

# БУЛЕТИНУЛ

АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

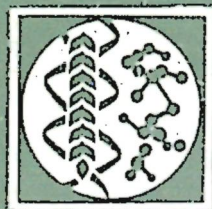
СЕРИЯ ШТИИНЦЕ БИОЛОЖИЧЕ ШИ КИМИЧЕ

# ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

СЕРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ НАУК

**4** 1989  
\_\_\_\_\_  
(241)



Кишинэу  
«Штиинца»  
Кишинев



ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА НА 1990 ГОД НА ЖУРНАЛ

**«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР.  
СЕРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ НАУК»**

Издается на русском языке

Публикуются результаты исследований по ботанике, зоологии, цитологии, физиологии и биохимии растений и животных, генетике и селекции растений, биофизике, микробиологии, вирусологии, палеонтологии, химии координационных и природных соединений. Имеются рубрики «Методы исследований», «Наука—производству», «Научные дискуссии», «Хроника», «Рецензии».

Большое внимание в журнале уделяется вопросам дальнейшего

развития адаптивного потенциала живых организмов, принципов конструктивных принципов конструируемых систем, биомеханических аспектов биогенеза в системе интенсивного

обсуждения проблем, диспуты, рефераты депонированных

и специалистов, работающих в области биологии, медицины, ветеринарии, зоологии. Периодичность — 6 раз в год.

Журнал входит в список журналов под индексом

# БУЛЕТИНУЛ

АКАДЕМИЕЙ ШТИИНЦЕ А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ  
СЕРИЯ ШТИИНЦЕ БИОЛОЖИЧЕ ШИ КИМИЧЕ

# ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР  
СЕРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ НАУК

**4** 1989

(241)

Научно-теоретический журнал

Основан в январе 1948 года

Выходит шесть раз в год

ра  
ла  
ро  
но  
хр  
но  
зе  
ст  
ш  
пи  
6  
сс

1989 Известия  
№4 АН Молд ССР  
Сер. Биологические  
и химические науки



Кишинэу  
«Штиинца»  
Кишинев

Центральная



М. Ф. ЛУПАШКУ, М. Ф. ЛАЛА,  
Н. И. БОЛОКАН

## ИНТЕНСИВНЫЕ КОРМОВЫЕ СЕВООБОРОТЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПРОГРАММИРОВАНИЯ УРОЖАЕВ

Редакционная коллегия

член-корреспондент АН СССР,  
академик ВАСХНИЛ А. А. Жученко,  
академик АН МССР А. Ф. Урсу (главный редактор),  
академик АН МССР, академик ВАСХНИЛ М. Ф. Лупашку,  
академики АН МССР В. Х. Анештиади, И. Б. Берсукер (зам.  
главного редактора), А. А. Спасский, С. И. Тома,  
члены-корреспонденты АН МССР Н. Н. Балашова,  
И. Ф. Влад, Т. С. Гейдеман, Б. Т. Матиенко (зам. главного  
редактора), А. Г. Негру, Ф. И. Фурдуй,  
доктора биологических наук М. Д. Кушниренко,  
Г. А. Успенский,  
доктор сельскохозяйственных наук В. Н. Лысиков,  
доктор медицинских наук Г. В. Меренюк,  
кандидат биологических наук В. Г. Холмецкая (ответственный  
секретарь)

Среди множества организационных и научно-технических мер весьма важными в научном и техническом плане следует считать разработки по программированию урожаев. Программирование урожаев, главным принципом которого является соблюдение основных законов земледелия, способствует более рациональному использованию природных ресурсов невосполнимой энергии в сельскохозяйственном производстве и созданию высоких устойчивых урожаев.

Проблема программирования имеет исключительное значение для Молдавии, характеризующейся обилием тепла и света, продолжительностью солнечного сияния. Поступление фотосинтетически активной радиации (ФАР) в период с апреля по октябрь достигает примерно 18—19 млн МДж на 1 га. Продолжительность периода с температурой выше 5°C составляет 210—240 дней. Сумма активных температур за период вегетации на севере 2750°, на юге — 3350°C. Республика располагает плодородными землями.

Однако эти природные богатства используются далеко не полностью. Большинство возделываемых в Молдавии культур, в силу своих биологических особенностей, используют солнечный свет, тепло и влагу для формирования урожая в течение 50—70% периода вегетации, причем в первой половине вегетационного периода более или менее удовлетворительно, а во второй — неэффективно.

На основе изучения водного и пищевого режимов почвы, некоторых физиолого-биохимических процессов в растениях нами выявлены основные параметры продукционного процесса кормовых культур и их смесей и по-

ставлена задача повысить коэффициент использования ими приходящей ФАР до 2,5% в среднем по севообороту, что соответствует получению 17—20 т/га к. е. и 1,7—2,0 т/га переваримого протеина в год.

Исследованы четыре модельных кормовых и зернокормовых севооборота. В трех из них люцерне отведено 50% площадей, остальные заняты однолетними культурами для получения зеленых, сочных, грубых и концентрированных кормов. Один севооборот закладывали без многолетней травы, главным образом для производства зерна, сочного и зеленого кормов (табл.).

Опыты проводили на территории научно-экспериментальной базы АН МССР (Центральная зона Молдавии) на 6 агрофонах: контроль; рекомендованные дозы удобрений, без орошения; расчетные дозы удобрений, без орошения; орошение, без удобрений; рекомендованные дозы удобрений, орошение; расчетные (программированные) дозы удобрений, орошение. Дозы удобрений на планируемый урожай рассчитывали с учетом выноса элементов минерального питания кормовыми культурами, коэффициентов их использования из удобрений и почвы. Подготовка почвы, сроки и способы сева, уход за растениями соответствовали рекомендациям для условий Молдавии.

Неотъемлемой составной частью интенсивных севооборотов было насыщение их промежуточными культурами, что позволило в регулируемых условиях за счет наиболее полного использования потенциального периода вегетации получить за ротацию (6 лет) в зависимости от типа севообо-



Схема размещения культур в экспериментальных севооборотах

Год	Севооборот			
	1	2	3	4
1980	Три урожая: озимая рожь + озимая вика; кукуруза + соя; перко	Два урожая: озимая пшеница на зерно; кукуруза на зеленый корм	Два урожая: озимый ячмень на зерно; кукуруза на з/к	Люцерна 1-го года
1981	Три урожая: вика + овес; кукуруза + соя; перко	Люцерна 1-го года	Два урожая: перко; соя на зерно	Люцерна 2-го года
1982	Три урожая: вика + овес; кукуруза + соя; перко	Люцерна 2-го года	Кукуруза на зерно	Люцерна 3-го года (1 укос); кукуруза на силос; перко
1983	Люцерна 1-го года	Люцерна 3-го года (3 укоса); кукуруза на з/к	Два урожая: вика + овес; кукуруза на силос	Кормовая свекла
1984	Люцерна 2-го года	Два урожая: тритикале на зерно; кукуруза на з/к	Два урожая: тритикале на зерно; кукуруза на з/к	Кукуруза на зерно
1985	Люцерна 3-го года + райграс (2 укоса); кукуруза на з/к*	Кукуруза на зерно	Кормовая свекла	Два урожая: вика + овес; кукуруза на силос

Соотношение культур в севообороте, %

	1	2	3	4
Зерновые	—	50,0	66,8	16,7
из них озимые	—	33,4	33,4	—
Кормовые	100	50,0	33,2	83,3
в т. ч. люцерна	50,0	50,0	—	50,0
Использование орошаемой пашни, %	216,9	150,1	166,8	150,1

\* з/к — зеленый корм.

рота от 10 до 21 полноценного урожая. Среди параметров продукционного процесса нами исследовались динамика влажности, элементы пищевого режима почв, показатели использования энергии солнечной радиации и продуктивность агрофитоценозов.

В Молдавской ССР лимитирующим фактором получения программованных урожаев является влага. Водный баланс в наших исследованиях складывался по-разному в зависимости от агротехнических приемов, биологических особенностей культуры, климатических условий, периода вегетации. В неорошаемых условиях во все годы практически для всех изучаемых культур годовой баланс влаги был отрицательным, в орошаемых его удавалось сохранить положительным. При орошении количество воды, потребляемой из почвенных запасов, значительно уменьшалось. Потребность растений в воде удовлетворялась в основном за счет поливов и осадков. При выращивании культур по схеме получения трех урожаев в год эта тенденция усиливалась от первой к третьей культуре. Так, для вико-овсяной смеси доля осадков и

поливов во влагообеспеченности растений составила 88,1—88,4%, для кукурузо-соевой смеси — 93,1—96,9, для перко — 100%. При этом растения меньше использовали продуктивную влагу, накопленную за счет выпавших осадков в осенне-зимний и вегетационный периоды. Расход воды из почвы при орошении в среднем в 2,5 раза ниже, чем на богаре, для вико-овсяной смеси, и в 3,9 раза — для кукурузо-соевой смеси. Следовательно, при орошении почва сохраняла достаточно высокие запасы влаги. Что касается третьей культуры — перко, то ко времени ее посева продуктивные запасы почвенной влаги на богаре полностью истощались и получение третьего урожая зависело от выпадения осадков. Та же картина наблюдалась в засушливые 1981 и 1982 гг. для кукурузо-соевой смеси, т. е. уже и для второй культуры.

На величину суммарного водопотребления большое влияние оказывают климатические условия, культура, сорт (гибрид), удобрения, орошение и другие агроприемы. В наших опытах наибольшим водопотреблением характеризовались (м<sup>3</sup>/га): озимая

пшеница — 4971, озимый ячмень — 5239, тритикале — 6618; яровые зерновые и зернобобовые: кукуруза — 4724, соя — 7223, а также кормовая свекла — 6281, люцерна — 5115, 8136. Промежуточные культуры как раннего, так и более позднего посева, потребляли в 2—3 раза меньше воды. В сумме трех культур по схеме получения трех урожаев в год с единицы площади их водопотребление достигло 6298—7500 м<sup>3</sup>/га.

В годы с достаточным количеством осадков почвенная влага расходуется более экономно, чем в засушливые [3]. Внесение удобрений улучшает использование влаги растениями: изменяется структура растительной ткани, усиливается водоудерживающая способность протоплазмы, повышается осмотическое давление в клетках, развивается более мощная листовая поверхность, хорошо затеняющая почву, что сокращает испарение с поверхности почвы и увеличивает количество влаги, идущей на транспирацию [4].

Удобрения, по мнению Замараева и Чаповской [2], способствуют формированию более продуктивных посевов, что приводит к снижению суммарных затрат воды на единицу урожая в 1,5—2,0 раза по сравнению с неудобранными полями. Однако это не значит, что удобрения способствуют более экономному расходованию воды посевами, так как при вычленении собственного расхода воды растениями оказывается, что коэффициент транспирации почвы не зависит от уровня минерального питания и вида культуры конкретной зоны. Таким образом, коэффициент водопотребления больше характеризует комплекс агротехнических мероприятий, обеспечивающих уровень фотосинтетической деятельности растений и формирования урожая, а не биологическую потребность агрофитоценоза в воде, как принято считать. Чем совершеннее технология возделывания сельскохозяйственных культур, продуктивнее сорт, тем выше урожай, а следовательно, и ниже расход воды на единицу урожая в конкретной зоне, так как испарение зависит от энергетических ресурсов.

По [7], внесение полного минерального удобрения под кукурузу (N<sub>90</sub>P<sub>60</sub>K<sub>60</sub>) в условиях Северного Кавказа снижает коэффициент водопотребления растений со 126 до 64 м<sup>3</sup>/т. При изменении доз удобрений с N<sub>45</sub>P<sub>45</sub> до N<sub>90</sub>P<sub>90</sub> под различными кормовыми смесями культур наблюдается заметное снижение этого показателя.

Для всех исследуемых культур на фонах минерального питания с применением расчетных доз удобрений наблюдалось незначительное увеличение суммарного водопотребления, которое в среднем составляло 4—5%, а при орошении этот показатель повышался на 45—46%. Удобрение и орошение увеличивали расход воды люцерны 1-го года с 2676 до 5115 м<sup>3</sup>/га, т. е. в 1,9 раза, люцерны 2-го года — с 5440 до 8136 (в 1,5 раза), а для повторных культур еще больше: кукуруза на зеленый корм — от 1067 до 2923 (в 2,7 раза), перко — с 612 до 2069 м<sup>3</sup>/га (в 3,4 раза). Для основных культур, особенно озимых зерновых, эта разница была намного меньше — 10—20%, что объясняется более благоприятными условиями увлажнения и минерального питания в первой половине вегетации.

О влиянии климатических условий на водопотребление можно судить на примере культур, возделываемых по схеме получения трех урожаев в год: вика + овес; кукуруза + соя; перко. Так, суммарное водопотребление наиболее высоким (3089 м<sup>3</sup>/га) было у кукурузы с соей, самым низким (1829 м<sup>3</sup>/га) — у перко при орошении и внесении удобрений в расчетных нормах, что объясняется температурными условиями, в которых развивались растения, так как продолжительность вегетационного периода у них практически одинакова (69 и 68 дней). Кукурузо-соевую смесь выращивали в самые жаркие месяцы (июнь—август), перко — при более низких температурах (сентябрь—октябрь). Соответственно и суточное водопотребление растениями влаги из почвы на посевах кукурузы с соей было выше (51,5 м<sup>3</sup>/га), чем перко (27,7 м<sup>3</sup>/га).

Полученные средние многолетние данные суммарного водопотребления



указывают на некоторое выравнивание этого показателя по севооборотам. Например, по варианту орошения с расчетными дозами удобрений суммарное водопотребление составляло соответственно по севооборотам 7049, 7175, 6899 и 6521 м<sup>3</sup>/га. При этом сохранялась незначительная разница по вариантам, например, в увеличении водопотребления — 6,5; 5,5; 8,0; 4,5%. Орошение приводило к увеличению потребления влаги по севооборотам соответственно на 54,5; 44,0; 37,5; 44,0%. Для возделываемых культур и агрофитоценозов характерно значительное снижение коэффициента водопотребления под влиянием расчетных доз удобрений. В среднем по всем культурам это снижение составило при использовании расчетных доз удобрений 37,2% на вариантах без орошения и 54,4% — с орошением. Орошение привело к снижению этого показателя на 14,8% без применения удобрений и на 27,1% в условиях использования расчетных доз удобрений. Применение орошения и удобрений снизило коэффициент водопотребления на 75%. Отдельные культуры в фитоценозе по-разному потребляли влагу. Наиболее экономно использовали влагу на варианте расчетных доз удобрений при орошении кукуруза на зерно, люцерна 2-го и 3-го года, а также все промежуточные (повторные) культуры (215—332 м<sup>3</sup>/т абсолютно сухой массы), менее эффективно — озимые зерновые культуры (365—492) и люцерна 1-го года (485), хотя эти показатели являются достаточно низкими. Только соя на зерно в повторном посеве имела очень высокий расход воды на единицу урожая — 1672 м<sup>3</sup>/т. Это объясняется ее биологическими особенностями, незначительной отзывчивостью на удобрения, а также сложными погодными условиями, в каких она развивалась как повторная культура.

Изученные нами агрофитоценозы тоже по-разному использовали влагу. Так, наиболее экономно ее израсходовали звено люцерна 3-го года (2 укоса); кукуруза на зеленый корм (190 м<sup>3</sup>/т абсолютно сухой биомассы); вика+овес, кукуруза на силос (240 м<sup>3</sup>/т), звено трех однолетних культур, возделываемых по схеме по-

лучения трех урожаев в год с единицы севооборотной площади (307 м<sup>3</sup>/т), затем звено трех культур с люцерной 3-го года (1 укос), возделываемое по той же схеме (332 м<sup>3</sup>/т), звено из двух культур (основная культура — озимые зерновые), пожнивная кукуруза на зеленый корм — 335; 363 и 405 м<sup>3</sup>/т абсолютно сухой биомассы, и, наконец, высокий коэффициент водопотребления получен при возделывании двух культур в год с повторной культурой соя на зерно (822 м<sup>3</sup>/т).

Влияние орошения и удобрений на коэффициент водопотребления исследуемых культур неодинаково. Так, расчетные дозы удобрений в богарных условиях в большей степени повлияли на его снижение для перко — от 592 до 201 и от 705 до 365 м<sup>3</sup>/т, а также в сумме двух культур — перко, соя на зерно — от 1252 до 700 м<sup>3</sup>/т и трех культур — от 820 до 565 м<sup>3</sup>/т. Незначительным было влияние удобрений на уменьшение коэффициента водопотребления для кукурузы на зерно — от 225 до 192 м<sup>3</sup>/т, озимого ячменя — от 440 до 402, озимой пшеницы — от 591 до 493 м<sup>3</sup>/т и т. д. Аналогичная картина наблюдалась и на фоне орошения. Орошение по-разному влияло на коэффициент водопотребления различных культур, возделываемых без удобрений. При этом для некоторых из них наблюдалось обратное явление — увеличение коэффициента водопотребления: кукуруза на зерно, люцерна 3-го года, перко, озимая пшеница, кукуруза на силос и зеленый корм, соя на зерно. Это объясняется, с одной стороны, небольшой разницей полученного по этим вариантам хозяйственно ценного урожая, с другой — сильным обеднением почвы (для повторных культур) и, как следствие, получением невысокого урожая, хотя норма орошения на варианте орошения без удобрений так же высока, как и для варианта расчетных доз удобрений.

Самый низкий коэффициент водопотребления в среднем за 6 лет получен для севооборота 4 (265 м<sup>3</sup>/т), далее идут севообороты 3 (295), 2 (315) и 1 (324). В контроле в возрастающем порядке севообороты расположились следующим образом: 4 (349 м<sup>3</sup>/т), 3 (440), 1 (478) и

2 (517). Уменьшение коэффициента водопотребления в результате применения орошения и расчетных доз удобрений составило по севообороту 1 193 м<sup>3</sup>/т (60%), 2 — 163 (52%), 3 — 145 (49%) и 4 — 84 м<sup>3</sup>/т (32%). Удобрения снизили коэффициент водопотребления на варианте без орошения по севооборотам соответственно на 137 м<sup>3</sup>/т (36%), 87 (22%), 108 (32%) и 65 (23%), а при орошении — 190 (59%), 130 (41%), 214 (72%) и 75 м<sup>3</sup>/т (28%).

Между двумя сопряженными режимами — водным и пищевым — существует тесное взаимодействие. Известно, что эффективность удобрений во многом определяется водным режимом почвы, так как уровень обеспеченности растений влагой влияет на доступность питательных веществ и использование их растениями [9]. При остром недостатке влаги удобрения действуют очень слабо или не действуют совсем, а при определенных пределах увлажнения оказывают даже вредное влияние на растения и урожай сельскохозяйственных культур [1].

Об эффективности применения удобрений и орошения можно судить по тому, насколько прибавка урожая от их совместного действия превышает сумму прибавок от действия каждого из этих факторов. При этом раздельное их действие зависит от возделываемой культуры, почвенных условий и др. По данным [9], урожай зерна озимой пшеницы определяется условиями увлажнения на 30%, ячменя — на 75, овса — на 77, клевера — на 39%, а уровнем минерального питания соответственно по культурам — на 68; 17; 16 и 76%. По данным [5], 68,3% прибавки урожая приходится на долю орошения и удобрений.

В наших опытах прибавка от расчетных доз удобрений при орошении была выше, чем на богаре, у кормовой свеклы, люцерны 1-го и 2-го года в среднем за годы наблюдений в 1,4—1,5 раза, тритикале на зерно — в 1,8, вико-овсяной смеси — в 2,1, кукурузы на зерно — в 2,6, соя на зерно — в 3,3, кукурузы на зеленый корм и силос — в 3,5, кукурузо-соевой смеси — в 4,2, перко — в 5—6 раз. Исключением была люцерна 3-го го-

да, для которой прибавка от удобрений при орошении меньше, чем на богаре, что объясняется истощением люцерны в течение первых двух лет из-за интенсивного ее использования в условиях орошения (в сумме 8—9 укосов), тогда как на богаре она сохраняет более высокое потенциальное плодородие и на 3-м году в благоприятном весеннем периоде способна давать полноценные 1—2 укоса. Аналогичная картина наблюдалась по озимой пшенице и озимому ячменю. При орошении и высоких дозах удобрений наблюдается полегание, что приводит к снижению урожайности, отсюда и эффективности удобрений.

В среднем по всем изучаемым культурам и агрофитоценозам прибавка от расчетных доз удобрений при орошении выше прибавки от расчетных доз удобрений на богаре в среднем в 2,4, для рекомендованных доз удобрений — в 3,1 раза. Но не только орошение повышало эффективность удобрений. В свою очередь, и удобрения создавали благоприятные условия для более полного и экономного использования растениями оросительной воды и тем самым повысили эффективность орошения в среднем по культурам в 5,3 раза при расчетных и в 4,2 раза при рекомендованных дозах удобрений.

