Direct and indirect effects of noise pollution alter biological communities in and near noise-exposed environments // Proc Bio Sci. – 2020. – Vol. 287 (1923). – P. 20200176. – DOI: 10.1098/rspb.2020.0176.
5. Цесарь Е.Г. Снижение шумового загрязнения в городах с использованием ассимиляционного потенциала природной среды // Защита от повышенного шума и вибрации : сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – СПб: Ин-т акустических конструкций, 2021. – С. 199-202.
6. Луговская А.Ю., Анопченко Л.Ю. Зелёные насаждения как метод защиты от шума на урбанизированных территориях // XVII международный научный конгресс «Дистанционные методы зондирования Земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология». – Т. 4. – Новосибирск: СГУГиТ, 2021. – С. 119-123.
7. Нестеренко В.М. Шумозащитная эффективность зелёных насаждений города Брянска // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2024. – Т. 32, № 3. – С. 259-273.
8. ГОСТ 23337-2014. Шум. Методы измерения шума на селитебной территории и в помещениях жилых и общественных зданий. [Электронный ресурс]. <https://docs.cntd.ru/document/1200114242>.
9. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». [Электронный ресурс]. <https://docs.cntd.ru/document/573500115>
10. Кулаева Н.Ю. Натурные исследования плотности крон древесных и кустарниковых пород, составляющих шумозащитные полосы // Лесной вестник. – 2007. – № 6. – С. 13-15.
11. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. – М.: Тов-во научных изданий КМК, 2014. – 635 с.
12. Богуславец Е.А., Братошевская В.В. Вертикальное озеленение зданий как метод защиты от шумового загрязнения на урбанизированных территориях // Вестник науки. – 2020. – № 5 (26). – Т. 1. – С. 84-87.
13. Иванова А.С. Влияние параметров придорожных лесных полос на снижение шума вблизи автомобильных дорог (на примере Саратовского правобережья): Дис. ...канд.биол.наук. – Саратов, 2019. – 118 с.

*Поступила в редакцию 23.12.2024 г.*

**TO THE CORRECTION OF NOISE POLLUTION BY ELEMENTS OF THE PLANT FRAMEWORK  
IN CITIES (ON THE EXAMPLE OF A LARGE CITY IN THE NON-BLACK EARTH REGION OF  
THE RUSSIAN FEDERATION)**

*V. M. Nesterenko, E. L. Kovaleva, L. N. Anishchenko*

The work on identifying the noise-protection capabilities of the biodiversity of green spaces in a large urban ecosystem made it possible to present noise-correcting characteristics for 8 shrub species and 14 tree species used in green construction to create a visual environment. For the first time, the values of the crown density indicator for tree and shrub species were established directly for the territory of a large city in the Non-Black Earth Region of the Russian Federation. The shrubs *Physocarpus opulifolius*, *Symphoricarpos albus*, *Spiraea salicifolia* and *Swida alba* have the highest crown density. For tree species, the crown density indicators vary from 1.67 to 2.89 kg/m<sup>3</sup>, which exceeds the values of similar calculations for shrubs. *Tilia cordata*, *Fraxinus pennsylvanica*, *Acer platanoides*; *Picea abies*, *Pseudotsuga menziesii* reduce the adverse acoustic load to the greatest extent. The design characteristics of plantings that optimally correct the noise load are two-row plantings with a hedge of shrubs. When designing plantings in squares and parks, it is necessary to take into account the factors of placement of trees and shrubs by density of specimens, the presence of species of different heights, and good crown density. It was found that the density (coverage, in %) of the tree canopy and noise reduction are associated with an above average correlation. Further research is needed to expand the study of species composition and its ecological and biological features for noise protection in order to build scientifically based recommendations for the optimization and reconstruction of the «green frame» of the urban environment.

**Keywords:** green spaces; noise protection; crown density; squares and parks; Bryansk region; Non-Black Earth Region of the Russian Federation.

**Нестеренко Виктория Михайловна**

аспирант кафедры географии, экологии и землеустройства, ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», г. Брянск, РФ.  
E-mail: gajvoronskaja.anzhelika@yandex.ru

**Nesterenko Victoria Mikhailovna**

postgraduate student of the Department of Geography, Ecology and Land Management, FSBEI HE «Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky», Bryansk, RF.  
E-mail: gajvoronskaja.anzhelika@yandex.ru

**Ковалева Евгения Леонидовна**

доцент кафедры географии, экологии и землеустройства, ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», г. Брянск, РФ.  
E-mail: gajvoronskaja.anzhelika@yandex.ru

**Kovaleva Evgeniya Leonidovna**

Associate Professor of the Department of Geography, Ecology and Land Management, FSBEI HE «Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky», Bryansk, RF.  
E-mail: eco\_egf@mail.ru

**Анищенко Лидия Николаевна**

доктор сельскохозяйственных наук, профессор, профессор кафедры географии, экологии и землеустройства, ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», г. Брянск, РФ.  
E-mail: Lanishchenko@mail.ru

**Anishchenko Lidiya Nikolaevna**

Doctor of Agricultural Sciences, Professor, Professor of the Department of Geography, Ecology and Land Management, FSBEI HE «Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky», Bryansk, RF.  
E-mail: Lanishchenko@mail.ru

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ И ТЕХНОГЕННО-ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2025. М. В. Носова, В. П. Середина, С. А. Стовбунник

В статье представлен сравнительный анализ свойств нефтезагрязненных и техногенно-засоленных почв Западной Сибири. Рассматриваются изменения химического состава почв, включая содержание органического углерода, и их влияние на растительность. Выявлены закономерности распределения загрязняющих веществ и их воздействие на экосистемы. Результаты подчеркивают важность экологического мониторинга в условиях техногенного воздействия.

**Ключевые слова:** нефтезагрязнение, техногенное засоление, химическое состояние, морфологические особенности, изменение растительности, рекультивация.

**Введение.** Экологическое состояние почв на нефтегазовых месторождениях является одной из важнейших проблем в области охраны окружающей среды. В условиях Западной Сибири, особенно в её среднетаёжной подзоне, воздействие нефтяной и газовой промышленности на почвы носит комплексный характер, включая как химическое загрязнение углеводородами, так и техногенное засоление. На этих территориях, где осуществляется добыча нефти и газа, происходят значительные изменения в составе и структуре почвенного покрова, что сказывается на их физико-химических и экологических свойствах.

Почвы, загрязнённые нефтью, отличаются высокой концентрацией углеводородов, что может приводить к деградации их физико-химических свойств и снижению биологической активности [2, 4, 9]. В свою очередь, техногенное засоление почв, связанное с использованием воды, содержащей соли в процессе добычи, а также с воздействием подземных вод, ухудшает структуру почвы и снижает её плодородие [3]. Эти два типа загрязнения могут оказывать синергетическое воздействие, создавая особые условия для восстановления экосистем и проведения рекультивационных мероприятий.

В работах Пиковского и др. [10], Серединой и др. [11] акцентируется внимание на то, что на нефтегазовых месторождениях Западной Сибири наблюдаются уникальные процессы, связанные с воздействием техногенных факторов. Эти исследования указывают на то, что комбинация нефтезагрязнения и засоления почв требует разработки специализированных методов восстановления с учётом локальных климатических и географических особенностей.

Вопрос сопоставления свойств нефтезагрязнённых и техногенно-засоленных почв остаётся мало исследованным, несмотря на актуальность проблемы. Данное исследование направлено на углублённое изучение морфологических характеристик и особенностей свойств загрязнённых почв, что позволит более детально оценить их экологическое состояние и предложить оптимальные пути рекультивации.

Целью исследования является проведение сравнительного анализа свойств нефтезагрязнённых и техногенно-засоленных почв нефтегазовых месторождений среднетаёжной подзоны Западной Сибири, а также оценка их воздействия на экосистему и устойчивость почвенного покрова.

**Материал и методы исследований.** На основании полевого определения и натуральных наблюдений выполнено морфологическое описание почвенных горизонтов.

Наименование почвам дано в соответствии с отечественной [6] и зарубежной [12] классификациями. Для повышения точности цветовых характеристик почв применялась шкала Манселла, которая позволяет определить цвет по трем параметрам: яркость ( $V$  – *value*), цветность ( $C$  – *chroma*) и цветовой тон ( $H$  – *hue*). Границы распространения загрязнений устанавливались по наличию битуминозной корки на поверхности почвы и визуальным признакам угнетения растительного покрова.

Особенности загрязнённых техногенными углеводородами почв потребовали послыного отбора проб через каждые 10 см на глубину до 1 метра, поскольку дифференциация генетических горизонтов в этих условиях практически не выражена. Для анализа латеральной миграции поллютантов, включая нефтепродукты и техногенные соли, была заложена серия почвенных прикопок. В случае загрязнений сырой нефтью морфологические изменения были четко выражены, в отличие от загрязнений минерализованными жидкостями (сеноманскими водами), где радиальная миграция поллютантов визуально не фиксировалась.

В эпицентрах загрязнения, а также на различных расстояниях от него (включая импактные зоны и границы загрязнения), были заложены почвенные разрезы и дополнительные прикопки, организованные методом «конверта». Эти мероприятия проводились в рамках государственной проверки нарушенных земель и направлены на выявление степени загрязнения и направления миграции вредных веществ. Сравнительная трансформация свойств почвы рассматривалась на основе верхних горизонтов, которые являются наиболее продуктивными и биологически активными.

Для оценки химического состояния почв были определены следующие показатели: общий органический углерод методом Тюрина [5]; рН водной и солевой вытяжки потенциометрическим методом [6]; обменные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  комплексометрическим методом [7]; обменный  $\text{Na}^+$  определяли в соответствии с [8]. Степень насыщенности почв основаниями и емкость катионного обмена (ЕКО) рассчитывались на основе полученных данных. Для определения содержания нефтепродуктов в почвах использовался флуориметрический метод.

В ходе исследований был проведён сравнительный статистический анализ, включавший оценку коэффициентов корреляции между основными параметрами, что позволило выявить взаимосвязи между химическими и морфологическими характеристиками почв в условиях загрязнения.

**Результаты и обсуждение.** Исследование нефтезагрязнённых и техногенно-засолённых почв является важным аспектом в эколого-геохимическом анализе воздействия антропогенных факторов на почвенные экосистемы. Глубокое понимание полевых характеристик таких почв, а также их сравнительный анализ, являются основой для разработки эффективных методов восстановления почвенных экосистем, пострадавших от техногенного воздействия. В целях выявления особенностей этих изменений было проведено изучение растительного покрова в различных зонах нефтяной нагрузки и полевое исследование техногенно-загрязнённых почв.

Примером трансформации растительности в зонах нефтяного загрязнения являются редкие виды растений, демонстрирующие приспособленческие морфологические изменения. Например, таволга иволистная (*Spiraea salicifolia*, 1753) и горошек мышиный (*Vicia cracca*, 1753) встречаются на участках с высоким уровнем загрязнения, демонстрируя такие изменения, как потемнение окраски, нарушение пропорций стеблей и листьев, а также их преждевременное высыхание. Эти изменения свидетельствуют о значительном токсическом воздействии загрязняющих веществ на растительность.

Нефтезагрязнение оказывает негативное влияние не только на травяной ярус, но и на древесно-кустарниковую растительность, способствуя формированию деградированных кустарниковых ассоциаций. На таких территориях распространены рябина сибирская (*Sorbus sibirica*, 1820), таволга средняя (*Spiraea media*, 1791) и шиповник иглистый (*Rosa acicularis*, 1790). Эти кустарники составляют основную долю в растительном покрове зон интенсивного загрязнения, где проективное покрытие может варьироваться от 45 % до 65 %.

На границе загрязнения видовой состав растительности постепенно стабилизируется. Здесь встречаются берёза повислая (*Betula pendula*, 1753) и осина (*Populus tremula*, 1753), что свидетельствует о восстановлении экосистемы. Проективное покрытие в этих зонах увеличивается до 80–100 %, что указывает на снижение уровня токсичного воздействия и начало процессов самовосстановления растительности.

Ниже приводится морфологическое описание почвенного разреза, заложенного в эпицентре нефтяного загрязнения (рис. 1).



Рис. 1. Морфологический облик нефтезагрязненной почвы

Хемозем нефтезагрязнённый по аллювиальной серогумусовой типично-глеевой средне-мелкой почве (*Salictechnic Chloridictchnic Technic Gleyic Fluvisol*).

1–10 см. Однородный, тёмно-серый, почти чёрный. Бесструктурный, тяжелосуглинистый, вязкий, мокрый, уплотнённый. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 3, цветность 5B, тон Gley 2. Присутствуют глыбистые агрегаты (3,5–5 см) с маслянистыми плёнками, битумная корка на поверхности почвы, сильный запах нефти, корни растительных остатков.

10–20 см. Однородный, тёмно-серый, почти чёрный. Бесструктурный, тяжелосуглинистый, вязкий, сырой, уплотнённый. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 3, цветность 5B, тон Gley 2. Присутствуют глыбистые агрегаты (3,5–5 см), пропитан нефтью с сильным запахом.

20–40 см. Неоднородный, тёмно-серый с буроватым оттенком. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 2,5, цветность 1, тон 5YR. Бесструктурный, тяжелосуглинистый, вязкий, сырой, уплотнённый. Степень загрязнения ниже, чем в верхних горизонтах.

40–60 см. Темно-серый с охристыми и сизыми пятнами оглеения. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 7, цветность 1/4, тон 2,5YR. Бесструктурный, тяжелосуглинистый, влажный, уплотнённый. Загрязнение определяется визуально и по запаху.

60–80 см. Темно-палево-бурый с охристыми и сизыми пятнами оглеения. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 6, цветность 1/4, тон 5YR. Бесструктурный, тяжелосуглинистый, с глыбистыми агрегатами (до 3 см). Загрязнение определяется визуально и по запаху.

80–100 см. Темно-палевый с охристыми и сизыми пятнами оглеения. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 6, цветность 1/4, тон 5YR. Бесструктурный, среднесуглинистый, влажный, уплотнённый. Загрязнение заметно визуально и по запаху.

Морфологическое описание хемоземов нефтезагрязнённых указывает на неоднозначное воздействие нефти в зависимости от интенсивности загрязнения. В зонах разлива нефти формируются плотные битуминозные слои и смолисто-асфальтеновые корки, а в верхних горизонтах происходит их полная насыщенность нефтью. Начальные стадии загрязнения характеризуются иризацией. Загрязнение приводит к изменению окраски почвы, углублению межгоризонтных границ и усилению оглеения. Глубина проникновения нефти зависит от типа почвы, а органогенные горизонты могут выступать как барьеры. Наиболее выраженные изменения наблюдаются в гумусированных горизонтах, где происходит снижение светлоты и насыщенности окраски (от 7,5YR и 5YR до Gley 1/Gley 2/2,5YR). Нефтезагрязнение ослабляет типичную дифференциацию профиля и вызывает образование маслянистых пленок, корок и конкреций, что нарушает структуру горизонтов, размывая их границы.

Очень важным в генетическом и экологическом отношении можно считать установленный факт утяжеления гранулометрического состава почв под влиянием нефти. Представляется очевидным, что сама по себе нефть при любом ее количестве не способна утяжелить гранулометрический состав почв посредством выветривания минералов, содержащихся в песчаных фракциях или резко стимулировать этот процесс за сравнительно небольшой промежуток времени. Следовательно, нарастание количества фракций физической глины и особенно ила обязано диспергирующему воздействию каких-то компонентов нефти. Но диспергирование означает дезагрегацию агрегатов, которые по сложившимся правилам интерпретации результатов гранулометрического анализа, считаются песчаными, преимущественно моно частицами, а не агрегатами. Значительное увеличение физической глины и ила неизбежно приводит к снижению порозности почвы, ухудшению ее фильтрационной способности и массе других последствий, среди которых наиболее важным необходимо считать снижение степени аэрации почвы и активизации восстановительных (глеевых) процессов. В результате нефтезагрязнённые почвы теряют свою биологическую активность и производительность, что негативно сказывается на растительности. В частности, на нефтезагрязнённых территориях наблюдается уменьшение видового разнообразия, а также ухудшение условий для роста многих растений.

На участках загрязнения минерализованными водами (сеноманскими водами) с целью ограничения площади распространения поллютантов были проведены работы по обвалованию контура загрязнения. Наиболее характерным признаком солевого загрязнения почв при полевом обследовании является полная деградация растительного покрова по всей площади распространения минерализованных жидкостей. В эпицентре единично встречаются высохшие осины, выражена деградация древесно-кустарничкового яруса, на поверхности почв наблюдаются выцветы солей. В импактной зоне загрязнения в травяно-кустарничковом ярусе встречаются майник двулистный (*Maianthemum bifolium*, 1753), линнея северная (*Linnaea borealis*, 1737), костяника (*Rubus saxatilis*, 1753), хвощ лесной (*Equisetum sylvaticum*, 1753), вейник тупоколосковый (*Calamagrostis obtusata*, 1809). Общее проективное покрытие составляет 30–45 %. На границе загрязнения древесный ярус представлен кедром (*Pinus sibirica*, 1817) с примесью осины (*Populus tremula*, 1753); в кустарничковом ярусе отмечаются рябина сибирская (*Sorbus sibirica*, 1847), багульник болотный (*Rhododendron tomentosum*, 1770), брусника (*Vaccinium vitis-idaea*, 1753). В травянистом ярусе преобладают сфагновые мхи (*Sphagnum spp.*, 1741), кукушкин лен (*Polytrichum commune*, 1753). Проективное покрытие увеличивается до 75–100 %.

Для более детального изучения радиальной миграции загрязняющих веществ был заложен полнопрофильный разрез с отбором образцов по генетическим горизонтам. Ниже приводится морфологическое описание техногенно-засоленного почвенного разреза, заложенного на территории нефтедобычи (рис. 2).



Рис. 2. Морфологический облик техногенно-засоленной почвы

Хемозем техногенно-засоленный по подзолистой иллювиально-железистой почве (*Chloridictechnic Salictechnic Gleyic Podzol*).

$OT_{s,x}$  (0–7 см). Органогенный верхний слой с белёсой солевой коркой. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 4, цветность 6, тон 5YR. Состоит из остатков травянистой растительности и мхов. Присутствует пылевидная россыпь солей. Мокрый, рыхлый, легкосуглинистый.

$EL_{s,x}$  (7–27 см). Элювиальный горизонт, светло-серый с буроватым оттенком. Наблюдаются белёдые отложения солей. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 8, цветность 6, тон 10R. Рыхлый, легкосуглинистый, с единичными корнями.

$BEL_{Fe,s,x}$  (27–50 см). Буровато-охристый горизонт с включениями оксидов железа, серых пятен органического вещества и накоплением солей по граням структурных отдельностей. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 6, цветность 7, тон 7,5YR. Ореховато-комковатая структура, легкосуглинистый.

$BT_{1Fe,s,x}$  (50–70 см). Охристо-бурый горизонт с включениями оксидов железа, наблюдаются белёдые налёты солей. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 7, цветность 4, тон 5YR. Среднесуглинистый, плотный, ореховатой структуры.

$BT_{2Fe,s,x}$  (70–90 см). Охристо-бурый горизонт с включениями оксидов железа, наблюдаются белёдые налёты солей. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 7, цветность 3, тон 5YR. Среднесуглинистый, плотный, ореховатой структуры.

$BT_{3Fe,s,x}$  (90–110 см). Светло-бурый слой с включениями оксидов железа, остатками органического вещества и выраженным засолением хлоридно-натриевого и сульфатного типа. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 7, цветность 4, тон 5YR. Среднесуглинистый, более плотный, ореховатой структуры.

$BCF_{e,s,x}$  (110–136 см). Буроватый супесчаный горизонт с сероватым оттенком. В сухом состоянии по шкале Манселла – яркость 7, цветность 4, тон 5YR. Бесструктурный, рыхлый, с остаточными пылевидными отложениями солей.

Изучение техногенно-засоленных хемоземов показало, что в отличие от почв, подверженных нефтяному загрязнению, они не имеют ярко выраженных изменений в морфологическом облике и гранулометрическом составе, в них отсутствуют видимые признаки изменения окраски. Кроме того, техногенно-засоленные почвы демонстрируют полную деградацию растительного покрова по всей площади загрязнения минерализованными жидкостями, что проявляется в высыхании древесных растений и кустарников.

Одним из важнейших факторов химического состояния, влияющих на выполнение почвой её экологических функций и понимания экологических последствий загрязнения, являются состав и свойства почвенного поглощающего комплекса (ППК) (табл. 1). Сумма обменных катионов в почве, определяющая реальную ёмкость катионного обмена (ЕКО), а также их состав, являются важными показателями экологического состояния почв. Специфической особенностью состава обменных катионов для почв обоих типов загрязнений является появление в ППК, наряду с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , обменного  $\text{Na}^+$ , являющегося характерным признаком нефтесолевого загрязнения

В нефтезагрязненных почвах содержание обменного кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) увеличивается по мере удаления от эпицентра к границе загрязнения. В верхнем горизонте (0–10 см) оно варьируется от 3,56 ммоль(экв)/100 г в эпицентре до 6,86 ммоль(экв)/100 г на границе. В техногенно-засоленных почвах, напротив, содержание  $\text{Ca}^{2+}$  выше в эпицентре загрязнения и снижается на границе. Такая разница обусловлена механизмами обмена катионов: в нефтезагрязненных почвах  $\text{Ca}^{2+}$  вытесняется другими катионами, в частности натрием.

Таблица 1

Распределение обменных  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  в загрязненных почвах, ммоль(экв)/100 г почвы

Глубина, см	Нефтезагрязненные почвы			Техногенно-засоленные почвы		
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$
	Эпицентр загрязнения (n=26)			Эпицентр загрязнения (n=20)		
0–10	<u>3,56±0,73</u> 3,04–4,07	<u>4,81±0,03</u> 4,79–4,83	<u>1,13±0,26</u> 0,94–1,31	<u>15,91±11,21</u> 7,98–23,83	<u>6,86±7,93</u> 1,25–12,46	<u>3,26±2,12</u> 1,76–4,76
10–20	<u>4,98±0,16</u> 3,76–6,19	<u>4,07±0,37</u> 3,8–4,33	<u>0,98±0,16</u> 0,87–1,09	<u>16,8±8,38</u> 10,87–22,72	<u>7,88±6,84</u> 3,04–12,71	<u>2,1±1,4</u> 1,11–3,09
	Импактная зона (n=26)			Импактная зона (n=20)		
0–10	<u>5,32±0,95</u> 4,65–5,99	<u>3,71±0,49</u> 3,36–4,06	<u>0,72±0,08</u> 0,66–0,78	<u>17,8±4,14</u> 14,87–20,72	<u>10,9±4,01</u> 8,06–13,73	<u>1,17±0,95</u> 1,09–2,44
10–20	<u>6,93±1,5</u> 5,87–7,99	<u>2,77±0,58</u> 2,36–3,18	<u>0,49±0,07</u> 0,44–0,54	<u>16,95±3,56</u> 14,43–19,46	<u>8,29±3,17</u> 6,04–10,53	<u>1,54±0,81</u> 0,97–2,11
	Граница загрязнения (n=25)			Граница загрязнения (n=20)		
0–10	<u>6,86±0,73</u> 6,34–7,37	<u>3,01±1,66</u> 1,83–4,18	<u>0,18±0,04</u> 0,15–0,20	<u>16,67±2,85</u> 14,65–18,68	<u>7,79±4,65</u> 4,5–11,07	<u>1,37±0,86</u> 0,76–1,98
10–20	<u>7,56±0,73</u> 7,04–8,07	<u>3,08±0,15</u> 2,97–5,05	<u>0,12±0,01</u> 0,11–0,13	<u>9,17±2,02</u> 7,74–10,59	<u>6,7±7,23</u> 11,58–11,8	<u>0,74±0,4</u> 0,45–1,02

Примечание: Содержание катионов, под чертой –  $\text{lim}=\text{min}-\text{max}$ ; над чертой – среднее±ошибка среднего значения.

Натрий ( $\text{Na}^+$ ) является ключевым элементом техногенно-засоленных почв, где его концентрация достигает максимума в эпицентре (15,91 ммоль(экв)/100 г) и постепенно уменьшается до 9,17 ммоль(экв)/100 г на границе загрязнения. Это связано с миграцией иона натрия при удалении от зоны максимального техногенного воздействия. В нефтезагрязненных почвах содержание натрия значительно ниже: от 1,13 ммоль(экв)/100 г в эпицентре до 0,18 ммоль(экв)/100 г на границе загрязнения в верхнем горизонте. Влияние нефти способствует замещению ионов кальция и магния на натрий, однако концентрации  $\text{Na}^+$  остаются ниже, чем в техногенно-засоленных почвах.

Содержание магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) в нефтезагрязненных почвах также демонстрирует рост по мере удаления от эпицентра. В верхнем горизонте оно варьируется от 3,04–

4,07 ммоль(экв)/100 г в эпицентре до 6,34–7,37 ммоль(экв)/100 г на границе загрязнения. В техногенно-засоленных почвах содержание  $Mg^{2+}$  выше в эпицентре и постепенно снижается на границе загрязнения. Это объясняется разной природой загрязнения: в нефтезагрязненных почвах содержание магния уменьшается в процессе миграции нефти, а в техногенно-засоленных почвах увеличивается из-за привнесения магниевых солей с техногенными растворами.