Между этими агроприемами существует положительное взаимодействие: сумма прибавок урожая от совместного действия значительно выше, чем при раздельном применении. Так, у кукурузы на зерно прибавка от расчетных доз удобрений без орошения составила 2,0 т/га, от орошения без удобрений — 1,3. При совместном применении орошения и удобрений получена прибавка 6,5 т/га, или на 3,2 т/га абсолютно сухой биомассы больше, чем при раздельном применении этих агроприемов. Урожайность кормовой свеклы повысилась от расчетных доз удобрений без орошения на 12,0 т/га, а только при орошении — на 4,0. При совместном действии удобрений и орошения получена прибавка 20,6 т/га, или на 29% больше, чем суммарная прибавка от раздельного их применения. Для других культур этот показатель составил: 8% для лю-



церы 1-го года, 30% для сои на зерно, 32% для вико-овсяной смеси, 38% для люцерны 3-го года, 41% для люцерны 2-го года, 49% для тритикале на зерно, 69% для кукурузы на силос, 100% для кукурузо-соевой смеси, 156% для кукурузы на зеленый корм и 166% для перко (в повторных посевах).

В среднем по изучаемым культурам и агрофитоценозам получена прибавка от совместного действия расчетных доз удобрений и орошения по отношению к таковому от раздельного их применения на 51 и 62% для варианта рекомендованных доз удобрений. Внесение полного минерального удобрения в нормах, рассчитанных на получение в системе выращивания трех урожаев с одного поля в год, показало, что почва в метровом слое была хорошо обеспечена элементами питания на всех вариантах. В целом по севооборотам прибавка от расчетных доз удобрений при орошении была в 2,3; 2,0; 2,1; 1,7 раза выше, чем без полива, для рекомендованных доз удобрений по севооборотам — в 3,7; 3,7; 2,3; 1,7 раза.

Прибавка от расчетных доз удобрений без орошения составила по севообороту 1 3,8 т/га, от орошения — 4,3, а в сумме — 8,1 т/га абсолютно сухой биомассы. При совместном применении орошения и удобрений получена прибавка по этому севообороту 13,0 т/га, или на 4,9 т/га больше, чем при раздельном их применении. По севообороту 2 эти показатели достигли соответственно 3,4; 5,5; 8,9; 12,4; 3,4 т/га, севообороту 3 — 4,9; 1,8; 6,7; 12,1 и 5,4, севообороту 4 — 3,7; 5,3; 9,0; 11,5 и 2,5 т/га абсолютно сухой биомассы.

Важным критерием оценки эффективности действия и взаимодействия агроприемов является учет использования энергии солнечной радиации различными культурами и агрофитоценозами. С энергетической точки зрения, увеличить урожай той или иной культуры — значит повысить коэффициент использования солнечной радиации вплоть до теоретически возможного, который и определяет максимальный урожай [8]. Поэтому, как указано [6], учет прихода ФАР и разработка комплекса агротехниче-

ских приемов получения урожаев с высоким коэффициентом использования данной энергии имеют важное значение не только с точки зрения получения необходимых сведений по этим вопросам, но и для выяснения возможности и целесообразности внесения доз удобрений на программный урожай, особенно в интенсивных кормовых севооборотах. Использование энергии солнечной радиации зависит от величины поглощения ее растениями и степени использования на фотосинтез. Величина поглощения радиации определяется размерами ассимиляционной поверхности. А на последнюю влияют густота стояния растений, равномерность распределения их по площади, влагообеспеченность, условия питания и другие факторы.

Результаты исследований показали, что на вариантах с расчетными дозами удобрений растения в среднем утилизировали солнечной энергии на богаре в 1,4, орошении — в 1,5 раза больше, чем на неудобренных. Орошаемые, но неудобренные варианты утилизировали в 1,5 раза больше энергии, чем растения в контроле. Взаимодействие орошения и расчетных доз удобрений способствовало увеличению утилизированной энергии в 2,4 раза по отношению к контролю.

Усовершенствование структуры посевных площадей — включение высокопродуктивных культур и агрофитоценозов в севооборот, уплотнение посевной площади возделываемыми культурами во времени на варианте с применением расчетных доз удобрений и орошения — приводило к интенсивному накоплению солнечной энергии кормовыми культурами в севооборотах и составило соответственно 403,28; 432,60; 417,08; 439,73 млн КДж/га, или в 2—3 раза больше, чем в контроле. Внесение расчетных доз удобрений на фоне орошения под программный урожай способствовало увеличению использования ФАР растениями по отношению к контролю по севооборотам в 2,0; 2,7; 2,0 и 1,8 раза, что составило соответственно 2,43; 2,26; 2,19; 2,90%, т. е. близко к расчетному — 2,5% ФАР. В сумме за вегетационный период для исследу-

емых культур и агрофитоценозов КПД ФАР достигал (в %): перко на зеленый корм+соя на зерно — 1,11; люцерна 3-го года (1 укос)+кукуруза на зеленый корм — 1,84; люцерна 1-го года — 1,85; озимая пшеница на зерно+кукуруза на зеленый корм — 1,93; люцерна 3-го года с подсевом райграса (2 укоса)+кукуруза на силос — 2,38; люцерна 2-го года — 2,51; люцерна 3-го года с подсевом райграса+кукуруза на зеленый корм — 2,67; вико-овсяная смесь+кукурузо-соевая смесь+перко — 2,77; кукуруза на зерно — 3,19; вико-овсяная смесь+кукуруза на силос — 3,21; кормовая свекла — 3,85.

По продуктивности в среднем за годы исследований культуры и агрофитоценозы расположились следующим образом: по кормовым единицам (т к. е.): люцерна 1-го года — 11,2; озимый ячмень на зерно+кукуруза на зеленый корм — 12,9, перко на зеленый корм+соя на зерно — 14,3; люцерна 3-го года с подсевом райграса (2 укоса)+кукуруза на зеленый корм — 15,3; озимая пшеница на зерно+кукуруза на зеленый корм — 16,5; люцерна 3-го года с райграсом (3 укоса)+кукуруза на зеленый корм — 16,5; люцерна 2-го года — 17,6; вико-овсяная смесь+кукурузо-соевая смесь+перко — 28,2 и кормовая свекла — 29,9. По продуктивности переваримого протеина (т переваримого протеина): озимый ячмень на зерно+кукуруза на зеленый корм — 1,0; кукуруза на зерно — 1,1; тритикале на зерно+кукуруза на зеленый корм — 1,6; озимая пшеница+кукуруза на зеленый корм — 1,7; люцерна 1-го года — 2,3; люцерна 3-го года с подсевом райграса (2 укоса)+кукуруза на зеленый корм и вико-овсяная смесь+кукуруза на силос — 2,4; люцерна 3-го года с подсевом райграса (3 укоса)+кукуруза на зеленый корм — 2,7; люцерна 3-го года (1 укос)+кукуруза на зеленый корм — 2,8; кормовая свекла — 2,9; люцерна 2-го года — 3,7; вико-овсяная смесь+кукурузо-соевая смесь+перко — 3,8.

Эти данные наряду с другими изученными параметрами лягут в основу совершенствования структуры посевных площадей, создания севооборотов с заранее заданными программами

продуктивности кормовых единиц, переваримого протеина, энергонакопления и др.

Включение в севообороты высокопродуктивных культур и агрофитоценозов, уплотнение их во времени и в пространстве привело к повышению продуктивности севооборота в целом. Это хорошо иллюстрируется на примере севооборота 1: возделывали на трех полях (на 50% площади) культуры по схеме получения трех урожаев с единицы площади в год, которые по всем параметрам продуктивности опережали другие исследуемые культуры агрофитоценозов, а на остальных 50% — люцерну, которая также является высокопродуктивной культурой, особенно по переваримому протеину. В результате продуктивность севооборота 1 как по выходу кормовых единиц, так и переваримого протеина оказалась наивысшей (на варианте расчетных доз удобрений при орошении получено соответственно 20,9 и 3,2 т/га). Достаточно высокой продуктивностью отличался севооборот 4, где наряду с люцерной (50% площади) возделывались такие высокопродуктивные культуры, как кукуруза на зерно и кормовая свекла. Выход кормовых единиц и переваримого протеина в этом севообороте (на том же варианте) составил соответственно 19,5 и 2,5 т/га. Включение в севооборот преимущественно зерновых культур снижало его продуктивность, особенно по белку. Включение на одном из полей севооборота 3 кормовой свеклы, а на другом поле бобовой смеси — вико-овса не смогло приблизить продуктивность севооборота, особенно по белку, к таковой севооборота 1. При этом разница по переваримому протеину составила 1,2 т/га, хотя надо отметить, что продуктивность севооборота 3 была достаточно высокой и находилась в пределах, предусмотренных программой. Включение люцерны в севооборот 2 повысило продуктивность единицы площади севооборота на 0,3 т/га протеина по сравнению с севооборотом 3, в который включены зерновые без люцерны. Выход же кормовых единиц при этом несколько снизился — на 1,0 т/га.

Усовершенствование структуры кормовых и зерно-кормовых севооборо-



тов, строгое соблюдение технологической дисциплины обеспечили довольно высокую продуктивность севооборотной площади. Так, на варианте рекомендуемых доз удобрений при орошении (наиболее приемлемом в настоящее время для производства) она составила по кормовым единицам и переваримому протенну соответственно по севооборотам: 18,9 и 2,9; 16,1 и 2,1; 16,2 и 1,7; 17,9 и 2,3 т/га. Продуктивность же варианта расчетных доз удобрений при естественной влагообеспеченности была намного ниже: 11,9 и 1,9; 10,6 и 1,3; 12,6 и 1,2; 12,6 и 1,5 т/га. Это оказалось меньше, чем даже для варианта орошения без удобрений на севооборотах 1, 2 и 4, кроме севооборота 3, что показывает, с одной стороны, высокое потенциальное плодородие почв, с другой — необходимость орошения в целях получения высоких программированных урожаев кормовых культур.

Таким образом, применение расчетных доз удобрений и орошения, выбор оптимальных структур посевных площадей, уплотнение посевов во времени и пространстве и другие мероприятия способствовали получению программированного урожая кормовых культур в целом за ротацию севооборотов на уровне 19,2 т/га к. е. и 2,5 т/га переваримого протенна. Несмотря на некоторое различие по продуктивности, все исследуемые схемы кормовых и зернокормовых севооборотов могут быть применены в соответствии со специализацией хозяйств: I и IV схемы преимущественно для ферм и комплексов, специализирующихся на производстве молока и выращивании племенного молодняка; II и III — для откорма крупного рогатого скота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вериге С. А., Разумова П. А. Почвенная влага. Л., 1966.
2. Замараев А. Г., Чаповская Г. В. // Земледелие. 1981. № 6. С. 47—49.
3. Листопадов И. Н., Шапошникова И. М., Урусова В. И. // Там же. 1980. № 7. С. 22—23.
4. Листопадов И. Н., Шапошникова И. М., Гармашев А. И., Дмитрихина Н. И. // Там же. 1984. № 11. С. 9—11.
5. Лысоголов С. Д., Лавриненко А. М., Сухоруков В. Ф., Лысоголов К. С., Кириченко В. П. // Научные основы программирования урожаев с.-х. культур. М., 1978. С. 192—201.

6. Пономарев А. В., Пономарева З. А., Каюмов М. К. // Там же. С. 306—316.
7. Соляник Н. М., Ключин П. В. Повышение продуктивности орошаемых земель Северного Кавказа. М., 1984. С. 150.
8. Сулейманова И. Ш., Садыков Д. // Вестник с.-х. науки Казахстана. 1981. № 9. С. 28—30.
9. Шатилов И. С. // Научные основы программирования урожаев с.-х. культур. М., 1978. С. 53—66.

#### Резюме

Вн артикол сынт анализате 4 скеме де асоламенте фуражере, ын компоненте кэрора ау фост пласате планте ануале (култивате ын диферите агрофиточенозе) ши перене (лучерна) суб инфлуенца диферитор дозе де ынгрэшэминте ши иригэрь.

Конформ скемей с'а констатат, кэ продуктивитатя асоламентелор фуражере с'а доведит а фи май маре, дупэ кантитатя де протеннэ, ла ынтродучеря ын асоламент а лучерней (50%) ши култивэрий културилор дупэ схема обцинерий а трей реколте пе ан (50% дин супрафацэ). Вн ачест мод продуктивитатя асоламентулуй а конституит 20,9 т де унитэць нутритиве ши 3,2 т де протеннэ дижеабилэ ла ун гектар. ынтродучеря пе чинчэць ла сугэ дин супрафаца асоламентулуй а културилор череалиере де тоамнэ фэръэ лучернэ а скэзут продуктивитатя пынэ ла 18,7 т унитэць нутритиве ши 2,0 т протеннэ дижеабилэ. О продуктивитате споритэ а фост ынрежистратэ ла пласаря конкомитентэ ын асоламент а лучерней ши а унор астфел де културь ка: сфекла де нутрец, пэпушоул пентру грэунце (ш. а.). Продуктивитатя медие, пентру тоате челе 4 скеме де асоламенте, студияте ын варианте програматэ, а конституит 19,2 т/ха де унитэць нутритиве ши 2,5 т/ха де протеннэ дижеабилэ.

#### Summary

The article contains results concerning the effectiveness of various schemes of fodder and grain-fodder crop rotations depending on the conditions of moistening and fertilization. It also contains data on accumulated photosynthetic active radiation by various fodder plants separately, in phytocoenosis as well as in the crop rotation system.

Отдел микробиологии АН МССР

Поступила 31.01.88

## ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

В. И. ЧЕРНАТ,  
А. А. ШТЕФЫРЦЭ, М. Д. КУШНИРЕНКО

### ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ НА СОДЕРЖАНИЕ БЕЛКОВ И ИЗОФЕРМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДАЗ В ЛИСТЯХ ЯБЛОНИ

Значение белковых веществ в водном обмене и устойчивости растений к недостаточному и (или) избыточному увлажнению освещено в многочисленных работах [3—5, 7, 20, 21 и др.]. При действии длительной засухи происходит перестройка в структуре белков, распад полирибосом на рибосомы и при дальнейшем нарастании напряженности стресса — на субъединицы, в результате чего снижается уровень синтеза белков [13, 21]. Большая роль в ответной реакции организма на повреждающие воздействия принадлежит легкорастворимым белкам, составляющим половину от общего количества белка, к которому относятся и ферменты [12]. Растения обладают способностью сохранять интенсивность процесса дыхания при изменяющихся окружающих условиях. Важными звеньями дыхательной системы являются и ферменты пероксидазы и о-дифенолоксидазы, участвующие в окислительных процессах, в том числе при различного рода стрессах. В метаболизм включаются новые изоферменты, бездействующие в тканях растений, не подвергнутых стрессу [11]. Существование изозимов увеличивает метаболические потенциалы организма и защищает его от утраты ряда функций при стресс-воздействиях.

#### Материал и методика

Опыты по изучению влияния уровня влажности почвы на содержание белков и изозимный состав некоторых оксидаз проводили в контролируемых условиях вегетационного комплекса Института физиологии и биохимии растений АН МССР в 1987 г.

Объектом исследования был сорт яблони Голден делишес на подвое М-4. Растения выращивали в вегетационных сосудах Митчерлиха, вмещающих 30 кг абсолютно сухой почвы. Режим влажности устанавливали путем полива растений по массе. Условия питания и освещения были одинаковыми. Опыт закладывали в следующих вариантах: I — контроль, влажность почвы поддерживали на уровне 70% от полной влагоемкости (ПВ); II — кратковременная засуха — часть растений I варианта переводили на режим влажности 30% от ПВ; III — кратковременное переувлажнение — часть растений I варианта переводили на режим влажности 100% от ПВ. В каждом варианте — по 20 растений. Изучение белков и изоферментов проводили на 10-й день достижения заданного уровня влажности в фазе начала закладки и дифференциации плодовых почек. Легкорастворимые белки и ферменты разделяли методом вертикального диск-электрофореза в 7,5% полиакриламидном геле по [14], рН 8,3. На верхний гель наносили по 0,1—0,2 мл раствора белка. Продолжительность электрофореза — 120—140 мин. О содержании белка судили по интенсивности окрашивания его амидочерным [2]. Изоферменты пероксидазы проявляли в инкубационной среде, предложенной [18, 19], о-дифенолоксидазы — по методу [14]. Расположение зон белков и ферментов рассчитывали по относительной их электрофоретической подвижности в ПААГ. Кривые фотометрирования снимали на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Повторность в каждом варианте — 3-кратная.



### Результаты и их обсуждение

Анализ полученных данных показал, что легкорастворимые белки листьев состоят из сложного комплекса белков, которые проявляются при электрофорезе в ПААГ. Их компонентный состав варьирует в зависимости от уровня влагообеспеченности почвы. У растений, произраставших при 70% от ПВ (контроль), были получены спектры легкорастворимых белков, состоящие из 8 компонентов (рис. 1, 4). Обнаруженные зоны имели следующую относительную электрофоретическую подвижность (ОЭП): 0,30; 0,42; 0,48; 0,53; 0,68; 0,72; 0,78; 0,83, т. е. состав белкового спектра представлен в основном средне- и быстроподвижными компонентами. Наблюдалась и разная интенсивность окраски некоторых электрофоретических фракций белка. Так, например, у изученного сорта при 70% влажности почвы слабо окрасились компоненты с ОЭП 0,42 и 0,48.

Сравнение спектров при благоприятном обеспечении растений влагой и при ее недостатке позволяет заключить, что в условиях дефицита воды изменяется состав легкоизвлекаемых кислых белков. При этом в листьях растений появились 3 новых компонента в медленно- и среднеподвижной

частях спектра с ОЭП 0,32; 0,60; 0,62. Ранее присутствовавшие (в контрольном варианте) 8 зон остались без существенных изменений, они идентичны, следовательно, стабильны при водном стрессе. Следует отметить, что усложнение спектра легкорастворимых кислых белков сопровождалось и изменением интенсивности проявления ряда его зон. Очевидно, недостаточный уровень влажности обусловил повышение содержания отдельных компонентов спектра с ОЭП 0,53; 0,68 и 0,78, о чем можно судить по увеличению интенсивности их окрашивания.

Таким образом, в неблагоприятных условиях влажности (засуха) число зон легкорастворимых белков у сорта Голден делишес увеличивается, что коррелирует с увеличением водоудерживающей способности листьев [16]. Это, вероятно, можно рассматривать как адаптивную реакцию сорта на водный стресс. Аналогичные изменения наблюдали Кушниренко и др. [6, 8], Сарсенбаев, Полимбетова [12] на других видах растений.