Анализ химического состояния почв в условиях нефтезагрязнения и техногенного засоления позволяет выделить ряд закономерностей, основанных на данных, представленных в таблицах 2–4. В эпицентре нефтезагрязнения (табл. 2) наблюдается высокий уровень рН (8,05 в верхнем горизонте 0–10 см), что обусловлено наличием нефтепродуктов и их подщелачивающим влиянием на почвенный раствор. Однако по мере удаления от эпицентра к импактной зоне и границе загрязнения значения рН снижаются до 6,9 и 6,5 соответственно, приближаясь к фоновым показателям. Этот тренд также характерен для содержания нефтепродуктов: если в эпицентре их концентрация достигает 66,45 г/100 г в верхнем горизонте, то на границе загрязнения она снижается практически в 5 раз.

Таблица 2

Распределение рН <sub>вод</sub> в загрязненных почвах					
Эпицентр загрязнения		Импактная зона		Граница загрязнения	
<i>Нефтезагрязненные почвы</i>					
0–10 см (n=26)	10–20 см (n=26)	0–10 см (n=26)	10–20 см (n=26)	0–10 см (n=25)	10–20 см (n=25)
<u>8,05±0,64</u> 7,6–8,5	<u>7,7±1,13</u> 6,9–8,5	<u>6,95±0,92</u> 6,3–7,6	<u>6,3±0,57</u> 5,9–6,8	<u>6,5±0,57</u> 6,1–6,9	<u>6,05±0,92</u> 5,4–6,7
<i>Техногенно-засоленные почвы</i>					
0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)	0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)	0–10 см (n=20)	10–20 см (n=25)
<u>6,57±0,77</u> 6,32–6,81	<u>6,77±0,98</u> 6,26–7,28	<u>6,39±0,52</u> 6,04–6,73	<u>6,17±0,31</u> 5,94–6,39	<u>6,31±0,16</u> 6,01–6,61	<u>5,82±0,59</u> 5,44–6,19

*Примечание:* Распределение рН<sub>вод</sub>, под чертой – lim=min–max; над чертой – среднее±ошибка среднего значения

В техногенно-засоленных почвах изменения рН менее выражены. В частности, величина рН варьируется от 6,57 в эпицентре до 6,31 на границе загрязнения, а содержание Сор<sub>г</sub> остается в пределах 1,01–3,71 %, практически не изменяясь. Основным фактором деградации здесь выступает накопление солей, особенно натрия ( $Na^+$ ), концентрация которого достигает 15,91 ммоль(экв) / 100 г в эпицентре и уменьшается до 9,17±2,02 ммоль(экв)/100 г на границе.

Содержание органического углерода (Сорг) (табл. 3) в нефтезагрязненных почвах варьирует от 14,36 % в эпицентре загрязнения до 9,46 % на границе загрязнения в верхнем горизонте (0–10 см). В более глубоких слоях (10–20 см) значения ниже: 8,45 % в эпицентре и 5,99 % на границе загрязнения. Это связано с постепенным разложением углеводородов нефти и уменьшением их концентрации при удалении от источника загрязнения. В техногенно-засоленных почвах содержание Сор<sub>г</sub> значительно ниже и находится в пределах 1,01–3,71 % в верхнем горизонте, практически не изменяясь в зависимости от зоны загрязнения. Это подтверждает отсутствие привнесения техногенных углеводородов в данных почвах, а также минимальное влияние техногенного засоления на углеродный состав.

Таблица 3

Распределение  $C_{орг}$  в загрязненных почвах, %

Эпицентр загрязнения		Импактная зона		Граница загрязнения	
<i>Нефтезагрязненные почвы</i>					
0–10 см (n=26)	10–20 см (n=26)	0–10 см (n=26)	10–20 см (n=26)	0–10 см (n=25)	10–20 см (n=25)
$\frac{14,36 \pm 3,38}{10,7-18,01}$	$\frac{8,45 \pm 2,51}{5,51-12,82}$	$\frac{13,5 \pm 3,41}{11,09-15,91}$	$\frac{6,08 \pm 3,12}{5,47-9,61}$	$\frac{9,46 \pm 6,71}{4,71-14,2}$	$\frac{5,99 \pm 2,99}{9,3-2,76}$
<i>Техногенно-засоленные почвы</i>					
0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)	0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)	0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)
$\frac{2,57 \pm 0,58}{1,01-3,71}$	$\frac{1,08 \pm 0,59}{0,43-1,82}$	$\frac{1,88 \pm 0,96}{1,09-2,85}$	$\frac{0,69 \pm 0,21}{0,47-0,91}$	$\frac{1,74 \pm 0,25}{1,2-2,3}$	$\frac{0,77 \pm 0,56}{0,52-0,93}$

Примечание: Содержание  $C_{орг}$ , %, под чертой –  $\lim = \min - \max$ ; над чертой – среднее  $\pm$  ошибка среднего значения

Содержание нефтепродуктов (НП) в почвах (табл. 4), подверженных нефтезагрязнению, показывает четкую закономерность снижения концентрации по мере удаления от эпицентра загрязнения. В верхнем горизонте (0–10 см) в эпицентре содержание нефтепродуктов достигает максимума – 66,45 г / 100 г, что связано с непосредственным воздействием нефти на почвенный профиль. В горизонте 10–20 см концентрация несколько ниже (50,72 г / 100 г), что указывает на постепенное проникновение нефтепродуктов вглубь почвы. В импактной зоне загрязнения содержание нефтепродуктов также значительно, но ниже, чем в эпицентре. В верхнем горизонте (0–10 см) концентрация НП составляет 52,02 г/100 г, а в горизонте 10–20 см – 43,47 г / 100 г. Это свидетельствует о частичном разложении углеводородов нефти и их уменьшении по мере продвижения от эпицентра к импактной зоне. Влияние нефтепродуктов остается заметным, но их концентрации уже не столь экстремальны. На границе загрязнения содержание нефтепродуктов минимально. В верхнем горизонте (0–10 см) оно снижается до 13,3 г / 100 г, а в горизонте 10–20 см – до 5,69 г / 100 г. Это объясняется значительным разложением нефти под воздействием биотических и абиотических факторов, а также снижением объемов нефтепродуктов, достигающих данной зоны.

Таблица 4

Содержание нефтепродуктов в различных зонах загрязнения

Эпицентр загрязнения		Импактная зона		Граница загрязнения	
<i>Нефтезагрязненные почвы*</i>					
0–10 см (n=26)	10–20 см (n=26)	0–10 см (n=26)	10–20 см (n=26)	0–10 см (n=25)	10–20 см (n=25)
$\frac{66,45 \pm 13,16}{16,23-72,26}$	$\frac{50,72 \pm 12,75}{11,82-65,61}$	$\frac{52,02 \pm 8,98}{11,53-68,12}$	$\frac{43,47 \pm 9,09}{10,09-50,23}$	$\frac{13,3 \pm 2,19}{4,43-13,74}$	$\frac{5,69 \pm 1,14}{3,98-7,08}$
<i>Техногенно-засоленные почвы</i>					
0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)	0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)	0–10 см (n=20)	10–20 см (n=20)
Менее 2,5 г / 100 почвы					

Примечание: \* – Содержание НП в г / 100 г почвы; под чертой –  $\lim = \min - \max$ , над чертой – среднее

Содержание нефтепродуктов имеет ярко выраженную вертикальную дифференциацию с максимальными значениями в верхнем горизонте (0–10 см) и

постепенным снижением с глубиной профиля. Это связано с высокой нефтеемкостью органических компонентов почвы и замедленным проникновением нефтепродуктов в нижние слои. В целом, концентрация НП на разных уровнях почвенного профиля и в различных зонах загрязнения позволяет не только судить о степени воздействия нефти, но и выделить основные механизмы восстановления почв.

Коэффициенты корреляции ( $r$ ) в нефтезагрязненных почвах указывают на тесные взаимосвязи между содержанием нефтепродуктов (НП), органического углерода ( $C_{орг}$ ), pH и обменными катионами ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ), что отражает сложные биогеохимические процессы, происходящие в почвах под воздействием нефти (табл. 5).

Таблица 5  
Коэффициенты корреляции в поверхностных горизонтах нефтезагрязненных почв между содержанием НП и обменными катионами (глубина 0–10 см)

Параметр	$C_{орг}$	$pH_{вод}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	Цветовая шкала, $r$
Эпицентр загрязнения (n=26)						1,00
НП	0,91	0,86	0,66	0,76	0,93	0,90
Импактная зона (n=26)						0,80
НП	0,93	0,73	0,49	0,73	0,78	0,70
Граница загрязнения (n=25)						0,60
НП	0,97	0,69	0,38	0,69	0,83	0,50
						0,40
						0,30

В эпицентре загрязнения наиболее высокая корреляция наблюдается между содержанием НП и  $C_{орг}$  ( $r=0,91$ ), что подчеркивает влияние углеводородов нефти на содержание органического углерода в почвах. Аналогично, сильная корреляция отмечается между НП и pH ( $r=0,86$ ), что подтверждает роль нефтепродуктов в подщелачивании почвенного раствора. Связь с катионами варьируется: для  $Na^+$  коэффициент корреляции максимален ( $r=0,93$ ), что связано с замещением ионов в почвенно-коллоидной системе, тогда как для  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  коэффициенты корреляции составляют  $r=0,66$  и  $r=0,76$  соответственно.

В импактной зоне загрязнения корреляция между НП и  $C_{орг}$  остается высокой ( $r=0,93$ ), а взаимосвязь между НП и pH снижается ( $r=0,73$ ), что указывает на ослабление подщелачивающего эффекта нефти по мере удаления от эпицентра. Аналогично, корреляция в этой зоне между НП и  $Na^+$  снижается ( $r=0,78$ ), однако все еще остается значительной. Для  $Ca^{2+}$  ( $r=0,49$ ) и  $Mg^{2+}$  ( $r=0,73$ ) связь с содержанием НП в импактной зоне ослабевает по сравнению с эпицентром, что отражает изменения в химическом составе почвенного раствора.

На границе загрязнения корреляция между НП и  $C_{орг}$  достигает максимума ( $r=0,97$ ), что обусловлено остаточным накоплением углеводородов нефти в органогенных горизонтах. При этом корреляция между НП и pH снижается ( $r=0,69$ ), что свидетельствует о восстановлении почвенной кислотности до фоновых значений. Взаимосвязь между НП и обменным  $Na^+$  остается значительной ( $r=0,83$ ), тогда как корреляция с  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  падает ( $r=0,38$  и  $r=0,69$ ) соответственно, отражая ослабление влияния нефти на данные катионы. Таким образом, данные показывают, что степень корреляции между основными параметрами почв варьируется в зависимости от

удаленности от источника загрязнения. Наиболее сильные связи отмечаются в эпицентре загрязнения, где воздействие нефти максимально. В импактной зоне и на границе загрязнения корреляции ослабевают, что связано с разложением нефтепродуктов и частичным восстановлением основных почвенных параметров. Установленные закономерности подчеркивают ключевую роль нефтепродуктов в изменении химического состояния почв.

**Выводы.** Анализ химического состояния почв в условиях нефтезагрязнения и техногенного засоления позволяет выделить ряд закономерностей, основанных на данных, представленных в работе. В эпицентре нефтезагрязнения наблюдается высокий уровень рН, что обусловлено наличием нефтепродуктов и их влиянием на почвенный раствор. Однако по мере удаления от эпицентра к импактной зоне и границе загрязнения значения рН снижаются до 6,95 и 6,5 соответственно. Этот тренд также характерен для содержания нефтепродуктов и органического углерода (Сорг). Таким образом, существует четкая корреляция между уровнями Сорг, рН и концентрацией нефтепродуктов, что подтверждается коэффициентами корреляции ( $r=0,91-0,97$ ). При этом избыточное количество углеводов нефти образует гидрофобные пленки на поверхности почвенных частиц, что ухудшает условия аэрации и водообмена. В техногенно-засоленных почвах содержание Сорг значительно ниже по сравнению с почвами нефтяного загрязнения, что связано с отсутствием привноса нефти и нефтепродуктов.

В техногенно-засоленных почвах изменения рН и органического углерода менее выражены. Основным фактором деградации здесь выступает накопление солей, особенно натрия ( $\text{Na}^+$ ), концентрация которого увеличивается в эпицентре и уменьшается на границе. Это снижение сопровождается изменением концентраций кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ), причем более выраженные изменения отмечены в эпицентре загрязнения. Так, содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в верхнем горизонте нефтезагрязненных почв увеличивается от 3,56 до 6,86 ммоль(экв) / 100 г по мере удаления от эпицентра, что можно объяснить выносом ионов при промывании почвы. В техногенно-засоленных почвах кальций показывает обратную тенденцию: его содержание в эпицентре значительно выше, постепенно снижаясь к границе загрязнения.

Для нефтезагрязненных почв отмечена сильная корреляция между содержанием нефтепродуктов и обменного натрия ( $r=0,93$ ), что свидетельствует о замещении катионов в почвенно-коллоидной системе под влиянием нефти. При этом корреляция между содержанием нефтепродуктов и кальцием ослабевает от эпицентра к границе загрязнения ( $r=0,66; 0,49; 0,38$ ). В техногенно-засоленных почвах также прослеживается тесная связь между обменным  $\text{Na}^+$  и рН ( $r$  до 1,0), что объясняется влиянием солевых растворов на кислотность почвенного раствора.

Таким образом, можно выделить следующие ключевые закономерности: в нефтезагрязненных почвах основные изменения их химического состояния связаны с увеличением содержания нефтепродуктов, рН и органического углерода, тогда как в техногенно-засоленных – с накоплением натрия. Следовательно, одновременно с процессами деструктивной дезинтеграции углеводов нефти происходит освобождением обменных позиций в ППК и трансформация его состава.

Для рекультивации нефтезагрязненных почв необходимо применение технологий биологической ремедиации, включающих использование микроорганизмов-деструкторов нефти, способных разлагать углеводороды до углекислого газа и воды. Эффективной является также механическая очистка и применение сорбентов для удаления остаточных загрязнителей. Дополнительно рекомендуется внесение органических и минеральных

удобрений для восстановления плодородия почвы. Особое внимание следует уделить восстановлению аэрации и водоудерживающих свойств, что достигается за счет глубокой вспашки и посева растений с развитой корневой системой.

Для техногенно-засоленных почв приоритетными направлениями рекультивации являются промывка почвенного профиля для удаления избытка солей и восстановление структуры путем внесения гипса или кальциевых удобрений, которые способствуют замещению натрия в почвенном поглощающем комплексе. Важным этапом является также восстановление растительного покрова, что улучшает химические и агрохимические показатели почв и снижает риск их дальнейшей деградации.

Сравнительный анализ свойств нефтезагрязненных и техногенно-засоленных почв показал, что каждая из этих групп загрязнений вызывает специфические изменения, требующие индивидуального подхода при рекультивации. В нефтезагрязненных почвах основная деградация связана с углеводородами, ухудшающими аэрацию и являющимися токсичными для биоты, тогда как в техногенно-засоленных – с накоплением солей и нарушением ионного обмена. Для эффективного восстановления этих почв необходимы комплексные подходы, включающие физико-химические, биологические и агротехнические мероприятия, направленные на улучшение их структуры, химического состава и биологической активности.

В условиях быстро развивающегося нефтегазового сектора Западной Сибири, проблема загрязнения почв углеводородами и солями становится всё более актуальной. Сравнительный анализ свойств нефтезагрязнённых и техногенно-засоленных почв помогает глубже понять их экологическую деградацию и оценить устойчивость к восстановлению. Данное исследование позволит не только оценить степень воздействия техногенных факторов на почвенную среду, но и разработать методы, которые помогут минимизировать вредное воздействие на экосистемы.

Результаты проведённого анализа показали, что нефтезагрязнённые почвы имеют специфические изменения в морфологическом строении и химическом составе, что влияет на их физико-химические свойства. В то же время, техногенно-засоленные почвы проявляют большие изменения в катионно-анионном составе солей, что затрудняет восстановление техногенно-засоленных территорий. Полученные данные позволят улучшить методы оценки воздействия техногенных факторов на почвы нефтегазовых месторождений, а также помогут разработать эффективные методы рекультивации и защиты почв. Результаты данного исследования будут полезны как для практиков в области экологического мониторинга, так и для учёных, исследующих проблемы восстановления экосистем в нефтегазовых регионах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS). – Vienna, Austria, 2022. – 236 p.
2. Аветов Н.А., Трофимов С.Я. Особенности почвообразования и структура реки Большой Салым (Западная Сибирь) // Почвоведение. – 2000. – № 5. – С. 500–547.
3. Гаджиев И. М., Овчинников С. М. Почвы средней тайги Западной Сибири. – Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1977. – 150 с.
4. Геннадиев А.Н. Нефть и окружающая среда // Вестник Московского университета. Сер. 5. География. – 2016. – № 6. – С. 30–39.
5. ГОСТ 26213–91. Почвы. Методы определения органического вещества. – М.: Государственный комитет СССР, 1992. – 7 с.
6. ГОСТ 26423–85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. – М.: Стандартинформ, 2011. – 8 с.

7. ГОСТ 26428–85. Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке. – М.: Государственный комитет СССР, 1985. – 8 с.
8. ГОСТ 26950–86. Почвы. Метод определения обменного натрия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. – 8 с.
9. Носова М.В. Влияние нефтесолевого загрязнения на экологическое состояние почв поймы реки Оби в условиях среднетаежной подзоны Западной Сибири: дис. ... канд. биол. наук. – Томск, 2024. – 213 с.
10. Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н. Параметры нативного углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон // Почвоведение. – 2019. – № 11. – С. 1307–1321.
11. Нефтезагрязнённые почвы: свойства и рекультивация / В.П. Середина, Т.А. Андреева, Т.П. Алексеева и др. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 270 с.
12. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. – Смоленск: ООО Ойкумена, 2004. – 342 с.

*Поступила в редакцию 30.01.2025 г.*

### COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE PROPERTIES OF OIL-CONTAMINATED AND TECHNOGENICALLY SALINE SOILS IN WESTERN SIBERIA.

*M. V. Nosova, V. P. Seredina, S. A. Stovbunik*

The article presents a comparative analysis of the properties of oil-contaminated and technogenically saline soils in Western Siberia. Changes in the chemical composition of soils, including the content of organic carbon, and their impact on vegetation are considered. Patterns in the distribution of pollutants and their impact on ecosystems are revealed. The results emphasize the importance of environmental monitoring in conditions of technogenic impact.

**Keywords:** oil pollution, technogenic salinization, chemical state, morphological features, vegetation changes, reclamation.

#### **Носова Мария Владимировна**

Кандидат биологических наук,  
ведущий инженер отдела оценки воздействия на окружающую среду, Томский научно-исследовательский проектный институт нефти и газа (АО «ТомскНИПИнефть»), г. Томск, РФ.  
E-mail: NosovaMV@tomsknipi.ru, nsmvsh@mail.ru  
ORCID: 0000-0001-7985-6474

#### **Nosova Mariia Vladimirovna**

Candidate of biological sciences,  
Leading Engineer, Department of Environmental Impact Assessment,  
Tomsk Research and Design Institute of Oil and Gas (JSC "TomskNIPIneft"), Tomsk, RF.

#### **Середина Валентина Петровна**

Доктор биологических наук, профессор,  
профессор кафедры почвоведения и экологии почв,  
Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, РФ.  
E-mail: seredina\_v@mail.ru  
ORCID: 0000-0002-7432-1726

#### **Seredina Valentina Petrovna**

Doctor of Biological Sciences, Professor,  
Professor of the Department of Soil Science and Soil Ecology,  
Tomsk State University, Tomsk, RF.

#### **Стовбуник Сергей Анатольевич**

главный специалист отдела оценки воздействия на окружающую среду, Томский научно-исследовательский проектный институт нефти и газа (АО «ТомскНИПИнефть»), г. Томск, РФ.  
E-mail: StovbunikSA@tomsknipi.ru

#### **Stovbunik Sergej Anatol'evich**

chief specialist, environmental impact assessment department,  
Tomsk Research and Design Institute of Oil and Gas (JSC "TomskNIPIneft"), Tomsk, RF.

**ОЦЕНКА ИЗМЕНЧИВОСТИ МОРФОЛОГИИ ЛИСТОВОЙ ПЛАСТИНКИ *ACER PLATANOIDES* L. ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АНТРОПОГЕННОГО ПРЕССИНГА**© 2025. *О. В. Фрунзе, В. О. Стахова*

Исследовали морфометрические показатели, флуктуирующую асимметрию и интегральный индекс стабильности листовых пластинок *Acer Platanoides* L. в условиях техногенной среды г. Шахтерска. Проведена оценка антропогенного воздействия на экосистему города Шахтерска с помощью растений-биоиндикаторов. Были определены билатеральные и одинарные признаки листовых пластинок клена остролистного. Несмотря на отсутствие статистически значимой разницы между большинством парных билатеральных параметров, за исключением угла первой и второй жилки в сквере и на придомовой территории, имеется тенденция, при которой наблюдается смещение среднего арифметического показателя в меньшую сторону на участке дороги с высоким автомобильным трафиком, что указывает на влияние антропогенного фактора на исследуемые объекты.

**Ключевые слова:** *Acer Platanoides* L., флуктуационная изменчивость, антропогенный прессинг.

**Введение.** Биосфера Донбасса подвержена загрязнению в результате выбросов промышленных предприятий и неэффективной утилизации отходов производства. В почвах и атмосферном воздухе городской среды накапливаются тяжёлые металлы, включая ртуть и мышьяк, что создаёт угрозу для жизни растений и животных, а также влияет на экологическую безопасность среды жизни человека [1].

Ранее было проведено исследование для установления диапазонов концентраций некоторых тяжелых металлов в образцах мхов из данного региона. Содержание определяемых элементов в анализируемых видах мхов *Ceratodon purpureus*, *Bryum argenteum*, *Bryum caespiticium*, *Barbula unguiculata* и *Pleurozium schreberi* изменялось следующим образом: Fe>Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Cd. Кроме того, в образцах *C. purpureus* наблюдались различия в видимых симптомах дефицита питательных веществ, связанных с повышенными концентрациями Cu, Cd и Pb. Физиологическое состояние бриофитов было признано удовлетворительным [2, 3].

В позднем исследовании было обнаружено, что индекс потенциального экологического риска определялся на высоком уровне на Енакиевском металлургическом заводе. Полученные результаты показали высокий уровень накопления тяжелых металлов в образцах мха и убедительно свидетельствуют о плохом качестве воздуха в Донецкой области [4].

При биомониторинговых исследованиях особое внимание уделяется классификации загрязняющих веществ и их эффектам на экосистемы. Выделяются такие категории, как токсичность, мутагенность, канцерогенность, тератогенность и эмбриотоксичность. Эти параметры помогают определить, какие именно вещества представляют наибольшую угрозу для организмов и в какой степени они могут нарушить функционирование экосистем.

Биомониторинг также включает в себя оценку долгосрочных последствий воздействия токсичных веществ. Это важно для понимания того, какие изменения могут произойти в экосистемах через некоторое время после первоначального воздействия. Оценка отдалённых эффектов помогает прогнозировать последствия для здоровья организма, такие как хронические заболевания или нарушения в репродуктивной системе [5, 6].

В настоящее время в биомониторинге активно применяются универсальные методы и показатели, которые используются в соответствии с международными стандартами и критериями оценки [7]. Эти методики обеспечивают сопоставимость результатов исследований в разных странах и регионах, что важно для глобального мониторинга состояния окружающей среды. Стандарты, такие как ISO или ASTM, создают единые правила для проведения биоиндикационных исследований, позволяя оценивать изменения в экосистемах и взаимодействие токсичных веществ с живыми организмами [8, 9].

Важным аспектом является не только выявление загрязнений, но и оценка их воздействия с течением времени. Для этого используются различные индикаторные виды организмов, которые чувствительны к изменениям в окружающей среде [10].

Цель работы – изучить изменчивость морфологии, флуктуирующую асимметрию и интегральный индекс стабильности листовой пластинки *Acer Platanoides* L. в условиях техногенной среды г. Шахтерска.

**Материал и методика исследования.** В качестве объектов исследований при проведении эксперимента были использованы растения: *Acer Platanoides* L. Листовые пластинки были собраны в разных биотопах г. Шахтерска, ДНР, характеризующихся различным уровнем антропогенного прессинга: Шахтерская центральная городская больница (ЦГБ), сквер, дорога с высоким автомобильным трафиком, дорога с умеренным автомобильным трафиком, Юбилейный парк, придомовая территория (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Участки сбора листовых пластинок

№	Место сбора	Описание
1	Шахтерская центральная городская больница (ЦГБ)	Селитебная территория, уровень антропогенного прессинга умеренный. Адрес: ул. Тимирязева, д. 11.
2	Сквер	Селитебная территория, уровень антропогенного прессинга умеренный. Адрес: ул. Попова, д. 7.
3	Дорога с высокой степенью подвижности	Селитебная территория, уровень антропогенного прессинга значительный,
4	Дорога с умеренной степенью подвижности	Селитебная территория, уровень антропогенного прессинга умеренный. Адрес: ул. Почтовая
5	Юбилейный парк	Селитебная территория, антропогенный прессинг умеренный. Адрес: ул. Ленина, д. 4В.
6	Придомовая территория	Селитебная территория, антропогенный прессинг умеренный. Адрес: ул. Трёмбача, д. 21.