Неблагоприятные условия, вызванные переувлажнением почвы так же, как и недостатком воды, индуцировали качественные изменения в белковом спектре листьев иного характера, чем при дефиците влаги. Избыток во-

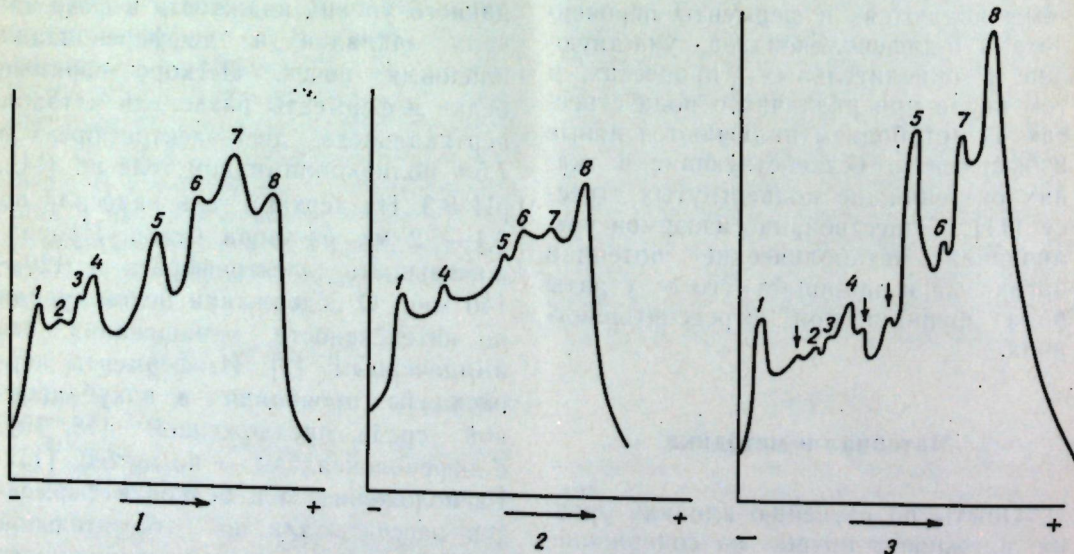


Рис. 1. Кривые фотометрирования электрофореграмм кислых легкорастворимых белков листьев растений яблони сорта Голден делишес при разном уровне влагообеспечения: 1—8 пиксы на электрофореграммах (см. рис. 4). Стрелками обозначены новые компоненты. 1 — влажность почвы 70% от ПВ (контроль); 2 — влажность почвы 100% от ПВ (переувлажнение); 3 — влажность почвы 30% от ПВ (засуха)

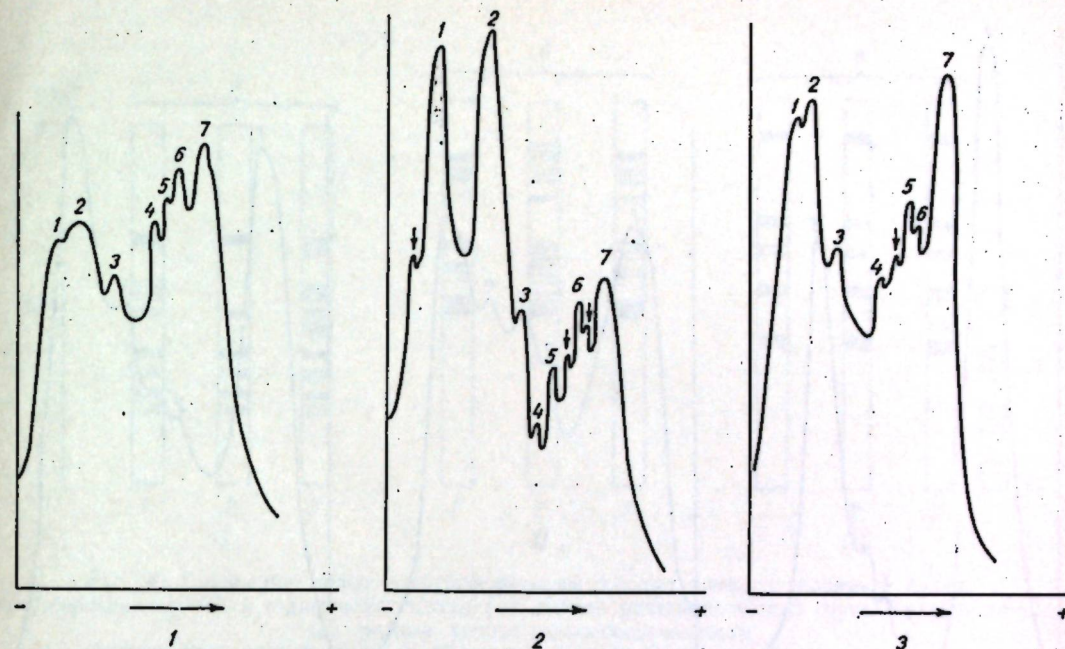


Рис. 2. Кривые фотометрирования электрофореграмм пероксидазы листьев растений яблони сорта Голден делишес при разном уровне влагообеспечения: 1—7 пиксы на электрофореграммах (см. рис. 4). Остальные обозначения — см. рис. 1

ды обусловил упрощение компонентного состава белков по сравнению с контролем, в то же время интенсивность проявления оставшихся зон усилилась. В этом варианте опыта (100% от ПВ) мы не наблюдали замены одних зон другими или изменения их подвижности, а также увеличения ширины зон (рис. 1, 4). Как видно из схемы электрофореграмм исследуемых белков, в условиях избытка влаги исчезают две среднеподвижные зоны с ОЭП 0,42 и 0,48, а оставшиеся 6 зон стабильны.

Следовательно, подавляющее большинство легкоизвлекаемых кислых белков листьев яблони сорта Голден делишес представлено преимущественно белковыми компонентами, обладающими средней и высокой подвижностью при электрофорезе их в ПААГ. Количество и интенсивность проявления зон белков в значительной степени зависят от уровня влагообеспеченности почвы. Недостаток так же, как и избыток воды в почве, вызывает сдвиги в метаболизме растений, которые сопровождаются проявлением определенных компонентов белка, отсутствующих в благоприятных условиях.

Значительную роль в адаптации растительного организма к постоянно изменяющимся условиям внешней среды играют пероксидаза и о-дифенилоксидаза, названные еще аварийными ферментами [11].

Полученные по исследованию пероксидазы электрофорезом в ПААГ результаты показывают, что спектр данного фермента в листьях яблони сорта Голден делишес в оптимальных условиях влажности (70% от ПВ) состоит из 7 зон с ОЭП 0,14; 0,19; 0,26; 0,41; 0,50; 0,53 и 0,58 (рис. 2, 4). Пероксидаза в этом варианте опыта выражена в основном медленно- (0,14—0,26) и среднеподвижными (0,41—0,58) изоэнами. Фракция с ОЭП 0,19 проявляется на электрофореграмме в виде размытой зоны и, очевидно, обладает низкой условной активностью. Компоненты данного спектра различаются между собой и по своей ширине. Так, например, зона с ОЭП 0,58 шире всех остальных: вероятно, количественно этого изоэна пероксидазы больше. Компонент с ОЭП 0,53 проявился очень слабо. Ряд авторов [1, 10—12, 17] связывают появление новых компонентов в электрофоретическом спектре или усиление интен-



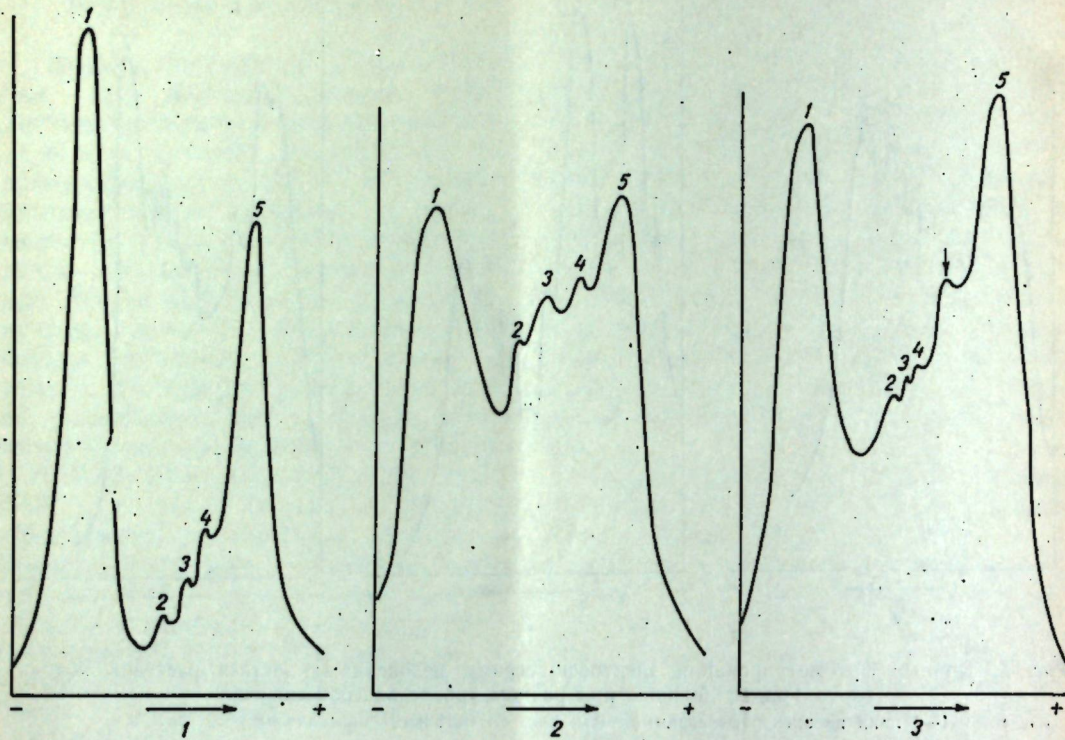


Рис. 3. Кривые фотометрирования электрофореграмм о-дифенолоксидазы листьев яблони сорта Голден делишес при различном уровне влажности:

1—5 — пики на электрофореграммах (см. рис. 4). Остальные обозначения — см. рис. 1

сивности их проявления после воздействия стрессового фактора с повышением активности фермента, а это рассматривается как приспособительная реакция растений к неблагоприятным воздействиям, повышение их устойчивости. В то же время увеличение активности фермента авторы объясняют либо синтезом новых белков, либо активизацией интактных изоферментов [9].

В результате действия недостаточного уровня влагообеспеченности у растений происходят существенные качественные и количественные изменения в изоферментном составе пероксидазы. Спектр оксидазы усложнился при 30% от ПВ по сравнению с контролем (70% от ПВ) за счет появления одного среднеподвижного компонента с ОЭП 0,46. Ранее присутствовавшие при электрофорезе в ПААГ 7 зон по подвижности не претерпели изменений. По условной активности изоцимы растений опытного варианта отличались от контрольного (рис. 2,4). Усилилась окраска наименее активных изоцимов с ОЭП 0,26; 0,19; 0,53; 0,58 при влажности 70%

от ПВ, т. е., по-видимому, с их участием было окислено большее количество субстрата; компоненты 0,14 и 0,19 увеличились и в ширину. Не изменились по сравнению с контрольным вариантом изоцимы с ОЭП 0,41 и 0,50. Возрастание числа изоцимов в спектре пероксидазы листьев и повышение интенсивности проявления отдельных из них в условиях засухи, вероятно, связано с устойчивостью растений к воздействию недостаточной влагообеспеченности.

В условиях недостатка влаги усложняется и спектр о-дифенолоксидазы в листьях на один среднеподвижный компонент (ОЭП 0,68). Кроме того, в опытном варианте по сравнению с контрольным усиливается интенсивность проявления зон с ОЭП 0,14 и 0,74, слабее — 0,58. Остальные электрофоретические изоцимы остаются без изменений. Следует заметить, что вновь появившаяся зона была окрашена незначительно (рис. 3,4).

Рассмотрим результаты влияния временного переувлажнения почвы на компонентный состав оксидаз листьев растений. Из энзимограмм (рис. 2,4)

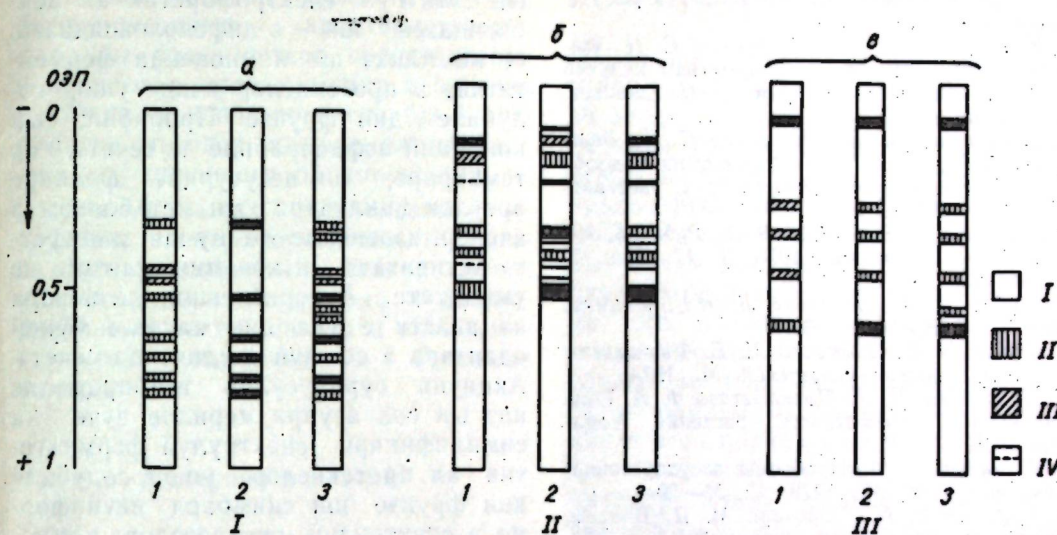


Рис. 4. Сравнение полос электрофореграмм кислых легко растворимых белков (а), пероксидазы (б) и о-дифенолоксидазы (в) листьев растений яблони сорта Голден делишес при разном уровне влагообеспеченности

I—IV — интенсивность окраски полос в убывающем порядке. Остальные обозначения — см. рис. 1

видно, что фон влажности 100% от ПВ обусловил усложнение электрофоретического спектра пероксидазы от 7 зон до 10. Появились два новых изоцима со средней ОЭП 0,46 и 0,55 и один малоподвижный изоцим с ОЭП 0,11. При воздействии повреждающего фактора (избыток воды) полоса с ОЭП 0,50 не претерпела изменений, а у изоцима 0,14, напротив, интенсивность окраски ослабла по сравнению с контрольным вариантом. Наряду с усложнением спектра пероксидазы листьев указанного сорта за счет появления новых полос мы наблюдали усиление интенсивности окраски таких зон с ОЭП 0,19; 0,26; 0,41; 0,52 и 0,58. Что касается первого и последнего из этих изоцимов, то у них увеличилась и ширина полос. Очевидно, качественные и количественные изменения изоцимного состава пероксидазы листьев яблони способствуют повышению активности фермента (рис. 3,4). Избыток влаги не внес существенных изменений в полифенолоксидазный спектр листьев. Все присутствовавшие при оптимальном водоснабжении изоцимы спектра остались и при переувлажнении, лишь интенсивность их проявления усилилась.

Таким образом, неблагоприятные условия влагообеспеченности вносят значительные изменения в изоферментный спектр пероксидазы и о-ди-

фенолоксидазы, а также во фракционный состав легко растворимых кислых белков. При недостаточном водоснабжении наблюдается возрастание числа изоцимов в электрофоретических спектрах пероксидазы и о-дифенолоксидазы листьев сорта Голден делишес и усложнение спектра легко растворимых кислых белков, повышается интенсивность проявления отдельных компонентов. По-видимому, этим обусловлена хорошая приспособленность указанного сорта к засухе, что согласуется с данными [15, 22]. При временном переувлажнении происходит упрощение электрофоретического спектра легко растворимых белков листьев, не изменяется состав изоцимов о-дифенолоксидазы и усложняется изоцимный состав пероксидазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белецкая Е. К. Физиологические основы устойчивости озимых культур к избытку влаги. Киев, 1979.
2. Бузун Г. А., Джемухадзе К. М., Миленко Л. Ф. // Физиология растений. 1982. Т. 29. Вып. 1. С. 198—204.
3. Генкель П. А. // Физиология с.-х. растений. М., 1967. Т. 3. С. 87.
4. Генкель П. А. Физиология жаро- и засухоустойчивости растений. М., 1982.
5. Куширенко М. Д. Физиология водообмена и засухоустойчивости плодовых растений. Кишинев, 1975.
6. Куширенко М. Д., Крюкова Е. В., Печерская С. Н., Кашан Е. В. Зеленые пластины



при водном дефиците и адаптации к засухе. Кишинев, 1981.

7. Куширенко М. Д., Печерская С. Н. // Физиол. основы адаптации многолетних культур к неблагоприятным факторам среды. Кишинев, 1984. С. 68—73.

8. Куширенко М. Д., Печерская С. Н., Бантова С. И., Попа Д. П. // Физиология водообмена, засухо- и зимостойкости с.-х. растений. Кишинев, 1985. С. 3—12.

9. Ладыгина М. Е., Таймла Э. А., Рубин Б. А. // Физиология растений. 1970. Т. 17. Вып. 5. С. 928—936.

10. Рубин Б. А., Логинова Л. Н. // Биохимия. 1965. Т. 30. Вып. 4. С. 681.

11. Рубин Б. А., Ладыгина М. Е. Физиология и биохимия дыхания растений. М., 1974.

12. Сарсенбаев К. Н., Помимбетова Ф. А. Роль ферментов в устойчивости растений. Алма-Ата, 1986.

13. Сатарова Н. А. // Проблемы засухоустойчивости растений. М., 1978. С. 20—59.

14. Сафонов В. И., Сафонова М. П. // Биохим. методы в физиологии растений. М., 1971. С. 113—137.

15. Фридрих Г., Нойман Д., Фогель М. Физиология плодовых растений. М., 1983.

16. Чернат В. И., Штефирц А. А., Куширенко М. Д. // Физиология адаптации и устойчивости с.-х. растений к засухе и пониженным температурам. Кишинев, 1987. С. 100—113.

17. Чиркова Т. В., Соколовская Е. Л. // Вест. Ленингр. ун-та. 1976. Т. 4. № 21. С. 123—129.

18. Яаска В. // Изв. АН ЭССР. 1972. Т. 21. С. 130—139.

19. Яаска В. // Там же. 1975. Т. 24. № 1. С. 18—29.

20. Kramer P. I. Water relations of plants. New York, 1983.

21. Levitt I. Responses of Plants to Environmental Stress. Vol. 1. New York, 1980.

22. Slack E. M. // J. Hort. Sci. 1974. Vol. 49. N 1. P. 95—103.

## Резюме

Ка объект де студну а фост луат союл де мэр Голден делишес. С'а арэат, кэ инсуфиченца де апэ ын сол ын периоада де вежетацне дуче ла мэриря нумэрулуй де изоензиме

ын спектрул електрофоретик ал пероксидазей ши о-дифенолоксидазей, се компликэ ши компоненца ферментативэ а протенелор ачиде ушор солубиле дин фрунзе. Пробабил, ын кондиций нефаворабиле де сечетэ, кяр темпорарэ, ын цесутириле фолнаре аре лок инклюдера ын метаболизм а ачелор изоензиме че ну-шь манифестэ активитатэ ын кондиций оптиме де умидитате. Ауторий сынт де пэреря кэ ачата е уна дин каузеле буней адаптэрь а союлуй студият ла сечетэ. Акциуня сурплусулуй темпорар де апэ ын сол асупра мерилор дуче ла симплификаря спектрулуй ферментатив ал протенелор ушор солубиле дин фрунзе ши скимбаря неуниформэ а спектрулуй оксидазелор: компоненца ензимелор пероксидазей се компликэ, яр а о-дифенолоксидазей рэмыне стабилэ.

## Summary

The article focuses on the influence of the soil moisture level on the spectrum of easy-soluble and isozym composition of the so-called „abnormal“ ferments, such as peroxidase and o-diphenoloxidase of the Golden Delicious apple tree leaves. It is shown that under the influence of water deficit the number of isozymes in the electrophoretic spectra increased, and the components composition of the easy-soluble acid protein is complicated, and the exhibition intensity of some components is raised. It is supposed that it favours the adaptation of trees to the drought. Under the influence of temporary overhumidification the spectrum of the easy-soluble protein of leaves was simplified and the oxidase was changing in such a way: the isozym composition of peroxidase was complicated, and the o-diphenoloxidase remained stable.

Институт физиологии  
и биохимии растений АН МССР

Поступила 01.04.88

Л. Е. СОЛОВЬЕВА, Г. Т. БАЛМУШ, Г. И. ГОМОЖА

## ИЗМЕНЕНИЕ БЕЛКОВОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ РАЗВИТИЯ ЦВЕТОЧНЫХ ПОЧЕК ЯБЛОНИ

Биохимические процессы, происходящие в почках растений на разных стадиях их развития, к настоящему времени изучены мало. В литературе есть сведения о количественных и качественных изменениях аминокислотного состава, нуклеиновых кислот, общего, небелкового и белкового азота

и других веществ [1, 5—7]; относительно белков, их состава, свойств и превращений данных немного. Известно, что белки хвойных претерпевают количественные и качественные изменения в зависимости от фазы развития растений [4, 5]. Подобные данные, к сожалению, отсутствуют по

плодовым, хотя это, вместе с другими биохимическими характеристиками, дало бы более четкое представление о процессах, происходящих в органах растения, и использовалось бы в разработке методов и приемов улучшения эффективности плодоношения.

Задача наших исследований — изучение электрофоретического состава легкорастворимых белков почек яблони в период перехода к дифференциации частей цветка и выявление характера изменчивости белковых компонентов.

## Материал и методы

Объектом исследований служили деревья яблони сорта Голденспур, произрастающие в МППП «Памяти Ильича» Слободзейского района МССР. Отбор почек проводили в период, когда в основном идет интенсивная дифференциация цветочных почек — июль—октябрь, с интервалом 2—4 недели. Изучали почки 2—3-летних побегов, собранные с 15—20 деревьев (юго-восточная сторона кроны), по 100—120 почек каждого отбора. Часть из них фиксировали 96% этанолом для контроля за ходом дифференциации, остальные помещали в стеклянный сосуд и хранили в термосе со льдом до начала анализа (не более 3 дней).

Очищенные от 4—5 покровных чешуй почки растирали с триглицериновым буфером рН 8,3 в соотношении навеска:буфер 1:3. Получение экстракта, определение количества белка, электрофорез легкорастворимых белков, а также обработку результатов проводили по методикам, описанным нами ранее [3].

## Результаты и их обсуждение

На протяжении периода изучения отбор почек был 5-кратным: 1 июля, 28 июля, 14 августа, 18 сентября, 10 октября (рис. 1, 2). Известно, что переход почек в цветочные происходит неодновременно в зависимости от многих факторов [2]. Поэтому отобранные почки находились на разных стадиях онтогенетического развития. Кроме того, в начале июля не во всех почках можно было обнаружить цветочные зачатки, хотя связанные с их образованием биохимические изменения в этот период уже могли происходить, что необходимо учитывать при интерпретации данных. На рис. 1 приведены схемы органогенеза зачатков цветков почек яблони соответственно срокам отбора (по развитию терминального цветка).