Материал для исследования собирали в июне после остановки роста листьев. В каждом биотопе собирали по 10–15 листьев приблизительно одного размера, с укороченных побегов нижней части кроны 10 деревьев приблизительно одного генеративного возраста, без признаков фауности. Сильно отличающиеся по размеру или имеющие повреждения листья выбраковывались. Из каждого биотопа было исследовано не менее 100 листьев. Для оценки величины флуктуирующей асимметрии листовой пластинки *Acer Platanoides* L. использовали стандартный набор из 5 морфологических признаков, характеризующих стабильность формообразования листа в онтогенезе:

- 1 – длина средней жилки листовой пластинки;
- 2 – ширина листовой пластинки в середине;

3 – расстояние между основаниями первой и второй жилок второго порядка;  
 4 – расстояние между концами этих же жилок;  
 5 – угол между главной жилкой и второй от основания листа жилкой второго порядка.

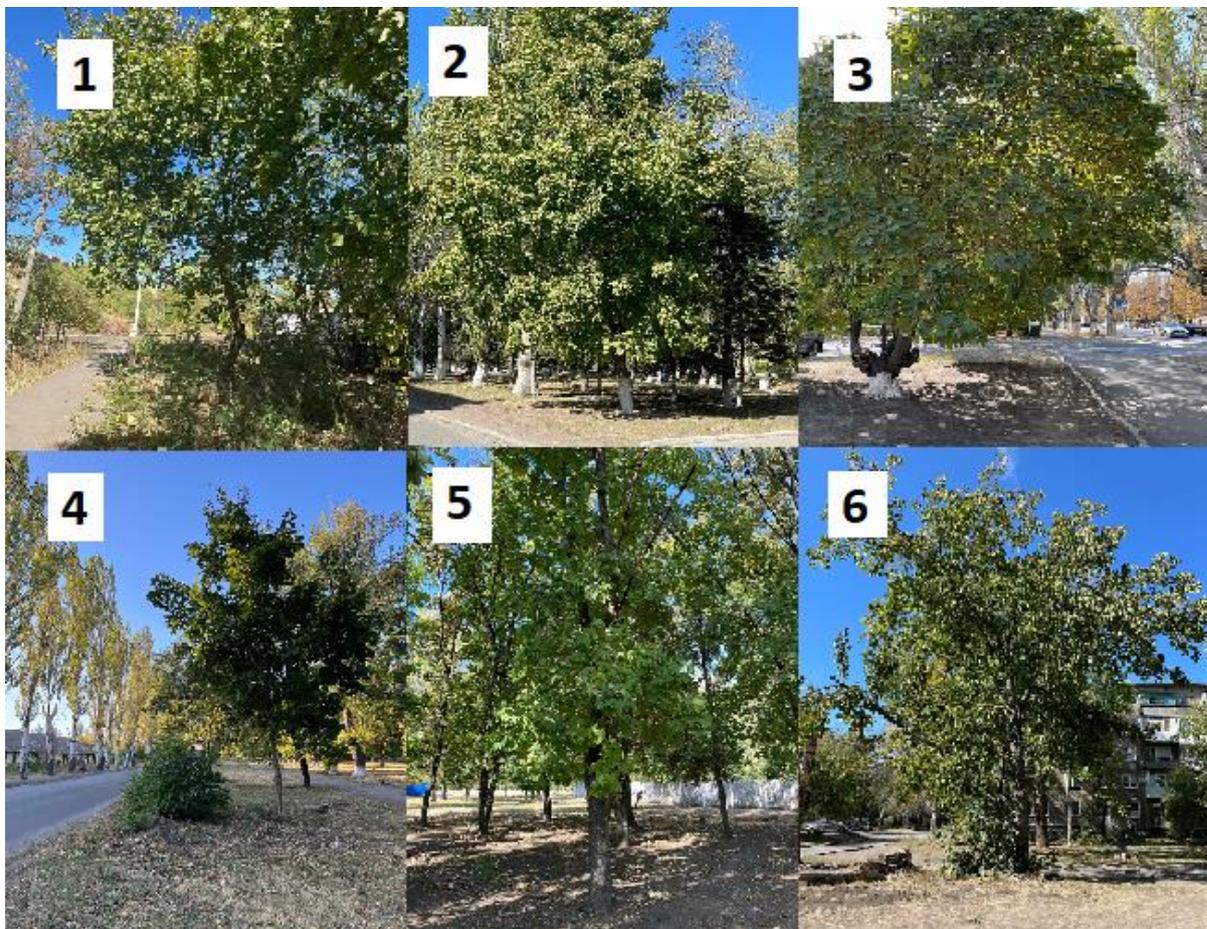


Рис. 1. Участки сбора листовых пластинок

Измерение морфометрических показателей проводилось ручным методом в момент сбора листовых пластинок для предотвращения изменения показателей в процессе увядания. Расчет интегрального показателя флуктуирующей асимметрии комплекса морфологических признаков листовой пластинки производили с использованием алгоритма нормированной разности [5, 6]:

$$\bar{A}_1 = \frac{1}{m \cdot n} \cdot \sum_{i=1}^m \cdot \sum_{j=1}^n \cdot \frac{(L_{ij} - R_{ij})}{(L_{ij} + R_{ij})}, \quad (1)$$

где  $L_{ij}$  и  $R_{ij}$  – значение  $j$ -го признака у  $i$ -го листа соответственно слева и справа от плоскости симметрии и свертки функций

Интегральный показатель стабильности развития (ИПСР), рассчитывался как арифметическое среднее ФА по признакам. Полученные данные обрабатывали статистически по методу Даннета.

**Анализ результатов.** В результате математической обработки статистических данных были определены показатели описательной статистики: среднее арифметической и ошибка среднего арифметического. Стандартная ошибка

(арифметического) среднего или средняя стандартная ошибка – это выборочная статистика, состоящая из стандартной ошибки арифметического среднего. Это мера вариации или неопределенности в статистической оценке арифметического среднего по совокупности. Она количественно определяет, насколько выборочное среднее может отличаться от истинного среднего по совокупности (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительные показатели средних величин морфологических признаков, характеризующих стабильность формообразования листовой пластинки *Acer Platanoides* L., произрастающих в биотопах с различным уровнем техногенного загрязнения

№	Участок сбора	Морфологические признаки (M±m)*, мм				
		1	2	3	4	5
1	ЦГБ	131±4,96	161,84±5,89	75,52±3,32	77,28±3,13	40,52±1,00
2	Сквер	132,68±3,6	169,96±4,57	76,64±1,97	81,56±3,15	46,56±1,53
3	Дорога с высоким трафиком	93,32±2,37	117,88±2,99	54,56±1,48	71±3,93	47,96±1,07
4	Дорога с умеренным трафиком	111,56±3,58	149,48±5,51	66,16±3,15	79,04±5,00	45,32±1,73
5	Юбилейный парк	111,16±2,32	129,04±4,22	60,92±1,51	67,12±3,95	39,04±0,73
6	Придомовая территория	119,5±2,13	162,28±4,17	70,04±1,55	86,96±3,30	44,32±0,92

\*M – среднее арифметическое; m – средняя стандартная ошибка

Длина средней жилки листовой пластинки имеет максимальное значение в сквере (132,68 мм), в то время как минимальное значение наблюдается на участке дороги с высокой степенью подвижности (93,32 мм). Схожая картина наблюдается по такому показателю как ширина листовой пластинки в середине, где в максимальное значение наблюдается в сквере (154,28 мм), минимальное на участке дороги с высокой степенью подвижности (108,64 мм). Максимальная ширина листовой пластинки имеет большее значение в сквере (169,96 мм) и минимальное у нагруженной дороги (117,88 мм) Данное наблюдение демонстрирует, что не смотря на различия в размерах, пропорциональность листовых пластинок также изменяется, что можно предположительно объяснить или возрастом деревьев, или возможным кронированием в проводимым в сквере.

Расстояние от верхушки до самой широкой части листа имеет максимальное значение на придомовой территории (86,96±3,3 мм) и минимальное в парке (67,12±3,95), в то время как расстояние от середины средней жилки до края листовой пластинки слева имеет максимальное значение в сквере (77,08±1,93) и минимальное у дороги с высокой степенью подвижности (54,12±1,45), справа данный показатель имеет максимальное значение в сквере (54,12±1,45) и минимальное у дороги с высокой степенью подвижности.

Для такого показателя как g1 слева и справа наблюдалось максимальное значение в больнице 47,28±2,4, мм и 47,72±2,31 соответственно, минимальные значения были в обоих случаях были у дороги с высокой степенью подвижности, 32,68±0,89, мм, и 33,4±0,91 соответственно. Показатель g8 с левой и правой стороны также имеет минимальное значение подвижности у дороги с высокой степенью подвижности 61,2±1,58 и 59,68±1,54 мм, соответственно, но максимальные значения наблюдаются в сквере 92,04±2,9 мм слева и 93,12±2,35 справа.

Длина первой жилки слева и справа имеет максимальное значение в парке ( $67,28 \pm 2,76$  и  $65,96 \pm 2,7$  мм) и минимальное у дороги с высокой степенью подвижности ( $29,48 \pm 1,13$  и  $28,92 \pm 0,95$  мм соответственно). Длина второй жилки слева и справа также демонстрирует максимальные и минимальные значения на тех же участках.

Угол между первой и второй жилками слева и справа имеет минимальное значение в Юбилейном парке, максимальное значение слева отмечается у дороги с высокой степенью подвижности ( $47,96 \pm 1,07$  мм), а справа у дороги с умеренной степенью подвижности ( $45,16 \pm 1,34$  мм).

Показатель угол между второй и средней жилками слева и справа имел максимальное значение у дороги с высокой степенью подвижности и минимальное в парке, при этом стоит отметить, что разница между средними значениями составляет более 40 градусов.

По результатам оценки среднего арифметического рассматриваемых параметров на выбранных участках с различным уровнем антропогенного прессинга удалось установить, что минимальные значения наиболее часто наблюдаются у участка дороги с высокой степенью подвижности, максимальные значения признаков чаще всего регистрируются в сквере.

Для оценки одинарных признаков листовой пластинки клёна остролистного были рассмотрены минимальные значения (рис. 2).

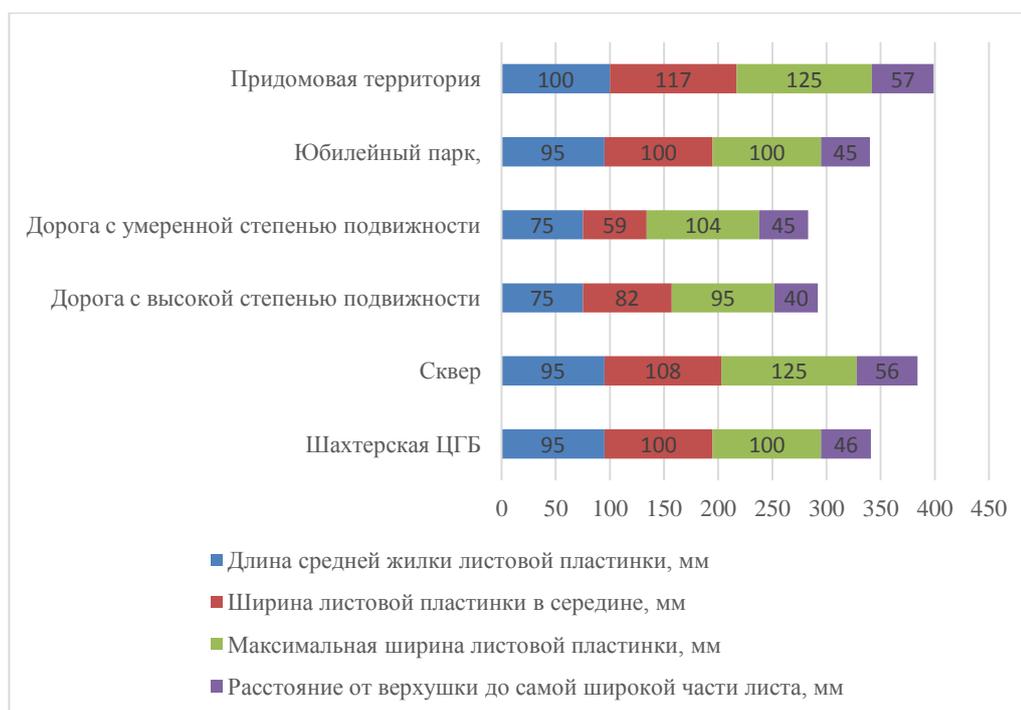


Рис. 2. Минимальные значения одинарных признаков *Acer Platanoides* L. в местах исследования

Как следует из рисунка 2, среди рассматриваемых значений наименьшие значения имеют участки у дороги, а наибольшие среди минимальных значений демонстрируют придомовая территория и сквер. В данной работе минимальные и максимальные значения не являются выбросами, поскольку отражают естественную вариативность морфологических показателей листовых пластин клёна остролистного [10]. Максимальные значения одинарных признаков рассмотрены на рисунке 3.



Рис. 3. Максимальные значения одинарных признаков *Acer Platanoides L.* в местах исследования

Согласно данным рисунка 3, видно, что среди максимальных показателей также минимальные значения наблюдаются у участка дороги с интенсивным движением, при этом расстояние от верхушки до самой широкой части листа имеет максимальное значение у участка дороги с умеренным движением. Среди остальных признаков максимальные значения наблюдаются у участка Шахтерской ЦРБ.

Нарушение двусторонней симметрии приводит к появлению объекта с хиральностью – свойством, когда объект не может быть приведен в совмещение со своим зеркальным отображением.

Высокий уровень ФА часто свидетельствует о стрессовых факторах, неблагоприятных генетических или экологических условиях, тогда как низкий уровень асимметрии указывает на благоприятные условия развития и высокую степень адаптации (табл. 3).

Таблица 3

Оценка качества среды по значению интегрального показателя стабильности развития по Захарову [5]

группа организмов	Коэффициент асимметрии согласно бальной оценке				
	1 балл – чисто	2 балла – относительно чисто	3 балла – загрязнено	4 балла – грязно	5 баллов – очень грязно
рыбы	<0,35	0,35–0,40	0,40–0,45	0,45–0,50	>0,50
млекопитающие	<0,35	0,35–0,40	0,40–0,45	0,45–0,50	>0,50
растения	<0,35	0,55–0,60	0,60–0,65	0,65–0,70	>0,70

Интегральный индекс стабильности развития (ИИСР) определяется как средняя частота асимметричного проявления на признак, оцененный по всем признакам (табл. 4).

Таблица 4

Интегральный показатель стабильности развития листовых пластин *Acer Platanoides* L., произрастающего в биотопах с различным уровнем техногенного загрязнения г. Шахтерска

№	Участок сбора	Интегральный показатель стабильности развития	Балл	Качество среды
1	ЦГБ	0,01	1	Условная норма
2	Сквер	0,02	1	Условная норма
3	Дорога с высоким трафиком	0,01	1	Условная норма
4	Дорога с умеренным трафиком	0,01	1	Условная норма
5	Юбилейный парк	0,01	1	Условная норма
6	Придомовая территория	0,02	1	Условная норма

Проведённый анализ показал, что все исследуемые участки соответствуют условной норме по ИИСС. Однако следует отметить, что на участке дороги с интенсивным движением были выявлены небольшие отклонения, указывающие на влияние антропогенного фактора на растущие там деревья. В нашем исследовании установлена слабо выраженная экспрессивность асимметричности признаков, связанная с низким показателем пенетрантности. В частности, в зоне, где уровень антропогенного прессинга значительный, выявлена сравнительно низкая доля асимметричных листовых пластин – показатель пенетрантности составил 34,5 % при контроле 26 %. Доля симметричных листьев является мерой онтогенетического гомеостаза и свидетельствует об отсутствии нарушения стабильности развития исследованной культуры при аэротехногенном загрязнении.

**Выводы.** Таким образом, были определены билатеральные и одинарные признаки листовых пластинок клена остролистного. Несмотря на отсутствие статистически значимой разницы между большинством парных билатеральных параметров, за исключением угла первой и второй жилки в сквере и на придомовой территории, имеется тенденция, при которой наблюдается смещение среднего арифметического показателя в меньшую сторону на участке дороги с высокой подвижностью, что указывает на влияние антропогенного фактора на исследуемые объекты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алемасова, А. С. Накопление тяжелых металлов мохообразными в различных экотопах Донбасса / А. С. Алемасова, А. И. Сафонов, А. С. Сергеева // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Материалы международной научной конференции, Киров, 16-18 апреля 2019 года. – Киров: Вятский государственный университет, 2019. – С. 60-65.
2. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96–100.
3. Ахундова, А. Г. Биологические особенности *Acer platanoides* 'crimson King' в условиях шумления городской среды / А. Г. Ахундова // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : Материалы VIII Международной научной конференции, Донецк, 25–27 октября 2023 года. – Донецк: Донецкий государственный университет, 2023. – Т. 3. – С. 10.
4. Фрунзе О.В. Фиторемедиация почв, загрязненных ионами тяжелых металлов, с помощью древесных и кустарниковых растений / О.В. Фрунзе // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 92–98. – DOI: 10.18698/2542-1468-2022-6-92-98.

5. Захаров, В.М. Онтогенез и популяция (стабильность развития и популяционная изменчивость) / В.М. Захаров // Экология. – 2001 – № 3. – С. 177-191.
6. Ибрагимова Э.Э. Флуктуирующая асимметрия листьев *Morus alba* L. как биоиндикатор аэротехногенного загрязнения урбоэкосистем / Э.Э. Ибрагимова, И.В. Бандак, А.С. Дрозд // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 129-135.
7. Toxic elements in food: occurrence, binding, and reduction approaches / P. Hajeb, J. J. Sloth, S. Shakibazadeh et al. // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2014. – Vol. 13. – P. 457–472.
8. Safonov A. Ecological scales of indicator plants in an industrial region / A. Safonov // BIO Web Conf. – Vol. 43. – 2022. – 03002. – DOI: 10.1051/bioconf/20224303002.
9. Косулина Л.Г. Физиология устойчивости к неблагоприятным факторам среды / Л.Г. Косулина, Э.К. Луценко, В.А. Аксенов. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2006. – 236 с.
10. Мэннинг У.Д. Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений / У.Д. Мэннинг, У.А. Федер; [пер. с англ. Т.А. Головина, Л.Ф. Сальникова]. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1985. – 142 с.

Поступила в редакцию 22.01.2025 г.

#### ASSESSMENT OF THE VARIABILITY OF THE MORPHOLOGY OF THE LEAF BLADE OF *ACER PLATANOIDES* L. UNDER THE INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC PRESSURE

*O. V. Frunze, V. O. Stahova*

Were studied the morphometric parameters, fluctuating asymmetry, and the integral stability index of *Acer Phlatanoides* L. leaf blades in the conditions of the technogenic environment of Shakhtersk. Has been carried out an assessment of the anthropogenic impact on the ecosystem of the city of Shakhtersk using bioindicator plants. Were determined the bilateral and single signs of the leaf blades of the holly maple. Despite the absence of a statistically significant difference between most paired bilateral parameters, with the exception of the angle of the first and second veins in the park and on the adjacent territory, there is a tendency for the arithmetic mean to shift downwards on a section of road with high traffic, which indicates the influence of anthropogenic factors on the studied objects.

**Keywords:** *Acer Platanoides* L., fluctuation variability, anthropogenic pressure.

##### **Фрунзе Оксана Валентиновна**

Кандидат технических наук, доцент;  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,  
г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: hromyh82@mail.ru  
ORCID: 0000-0003-1082-7012  
AuthorID: 1053340

##### **Frunze Oksana**

Candidate of Technical Sciences, Docent;  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF

##### **Стахова Виктория Олеговна**

Студент,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,  
г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: hromyh82@mail.ru

##### **Stahova Viktoriya**

student,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF

## ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ДЛИНЫ ТРАХЕИД СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ В УСЛОВИЯХ БЕЛАРУСИ

© 2025. А. Н. Хох

В статье представлены результаты экспериментального исследования изменчивости длины трахеид сосны обыкновенной из южных и северных районов Беларуси (на примере сосняков мшистых). Установлена неоднозначность вариабельности длины ранних и поздних трахеид по годам мониторинга (2015–2019) вне зависимости от места произрастания (для 28 % рассмотренных вариантов статистически значимые различия по годам отсутствуют). Обнаружено, что трахеиды в поздней части годичных слоев в южных и северных районах длиннее, чем в ранней в среднем на 2 % и на 6 % соответственно. Достоверно доказано влияние географического происхождения на размер трахеид: в южных районах ранние и поздние трахеиды в среднем в 1,2 раза длиннее, чем в северных. Полученные данные свидетельствуют о том, что длина трахеид может служить признаком-идентификатором места произрастания.

**Ключевые слова:** сосна обыкновенная, ранние трахеиды, поздние трахеиды, длина трахеид, географическая изменчивость, зрелая древесина.

**Введение.** Трахеиды – это мертвые элементы древесины, выполняющие водопроводящую и механическую функции. Они имеют форму сильно вытянутых в длину веретенообразных клеток с утолщенными одревесневшими стенками и занимают более 90 % от общего объема древесины.

Наличие трахеид характерно для всех хвойных, зачастую они являются единственным элементом трахеальной системы. Известно, что формирование отдельной трахеиды происходит в течение одного вегетационного периода, после чего установившиеся размеры уже не изменяются.

Размер трахеид – это достаточно легко измеряемый и обладающий высокой чувствительностью параметр, который являлся предметом научных исследований во всем мире на протяжении более чем столетия [1–3]. Основоположником изучения вариаций размеров трахеид в различных частях ствола, ветвях и корнях сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) принято считать К. Санио. Он выделил пять закономерностей распределения трахеид по длине в стволе дерева, которые вошли в анатомическую литературу под названием «законов Санио» [1].

В настоящее время имеется обширная информация о зависимости длины трахеид у многих хвойных, преимущественно используемых для целей целлюлозно-бумажного производства, от местоположения по радиусу и высоте ствола (сердцевина–кора, комель–вершина) [4], от положения в годичном кольце (ранняя и поздняя древесина) [5], от возраста [6], от наследственных качеств и индивидуальных особенностей особи [7]. Существует большое количество работ по изучению роли различных экологических факторов (климатических, эдафических, орографических и др.) в изменении длины трахеид [8–10].

Поскольку, помимо определения функциональных особенностей древесины, оценка внутривидовой дифференциации трахеид имеет значение для изучения географической изменчивости вида, представляет научный и практический интерес изучить зависимость длины трахеид от географической широты.

Цель работы – провести сравнительный анализ длины ранних (РТ) и поздних (ПТ) трахеид *P. sylvestris* L. из северных и южных районов Беларуси.

Исследование базировалась на методологии, изложенной в работе Seo J. W. [et al.] (2024) [11].

**Материал и методика исследований.** Для проведения эксперимента использованы буровые керны, отобранные во время полевых работ в 2019–2020 гг. Поскольку для изучения влияния географической широты на длину трахеид важным условием является однородность по условиям местопроизрастания и фитоценоотическим особенностям, при подборе объектов учитывали такие показатели, как тип леса и возраст древостоя. Исследовались сосняки мшистые (*Pinetum pleurozium*) как наиболее распространенный тип сосновых лесов в пределах Беларуси. Временные пробные площади (далее – ВПП) закладывались в спелых (средний возраст – 92 года), чистых по составу насаждениях. Всего для южных и для северных районов заложено по 8 ВПП, максимальное расстояние между ними составило 630 км (между S2 и N8) (рис. 1).

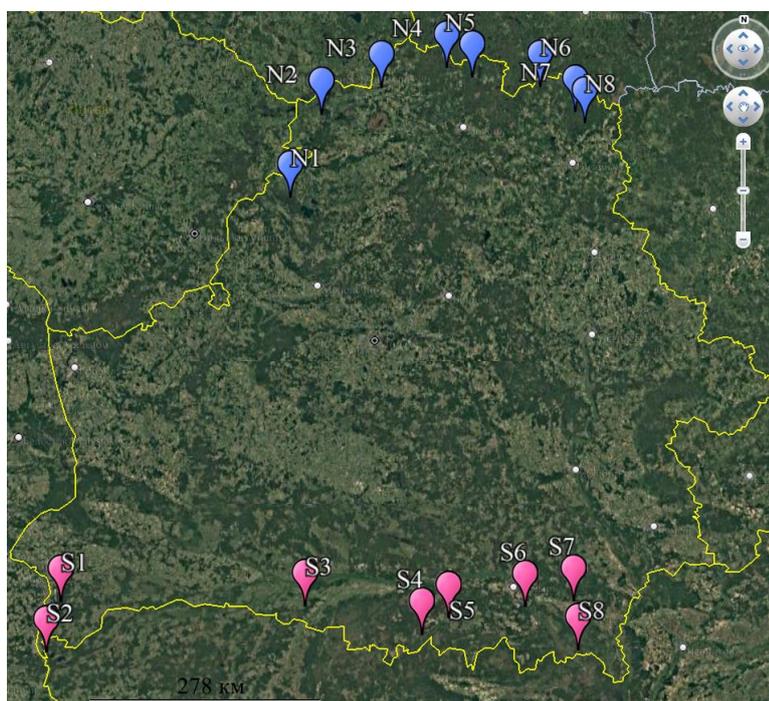


Рис. 1. Схема расположения временных пробных площадей:

Примечание: N1–N8 – временные пробные площади, расположенные в северных районах, S1–S8 – временные пробные площади, расположенные в южных районах

Закладка ВПП проводилась по общепринятым в геоботанике и лесной таксации методам [12, 13]. С каждой ВПП исследовалось по 10 буровых кернов, отобранных с 10-ти модельных деревьев на высоте 1,3 м. Все модельные деревья предварительно проверялись на отсутствие пороков и повреждений насекомыми, чтобы избежать влияния на достоверность результатов исследования.