Денситограммы электрофоретических спектров легкорастворимых белков почек (рис. 2) показывают, что независимо от фазы дифференциации в их составе есть белок с относительной электрофоретической подвижностью (ОЭП) 0,29, составляющий в количественном отношении, по-видимому, значительную часть суммарных белков. Удаление при очистке почек 4—5 чешуй и 3—4 примордиев привело к снижению высоты пика этого белка (рис. 2, в, д), что может свидетельствовать о его принадлежности к листьям. В свою очередь, это привело к обособлению пиков 0,23 (в), 0,20 и 0,24 (д), не проявившихся из-за слишком большого количества белка с ОЭП 0,29. Самый «медленный» компонент на денситограмме 0,11, самые «быстрые» опережают фронт краски-индикатора (на денситограмме он представлен самым высоким пиком и обозначен стрелкой).

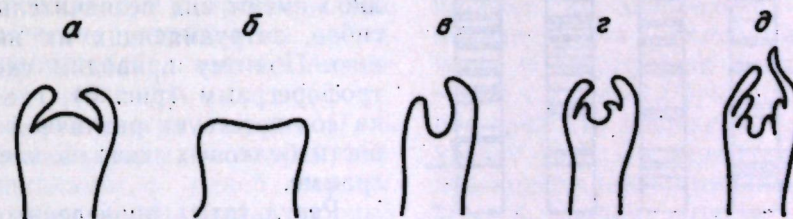


Рис. 1. Схемы органогенеза зачатков цветков почек яблони сорта Голденспур: 1 июля (а), 28 июля (б), 14 августа (в), 18 сентября (г), 10 октября (д)



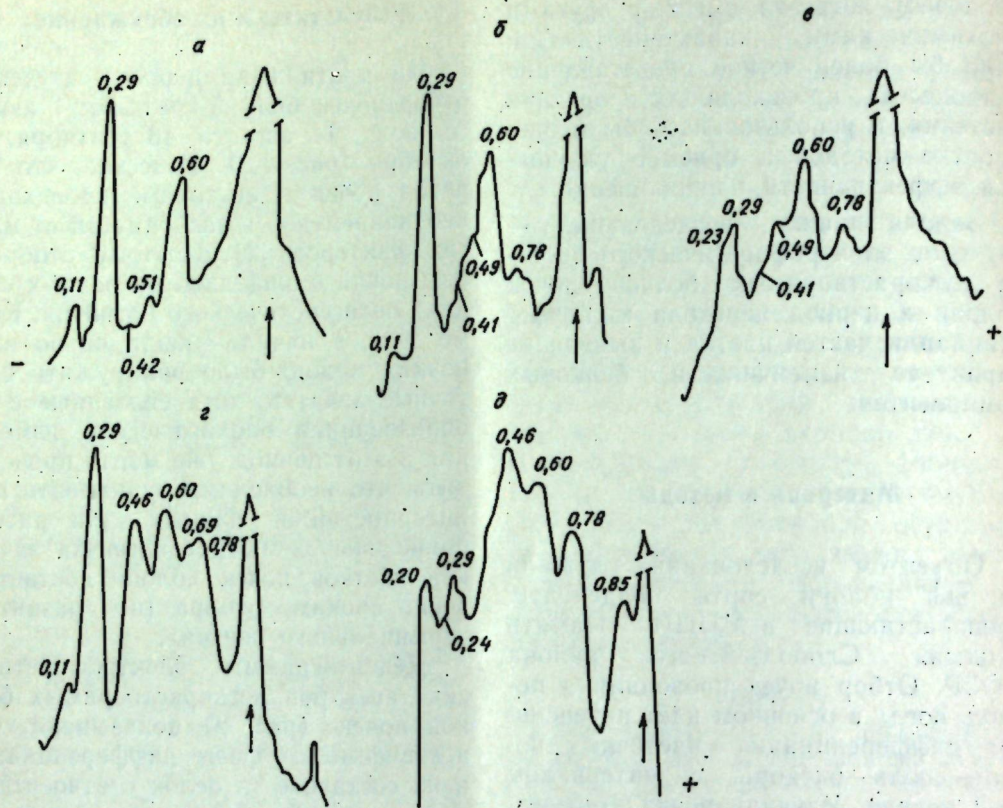


Рис. 2. Денситограммы электрофоретических спектров легко растворимых белков почек яблони. Цифрами над пиками обозначены ОЭП компонентов. Остальные обозначения см. рис. 1.

Компоненты «средней» электрофоретической подвижности оказались наиболее изменчивыми по соотношениям высоты пиков (0,40—0,78). Здесь по мере дифференциации почек только белок с ОЭП 0,60 сохраняется примерно на одном уровне, причем в белках первых трех отборов (а, б, в) он превалирует над другими. Особого внимания заслуживает компонент с ОЭП 0,49, который, присутствуя на всех стадиях, постепенно к концу диф-

ференциации значительно возрастает и становится преобладающим (рис. 2, д). Здесь и ранее (рис. 2, г) значение подвижности этого белка несколько изменилось — 0,46 вместо 0,49, так как его увеличение позволило ему лучше отделиться от других белков. Подобным образом изменяются и компоненты с ОЭП 0,69—0,78.

В целом приведенные денситограммы четко отражают характер изменений белковых спектров. Однако некоторые моменты остаются неясными, что связано с очень близкими ОЭП отдельных компонентов, в результате они либо не видны на денситограмме, либо имеют вид незначительных перегибов, затрудняющих их интерпретацию. Поэтому приводим схемы электрофоретических спектров (рис. 3), где штриховка соответствует различной интенсивности белковых зон на электрофоретической схеме.

Результаты проведенных исследований показывают, что в процессе дифференциации электрофоретические спектры легко растворимых белков по-

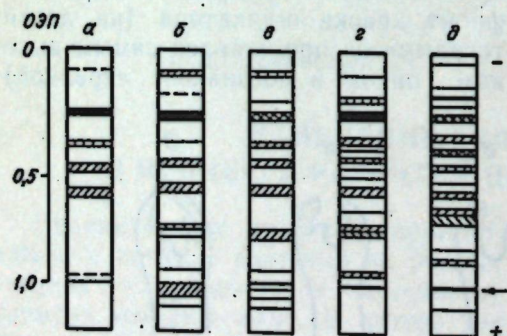


Рис. 3. Схемы электрофоретических спектров белков почек яблони. Обозначения см. рис. 1.

чек яблони сорта Голденспур существенно изменяются. Это отражается преимущественно в увеличении содержания белков «средней» ОЭП (0,40—0,78) и особенно в изменении количественных соотношений между ними. До середины августа изменения в белковых спектрах происходили постепенно и были не так резко выражены, как в сентябре—октябре. Дифференциация цветочных почек осуществляется на фоне усложнения их белкового состава.

Полученные данные могут быть использованы физиологами и биохимиками растений при решении задач, связанных с репродуктивным развитием растений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко В. Ф., Попова А. Е. // Биол. основы повышения урожайности с.-х. культур. М., 1979. С. 111—114.
2. Руденко И. С. Заложение и развитие цветочных почек яблони. Кишинев, 1966.
3. Соловьева Л. Е., Балмуш Г. Т. // Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук. 1988. № 3. С. 18—22.
4. Шуляковская Т. А., Анисимовен Н. А. // Всесоюз. совещ. по вопросам адаптации древесных растений к экстремальным условиям среды (тезисы докл.). Петрозаводск, 1981. С. 148—149.

5. Шуляковская Т. А., Успенская Л. И. Экофизиол. исследования древесных растений. Петрозаводск, 1987. С. 64—70.
6. Havelka Bohumil // Acta Universitatis Agriculturae, 1968. A 16. N 4. P. 597—600.
7. Voiculescu N. // Prod. vegetala. Horticultura. 1976. N 12. P. 19—23.

#### Резюме

Се менциязе, кэ ын прочесул дифференциерий мугурилол флорифер ла мэр (соул Голденспур) се компликэ компонента електрофоретикэ а протенилол пе контул челор ку  $R_f$  0,40—0,78. Скимбэрь есенциале ау фост стабилите ши ын рапортул динтре уний компоненть протенць, май алес ла сфыршитул прочесулуй де дифференциере а мугурилол.

#### Summary

The electrophoretic composition of proteins in the apple flower buds of Golden Spur trees changes in the period of development. The ratios of some protein components change greatly especially by the end of development of apple trees (October). Some of the protein components change the electrophoretic mobility.

Институт физиологии  
и биохимии растений АН МССР

Поступила 09.02.89

Н. С. БАЖУРЯНУ, Л. М. ПРОХОРОВА, Л. Т. ГАЙКОВСКАЯ

### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИСАХАРИДОВ ПЛОДОВ ГРУШИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СРОКОВ СЪЕМА И ЗОНЫ ВЫРАЩИВАНИЯ

Наряду с моно- и дисахаридами важную функцию в метаболизме плодов выполняют полисахариды. Главными компонентами клеточных стенок плодов являются пектиновые вещества, гемицеллюлозы и целлюлоза. Содержание полисахаридов, а также их превращение при созревании плодов существенно отражаются на качестве, транспортабельности и лежкоспособности последних.

По мнению многих авторов [1, 3, 6, 10], полисахариды наделены разными функциями: с одной стороны, они участвуют в создании опорных тканей, с другой — вовлекаются в обменные процессы клеток в период длительного хранения. Продукты их

распада наряду с другими (моносахариды, органические кислоты) могут служить энергетическим материалом. Из полисахаридов в плодах количественно преобладают гемицеллюлозы, составляя до 60% от их суммы [6]. Накопление гемицеллюлоз и самое высокое их содержание отмечено в начале роста плодов, а в течение июля и августа они снижаются примерно с 2,0 до 1,5% и вплоть до съемной зрелости удерживаются на одном уровне [11]. По мере созревания плодов содержание гемицеллюлоз уменьшается, причем количественному изменению подвергаются обе группы — легко- и труднорастворимые — как в целом плоде, так и в отдельных его



участках. Однако темпы его снижения у разных плодов неодинаковы [1]. Содержание гемицеллюлоз уменьшается после длительного хранения примерно на 25% [10].

На втором месте среди полисахаридов — пектиновые вещества, которые представлены пектином, содержащимся в клеточных стенках и межклетниках, и растворимым пектином, сосредоточенным в клеточном соке. Общее содержание пектиновых веществ составляет в среднем 30,0% от общей суммы полисахаридов, или до 0,9% на сырую массу [8]. По мере созревания плодов под действием пектолитических ферментов количественное соотношение фракций изменяется в сторону увеличения доли растворимого пектина. Пектиновые вещества плодов изучались многими исследователями и по вопросу их превращения в процессе хранения и созревания существуют различные мнения. Некоторые авторы [7, 9, 12] считают, что содержание пектиновых веществ при хранении уменьшается, другие [1] показывают, что оно может и увеличиваться.

В отличие от пектиновых веществ целлюлоза содержится только в клеточной стенке и составляет около 0,5% на сырую массу, а в плодах с плотной структурой она достигает 0,68% и выше [1, 10]. При созревании плодов количество целлюлозы уменьшается, однако оно может оставаться на одном уровне [13].

О динамике накопления полисахаридов, их роли в метаболизме плодов груши сведений в литературе сравнительно немного. Еще меньше информации о влиянии степени их зрелости на изменения полисахаридов при длительном хранении. В связи с этим нами в течение 1981—1984 гг. были проведены исследования по изучению влияния сроков съема и условий выращивания на изменение полисахаридного комплекса в плодах груши при длительном хранении.

#### Материал и методы

Объектом исследований служили плоды груши зимних сортов Кюре,

Бере Арданпон и Пасс-Крассан, выращенные в совхозе «Прут» Унгенского района (Кодровая зона) и МППП «Памяти Ильича» Слободзейского района (зона Южного Приднестровья). Уборку плодов груши в МППП «Памяти Ильича» проводили в три срока: I — 18.IX, II — 28.IX и III — 8.X, а в пальметтном саду совхоза «Прут»: I — 24.IX, II — 4.X и III — 14.X. Убранные плоды хранили при температуре 0°C и относительной влажности воздуха 85—90%.

При закладке плодов на хранение, в период хранения, а также при завершении его определяли содержание пектиновых веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы по методам Арасимович и др. [2]; кристаллической и аморфной целлюлозы — по методам, описанным в [4]; моносахаридного состава гемицеллюлоз — на газожидкостном хроматографе (работа проведена ведущим инженером В. А. Язловецкой).

#### Результаты и их обсуждение

В период хранения плодов груши полисахаридный комплекс подвергался значительным изменениям, которые более выражены у пектиновых веществ и гемицеллюлоз и меньше у целлюлозы.

Плоды груши разных сортов (табл. 1) различались между собой по содержанию полисахаридов. Наибольшим содержанием пектиновых веществ и гемицеллюлоз выделялись плоды груши сорта Пасс-Крассан, а в период уборки — и большей плотностью мякоти. Плоды сортов Кюре и Бере Арданпон, выращенные в МППП «Памяти Ильича», в начале хранения содержали пектиновых веществ (в зависимости от срока съема) на 0,12—0,17 и 0,08—0,21% соответственно больше, чем у плодов этих же сортов из совхоза «Прут».

В начале хранения в общей сумме пектиновых веществ плодов груши преобладал протопектин. Количество его составило в зависимости от сорта, срока съема и зоны выращивания от 62,2 до 81,2% от общего содержания пектиновых веществ. В период хранения вследствие гидролиза протопектина количественное соотноше-

Таблица 1. Содержание полисахаридов в плодах груши разных сроков съема и зон выращивания в период длительного хранения. Урожай 1981 г., % на сырую массу

Сорт	Срок съема	Начало хранения				Конец хранения			
		пектиновые вещества		гемицеллюлозы	целлюлоза	пектиновые вещества		гемицеллюлозы	целлюлоза
		сумма пект. веществ	% протопектина от суммы пект. веществ			сумма пект. веществ	% протопектина от суммы пект. веществ		
<i>Совхоз «Прут»</i>									
Кюре	24.IX I	0,39	65,1	1,19	0,75	0,61	53,6	0,46	0,52
	4.X II*	0,59	66,1	1,13	0,62	0,57	55,8	0,46	0,51
	14.X III	0,57	62,2	1,08	0,47	0,63	54,5	0,37	0,52
Бере Арданпон	24.IX I	0,41	68,3	1,42	0,68	0,56	60,4	0,50	0,56
	4.X II	0,42	77,5	1,29	0,60	0,58	59,7	—	0,45
	14.X III*	0,62	72,4	1,22	0,73	0,58	63,7	0,52	0,43
<i>МППП «Памяти Ильича»</i>									
Кюре	18.IX I*	0,51	81,2	1,15	0,52	0,47	66,7	0,69	0,66
	28.IX II	0,76	69,0	1,13	0,41	0,59	63,3	0,56	0,78
	8.X III	0,66	64,1	0,76	0,68	0,47	61,4	0,15	0,52
Бере Арданпон	18.IX I	0,49	71,6	1,29	0,61	0,61	40,7	0,85	1,02
	28.IX II*	0,83	73,6	0,87	0,46	0,72	56,9	0,70	0,72
	8.X III	0,66	64,1	0,76	0,68	0,49	56,8	0,25	0,71
Пасс-Крассан	18.IX I	0,61	65,6	3,73	0,91	0,62	51,3	1,05	0,48
	28.IX II*	0,64	72,8	3,93	1,05	0,54	64,4	2,12	0,77
	8.X III	0,61	78,9	3,55	1,11	0,61	57,0	1,65	0,62

\* Оптимальный срок съема.

ние фракций изменялось в сторону увеличения доли растворимого пектина — 50—60%. Выявлено, что эти изменения в сильной степени зависели от сроков съема. У плодов, убранных в оптимальный срок (независимо от зоны выращивания), гидролиз протопектина проходил более равномерно, и в конце хранения у плодов этого срока съема отмечалось его наибольшее содержание по сравнению с плодами остальных сроков съема.

В изменении суммы пектиновых веществ при хранении плодов разных сортов и степени зрелости общей закономерности не обнаружено. У одних сортов она увеличивалась в зависимости от сроков съема, у других, наоборот, снижалась. Из данных табл. 1 можно заключить, что у плодов сортов Бере Арданпон и Пасс-Крассан наблюдалась тенденция к увеличению содержания пектиновых веществ при хранении, а у груш Кюре, наоборот, к их снижению. Аналогичные данные приведены [5, 6] в отношении плодов груши сорта Кюре.

Существенным изменениям в период хранения подвергались и геми-

целлюлозы. Их содержание в плодах у сортов Кюре и Бере Арданпон из разных зон выращивания было почти одинаково. Более высоким содержанием выделялись плоды груши Пасс-Крассан — 3,55—3,93% (в зависимости от срока их съема). Показано (табл. 1), что плоды первого срока съема содержали наибольший процент гемицеллюлоз независимо от сорта и зоны выращивания. Полученные результаты согласуются с данными [1, 11], которые показали, что основная масса гемицеллюлоз в плодах накапливается в начале роста. У плодов сорта Пасс-Крассан, убранных в оптимальный срок, потери гемицеллюлоз при длительном хранении составили на 0,05—1,08% меньше, чем у груш остальных сроков съема. Это свидетельствует о том, что у груш оптимального срока съема гидролиз полисахаридов при послеуборочном дозревании происходил менее интенсивно, чем у плодов остальных сроков съема.

Определение состава сахаров гемицеллюлозных полисахаридов плодов груши с помощью газожидкост-



Таблица 2. Качественный состав гемицеллюлоз плодов груши в период длительного хранения, мг/100 г сырой массы

Сорт	Гемицеллюлозы					
	глюкоза	ксилоза	арабиноза	галактоза	манноза	рамноза
24.IX						
Кюре	26,50	30,15	8,50	Следы	Следы	Следы
Бере Арданпон	102,85	96,00	71,50	32,50	4,50	16,15
15.XII						
Кюре	13,30	9,30	9,30	Следы	Следы	Следы
Бере Арданпон	13,15	81,50	24,65	18,10	1,00	8,20
13.IV						
Кюре	2,30	2,00	1,65	Следы	Следы	Следы
Бере Арданпон	3,50	58,85	22,65	4,00	Следы	2,60

ной хроматографии выявило 6 моносахаридов: глюкозу, ксилозу, арабинозу, галактозу, маннозу и рамнозу. Последние 3 сахара отмечались в небольшом количестве (15,9% от суммы сахаров). В период хранения общее содержание гемицеллюлоз снижалось в основном за счет глюкозы, ксилозы и арабинозы, составляющих 84,1% суммы сахаров.

Содержание целлюлозы в изученных сортах колебалось от 0,4 до 1,1% на сырую массу (табл. 2). Наибольшее ее количество имели плоды сорта Пасс-Крассан — 0,9—1,1%. Во многих случаях при хранении содержание целлюлозы, как и гемицеллюлоз, в плодах груши снижалось. Темпы его снижения зависели от сроков съема плодов, особенностей сорта, а также от зоны выращивания. У плодов груши оптимального срока съема наблюдалось более равномерное снижение при хранении и наименьшая убыль по сравнению с плодами остальных сроков съема (табл. 1).

Определение на основе кислотного гидролиза количественного соотношения «кристаллической» — трудногидролизуемой и «аморфной» — легкогидролизуемой форм целлюлозы в плодах изученных сортов груши при длительном хранении позволило нам убедиться в изменении структуры этого полисахарида. В начале хранения соотношение «аморфной» и «кристаллической» целлюлозы у плодов груши сортов Кюре и Бере Арданпон составило 1:2, а к концу оно изменилось в сторону увеличения со-

держания «аморфной» формы целлюлозы — 1,0:0,8—0,9.