Мацерация древесины (по 5 первых годичных слоев (2015–2019 гг.) на буровом керне, предварительно разделенных на раннюю и позднюю зоны) проводилась по методу Franklin G.L. [14]. Длина случайно выбранных 30-ти ранних и 30-ти поздних трахеид в годичном кольце замерялась с использованием светового биологического микроскопа Nikon ECLIPSE E200 с фотокамерой Delta Pix (Nikon, Япония) способом, описанным в работе Taylor F.W. [15]. Отметим, что анализировались трахеиды, расположенные в зоне зрелой древесины, поскольку по результатам ранее проведенных исследований было

доказано, что их длина наиболее стабильна [16]. Схема проведения эксперимента с общим видом ранних и поздних трахеид после мацерации представлена на рисунке 2.

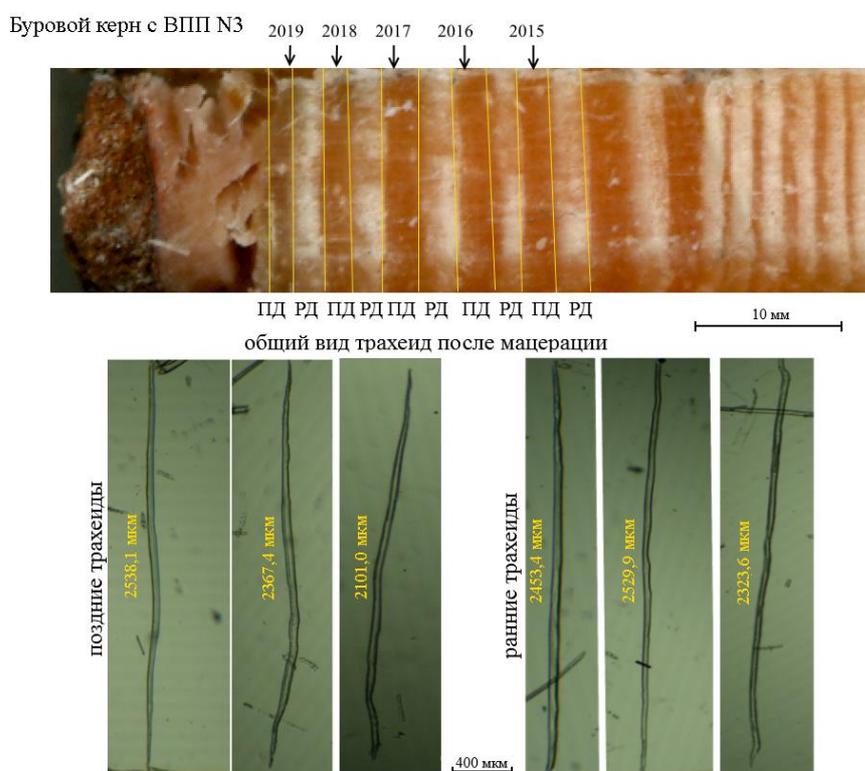


Рис. 2. Схема эксперимента

Примечание: ПД – поздняя древесина, РД – ранняя древесина

Статистическая обработка первичных данных проводилась с использованием статистического пакета SPSS v.20.0 (IBM, США) и включала расчет средней длины ранних и поздних трахеид ( $M_x$ ) и стандартного отклонения (SD); нормальность распределения определялась с помощью критерия Колмогорова-Смирнова. Множественные сравнения длины трахеид в различные годы выполнялись с помощью одномерного дисперсионного анализа. Однородность выборочных дисперсий оценивалась по тесту Левена; в случаях с  $p < 0.05$  применялся дисперсионный анализ в модификации Уэлча. При сравнении ранних и поздних трахеид на ВПП, а также при сравнении северных и южных районов между собой использовался t-критерий Стьюдента. Различия между средними признавались значимыми при  $p < 0.05$ . Графическое представление данных выполнено с использованием диаграмм размаха.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В таблице 1 представлены рассчитанные для каждой из исследованных ВПП длины ранних и поздних трахеид (далее – РТ и ПТ соответственно).

Однофакторный ANOVA тест показал, что в годы мониторинга (2015–2019) длины как ранних, так и поздних трахеид на 9 ВПП (N1, N2, N5, N8, S1, S2, S5, S6 и S8) различались на статистически значимом уровне ( $p < 0,05$ ), для двух ВПП (N4 и S3) статистически значимые различия обнаружены только для РТ, для трех ВПП (N3, S4 и S7) – только для ПТ. Для двух ВПП (N6 и N7) статистически значимых различий ни по РТ, ни по ПТ обнаружено не было. Сравнивая юг и север, можно отметить меньшую вариативность по годам длины трахеид в северных районах.

Таблица 1

Результаты ANOVA для средних значений длин ранних и поздних трахеид (в мкм) по годам мониторинга

ВПП		2015		2016		2017		2018		2019		тест Левена		дисперсионный анализ / дисперсионный анализ в модификации Уэлча	
		M <sub>x</sub>	±SD	F	p	F	p								
N1	РТ	2217,7	197,8	2093,6	201,2	1996,0	209,7	1994,5	326,6	1982,1	326,6	26,5	<0,00	67,2	<0,00
	ПТ	2219,3	292,3	2156,3	212,7	2098,8	240,1	2112,7	230,7	2050,7	211,9	12,2	<0,00	57,0	<0,00
N2	РТ	2381,2	199,8	2554,4	272,3	2383,1	301,8	2259,5	300,1	2550,9	300,1	14,0	<0,00	38,3	<0,00
	ПТ	2459,2	289,7	2595,1	296,5	2420,8	219,9	2343,6	280,5	2605,9	240,7	2,4	0,045	56,6	<0,00
N3	РТ	2602,8	196,7	2486,5	208,4	2447,4	293,1	2507,6	271,0	2378,3	271,0	2,4	0,048	1,2	0,303
	ПТ	2678,2	285,1	2574,7	270,4	2453,4	289,5	2534,2	223,6	2391,3	290,5	7,1	<0,00	34,0	<0,00
N4	РТ	2100,8	203,2	2186,3	199,2	2190,1	237,8	2088,1	203,2	2308,6	203,2	2,8	0,025	23,6	<0,00
	ПТ	2112,6	208,3	2195,6	226,3	2289,5	203,6	2073,3	206,7	2370,9	194,2	0,5	0,742	1,9	0,112
N5	РТ	2609,4	240,3	2601,4	277,0	2605,0	292,1	2635,2	284,9	2586,0	284,9	12,8	<0,00	19,5	<0,00
	ПТ	2696,8	293,7	2702,7	292,2	2662,7	290,7	2639,1	227,0	2614,2	258,8	7,2	<0,00	55,2	0,0002
N6	РТ	2313,5	266,0	2310,9	274,5	2285,2	270,2	2292,7	280,1	2286,0	280,1	0,5	0,741	0,8	0,555
	ПТ	2300,0	273,6	2312,1	279,7	2275,5	272,6	2310,9	268,7	2309,2	272,9	0,5	0,761	0,9	0,438
N7	РТ	2707,4	249,8	2671,6	261,0	2695,0	238,8	2696,7	259,3	2715,0	259,3	1,2	0,308	1,3	0,265
	ПТ	2702,8	265,2	2704,5	248,3	2683,5	243,7	2713,3	241,9	2696,6	258,0	1,0	0,419	0,6	0,678
N8	РТ	2612,2	215,5	2603,4	220,5	2617,2	201,5	2599,0	209,6	2573,8	209,6	1,1	0,349	45,8	<0,00
	ПТ	2667,3	242,6	2704,8	253,2	2670,7	235,6	2639,9	250,5	2695,7	213,6	2,4	0,047	3,3	0,011
S1	РТ	2965,4	317,0	3125,5	279,2	2885,0	260,7	2981,5	218,1	2994,5	218,1	10,5	<0,00	30,3	<0,00
	ПТ	3100,5	229,3	3131,6	264,0	2915,7	259,3	3064,9	258,5	3082,3	250,5	31,7	<0,00	57,0	<0,00
S2	РТ	2712,1	295,6	2740,5	220,8	2884,4	272,3	3006,7	405,4	2747,7	405,4	9,2	<0,00	26,8	<0,00
	ПТ	2819,6	285,9	2803,9	254,5	2936,2	291,3	3006,4	272,4	2903,9	308,2	0,7	0,598	14,9	<0,00
S3	РТ	2779,0	273,0	2813,1	254,4	2882,9	259,9	2995,6	196,3	2870,0	196,3	1,4	0,217	11,2	<0,00
	ПТ	2877,7	255,1	2858,8	266,9	2921,1	255,5	2979,8	244,1	3009,6	270,9	29,8	<0,00	0,5	0,754
S4	РТ	3103,0	210,5	3193,1	223,1	3186,7	206,5	3191,6	227,9	3102,7	227,9	0,6	0,689	0,4	0,777
	ПТ	3184,3	271,7	3207,6	279,7	3271,7	202,1	3204,7	318,4	3184,5	302,8	13,2	<0,00	84,6	<0,00
S5	РТ	2810,3	284,4	2793,0	265,6	2891,8	289,8	2837,8	272,1	2922,9	272,1	1,1	0,339	33,0	<0,00
	ПТ	2881,7	287,1	2897,2	300,9	2864,3	287,7	2891,4	256,8	2891,9	291,4	2,2	0,063	26,4	<0,00
S6	РТ	2790,9	290,3	2818,4	300,9	2814,7	198,4	2803,6	187,1	2805,6	187,1	0,5	0,731	18,7	<0,00
	ПТ	2923,2	267,2	2896,3	293,0	2850,6	297,1	2876,9	312,1	2883,1	297,7	14,4	<0,00	7,5	<0,00
S7	РТ	2700,8	262,4	2695,6	277,0	2693,3	263,6	2705,0	279,6	2677,5	279,6	2,2	0,063	0,6	0,647
	ПТ	2798,1	265,6	2681,9	270,6	2695,0	261,5	2752,2	261,8	2787,7	268,6	2,1	0,078	2,5	0,043
S8	РТ	2803,4	316,3	2901,7	213,9	2770,7	259,2	2603,2	302,0	2901,1	302,0	0,2	0,961	11,9	<0,00
	ПТ	2832,6	306,9	2921,8	285,4	2796,3	294,2	2698,8	276,7	2921,4	300,2	0,9	0,457	30,6	<0,00

Далее проводился сравнительный анализ длины ранних и поздних трахеид на исследованных ВПП. Установлено, что для 14 из 16 ВПП (87,5 %) характерны более длинные ПТ (результаты статистически достоверны на уровне  $p < 0,0001$ ) (табл. 2). Средние различия варьировали от 1,4 % до 3,4 %. Полученные результаты согласуются с результатами большинства работ [17–19], в которых отмечается, что более длинные трахеиды располагаются в поздней части годового кольца. Отметим, что две ВПП, для которых статистически значимые различия между длиной РТ и ПТ обнаружены не были, находились на севере Беларуси.

Таблица 2

Результаты t-теста для сравнения ранних и поздних трахеид (в мкм)

ВПП	Длина ранних трахеид		Длина поздних трахеид		t-критерий Стьюдента	
	$M_x$	$\pm SD$	$M_x$	$\pm SD$	t	p
N1	2056,8	250,5	2127,6	245,7	-7,8	<0,00
N2	2425,8	300,4	2484,9	285,4	-5,5	<0,00
N3	2484,5	252,8	2526,4	290,1	-4,2	<0,00
N4	2174,8	223,9	2208,4	235,2	-4,0	<0,00
N5	2607,4	275,2	2663,1	275,4	-5,5	<0,00
N6	2297,7	271,0	2301,5	273,5	-0,4	0,696
N7	2697,1	249,5	2700,2	251,4	-0,3	0,741
N8	2601,1	213,3	2675,7	240,3	-9,0	<0,00
S1	2990,4	286,5	3070,5	284,7	-7,7	<0,00
S2	2818,3	322,6	2880,8	296,0	-5,5	<0,00
S3	2868,1	265,4	2917,3	287,0	-4,9	<0,00
S4	3160,7	278,7	3210,6	279,3	-4,9	<0,00
S5	2814,2	288,7	2885,3	285,0	-6,8	<0,00
S6	2806,6	240,9	2886,0	294,4	-8,1	<0,00
S7	2694,5	272,8	2743,0	269,5	-4,9	<0,00
S8	2796,0	287,1	2835,1	306,3	-3,6	<0,00

В результате анализа географической изменчивости длины трахеид было установлено, что средняя длина ранних трахеид в северных районах составляет  $2418,2 \pm 225,5$  (мкм), в южных –  $2868,6 \pm 144,0$  (мкм); средняя длина поздних трахеид в северных районах составляет  $2461,2 \pm 223,4$  (мкм), в южных –  $2928,6 \pm 145,9$  (мкм). Из этого следует, что как ранние, так и поздние трахеиды в южных районах в среднем в 1,2 раза длиннее, чем в северных. С целью оценки существенности различий в длине РТ и ПТ на изучаемых ВПП с юга и с севера использовался t-тест (критерий Стьюдента). Результаты оценки показали существенность различий ( $p < 0,0001$ ). На рисунках 3 и 4 приведены диаграммы размахов, отображающие разницу в средних длинах РТ и ПТ между северными и южными районами.

Приведенные на диаграммах данные позволяют визуализировать распределение длины трахеид на каждой из исследованных ВПП и наглядно подтверждают тот факт, что длина РТ и ПТ на ВПП из южных районов заметно превышает длину РТ и ПТ на ВПП с северных районов. Вероятно, что чем больше сходство по экологическим условиям у сосняков мшистых, тем меньше различаются они по длине трахеид.

Средняя длина РТ в северных районах варьирует от 2056,8 мкм (N1) до 2697,1 мкм (N7), тогда как ПТ – от 2127,6 (N1) до 2700,2 мкм (N7).

Средняя длина РТ в южных районах варьирует от 2694,5 мкм (S7) до 3155,4 мкм (S4), тогда как ПТ – от 2743 (S7) до 3210,6 мкм (S4).

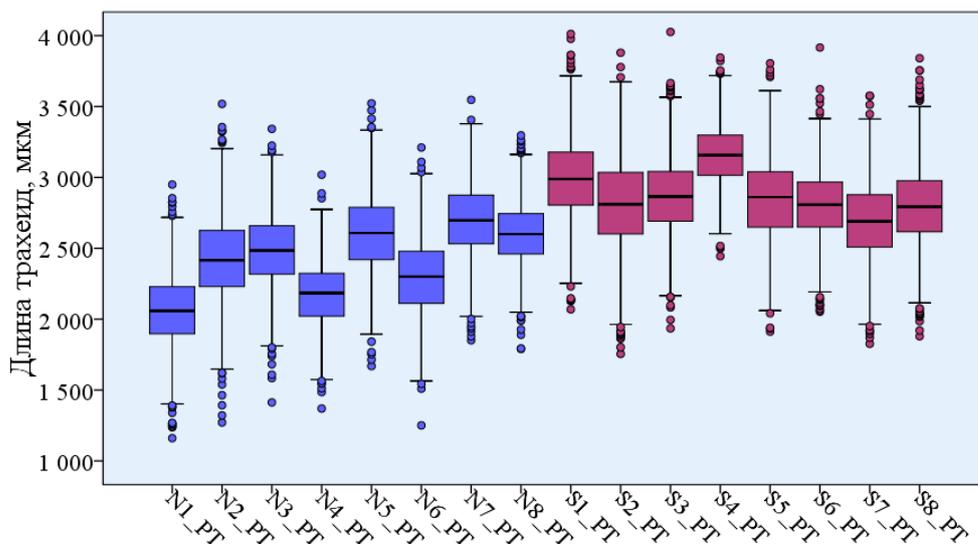


Рис. 3. Диаграмма размахов средних длин ранних трахеид (РТ)

Примечания: обозначения объектов исследования см. рис. 1

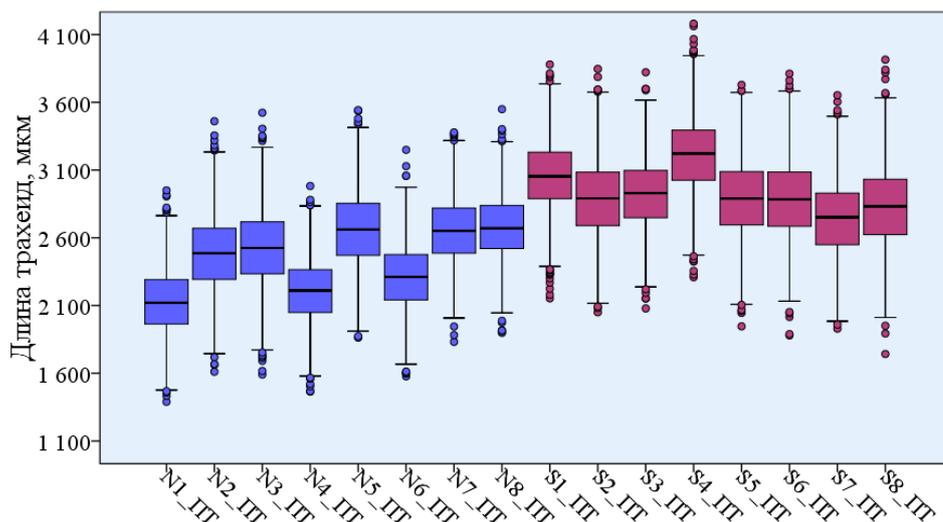


Рис. 4. Диаграмма размахов средних длин поздних трахеид (ПТ)

Примечания: обозначения объектов исследования см. рис. 1

**Заключение.** В ходе проведенных исследований достоверно доказано ( $p < 0,0001$ ), что в южных районах Беларуси как ранние, так и поздние трахеиды в сосняках мшистых в среднем в 1,2 раза длиннее, чем в северных (юг (РТ) –  $2868,6 \pm 144,0$ , север (РТ) –  $2418,2 \pm 225,5$ ; юг (ПТ) –  $2928,6 \pm 145,9$ , север (ПТ) –  $2461,2 \pm 223,4$ ). Такое направленное изменение размеров трахеид в направлении с юга на север является проявлением географической изменчивости и, вероятно, может быть обусловлено изменением климатических условий в широтном направлении. При этом географическая изменчивость средней длины РТ и ПТ довольно высокая. Коэффициент вариации составляет 11 % при среднем значении признака в совокупности всех ВПП, равном 2643,4 (для РТ) и 2694,8 мкм (для ПТ). Также отмечено, что трахеиды в поздней части годовых слоев в южных и северных районах длиннее, чем в ранней в среднем на 2 % и на 6 % соответственно.

Длина трахеид имеет значение для целлюлозно-бумажной промышленности, поскольку в значительной мере определяет прочность на разрыв бумаги и картона. Благодаря полученной в ходе исследования информации, можно учесть среднюю длину трахеид в технологии производства, что позволит в той или иной степени оптимизировать использование разнородного древесного сырья для получения конкретных видов продукции.

Учет варьирования признаков морфолого-анатомического строения годичных слоев, в том числе длины трахеид, несомненно может найти применение и в исследованиях биолого-экологической направленности, а также при проведении судебных ботанических экспертиз, связанных с решением задач по поиску ориентировочного места произрастания объектов исследования (сосновых лесоматериалов) на территории Беларуси.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanio K. Ueber die Grosse der Holzzellen bei gemeinen Kiefer (*Pinus sylvestris*) // *Jahr Wissenschaft Bot.* – 1872. – Vol. 8. – P. 401-420.
2. Gerry E. Fibre measurement studies: a comparison of tracheid dimensions in longleaf pine and Douglas fir, with data on the strength and length, mean diameter and thickness of wall of the tracheids // *Science.* – 1916. – Vol. 43. – P. 360.
3. Hartig R. Die Verschiedenheiten in der Qualitat und im anatomischen Bau des Fichtenholzes. – *Forstl. Katurw. Z.* – 1892. – No 1. – P. 126-140.
4. Nezu I., Ishiguri F., Ohshima J., Yokota S. Radial growth rate does not affect radial variation of latewood tracheid length in aged trees of *Thujopsis dolabrata* var. *hondae* // *IAWA Journal.* – 2023. – Vol. 44. – No 2. – P. 127-139. – DOI: 10.1163/22941932-bja10127.
5. Fabisiak E., Fabisiak B., Krauss A. Radial variation in tracheid lengths in dominant trees of selected coniferous species // *Bioresources.* – 2020. – Vol. 15, No 4. – P. 7330. – DOI: 10.15376/biores.15.4.7330-7341.
6. Pyörälä J. et al. Tracheid dimensions of Norway spruce in uneven-aged stands // *Canadian Journal of Forest Research.* – 2022. – Vol. 52, No 3. – P. 346-356. – DOI: 10.1139/cjfr-2021-0140.
7. Istok I. et al. The Variations in Tracheid Length of *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco Wood in Relation to Cambium Age, Site, and Growth // *Forests.* – 2023. – Vol. 14. – No 6. – P. 1165. – DOI: 10.3390/f14061165.
8. Dahlen J. et al. Models for predicting the within-tree and regional variation of tracheid length and width for plantation loblolly pine // *Forestry: An International Journal of Forest Research.* – 2021. – Vol. 94, No 1. – P. 127-140. – DOI: 10.1093/forestry/cpaa018.
9. Yang X. et al. Climate of origin shapes variations in wood anatomical properties of 17 *Picea* species // *BMC Plant Biology.* – 2024. – Vol. 24, No 1. – P. 414. – DOI: 10.1186/s12870-024-05103-7.
10. Fabisiak E., Fabisiak B. Relationship of Tracheid Length, Annual Ring Width, and Wood Density in Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Trees from Different Social Classes of Tree Position in the Stand // *BioResources.* – 2021. – Vol. 16, No 4. – P. 7492-7508. – DOI: 10.15376/biores.16.4.7492-7508.
11. Seo J. W. et al. Comparisons of tracheid lengths in *Pinus densiflora* Siebold & Zucc.: earlywood versus latewood and province versus province // *Holzforschung.* – 2024. – Vol. 78, No 8. – P. 425-433.
12. Анучин Н. П. Лесная таксация : учебник для лесохозяйственных факультетов лесотехнических и лесохозяйственных институтов. – Москва ; Ленинград : Гослесбумиздат, 1952. – 532 с.
13. Зорин В. П. Лесная таксация и основы лесного хозяйства: лабораторный практикум: учебно-методическое пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности 1-46 01 01 «Лесоинженерное дело». – Минск : БГТУ, 2014. – 75 с.
14. Taylor F. W. Fiber length measurement-an accurate inexpensive technique // *Tappi.* – 1975. – Vol. 58, No 12. – P. 126-127.
15. Franklin G. L. Preparation of thin sections of synthetic resins and wood-resin composites, and a new macerating method for wood // *Nature.* – 1945. – Vol. 155. – No 3924. – P. 51.
16. Хох А. Н. Изменчивость длины трахеид сосны обыкновенной в зависимости от лесотипологических условий / Хох А. Н., Восканян П. С., Петросян А. А. // *Ajastan Kensabanakan Handes.* – 2022. – Т. 74, № 3. – С. 20-25.

17. Mvolo C. S. et al. Prediction of tracheid length and diameter in white spruce (*Picea glauca*) // IAWA journal. – 2015. – Vol. 36, No 2. – P. 186-207. – DOI: 10.1163/22941932-00000095.
18. Seo J. W., Eom C. D. Comparisons of Korean red pine tracheid lengths collected from Anmyeondo and Sokwang-ri // Journal of Korea TAPPI. – 2017. – Vol. 49, No 1. – P. 18-24. – DOI: 10.7584/JKTAPPI.2017.02.49.1.18
19. Fabisiak E., Mania P., Kudela J. Variation in tracheid lengths in resonance wood of spruce (*Picea abies* L.) // Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology. – 2014. – Vol. 86. – P. 7492-7508. – DOI: 10.15376/biores.16.4.7492-7508.

*Поступила в редакцию 04.02.2025 г.*

## **GEOGRAPHICAL VARIABILITY OF THE LENGTH OF THE TRACHEIDS OF THE SCOTS PINE UNDER CONDITIONS OF BELARUS**

*A. N. Khokh*

The article presents the results of an experimental study of the variability of the length of the tracheids of the Scots pine from the southern and northern regions of Belarus (using the example of mossy pine forests). The ambiguity of variability in the length of early and late tracheids was established by the years of monitoring (2015–2019), regardless of the place of growth (for 28 % of the considered variants, there are no statistically significant differences by year). It was found that the tracheids in the late part of the annual layers in the southern and northern regions are longer than in the early part on average by 2 % and 6 %, respectively. The influence of geographical origin on the size of tracheids has been reliably proven: in the southern regions, early and late tracheids are on average 1.2 times longer than in the northern regions. The data obtained indicate that the length of the tracheids can serve as an identifier of the place of growth.

**Keywords:** Scots pine, early tracheids, late tracheids, tracheid length, geographic variability, mature wood.

**Хох Анна Николаевна**

заведующий лабораторией исследования материалов, веществ и изделий Научно-практического центра государственного комитета судебных экспертиз, г. Минск, Республика Беларусь.  
E-mail: 1ann1hoh@gmail.com

**Khokh Anna Nikolaevna**

Head of the Laboratory of Materials, Substances and Products Research of Scientific and Practical Centre of The State Forensic Examination Committee of The Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus.

*Научное издание*

**Вестник Донецкого национального университета.  
Серия А: Естественные науки**

**2025. – № 1**

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ ДНР Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

---

Адрес редакции:  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,  
ул. Университетская, 24,  
283001, г. Донецк, ДНР, РФ.  
Тел: +7 (856) 302-92-56, 302-09-92.  
E-mail: [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru)  
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

---