Необходимо отметить, что не во всех случаях в период хранения плодов груши наблюдалось снижение в них количества целлюлозы. В плодах из совхоза «Прут» отмечалось закономерное снижение у обоих сортов во все сроки съема, тогда как у груш из МППП «Памяти Ильича» в одних случаях целлюлозы меньше, а в других — больше к концу хранения. Вероятно, незначительный расход целлюлозы в таких случаях связан с большим вовлечением гемицеллюлоз и пектиновых веществ как более гидролизующих полисахаридов.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

на накопление полисахаридов в плодах груши существенное влияние оказывают биологические особенности сорта и условия произрастания. Из изученных сортов наибольшим содержанием гемицеллюлоз и целлюлозы выделялись плоды груши сорта Пасс-Крассан, пектиновых веществ — плоды Бере Арданпон;

у плодов груши оптимального срока съема в период длительного хранения гидролиз полисахаридов и их снижение происходили значительно медленнее (независимо от сорта и зоны выращивания), чем у плодов остальных сроков съема, что замедляло размягчение тканей плодов и их созревание;

в гемицеллюлозных полисахаридах из 6 выявленных моносахаридов (глюкоза, ксилоза, арабиноза, галак-

тоза, манноза, рамноза) наиболее интенсивно вовлекались в обменный процесс плодов при длительном хранении глюкоза, ксилоза и арабиноза, составляющие 84,1% суммы сахаров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арасимович В. В., Пономарева Н. П. Обмен углеводов при созревании и хранении плодов яблони. Кишинев, 1976.
2. Арасимович В. В., Балтага С. В., Пономарева Н. П. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах. Кишинев, 1970.
3. Балтага С. В., Яроцкая Л. В. // Углеводы с.-х. растений. Кишинев, 1971. С. 3—22.
4. Биохимические методы анализа плодов. Кишинев, 1984. С. 34—36.
5. Бусенко С. В. Исследование свойств и качество груш Краснодарского края в процессе хранения: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л., 1968.
6. Пономарева Н. П. Изучение полисахаридов и обмен их при созревании и хранении плодов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Кишинев, 1967.
7. Сапожникова Е. В. Пектиновые вещества плодов. М., 1965.
8. Сопалова Е. В. // Садоводство. 1980. № 12. С. 19.
9. Колесник А. А. Факторы длительного хранения плодов и овощей. М., 1959.
10. Феткнхойер В. и др. Хранение плодов. М., 1984.
11. Hulme A. C. // Advances Food Res. for 1958. New York, 1958. P. 291—413.
12. Kertesz L. I. The pectic substances. Intersc. Publ. New York; London, 1951. P. 312—315.

#### В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ШТИИНЦА» ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ В 1990 ГОДУ

ИНТРОДУКЦИЯ РАСТЕНИЙ/Под ред. А. Г. Негру (Ботанические исследования). Вып. 8. 7 л. Рус. яз. 1 ф. 50 к.

В сборнике отражены вопросы интродукции и акклиматизации цветочно-декоративных, лекарственных, эфиромасличных, технических, а также древесно-кустарниковых растений. Представлены результаты работы по отдаленной гибридизации, естественной полиплоидии и формовому разнообразию популяций представителей сем. розовых, ореховых и виноградовых, а также по размножению полезных интродуцентов методом культуры тканей.

Для биологов широкого профиля, ботаников-интродукторов, специалистов зеленого строительства.

Заказы просим направлять по адресам:  
277012. Кишинев, пр. Ленина, 148, магазин «Академкнига»; 277012. Кишинев, ул. Фрунзе, 65, магазин «Книга-почтой»

13. Jermyn M. A., Isheewood J. A. // The Biochemical Journal. 1956. N 64 (1). P. 123—132.

#### Резюме

А фост черчетатэ инфлуенца тимпулуй де кулес ши а проприетэцилор биоложиче але союлуй асупра скимбэрий хидрацилор де карбон ын период а пэстрэрий ла трей соурь де пертардиве (Кюре, Бере Арданпон ши Пасс-Крассан), култивате ын доуэ зоне еколоого-жеографиче але Молдовеи. С'а констатат, кэ хидролиза хидрацилор де карбон а декурс май лент ла фруктеле кулесе ын моментул оптим (индепендент де сой ши зона де култиваре), чея че а детерминат ынмуэря мезулуй фруктелор ши матуризаря лор.

#### Summary

The authors pay attention to the accumulation of the polysaccharides complex of the pears of late ripening time and its change during the storage period. Three varieties of pears — Kure, Bere Ardanpon and Pass-Krassan — cultivated in two ecological-geographical zones and gathered in three times have been investigated. It has been shown that the hydrolysis of polysaccharides is going on more slowly in fruits at the optimal yield time (independent of the sort and growth area).

Институт физиологии  
и биохимии растений АН МССР

Поступила 04.01.89



## ГЕНЕТИКА И СЕЛЕКЦИЯ

М. Н. ЛАЗУ, А. И. ЮРКУ,  
Н. Н. БАЛАШОВА, И. А. ГУРЬЕВА, Г. Н. ГРОМЫКО

### ИММУНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИНИЙ КУКУРУЗЫ С КОМПЛЕКСНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ПАТОГЕНАМ

Селекция растений на устойчивость к вредным организмам может быть особенно успешной, если в этом плане ведется целенаправленная работа [7, 9]. В настоящее время селекционеры уделяют большое внимание тем формам, которые наряду со свойствами иммунитета к патогенам и вредителям передают по наследству и признаки высокой продуктивности и качества урожая.

Для создания высокопродуктивных и устойчивых к болезням гибридов кукурузы необходимо знать нормы реакции исходных родительских форм на биотические и абиотические факторы среды в различных условиях выращивания. Привлечение в широкую селекционную работу лучших самоопыленных линий кукурузы предполагает предварительное изучение их устойчивости к наиболее вредоносным возбудителям болезней и вредителям. Большой интерес представляют линии кукурузы, которые независимо от условий окружающей среды и расового состава популяций патогенов проявляют стабильную во времени и пространстве устойчивость к болезням [1, 4, 8]. В связи с этим цель нашей работы — выделение доноров кукурузы, отличающихся комплексной устойчивостью к болезням и вредителям при изменяющихся условиях среды.

#### Материал и методика

В работе использовали перспективные по признаку устойчивости к болезням самоопыленные линии, выделенные в результате многолетней (1977—1987 гг.) целенаправленной селекции и отбора на инфекционных фонах в

условиях Молдавии, а также районированные гибриды селекции УкрНИИРСиГ им. В. Я. Юрьева и других научных учреждений страны.

Полевую устойчивость кукурузы к пузырчатой головне изучали по методикам [3], физиологическую устойчивость самоопыленных линий и гибридов — путем заражения растений согласно методикам [5, 6], а иммунологические реакции линий кукурузы на пыльную головню — по [2].

#### Результаты и их обсуждение

За 1977—1987 гг. в условиях искусственного инфекционного фона изучена устойчивость к головневым заболеваниям более 800 самоопыленных линий. Поиск источников устойчивости к *Ustilago zae* (Beckm.) Ung. и *Sorosporium reilianum* (Mc) Alp. среди имеющихся в коллекциях форм, а также целенаправленное создание таких проводили поэтапно.

1. Изучалась устойчивость к смешанным популяциям *U. zae* и *S. reilianum* линий, имеющихся в коллекциях нашей страны.

2. Проводилось скрещивание форм, отличающихся стабильной по годам полевой устойчивостью к данным патогенам, с последующим испытанием их гетерогенных популяций на комбинированном инфекционном фоне.

3. Испытывалась устойчивость индивидуальных отборов на этом фоне и строго браковались поражающиеся растения и целые семьи.

4. Окончательные выводы о ценности вновь выявленных источников устойчивости делали на основании данных об их комбинационной способности по признакам устойчивости и

продуктивности, с применением тестерного и диаллельного методов.

За одиннадцать лет согласно данной методике из межлинейных гибридов получено более 200 линий, обладающих комплексной устойчивостью к пыльной и пузырчатой головне, фузариозу початков и кукурузному мотыльку. Большинство из них относятся к среднеранним и среднеспелым формам.

Из 23 испытанных линий кукурузы в топкроссных скрещиваниях 10 обладали высокой общей комбинационной способностью по признаку полевой устойчивости к *U. zae* (МК 109У, МК 110У, МК 113У, МК 118У, МК 121У, МК 134У, А 632, ВИР 27, МК 186, А 619, W 155). Наилучшими комбинациями по специфической комбинационной способности оказались: МК 109У×W 64, МК 109У×V 312, МК 110У×V 312, МК 116У×V 312, МК 121У×W 64, МК 106У×W 64, МК 106У×А 619, МК 106У×W 155 и др. Следовательно, эти линии можно рекомендовать в качестве доноров при селекции кукурузы на устойчивость к пузырчатой головне. Однако, когда линии анализируют с точки зрения комплексной устойчивости к головневым заболеваниям, неблагоприятным условиям среды и продуктивности, подходят только 5 из них: МК 109У, МК 110У, МК 116У, МК 186.

Большинство из созданных нами комплексно-устойчивых линий кукурузы включены в селекционный процесс нашей республики и некоторых других регионов страны, более 120 форм переданы в ВИР, где им присвоены номера каталога [8].

Как известно, факторы окружающей среды оказывают существенное влияние на реакцию растения-хозяина к патогенам, что в свою очередь сильно усложняет отбор растений со стабильной устойчивостью к головневым заболеваниям. Поэтому с целью создания доноров устойчивости к важнейшим заболеваниям кукурузы, пригодным для использования в селекции на иммунитет в широких экологических зонах, мы проводили совместные исследования с сотрудниками УкрНИИРСиГ им. В. Я. Юрьева.

На искусственных и естественных фонах заражения к *U. zae* и *S. reilianum* дана оценка на устойчивость созданных в лаборатории иммуногенетики АН МССР 31 линии кукурузы, выращенных в условиях Харьковской области (1986—1988 гг.) и Центральной зоны Молдавии (1982—1987 гг.). Анализ табл. 1 показывает, что у некоторых испытанных линий в течение 6 лет на инфекционном фоне при загущенном посеве в условиях Молдавии стабильно сохраняются признаки устойчивости к пузырчатой и пыль-

Таблица 1. Характеристика линий кукурузы по экологической устойчивости в Центральной зоне Молдавии (1982—1987 гг.)

Линия	Поражаемость, %								
	на естественном фоне заражения			на инфекционно-провокационных фонах и загущенном посеве					
	пузырчатой головней	пыльной головней	полегаемость	пузырчатой головней	пыльной головней	болезнями початков	кукурузным мотыльком	полегаемость	урожайность, ц/га
МАН 11	0,43	0,0	ву	0,0	7,48±4,18	15,1±9,7	0,0	ву	20,1
МАН 13	0,0	0,0	ву	0,01±0,01	0,66±0,66	7,5±4,5	0,92±0,53	у	21,5
МАН 23	0,0	0,0	ву	0,0	0,0	6,1±2,8	0,0	ву	13,5
МАН 29	0,0	0,0	ву	0,0	8,70±2,5	15,1±7,48	0,0	ву	21,7
МАН 39	0,0	0,0	ву	0,0	9,70±3,72	2,1±1,3	0,0	ву	33,0
МК 107У	0,0	0,0	ву	0,12±0,08	13,1±7,8	4,4±2,87	0,0	ву	25,9
МК 112У	0,0	0,0	ву	0,07±0,07	8,7±4,26	12,5±7,28	0,0	ву	39,0
МК 118У	0,0	0,0	ву	0,0	7,12±4,09	8,6±4,3	0,0	ву	43,1
МК 133У	0,0	0,0	ву	2,17±1,9	7,17±1,9	0,0	3,97±3,97	у	32,6
МК 134У	2,7	0,0	у	0,0	2,65±0,04	0,0	0,0	у	60,5
Стандарты									
А 619	0,4	0,0	у	0,2±0,01	46,8±9,03	4,7±2,31	0,0	сп	37,2
W 64	19,0	0,0	у	8,6±4,02	20,0±7,5	6,7±3,42	0,0	у	24,2

Примечание. Здесь и в табл. 2 ву — высокоустойчивая, у — устойчивая, сп — среднеустойчивая.



Таблица 2. Характеристика линий кукурузы в условиях Харьковской области УССР (1986—1988 гг.)

Линия	Устойчивость к <i>U. zeae</i>		Полетность*	Продуктивность
	естественный фон	искусственное заражение		
МАН 11	0,5	3,3	ву	50,0
МАН 13	3,1	12,1	сп	33,0
МАН 23	0,0	24,2	у	45,3
МАН 29	0,0	16,7	ву	80,3
МАН 39	2,8	4,5	у	73,3
МК 107У	0,0	9,4	ву	105,0
МК 118У	0,0	21,2	у	69,0
МК 112У	0,0	23,1	ву	93,0
МК 133У	0,0	16,7	ву	112,0
МК 134У	0,0	21,1	ву	197,0
Харьковская 44 (станд.)	7,7	—	ву	110,0
Буковинский 31 В (станд.)	—	46,2	ву	—

\* По обычной технологии возделывания.

ной головне, фузариозу початка, корневым и стеблевым гнилям, а также к кукурузному мотыльку (МАН 11, МАН 13, МАН 23, МАН 29, МАН 39, МК 107У, МК 112У, МК 118У, МК 133У, МК 134У). Остальные линии слабо поражались болезнями. На естественном фоне заражения все линии проявили высокую устойчивость к головневым заболеваниям и к полеганию. В условиях Харьковской области указанные линии также проявили высокую полевую устойчивость к пузырчатой головне — возбудителю

Таблица 3. Устойчивость гибридов кукурузы к пузырчатой головне в инфекционном питомнике (МССР), 1987 г.

Гибрид	Поражаемость пузырчатой головней, %					
	общий процент поражения		среднее	процент развития болезни		среднее
	1	2		1	2	
Днепропетровский 203	26,3	68,4	47,3	13,7	16,7	15,2
Харьковский 32	27,8	55,0	51,4	5,6	5,9	5,7
Харьковский 165	55,0	65,0	70,0	19,8	15,0	17,4
Харьковский 19	57,9	68,4	63,2	16,7	12,3	14,5
Харьковский 18	50,6	58,9	74,8	11,8	28,9	20,4
Коллективный 270	52,2	58,8	65,5	16,7	15,7	16,2
Харьковский 3-28	60,0	80,0	70,0	14,2	15,9	10,0
Стандарты						
Молдавский 251	50,0	66,7	58,4	8,3	19,5	13,9
Молдавский 420	64,3	57,1	60,7	13,1	19,0	16,1
Земундо 2454	90,9	82,4	86,7	34,3	48,5	41,4

Примечание. 1 — заражение харьковской популяции. 2 — заражение местной популяции.

основного заболевания кукурузы, из них МАН 11, МАН 39, МК 107У характеризуются и высокими свойствами физиологической устойчивости к *U. zeae* (табл. 2).

Таким образом, в результате проведенных испытаний из 31 линии на искусственном и естественном фоне заражения выделили 10 форм, проявивших при разных экологических условиях высокую устойчивость к головневым болезням; некоторые линии сохранили и высокую продуктивность.

В селекции растений на иммунитет к патогенам исключительно большое значение имеет генетический состав популяций возбудителей заболеваний, входящих в состав инокулюма при создании инфекционных фондов. Поэтому нами изучалась патогенность молдавской и харьковской популяций в экологических условиях Молдавии.

Согласно разработанной нами шкале оценки по типу реакции на *U. zeae* [8], все гибриды были классифицированы на 3 группы: устойчивые, среднеустойчивые и восприимчивые. Наиболее устойчивыми из 15 испытанных гибридов к обоим популяциям патогена оказались: Харьковский 19, Харьковский 32, Харьковский 3-28, Харьковский 165, Днепропетровский 203, Коллективный 270 (табл. 3). Все эти гибриды устойчивы к корневым и стеблевым гнилям.

Изучение изменчивости патогенных свойств возбудителя пузырчатой головни в пункте экологического испы-

тания показало, что молдавская популяция более агрессивна.

Таким образом, в результате эколого-генетической оценки среди созданных в лаборатории иммуногенетики ИЭГ АН МССР линий кукурузы с комплексной устойчивостью к наиболее опасным патогенам (возбудителям головневых заболеваний, фузариозу початка, корневым и стеблевым гнилям, кукурузному мотыльку) выделены доноры МАН 11, МАН 13, МАН 23, МАН 29, МАН 39, МК 107У, МК 112У, МК 118У, МК 133У, МК 134У, которые могут быть успешно использованы в селекции гибридной кукурузы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иващенко В. Г., Флоря М. В., Никоноринков В. А. и др. Докл. на втория национален симпозиум по имунитет на растенията. Пловдив, 1983. Т. 1. С. 243—249.
2. Грисенко Г. В., Дудка Е. Л. Методика фитопатол. исследований по кукурузе. Днепропетровск, 1980. С. 31—41.
3. Грисенко Г. В., Кулик Т. А., Мажара В. Н. и др. Методы фитопатол. и энтомол. исследований в селекции растений. М., 1977. С. 70—75.
4. Кобелева Э. Н. Методы и результаты селекции и семеноводства кукурузы и зернового сорго на юге Украины. Одесса, 1987. С. 67—76.
5. Немлиенко Ф. Е. Всесоюзное совещание по иммунитету с.х. растений: Тез. докл. Кишинев, 1965. С. 171—180.

6. Немлиенко Ф. Е., Кулик Т. А. Кукуруза. 1962. № 4. С. 57—59.
7. Рассел Г. Э. Селекция растений на устойчивость к вредителям и болезням. М., 1982.
8. Юрку А. И., Лазу М. Н. Генетические аспекты устойчивости кукурузы к пузырчатой головне. Кишинев, 1987. С. 175.
9. Bojanowski J. Theoret. and Appl. Genet. 1969. Vol. 39. N 1. P. 32—42.

## Резюме

Сынт експусе резултателе черчетэрилор експериментале, привитор ла депистаря ши креаря пе фондуриле де инфекции а донаторилор де резистенца комплексэ ла боль. Ын диферите зоне еколожиче ау пост евиденциате ун шир де линий ку резистенца стабилэ ла боль, каре пот фи фолосите ын селекция имунитэций порумбулуй ла патожень.

## Summary

The paper presents experimental research data on identification and creation of maize donors with complex disease tolerance on infectious backgrounds. A number of stably disease resistant lines have been identified in different ecological zones, they can be used in maize selection for pathogen immunity. The results of investigating the pathogenic properties of the *Ustilago zeae* population in various ecological testing conditions showed the Moldavian population to be more aggressive.

Институт экологической генетики АН МССР  
Поступила 04.01.89В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ШТИНЦА»  
ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ  
В 1990 ГОДУ

Кинтя П. К., Фадеев Ю. М., Акимов Ю. А. ТЕРПЕНОИДЫ РАСТЕНИЙ. 10 л. Рус. яз. 2 р. 10 к.

В монографии описаны строение, классификация и распространение в растениях биологически активных соединений класса терпеноидов. Показаны количественные и качественные изменения, происходящие в растениях в процессе их эволюции, а также возможности использования терпеноидов в медицине и сельском хозяйстве. Для биооргаников, биохимиков.

Оформление заказа см. на с. 23.



## МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. В. ЗУБКОВА

### ВЛИЯНИЕ ГЕРБИЦИДОВ НА НЕСИМБИОТИЧЕСКУЮ АЗОТФИКСАЦИЮ В ПОЧВЕ ПРИ ВОЗДЕЛЫВАНИИ КУКУРУЗЫ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЗОНЕ МССР

В индустриальной технологии возделывания кукурузы в Молдавской ССР [1, 3, 4] предусмотрено применение химических средств защиты растений, которые наряду с другими агротехническими мероприятиями позволяют свести к минимуму потери урожая этой культуры.

По уровню пестицидной нагрузки Молдавская ССР занимает одно из первых мест среди сельскохозяйственных регионов Советского Союза. В настоящее время широкое использование гербицидов в земледелии привело к тому, что они стали постоянно действующим экологическим фактором, оказывающим влияние как на формирование биоценоза, так и на его функционирование.

Изучение микробиологических процессов, в частности азотфиксации, непосредственно в природной среде с учетом всего многообразия ее факторов — важнейшая проблема экологической микробиологии. Одним из факторов среды, оказывающим сильное действие на азотфиксирующую активность почвы и численность дiazотрофов, является применение гербицидов, изучение влияния которых весьма важно с точки зрения охраны окружающей среды. Литературные данные по этому вопросу единичны. До последнего времени изучали главным образом прямое действие химических препаратов на отдельные группы микроорганизмов. Не изучены производственные дозы различных гербицидов, применяемых непосредственно в полевых условиях, влияющие на уровень азотфиксации в почве.

#### Материалы и методы

Исследования проводили в 1983—1988 гг. в стационарных полевых опытах Института кукурузы и сорго

НПО «Гибрид» Криулянского района и Опытной станции полеводства Кишиневского сельскохозяйственного института им. М. В. Фрунзе (учхоз «Кетросы» Новоаненского района). Почва — черноземы карбонатный и обыкновенный, содержание гумуса в пахотном горизонте — 2,8—3,5%. Изучали производственные дозы рекомендованных для индустриальной технологии возделывания кукурузы гербицидов из группы тиокарбаматов (эрадикан, эрадикан-экстра, алирокс), триазинов (атразин) и перспективных — из группы ацетанилидов (лассо, ацетал), а также смеси гербицидов различных систематических групп (эрадикан+атразин, алирокс+ацетал, алирокс+лонтрел, ацетал+лонтрел) и производственные смеси дуала с атразином в разных соотношениях (ротоприм, примэкса). Влияние гербицидов на азотфиксирующую активность почвы и численность азотфиксаторов исследовали в условиях орошения и на богаре, а также их применение по фону навоза (80 т/га). Образцы почвы отбирали в слое 0—30 см в периоды основных фаз вегетации кукурузы (5—6 листьев, массового цветения, полной спелости зерна). Азотфиксирующую активность почвы определяли ацетиленовым методом на газовом хроматографе «Хром-5» [5], численность азотобактера — методом распылки воздушно-сухой почвы на Эшби-агар. Для математической обработки использовали методические рекомендации [2].

#### Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные за период опыта, показывают, что действие почвенных гербицидов на биологическую

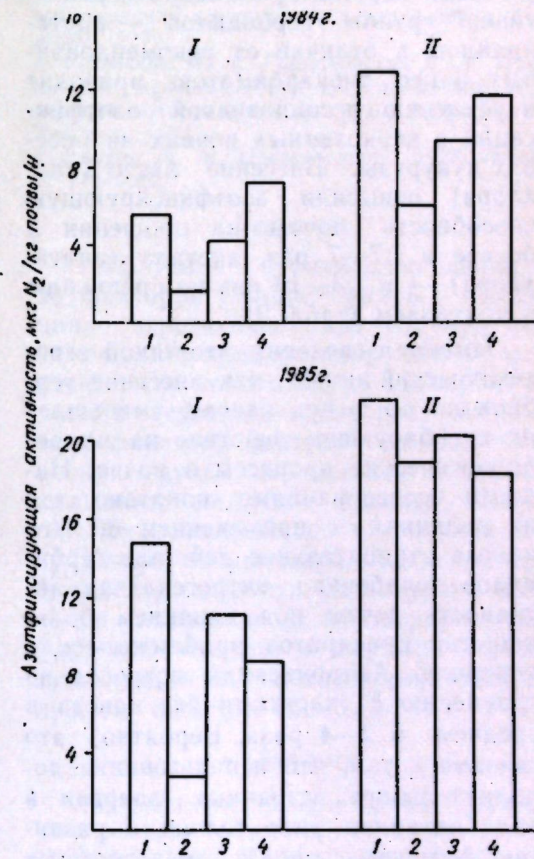
Таблица 1. Влияние гербицидов на нитрогеназную активность и численность азотобактера в черноземных почвах Центральной зоны МССР

Вариант	Азотфиксирующая активность, мкг N <sub>2</sub> /кг почвы/ч			Численность азотобактера, КОЕ/г почвы		
	1983 г.	1984 г.	1985 г.	1983 г.	1984 г.	1985 г.
<i>Без орошения</i>						
Контроль	2,31±0,23	0,21±0,01	0,39±0,06	317	0	93
Эрадикан, 7 л/га	1,79±0,14	0,06±0,01	0,58±0,05	384	0	113
Эрадикан-экстра, 7 л/га	—	0,26±0,03	1,02±0,03	—	15	316
Эрадикан/атразин, 10 л/га	0,32±0,03	0,19±0,02	0,08±0,01	108	2	170
Ротоприм, 7,5 л/га	0,24±0,02	0,11±0,03	0,47±0,03	102	1	53
<i>Орошение</i>						
Контроль	2,97±0,15	1,71±0,35	0,57±0,04	365	130	446
Эрадикан, 7 л/га	0,87±0,08	1,15±0,10	0,14±0,01	122	69	113
Эрадикан-экстра, 7 л/га	—	7,24±0,90	1,00±0,04	—	202	486
Эрадикан/атразин, 10 л/га	9,95±0,83	0,94±0,11	0,61±0,03	671	28	330
Ротоприм, 7,5 л/га	1,69±0,15	4,74±0,33	0,26±0,03	199	177	333
Атразин, 6 кг/га	11,80±0,38	3,70±0,67	3,63±0,39	284	162	313

азотфиксацию обусловлено их химической природой и зависит от гидрогермических и агротехнических условий применения. Установлено, что при внесении эрадикана азотфиксирующая активность черноземных почв снижалась по сравнению с контролем без гербицидов в разные годы на богаре в 1,3—3,5, при орошении в 1,5—4 раза (табл. 1).

Применение препарата алирокса — венгерского аналога эрадикана — в богарных условиях уменьшало нитрогеназную активность почвы в 2 раза, на орошаемых делянках такие же его дозы повысили активность усвоения азота атмосферы в 1,4—2,6 раза. Внесение эрадикана-экстра — гербицида пролонгированного действия давало положительный эффект: по сравнению с чистым препаратом нитрогеназная активность повысилась в 1,8—4,3 раза в богарных условиях и в 6,3—7 раз — при орошении; по сравнению с контролем — в 1,5—4,2 раза.

Влияние атразина на азотфиксирующую активность почвы зависело от условий, в которых его применяли. На черноземе обыкновенном в условиях богары отмечено ослабление активности нитрогеназы как по фону навоза, так и без него (рис. ). Внесение его под кукурузу в условиях орошения значительно повышало фиксацию атмосферного азота: в разные годы она возросла по сравнению с контро-



Влияние гербицидов на азотфиксирующую активность в черноземе обыкновенном при возделывании кукурузы:

I — без навоза, II — навоз 80 т/га.

Варианты опыта:  
в 1984 г. — 1 — контроль, 2 — эрадикан, 3 — атразин, 4 — примэкса; в 1985 г. — 1 — контроль, 2 — алирокс, 3 — линурон, 4 — примэкса



Таблица 2. Влияние гербицидов на нитрогеназную активность и численность азотобактера в черноземных почвах Центральной зоны МССР

Вариант	Азотфиксирующая активность, мкг N <sub>2</sub> /кг почвы/ч		Численность азотобактера, КОЕ/г почвы	
	1986 г.	1988 г.	1986 г.	1988 г.
<i>Без орошения</i>				
Контроль	0,40±0,05	0,10±0,02	12	28
Лассо, 6 л/га	1,13±0,14	0,70±0,05	29	95
Алирокс, 7 л/га	0,22±0,13	0,05±0,01	10	11
Ацетал, 5,5 л/га	2,50±0,11	0,30±0,08	20	92
<i>Орошение</i>				
Контроль	14,14±0,68	11,30±0,15	94	133
Лассо, 7 л/га	19,95±0,55	4,54±0,33	126	218
Алирокс, 8 л/га	19,79±0,14	3,41±0,08	126	190
Ацетал, 7,3 л/га	17,02±0,62	3,03±0,10	115	205

лем в среднем за вегетацию растений в 2,2—6,4 раза (табл. 1).

В результате наших исследований установлено, что применение перспективной группы гербицидов — ацетанилидов, в отличие от рекомендованных ранее тиокарбаматов, приводит к усилению ассоциативной азотфиксации в черноземных почвах на посевах кукурузы. Внесение лассо (алахлора) повысило азотфиксирующую способность почвы на орошении и богаре в 1,7—7 раз, ацетала (ацеталхлора) — в 1,3—10 раз по сравнению с контролем (табл. 2).

Имеются сведения, что такой агротехнический прием, как внесение гербицидов по фону навоза, уменьшает их ингибирующее действие на микробиологические процессы в почве. Нашими исследованиями показано, что на делянках с применением 80 т/га навоза отрицательное действие гербицидов ослабевало, нитрогеназная активность почвы под влиянием большинства препаратов приближалась к контролю. Азотфиксация возросла по сравнению с участками без навоза в среднем в 2—4 раза. Вероятно, это связано с тем, что использование дополнительного источника энергии в виде органики дает толчок к развитию большого числа диазотрофных бактерий, что в свою очередь ведет к созданию оптимальных условий для протекания ассоциативной азотфиксации на достаточно высоком уровне. Однако внесение эрадикана и его аналога алирокса в почву на богаре сильно тормозило процесс усвоения

азота атмосферы как по фону навоза, так и без него (рис.).

Как известно из литературных источников, эффективность действия гербицидов против сорняков снижается, а накопление их в почве ведет к загрязнению окружающей среды и заболеваниям человека и животных. Поэтому борьба с засоренностью посевов требует от специалистов постоянных поисков новых соединений для защиты растений от сорняков и болезней. В последние годы стали использовать не чистые соединения, а их смеси. Нами показано, что на богаре давно применяемая в производстве смесь эрадикан+атразин снизила активность нитрогеназы в 1,3—6,8 раза; при орошении снижение отмечалось в основном в фазы 5—6 листьев и массового цветения кукурузы, тогда как в период полной спелости зерна наблюдалось повышение азотфиксирующей активности почв. Применение перспективных для сельскохозяйственного производства смесей алирокс+ацетал активизировало процесс связывания молекулярного азота в 1,6—2,5 раза; алирокс+лонтрел — ингибировало азотфиксацию во все сроки, особенно весной в начале вегетации кукурузы; внесение ацетала совместно с лонтрелом незначительно повлияло на азотфиксирующую активность почвы. Использование производственных смесей дуала с атразином (ротоприма и примэкстры) в основном привело к уменьшению нитрогеназной активности при орошении и на богаре, а также на делянках с применением

навоза (табл. 1, рис.). Вероятно, такое различие в активности азотфиксации обусловлено химическими свойствами препаратов, входящих в состав применяемых смесей гербицидов.

Учет численности отдельных групп азотфиксирующих бактерий показал, что их развитие в большей степени зависит от агротехнических условий, при которых применялись гербициды. Так, внесение атразина и особенно эрадикана под кукурузу на орошаемых участках привело к подавлению численности азотобактера в почве. В богарных условиях в большинстве случаев наблюдалось его повышенное развитие. Использование эрадикана-экстра — гербицида пролонгированного действия во все годы наблюдений активизировало размножение азотобактера: по сравнению с контролем его численность возросла в 1,6—3,4 раза (табл. 1). Применение ацетанилидов также оказало положительное влияние на рост и развитие азотобактера: численность его при внесении лассо и ацетала была выше, чем в контроле, соответственно в 1,3—3,4 и 1,5—3,3 раза (табл. 2).

Таким образом, полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Влияние гербицидов на азотфиксирующую активность черноземных почв обусловлено их химической природой и зависит от гидротермических, почвенных, агротехнических условий применения.

2. Применение перспективных для индустриальной технологии возделывания кукурузы гербицидов из группы ацетанилидов (лассо, ацетал) в отличие от рекомендованных тиокарбаматов значительно активизировало ассоциативную азотфиксацию на посевах кукурузы и повышало численность азотобактера.

3. Использование гербицида пролонгированного действия (эрадикана-экстра) приводило к увеличению азотфиксирующей активности почвы по сравнению с чистым препаратом (эрадиканом).

4. Внесение навоза в дозе 80 т/га может стать одним из приемов снижения ингибирующего действия гербицидов на нитрогеназную активность

черноземных почв и численность азотфиксирующих бактерий.

5. Необходима разработка мероприятий по правильному и эффективному использованию химических средств защиты растений с целью снижения их отрицательного действия на окружающую среду, уменьшения засоренности посевов и, в конечном счете, получения урожая сельскохозяйственной продукции высокого качества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Либерштейн И. И., Шуткина А. Т. Применение гербицидов в интенсивных технологиях в Молдавской ССР. Кишинев, 1987.
2. Применение микрокалькулятора «Электроника БЗ-34» для обработки данных научных экспериментов. Методич. рекомендации. Л., 1983.
3. Рекомендации по интенсивной технологии возделывания кукурузы на зерно и силос. Кишинев, 1977.
4. Розинский М. А., Грималовский А. М. Применение гербицидов при индустриальной технологии возделывания кукурузы в Молдавии. Кишинев, 1983.
5. Умаров М. М. // Почвоведение. 1976. № 11. С. 119—124.

## Резюме

Инфлуенца ербициделор депинде де факторий хидротермичь, кондициле агротехниче але солулуй ши композиция препарателор химиче фолосите. С'а констатат, кэ тиокарбамателе, ын спечнал, микшорязэ активитатя фиксэрий азотулуй ын сол. Фолосиря группей перспективе а ацетанилиделор спореште нивелул фиксэрий микробиоложиче а азотулуй ла култиваря пэпушоюлуй. Апликаря ербициделор пе фонул бэлигарулуй поате фи уника кале де микшораре а инфлуенцей негативе а ачестора асупра виталитэций ын сол а микроорганизмелор, че фиксэзэ азотул.

## Summary

The herbicides influence on the non-symbiotic nitrogen fixation in soil is conditioned by their chemical nature and depends on hydrotrophic and agrotechnic conditions of employment. It has been stated that the application of acetanilides (Lasso, Acetal) under zea leads to the activation of the nitrogen fixation, but the thiocarbamates and triazines are suppressing the nitrogenous activity in the black earth.

Отдел микробиологии АН МССР

Поступила 20.12.88



## ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ

В. А. НАУК, В. Г. ГРАНАЧ, Г. В. БОРОНЧУК, Б. М. БРАНДИС

### СООТНОШЕНИЕ БЕЛОК:ЛИПИД В ПЛАЗМАТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ И УСТОЙЧИВОСТЬ ГАМЕТ БЫКА К НИЗКИМ ТЕМПЕРАТУРАМ

В последние годы в лаборатории криобиологии гамет сельскохозяйственных животных Института зоологии и физиологии АН МССР установлено, что в основе повреждения гамет при криоконсервации спермы быка, барана и хряка лежат структурные нарушения биомембран (акросомальной, митохондриальной, плазматической), которые предопределяются соотношением и свойствами входящих в них основных структурных компонентов, устойчивостью белково-липидных комплексов, уровнем перекисного окисления липидов, изменением барьерной функции и др. [2, 8]. Этими же исследованиями показано, что степень устойчивости спермиев сельскохозяйственных животных к низким температурам зависит от величины соотношения белок:липид плазматических мембран свежеполученных гамет, которая последовательно уменьшается в ряду бык—баран—хряк. Выявленные особенности соотношения белок:липид плазматических мембран спермиев сельскохозяйственных животных предполагают пересмотр исследований в плане перехода от доминирующего представления об универсальности в структурной организации биомембран к выяснению их специфики и условий регуляции соотношения основных компонентов мембран в интересах повышения устойчивости спермиев животных к низким температурам и создания крупных банков генофонда.

Дальнейшее развитие данного направления связано с методическим обеспечением изолирования мембран, определения степени их чистоты и поисками подходов в изучении взаимодействия компонентов плазмы, синтетических сред и мембран, позволяющих стабилизировать морфофунк-

циональные показатели гамет при криоконсервации.

Цель настоящей работы — выяснение соотношения белок:липид плазматических мембран гамет быка в зависимости от состава синтетических сред для криоконсервации и рациона кормления животных.

#### Материал и методы

Экспериментальные исследования проведены в лаборатории криобиологии гамет сельскохозяйственных животных Института зоологии и физиологии АН МССР и на станции по накоплению спермы от производителей. Богатые фракции плазматических мембран гамет быка выделяли по методике [5] в нашей модификации. Для их изолирования использовали двухфазную полимерную систему, состоящую из декстрана с молекулярной массой 500 000 и полиэтиленгликоля 6000 дальтон производства фирмы «Fluka A. G. Busch» (Швейцария). О степени чистоты выделенных богатых фракций плазматических мембран судили по активности  $Mg^{2+}(Na^{+}+K^{+})$  АТФазы (ЕС 3.6.1.3), щелочной фосфатазы (ЕС 3.1.1.1) и 5'-нуклеотидазы (ЕС 3.1.3.5) согласно описанным методикам [5]. Количество белка в изолированных богатых фракциях плазматических мембран определяли по [6]. Экстракцию общих липидов проводили по [4]. Количество липидов определяли по методу Блюра в модификации Брэгдона, описанному в [3].

Сперму быков-производителей разбавляли различными синтетическими средами с тщательным соблюдением аналогичности условий как опытных, так и контрольных групп, а также ус-

ловий обработки спермы в зависимости от целей проведения опытов. Замораживание спермы проводили в форме открытых гранул на фторопластовой пластине, а оттаивание — в водяной бане при 40°C.

#### Результаты и их обсуждение

Исследование соотношения белок:липид плазматических мембран гамет быка после замораживания и оттаивания спермы показало, что величина данного показателя зависит от состава синтетических сред. Так, например, введение в отдельности в состав лактозо-глицериновой среды для разбавления спермы быка аминокислот аргинина (входящего в группу основных аминокислот), аспарагиновой кислоты (кислых), аланина (нейтральных), валина (гидрофобных) по-разному влияло на соотношение белок:липид плазматических мембран после замораживания и оттаивания гамет (табл. 1). Величина соотношения белок:липид плазматических мембран гамет после замораживания и оттаивания спермы быка выше при введении в состав среды аргинина. Введение же аминокислот из групп кислых, гидрофобных и нейтральных не привело к изменению соотношения белок:липид. Результаты этих исследований с учетом общеизвестных данных о поверхностном отрицательном заряде гамет свидетельствуют о том, что аргинин в определенных условиях образует новые комплексы путем взаимодействия с головками липидов мембран, несущими отрицательный заряд. Это подтверждается также данными о сохранении величины соотношения белок:липид на высоком уровне по сравнению с контролем при 2-кратном оттаивании гамет после разбавления и замораживания спермы в средах, содержащих аргинин. Важно отметить, что восстановление подвижности гамет и абсолютного показателя живучести гамет после оттаивания спермы также выше в опытной группе, содержащей аргинин.

Следовательно, образование новых комплексов между аргинином и компонентами плазматических мем-

Таблица 1. Влияние аминокислот на соотношение белок:липид плазматических мембран гамет быков-производителей при криоконсервации

Группа опыта	Соотношение белок:липид плазматических мембран гамет после оттаивания
Контроль	0,28 ± 0,01
Аргинин	0,34 ± 0,02*
Валин	0,30 ± 0,03
Аланин	0,29 ± 0,02
Аспарагиновая кислота	0,29 ± 0,01

\*  $P < 0,05$ .

бран гамет при разбавлении и охлаждении спермы быка приводит к повышению количества белка в мембране. По данным [7], с увеличением количества белков в мембранах гамет происходит смещение фазового перехода липидов в зону более низких температур, что, по предположению авторов, в определенной степени обусловлено разупорядочиванием цепей липидов. Взаимосвязь между степенью упорядоченности липидов гамет в процессе криоконсервации спермы быка и хряка экспериментально доказана исследованиями [1].

Стабилизация структуры и функции гамет при криоконсервации спермы животных в определенной степени зависит от использования криопротекторов в составе синтетических сред. Поэтому дальнейший поиск новых криопротекторов позволит расширить наши знания о механизмах криопротекции плазматической, акросомальной и митохондриальной мембран. В данной работе мы испытали в составе изотонического раствора лактозы действие низкомолекулярных химических соединений — глицерина (в концентрации 3,5%), 1,2-пропандиола (1 и 3%) и ММЭГ (2%), полученных из лаборатории криопротекторов Института проблем криобиологии и криомедицины АН УССР, на соотношение белок:липид плазматических мембран и физиологические показатели гамет (табл. 2). Введение новых криопротекторов (1,2-пропандиола и ММЭГ) в состав среды для криоконсервации спермы быков не привело к лучшей стабилизации соотношения белок:липид плазматических мембран, подвижности и выживаемости



Таблица 2. Действие разных криопротекторов на соотношение белок:липид плазматических мембран и функциональные показатели гамет быков при криоконсервации

Группа опыта	Соотношение белок:липид плазматических мембран гамет после оттаивания	Подвижность гамет после оттаивания, баллы	Выживаемость при 37°C, ч
3,5% глицерина (контроль)	0,34±0,02	4,0±0,22	6,5±0,22
1,0% 1,2-пропандиола	0,28±0,01	3,8±0,21	6,3±0,36
3,0% 1,2-пропандиола	0,29±0,01	3,8±0,17	6,3±0,20
2,0% ММЭГ	0,29±0,02	3,7±0,11	5,6±0,21

гамет после оттаивания по сравнению с контролем.

Таким образом, испытанные 1,2-пропандиол, имеющий эвтектическую температуру (в системе вода—криопротектор) в пределах —57°C и обладающий хорошим защитным эффектом при криоконсервации эритроцитов, а также вновь синтезированный ММЭГ-криопротектор оказывают определенное действие в сохранении структуры и функции гамет при криоконсервации. Однако применяемый в составе защитных сред для криоконсервации спермы быка глицерин, у которого эвтектическая температура составляет минус 46,5°C, продолжает оставаться непревзойденным криопротектором.

Таблица 3. Действие рациона кормления быков-производителей на структурные и функциональные показатели гамет после оттаивания

Показатель	Группа опыта		
	I	II	III
<i>Подготовительный период</i>			
Соотношение белок:липид плазматических мембран гамет	0,33±0,02	0,34±0,05	0,32±0,03
Подвижность гамет, баллы	3,80±0,10	4,00±0,03	3,80±0,10
Выживаемость гамет при 37°C, ч	5,40±0,10	5,30±0,10	5,30±0,20
Абсолютный показатель выживаемости гамет при 37°C, у. е.	12,00±1,40	13,70±0,70	12,10±0,50
<i>В конце опытного периода</i>			
Соотношение белок:липид плазматических мембран гамет	0,42±0,09	0,50±0,19	0,47±0,14
Подвижность гамет, баллы	3,60±0,20	4,10±0,10*	3,90±0,10
Выживаемость гамет при 37°C, ч	5,60±0,30	6,90±0,20***	6,50±0,30**
Абсолютный показатель живучести гамет при 37°C, у. е.	12,10±0,50	14,90±0,40*	13,80±0,60

\* P<0,1; \*\* P<0,05; \*\*\* P<0,01.

В другой серии опытов изучали влияние витаминно-минерального премикса и белка животного происхождения на структурные и морфофизиологические показатели гамет быков при криоконсервации. Опыт проводили на трех группах быков-производителей черно-пестрой породы (по 7 животных) — аналогов по возрасту, живой массе, основным показателям спермопродукции на протяжении 120 дней. В подготовительный период (30 дней) животные получали основной рацион (ОР), сбалансированный по нормам ВАСХНИЛ (1985 г.). В опытный период животные I группы получали ОР (контроль); II группы — ОР+витаминно-минеральную добавку (ВМД) по рецепту МНИИЖиВ+бета-каротин микробиологического синтеза+белок животного происхождения и III группы — ОР+ВМД+консервированная морковь. Результаты данного опыта приведены в табл. 3. В подготовительный и опытный периоды соотношение белок:липид плазматических мембран гамет быков после замораживания и оттаивания спермы в опытных группах практически такое же, как в контрольной. Введение в рацион кормления быков бета-каротина и увеличение уровня белка (9%) приводят к повышению подвижности, выживаемости в часах и абсолютного показателя живучести гамет после оттаивания (II группа) по сравнению

с контролем. Положительное действие на выживаемость гамет после оттаивания имело также включение в рацион кормления быков-производителей (III группа) моркови.

Совершенствование рационов кормления быков-производителей путем выявления оптимальных соотношений основных веществ представляет большой интерес в целях повышения эффективности метода криоконсервации спермы ценных животных.

Наряду с дальнейшим поиском оптимального набора ингредиентов и соотношения основных веществ рациона кормления быков-производителей большое значение имеет качество корма. Так, например, на Молдавской центральной станции по накоплению спермы от производителей в осенне-зимний период отмечалось постепенное снижение функциональных показателей гамет быков. В частности, подвижность свежеполученных гамет у большинства быков снизилась до 1—2 баллов. Проведенные специальной комиссией многочисленных исследований установили высокое содержание нитратов в кормах (сено — 4865, силос кукурузный — 550, патока — 7250 мг/кг). Нами изучено соотношение белок:липид плазматических мембран в зависимости от подвижности свежеполученных гамет. Опыт проводили на трех группах быков-производителей черно-пестрой породы (по 3—5 животных в каждой группе). В I группу включены быки-производители, принадлежащие экспериментальной базе Института зоологии и физиологии АН МССР, у которых концентрация нитратов в крови была в пределах нормы, подвижность гамет — 7—8 баллов, во II и III — животные, принадлежащие Молдавской центральной станции по накоплению спермы от производителей, получавшие указанные корма, у которых концентрация нитратов в крови в 1,5—2 раза выше нормы, а подвижность гамет составляла 3—5 и 1—2 балла соответственно (табл. 4). Между подвижностью свежеполученных гамет и соотношением белок:липид мембран гамет существует определенная взаимосвязь. Так, например, соотношение белок:липид плазматических мембран гамет III группы быков зна-

Таблица 4. Соотношение белок:липид плазматических мембран с учетом подвижности гамет после получения спермы быков

Группа опыта	Подвижность гамет, баллы	Соотношение белок:липид плазматических мембран гамет
I — контрольная	7—8	0,43±0,01
II — опытная	3—5	0,40±0,01
III — опытная	1—2	0,27±0,04*

\* P<0,05.

чительно ниже, чем в контроле. В этой же группе быков, где количество нитратов в крови в 2 раза выше нормы, резко снизилась подвижность гамет. Можно предполагать, что постепенное снижение подвижности гамет на протяжении нескольких месяцев связано с ингибирующим действием нитратов на ферментные системы, участвующие в дыхании, а также на использование каротина. Правомочность такого положения связана еще и с тем, что в результате замены кормов, содержащих высокий уровень нитратов, на качественные удалось через 3—4 месяца восстановить функциональные показатели гамет. Так, например, подвижность свежеполученных гамет достигла 7—9 баллов, а после замораживания и оттаивания — 3—4 балла.

Таким образом, выполненные нами исследования позволили выявить, что: а) между соотношением белок:липид плазматических мембран и устойчивостью гамет быка к низким температурам существует определенная положительная корреляция; б) введение в состав среды для разбавления и замораживания спермы быка аргинина положительно повлияло на соотношение белок:липид плазматических мембран гамет вследствие взаимодействия данной аминокислоты с компонентами мембран; в) величина соотношения белок:липид плазматических мембран зависит от степени функциональной полноценности свежеполученных гамет; г) перспективным направлением исследований в области криопротекции биологических объектов является поиск условий ре-



гуляции соотношения белок:липид как основных компонентов плазматических мембран.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Милованов В. К., Кононов В. П., Азизова О. А., Максина А. Г. // Докл. ВАСХНИЛ. 1981. № 10. С. 27—29.
2. Наук В. А. // Криобиология. 1985. № 2. С. 47—50.
3. Скороход В. И., Стефаник М. Б. Методы исследования липидов в органах и тканях животных. Львов, 1983.
4. Bligh E. G., Dyer W. J. // Can. J. Biochem. Physiol. 1959. Vol. 37. P. 911.
5. Ivanov N., Profirov Y. J. // Reprod. Fert. 1981. Vol. 63. N 1. P. 25—29.
6. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A., Randall R. J. // J. Biol. Chem. 1952. Vol. 193. P. 265—275.
7. Masson W. T., Abrahamson E. W. // J. Membrane Biol. 1974. Vol. 5. N 4. P. 383—392.
8. Наук В. А. // XI-th International congress on animal reproduction and artificial insemination. Dublin, 1988. P. 277—281.

#### Резюме

В результате уны шир де експерименте с'а доведит, кэ ынтродучеря аржининей ын компонента медулулы

синтетик провоакэ формаря биокм-плекселор, че спореште рапортул протенне—липиде ын мембрана плазматикэ а гамецилор. Спориря рапортулуй протенне—липиде аре лок ши ын казул кынд анималеле сынт хрэните ын дестинкцие специалэ, прима финид ынсоцитэ де крештеря криорезистенцей ши а унор индичь физиоложичь а гамецилор де таурь-репродукэторь.

#### Summary

By centrifugation in the double phase polymeric system plasmatic membranes of bull gametes have been separated. The introduction of argenin into the composition of the cryoprotective surroundings leads to the formation of steady biocomplexes. Such complexes can't be destroyed even when the gametes have been washed twice by the isotonic lactosa solution. The raise of the protein:lipid ratio in plasmatic membranes leads to the increase of cryoresistance and of some physiological parameters of bull gametes.

Институт зоологии  
и физиологии АН МССР

Поступила 09.02.89

Н. И. ГУСКА,  
С. А. ЮЛИКОВ, К. В. ГРИГОРИЦА

### ВЛИЯНИЕ СОКА КРАСНОЙ РЯБИНЫ НА ГЛАДКУЮ МУСКУЛАТУРУ КИШЕЧНИКА ПРИ ДИСКИНЕЗИИ

Механизм координации двигательной функции кишечника, обеспечивающий перемешивание содержимого, его продвижение по пищеварительному тракту и эвакуацию из одного отдела желудочно-кишечного тракта в другой или наружу, очень сложный. Согласно данным [1, 2], поддержание тонуса гладких мышц и координация кишечных сокращений преимущественно обеспечивается нервно-рефлекторным путем. Вследствие раздражения рецепторного аппарата слизистой оболочки возникает рефлекторное возбуждение или торможение сокращений кишечника одновременно в дистальном и проксимальном направлениях от места раздражения. В регу-

ляции рефлекторной координации деятельности кишечника участвует центральная нервная система, в частности гипоталамус и лимбико-неспецифические структуры мозга, а также симпатический и парасимпатический отделы вегетативной нервной системы [1, 6]. При нарушении механизма кишечных сокращений и расстройстве координации его моторной деятельности тонус гладкой мускулатуры преимущественно расслабляется или возникают спастические сегментарные сокращения мышц и сфинктеров. Дискинезия представляет собой сложное полиэтиологическое заболевание, имеющее разные уровни нарушения функциональной организации кишеч-

ника. Чаще всего она возникает вследствие нарушения возбудимости нейро-эндокринных регуляторных систем, но развивается также в результате изменения ферментативной активности, а также может быть следствием множества различных патологических состояний или воздействия на организм неблагоприятных факторов среды, прежде всего алиментарного фактора, стрессов и др.

По мнению некоторых авторов [8, 11], своеобразие развития дискинезии не объясняется полностью действием отдельных этиологических факторов, которые могли бы оправдать стойкие нарушения сократительной и двигательной функций кишечника. Поэтому применяемые методы профилактики и лечения не всегда адекватны и достаточно эффективны. В то же время арсенал имеющихся возможностей лечения ограничен.

На основании литературных данных и собственных физиологических исследований [11] сделан вывод, что дискинезия по явным патофизиологическим признакам разделяется на несколько групп. Разнообразие форм и причин возникновения дискинезии, характер симптомов комплекса в значительной степени затрудняют дифференциальную диагностику и выбор адекватных методов лечения этого заболевания, зачастую трудно поддающегося полному излечению.

Учитывая то, что нарушение регуляторного механизма рефлекторной координации моторной деятельности при дискинезии кишечника связано со сдвигами в деятельности многих систем, в том числе в ионном обмене, мы полагали, что компенсация некоторых сдвигов в регуляции моторной деятельности кишечника явится эффективной мерой устранения заболевания. Задача настоящего исследования заключалась в проведении экспериментальной проверки влияния сока красной рябины (*Sorbus aucuparia* L.), содержащего многочисленные минеральные компоненты, витамины и др., на функциональную деятельность гладкой мускулатуры желудочно-кишечного тракта и выяснение его терапевтического действия на больных, длительное время страдающих дискинезией кишечника.

#### Материалы и методики

Эксперименты проводили на собаках с фистулами, хронически вживленными в область дна желудка по Басову и в изолированный отрезок тощей кишки по Тири-Павлову, в одни и те же утренние часы после 18—20 ч голодания, применяемого для приведения исследуемых структур в единое функциональное состояние. Опытные и контрольные животные содержались в одинаковых условиях.

Моторную функцию желудка и кишечника регистрировали баллонно-графическим методом с помощью водно-воздушной передачи. Сок красной рябины производств пищевой промышленности комнатной температуры вводили перорально или непосредственно в желудок и кишечник из расчета 2 мл/кг. Первоначально проводили контрольную регистрацию исходной моторной активности и устанавливали функциональные особенности ее проявления. Для исключения возможного влияния на моторику желудка и кишечника других факторов, акта глотания или рефлекторного воздействия рецепторов ротовой полости проводили контрольные опыты с введением вместо сока красной рябины дистиллированной воды. Наиболее эффективная доза препарата определялась нами экспериментально. При этом использовали дозы в 1,0, 2,0, 3,0 и 5,0 мл/кг. Применение 2,0 мл/кг вызвало оптимальное изменение параметров частотно-амплитудных характеристик двигательной активности желудочно-кишечного тракта. Исходя из этого, указанную дозу сока рекомендовали для исследования на больных с дискинезией кишечника в клинической практике.

Исследование эффекта действия сока красной рябины на больных с дискинезией кишечника проводили у 67 мужчин и 43 женщин в возрасте 46—76 лет, с давностью заболевания более 10 лет у 74 больных. Для определения функционального состояния кишечника у больных людей применяли современные комплексные клинко-лабораторные и инструментальные методы исследования, в том числе биохимические, рентгенологический, эндоскопический и др.



### Результаты и их обсуждение

Данные экспериментов, проведенных на собаках, показали, что введение сока красной рябины способствует усилению сократительной деятельности гладкой мускулатуры желудка и кишечника, зависящему от дозы введенного препарата и исходного функционального состояния желудочно-кишечного тракта. Пероральное введение сока из расчета 2 мл/кг приводит к усилению сокращений желудка и ускорению эвакуаторных движений. Спустя 10—15 мин после дачи препарата наблюдается появление мощных сокращений желудка преимущественно сложного характера (рис. 1). Иногда они приобретают нерегулярный характер, со смешанными типами сокращения, что свидетельствует о сложности механизма их происхождения. Однако динамика изменений интенсивности сокращений желудка носит фазный характер. Через 20—30 мин после введения сока увеличение амплитуды сокращений достигает 20,9—28,7 мм, а продолжительность волны сокращения нарастает в среднем с 23 до 36 с. Через 1,0—1,5 ч с момента введения сока продолжительность сокращений желудка достигает максимальной величины, значительно увеличивается и тонус гладкой мускулатуры.

Латентный период возникновения реакции усиления моторики желудка зависит от ее исходной активности и варьирует у разных животных в пределах 2—8 мин. Введение сока в период умеренной интенсивности сокращений желудка приводит к уменьшению латентного периода проявления

моторной реакции до 2—5 мин. Введение сока в период интенсивной сократительной деятельности желудка увеличивает латентный период до 10—15 мин, ответная реакция при этом выражена слабее. Выявлено, что действие сока рябины не только усиливает моторную активность гладких мышц желудка у собак, но также приводит к возбуждению моторики в период относительного покоя. Продолжительность ответной реакции определяется состоянием организма, она варьирует у разных животных от 2 до 4 ч.

Эксперименты с регистрацией моторики кишечника у собак показали, что после введения сока рябины происходит рефлекторное изменение всех видов сокращений кишечника (рис. 2). После дачи сока имеет место выраженное учащение перистальтических волн сокращения, увеличение сегментарных и маятникообразных волн сокращения гладкой мускулатуры. На кимограмме (рис. 2, б) видно увеличение тонуса мускулатуры, вызванное не рефлекторным путем через воздействие сока на рецепторы слизистой оболочки желудка, а непосредственным воздействием сока на рецепторный аппарат кишечника введением его через фистулу, вживленную в изолированную петлю кишечника. При умеренной моторной активности действие сока приводит иногда к изменению характера сокращений кишечника. Происходит выраженное повышение тонуса и перестройка периодичности перистальтических колебаний на непрерывные сокращения с одновременным увеличением ритмических сегментарных и маятникообразных коле-

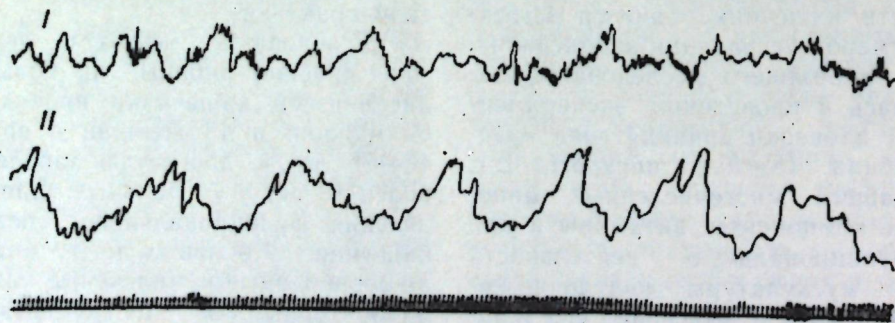


Рис. 1. Усиление моторной функции желудка у собак при пероральном введении сока красной рябины:  
гастрограммы собак: I — контрольных, II — опытных

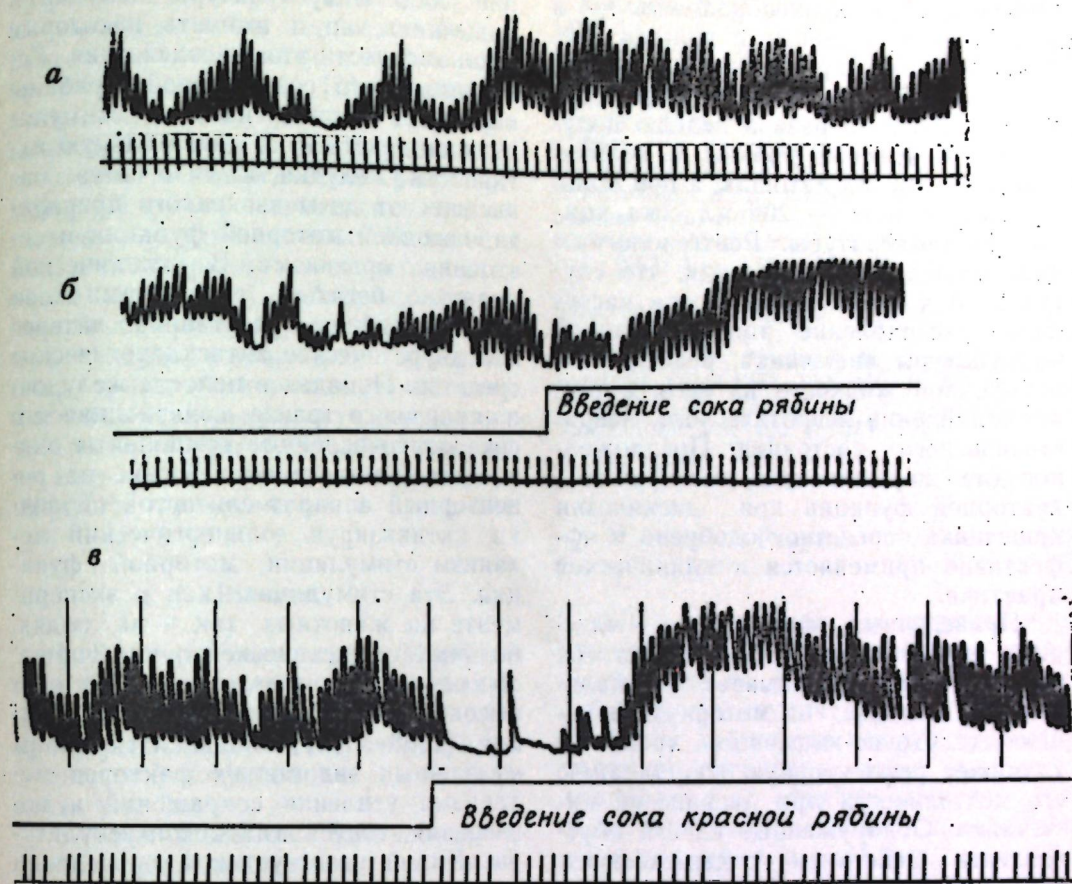


Рис. 2. Изменение моторной функции кишечника у собак при пероральном введении сока красной рябины:  
а — увеличение перистальтики; б — увеличение тонуса гладкой мускулатуры; в — видоизменение волн сокращения. Отметка времени — 1,5 мм/с

баний, продолжающихся до 30—40 мин (рис. 2, в).

Учитывая результаты экспериментальных исследований стимулирующего действия сока красной рябины на сократительную и эвакуаторную функции желудочно-кишечного тракта у собак и его свойство повышать тонус гладкой мускулатуры, а также эффективность применения его в клинической практике как регулятора ритмики гладкой мускулатуры и антисклеротического средства [3, 7], мы рекомендовали исследовать его на больных с хронической дискинезией кишечника.

У больных хронической дискинезией кишечника и функциональными нарушениями со стороны желудка, печени, желчного пузыря, сердечно-сосудистой системы, в некоторых случаях с нарушением обменных процессов терапевтическое действие приме-

няемых фармакологических средств в рекомендуемых дозах в сочетании с соответствующей диетой не достигало полностью желаемого эффекта.

В результате рентгенологических и эндоскопических, а также лабораторных обследований больных выявлены удлинение и петлистость сигмовидной кишки с явлениями смешанной дискинезии ободочной кишки в 60% случаев, дивертикулез (ограниченные выпячивания стенки кишечника, состоящие из всех или только из слизистой и подслизистой слоев) — в 12%, дисбактериоз, вызванный гемолитическим штаммом кишечной палочки (*Escherichia coli*, *Bact. coli*, *Bact. coli commune*) с наличием значительного количества лейкоцитов в просвете кишечника и десквамированного эпителия — в 15%, гиподинамическое состояние со стороны желудка — в 67%, комплексные функциональные нарушения



кишечника и кровообращения — в 40% случаев. Больные с явными дискинетическими проявлениями атонического либо спастического характера перорально 2—3 раза в неделю получали сок красной рябины в количестве 100—150 мл натощак, а при большой массе тела — 200 мл сока комнатной температуры. Рентгенологические исследования показали, что спустя 2—3 ч после приема сока наступало расслабление тонуса гладкой мускулатуры кишечника, реабсорбция избыточной жидкости из него, а также ослабление невротического, неврастенического состояния. Предложенное для нормализации моторно-эвакуаторной функции при дискинезии кишечника средство одобрено и эффективно применяется в клинической практике.

Приведенный фактический материал свидетельствует о том, что сок красной рябины оказывает нормализующее действие на моторную функцию желудочно-кишечного тракта и улучшает рефлекторную координацию его деятельности при дискинезии кишечника. Обнаруженные сдвиги обусловлены действием содержащегося в нем хорошо сбалансированного богатого состава минеральных веществ, витаминов и др.

Для выяснения, за счет каких компонентов сока осуществляется усиление моторики желудочно-кишечного тракта, проводили его химический анализ. Данные анализа показали, что в соке обнаруживается широкий спектр биологически активных и минеральных веществ, в том числе (мг/л): калий — 1200, кальций — 440, магний — 144, натрий — 13, алюминий — 60,85, железо — 46,88, марганец — 25,86, медь — 6,25, цинк — 1,10, хром — 0,50, никель — 0,15, олово — 0,26, кобальт — 0,06, витамины: С — 98, А — 0,53, В<sub>1</sub> — 0,014; кислотность — 11,05 г/л, сахара — 2,01 г/л, белки — 45,96 мг/л, хлориды — 460 мг/л, сульфаты — 21 мг/л, осадок — 246,5 г/л, осадок после карбонизации органических веществ — 16 г/л, зола (прокаленный осадок) — 3,86 г/л.

Исследование влияния введения сока красной рябины позволило обнаружить не только изменение сокраще-

ний гладкой мускулатуры желудка и кишечника, но и выявить некоторые закономерности этого воздействия. Установили, что сок красной рябины оказывает холинергическое стимулирующее действие на двигательную активность желудка и кишечника, зависящее от дозы введенного препарата, исходной моторной функции и состояния организма. В клинической практике богатый витаминами сок красной рябины представляет интерес как диуретическое антисклеротическое средство. Попадая в полость желудочно-кишечного тракта, содержащиеся в соке многочисленные компоненты оказывают комплексное действие на рецепторный аппарат слизистой оболочки, активизируя холинергический механизм стимуляции моторной функции. Эта стимуляция как в эксперименте на животных, так и на людях, больных дискинезией кишечника, обеспечивается прежде всего за счет высокого содержания в нем ионов калия (1200 мг/л), являющихся одним из важных эндогенных факторов механизма усиления сокращений и повышения тонуса гладкой мускулатуры. Калий участвует и в проведении синаптической передачи нервных импульсов с проявлением признаков, свидетельствующих о стимуляции холинергической иннервации, и подавлении эффекта адренергической системы [2, 4]. Исключительная роль в повышении тонуса парасимпатической иннервации принадлежит содержащемуся в соке кальцию, который активирует секрецию нервными окончаниями ацетилхолина и обеспечивает реакцию между ним и рецепторами желудочно-кишечного тракта [7]. Усиление эффекта холинергической иннервации при введении сока красной рябины может быть достигнуто также за счет влияния пептидергической иннервации, которая, согласно данным [8], повышает тонус гладкой мускулатуры и усиливает перистальтические сокращения как прямо, так и опосредованно через вазоактивный кишечный (интестинальный) пептид. Некоторые компоненты, в том числе содержащийся в соке красной рябины марганец, повышают чувствительность механо- и хеморецепторов желудка и кишечника, способствуя усилению текущей

афферентной импульсации, в то время как медь почти полностью блокирует адренореактивные системы мускулатуры кишечника [6]. Указанные возможные пути влияния составных компонентов сока красной рябины на механизм холинергической регуляции моторной функции при дискинезии кишечника не единственные. Наличие в нем многих других компонентов, в том числе витамина С, обладающего десенсибилизирующим действием, белков, сахаров, хлоридов, сульфатов и др., оказывает нормализующее влияние на двигательную активность гладкой мускулатуры через обменные, пока еще не изученные, регуляторные процессы, протекающие в организме.

### Выводы

1. Введение сока красной рябины способствует усилению сократительной и моторной функций гладкой мускулатуры желудка и кишечника и рефлекторной координации их деятельности у собак.

2. Сравнительный анализ результатов экспериментальных исследований и лечения больных с хронической дискинезией кишечника выявил явное преимущество сока красной рябины в нормализации рефлекторной координации двигательной активности, тонуса и моторно-эвакуаторной функции желудочно-кишечного тракта.

3. Данные, полученные в физиологическом эксперименте на животных, и положительный терапевтический эффект в клинических исследованиях при лечении больных показывают большую эффективность и целесообразность широкого внедрения сока красной рябины в клиническую практику для нормализации рефлекторной регуляции двигательной активности гладкой мускулатуры при дискинезии кишечника.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуска Н. И. Закономерности и механизмы рефлекторной регуляции деятельности органов пищеварения: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Кишинев, 1971.
2. Богац П. Г. Механизмы нервной регуляции моторной функции тонкого кишечника. Киев, 1961.

3. Ковалева Н. Г. Лечение растениями. М., 1971.
4. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М., 1977. Т. 2.
5. Полтырев С. С. //Терапевтический архив. 1970. Т. 18. № 1. С. 37.
6. Райцес В. С. Нейрофизиол. основы действия микроэлементов. М., 1981.
7. Романенко В. Д. Физиология кальциевого обмена. Киев, 1975.
8. Grider J. K., MacHlouf G. M. //Amer. J. Physiol. 1987. Vol. 253. N 2. P. 11. G. 226—231.
9. Harrobin D. F. Medical Physiology and biochemistry. 1978. N 1.
10. Read N. W., Timms J. M., Scand J. //Gastroenterol. Suppl. 1987. Vol. 129. P. 88—96.
11. Sculati O., Giompicoli P. Gastroenterol. Suppl. 1987. Vol. 129. P. 273—277.

### Резюме

Ын кондициле експериментелор крониче, ефектуате асупра унор кынь ку фистуле ла stomach ши интестинул субцире, с'а студият модул ын каре фруктеле де скоруш инфлуенцаээ мотилитатя органелор дижестиве, евиденциинду-и-се ефектул куратив ла болнавий суферинзь де дискинезия интестинулуй. С'а стабилит, кэ фолосиря рег ос а сукулуй де скоруш сау ынтродучеря луй директэ ын stomach ши интестин ын пропорция 2,0 мл/кг фаворизяээ спориря контрактэрилор ши мэририй тонусулуй мушкилор нетезь ай stomachулуй ши интестинулуй ын рапорт ку активитатя лор инициалэ ши старя организмулуй. Тратаря болнавилор суферинзь де дискинезия кроникэ а интестинулуй ку сук де скоруш (ынтр'ун режим де 100—150 мл де 2—3 орь пе септэмынэ) а фаворизат нормализаря коордонэрий рефлекториче а мотилитэций ши редучеря комплекселор де симптоме карактеристиче ачестей маладий. Дателе обцинуте ын урма експериментелор физиоложиче асупра анималелор ши резултатул позитив терапевтик ал черчетэрилор клиниче, ефектуате пе паркурсул тратэрий болнавилор, доведеште маря ефичиенцэ ши резонабилитатя ынтродучерий май пе ларг а сукулуй де скоруш ын практика клиникэ пентру нормализаря реглэрий рефлектоаре а мотилитэций мушкилор нетезь ын казул дискинезией интестинулуй.



## Summary

The influence of the ashberry juice (*Sorbus aucuparia*) on the motor activity of the alimentary canal has been studied in condition of a chronic experiment at dogs with stomach and small intestine fistulas. Its normalizing action at people suffering from chronic intestine dyskinesia was revealed.

It has been shown that either the peroral or direct introduction of ashberry juice (2 ml/kg) favoured the rise of the contraction intensity and increased the tone of the smooth muscles of the stomach and intestine, depending on the initial activity and state of the organism. The use of ashberry juice in clinical practice on patients with chronic intestine dyskinesia (100—150 ml 2—3 times a week)

brought to the normalization of the reflex coordination of the motor function and the elimination of the symptom-complex manifestation characteristic of this disease.

The data received during the physiological experiments on animals and the positive therapeutic effect in clinical investigations of treating patients showed a great efficiency of the ashberry juice and advisability of its wide introduction into the clinical practice for the normalization of the reflex regulation of the smooth muscles motor activity in case of intestine dyskinesia.

Институт зоологии  
и физиологии АН МССР,  
больница IV главного управления Минздрава МССР

Поступила 26.09.88

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ШТИНЦА»  
ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ  
В 1990 ГОДУ

ЭКОСИСТЕМА НИЖНЕГО ДНЕСТРА В УСЛОВИЯХ УСИЛЕННОГО АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ/Ф. П. Чорик, В. И. Карлов, М. З. Владимиров и др. 12 л. Рус. яз. 2 р. 50 к.

В монографии обобщены многолетние данные о влиянии антропогенных факторов на гидробиологический режим, абиотические условия и физиологическое состояние беспозвоночных животных и рыб нижнего Днестра. Приведены сведения о химическом составе воды, первичной продукции, состоянии бактериофлоры, динамике продукционных процессов. Дана характеристика воспроизводительной способности и адаптивных возможностей основных сообществ водных организмов. Рекомендованы мероприятия по рациональному рыбохозяйственному использованию данного участка реки.

Для гидрохимиков, гидробиологов, ихтиологов, специалистов водного и рыбного хозяйства.

Гая И. М., Мунтяну А. И., Остафичук В. Г. ФАУНА БИОЦЕНОТИЧЕСКИХ ОАЗИСОВ И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. 15 л. Рус. яз. 3 р. 20 к.

В монографии освещаются результаты многолетних исследований различных типов лесополос, а также видового состава, численности и распределения в них животных. Анализируется функциональная роль лесонасаждений как резерватов фауны и стабилизаторов урожайности. Предлагаются новые варианты конструкций искусственных древесно-кустарниковых насаждений с целью повышения их биологической продуктивности и поддержания динамического равновесия.

Для зоологов, биологов, специалистов в области охраны природы и защиты растений.

Оформление заказа см. на с. 23.

## МЕДИЦИНА

В. В. ФЕДАШ

ГОРМОНАЛЬНЫЕ СДВИГИ  
У БОЛЬНЫХ ДИАБЕТОМ И ГИПЕРТЕНЗИЕЙ

Сахарный диабет — фундаментальная медико-биологическая проблема, имеющая важнейшее социальное значение. По прогнозу ожидается ежегодное увеличение числа больных сахарным диабетом на 6%. Летальность при диабете в 70—80% наблюдений зависит от степени и тяжести сердечно-сосудистых поражений, среди которых особое место занимают острые ишемические нарушения (инфаркт, инсульт) на фоне артериальной гипертензии [1—3]. Изучение гормональных факторов предрасположенности к гипертензии при диабете представляется весьма актуальным, поскольку эти факторы, наряду с генетическими, играют определенную роль в патогенезе диабетических ангиопатий [4—6].

Исследован ряд гормональных показателей у больных сахарным диабетом и артериальной гипертензией с целью выяснения механизмов развития в зависимости от типа диабета, длительности заболевания и других факторов, которые позволяют найти оптимальные подходы терапии.

Материал и методы

Обследовано 113 больных сахарным диабетом (54 женщины и 59 мужчин) в возрасте от 27 до 74 лет. У 54 больных имелся инсулинзависимый диабет (I тип), а у 59 — инсулиннезависимый (II тип). Среди обследованных у 61 заболевание было средней тяжести, у 52 — тяжелой формы, у 74 определялась артериальная гипертензия (уровень АД выше 140 и 90 мм рт. ст.), у 39 артериальное давление было нормальным. Длительность диабета — от 1 года до 10 лет. Больные разделены на 4 группы в за-

висимости от типа диабета и наличия гипертензии. I группа состояла из 21 больного сахарным диабетом I типа без гипертензии; II — 33 больных сахарным диабетом I типа с гипертензией; III — 18 больных сахарным диабетом II типа без гипертензии; IV — 41 больной сахарным диабетом II типа с гипертензией. Контролем служили показатели, полученные при обследовании 20 практически здоровых людей в возрасте 20—60 лет.

В обследовании больных комплекс клинико-лабораторных исследований и функциональных методов, общепринятых для клинического обследования, осуществлялся на базе эндокринологической клиники. Во всех группах больных выполнялся ряд специальных исследований. Радиоиммунологическим методом определялось содержание в крови гормонов: инсулина, С-пептида, гормона роста (СТГ), адено-кортикотропного гормона (АКТГ), кортизола, альдостерона в динамике перорального теста на толерантность глюкозе (ПТТГ) (нагрузка 75 г глюкозы внутрь). Исследование глюкозы (глюкозооксидазным методом) и гормональных показателей проводилось натощак, через 1 и 2 ч после нагрузки глюкозой. Для исследования гормонов использовались Kit-наборы фирм «Amersham» (Англия) и «Sea-Scp-Sorin» (Италия), получаемые из радиохимического центра (г. Москва).

Результаты и их обсуждение

Показатели содержания в крови глюкозы, ИРИ, С-пептида натощак и после нагрузки глюкозой имели прямую зависимость от типа диабета. У больных диабетом I типа с гипертензией и без таковой уровень глюкозы



натошак и после нагрузки глюкозой выше ( $P < 0,05$ ), чем у больных диабетом II типа соответствующих групп, а уровень ИРИ и С-пептида выше при II типе диабета ( $P < 0,05$ ). Показатели секреции инсулина при диабете ( $P < 0,05$ ) I типа ниже нормы, а при диабете II типа — не отличались от таковых в контрольной группе ( $P > 0,05$ ). Эти данные говорят о наличии абсолютной инсулиновой недостаточности при диабете I типа и относительном характере недостатка инсулина при диабете II типа.

Сопоставление показателей гормона роста (СТГ) в 4 группах обследованных больных показало, что при диабете уровень СТГ выше, чем у здоровых, во всех точках ПТТГ ( $P < 0,01$ ). В отличие от здоровых нагрузка глюкозой внутрь у больных диабетом не сопровождается снижением содержания СТГ в крови через 1 и 2 ч ( $P > 0,05$ ). Причем у больных с гипертензией как при диабете I, так и II типа уровень СТГ после нагрузки глюкозой сохраняется на более высоком уровне, чем у больных без гипертензии ( $1,31 \pm 0,24$  и  $0,75 \pm 0,15$  при II типе и  $1,89 \pm 0,47$  и  $1,29 \pm 0,42$  мкг/л — при I — с и без гипертензии соответственно). Они свидетельствуют о том, что повышенный уровень СТГ может быть одним из факторов, способствующих развитию артериальной гипертензии при диабете.

Анализ результатов исследования АКТГ у больных сахарным диабетом показал, что его уровень натошак у больных с артериальной гипертензией имеет тенденцию к повышению в сравнении с нормой и с показателями у больных без гипертензии, а через 1 ч достоверно превышает норму ( $43,29 \pm 5,41$  и  $74,25 \pm 11,15$  нг/л соответственно;  $P < 0,05$ ) при диабете I типа, а при диабете II типа его уровень у лиц с гипертензией выше, чем в группе больных с нормальным артериальным давлением ( $69,92 \pm 12,09$  и  $38,75 \pm 7,91$  нг/л соответственно;  $P < 0,05$ ). Параллельно при изучении динамики содержания в крови кортизола была отмечена тенденция к повышению его уровня натошак при диабете, отсутствие падения его концентрации в от-

вет на нагрузку глюкозой и сохранение достоверно более высокого уровня через 1 и 2 ч у больных с диабетом I типа с гипертензией в сравнении с нормой ( $252,89 \pm 18,26$  нг/л — норма;  $420,62 \pm 30,06$  и  $362,25 \pm 37,71$  — при диабете через 1 и 2 ч соответственно;  $P < 0,05$ ). Эти данные служат указанием на включение АКТГ и кортизола в механизм развития гипертензии при диабете I типа. Сравнительный анализ показателей содержания в крови альдостерона выявил тенденцию к повышению при диабете его концентрации натошак и достоверно более высокий его уровень через 1 ч у больных диабетом II типа с гипертензией ( $102,98 \pm 23,62$  и  $54,63 \pm 10,91$  мкг/л — I и II типа с гипертензией соответственно;  $P < 0,05$ ).

Более высокий уровень альдостерона в крови у больных диабетом II типа указывает на значение минералокортикоидного механизма в развитии гипертензии у этой категории больных. Результаты проведенных исследований и литературные данные позволяют предположить, что развитие гипертензии при диабете I и II типа имеет различные патогенетические механизмы.

В основе генеза гипертензии при диабете I типа лежит абсолютный недостаток инсулина и активация контринсулярных гормональных факторов с повышением уровня гормона роста, кортикотропина и кортизола. При сахарном диабете II типа, развивающемся в старшем возрасте, на фоне более высокого уровня инсулинемии в механизме развития гипертензии имеет значение перестройка центральных регуляторных механизмов, с повышением активности ряда гипоталамических центров и гиперпродукцией некоторых тропных гормонов гипофиза.

#### Выводы

1. В развитии гипертензии у больных сахарным диабетом I типа большую роль играют абсолютная инсулиновая недостаточность и повышение активности контринсулярных гормональных факторов — гормона роста, АКТГ, кортизола.

2. У больных сахарным диабетом II типа в развитии гипертензии существенное значение имеет возрастная перестройка центральных регуляторных механизмов, с повышением активности ряда гипоталамических центров и гиперпродукцией некоторых тропных гормонов гипофиза.

3. При диабете I и II типов выявлены различия в генезе гипертензии, что ориентирует на индивидуальный подход к подбору антидиабетической и гипотензивной терапии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анестиади З. Г. Роль возрастного фактора в распространении сахарного диабета и его влияние на регресс патологического процесса: Автореф. дис. ... докт. мед. наук. Киев, 1980.
2. Анестиади В. В. Гормонально-метаболические аспекты предрасположенности к атеросклерозу при сахарном диабете: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Киев, 1985.
3. Боднар П. Н., Дониш Р. М., Приступок А. М. //Терапевт. архив. 1984. Т. 56. № 10. С. 88—92.
4. Ефимов А. С. //Там же. 1983. Т. 55. № 12. С. 64—66.
5. Ulrich J., Fiserova J., Alferi D. //Vnitr. Lek. 1983. Vol. 29. N 5. P. 446—451.
6. Christlieb A. R. //Diabetes Care. 1982. Vol. 5. P. 50—58.

#### Резюме

Сынт презентате резултате инвистигациеи унуи маре контингент де болнавь ку диабет захарат ши хипертензиуне. Се констатэ, кэ хипертензиуна артериалэ интенсификэ субстанциал еволюция афекциуний де базэ,

фаворизинд апарияция унор граве компликаций ши а морций. Анализа унуи шир де индичь хормональ а частэ категори де болнавь а дезвэлуит партикуларитэць карактеристиче ын патоженеа патоложией комбинате. Се релевэ, кэ ын еволюция хипертензиуний, ын казул диабетулуй де типул I, ун рол импортант ыл аре инсуфициенца инсулиникэ абсолютэ ши крештерэ активитэций факторилор контраинсуларь, яр ын казул диабетулуй де типул II — реструктураря де вирстэ а механизелор централе де регларе. Ачест фапт пресупуне, прин урмаре, ши диферите методе де терапие антидиабетикэ ши хипотензивэ.

#### Summary

The results of analysis of diabetic and hypertension patients are given. It has been settled that the arterial hypertension aggravates essentially the main course of the disease and leads to heavy complications and to the letal result. The analysis of a series of hormonal indexes at such patients has revealed typical peculiarities in the pathogenesis of the above-mentioned combined pathology. It has been shown that the main role in developing of hypertension with the first type of diabetes plays the absolute insulin insufficiency and the increasing of the activity of the contrinsular factors. But the main role in developing of hypertension with the second type of diabetes plays the age-specific reorganization of the central regulative mechanisms. This fact assumes different points of view concerning antidiabetic and hypertensive therapy.

Институт зоологии  
и физиологии АН МССР

Поступила 31.01.89

#### В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ШТИИЦА» ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ В 1990 ГОДУ

Белоусов В. Д., Чобану А. А., Чобану Ф. И. КОНСЕРВАТИВНОЕ ЛЕЧЕНИЕ ЛОЖНЫХ СУСТАВОВ ДЛИННЫХ ТРУБЧАТЫХ КОСТЕЙ. 20 л. Рус. яз. 4 р. 30 к.

В монографии приведен оригинальный способ консервативного лечения, основанный на введении в межотломковую ткань ложных суставов костных клеток, полученных от 14-дневных эмбрионов методом первичной трипсинизации. Клетки вводятся иглой Дюфо. Такой метод обработки клеток лишает их антигенной агрессивности, придает им антибактериальные свойства по отношению к возбудителям гнойной инфекции. Метод применяется амбулаторно, однократно, не требует дорогостоящей аппаратуры, экономичен. Приведены результаты лечения 959 больных с ложными суставами длинных трубчатых костей. Для травматологов и хирургов.

Оформление заказа см. на с. 23.



## ХИМИЯ

Н. В. ГЭРБЭЛЭУ,  
А. В. ВЕРЕЖАН, О. А. БОЛОГА, И. Ф. БУРШТЕИНТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ТИОСЕМИКАРБАЗОМ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

К настоящему времени накоплены обширные данные по исследованию координационных соединений металлов с тиосемикарбазидом и лигандами на его основе, которые показали, что тиосемикарбазид выступает как бидентатный лиганд, используя для образования хелатов атомы азота гидразинового остатка и серу [1, 4—6]. Производные тиосемикарбазида, в том числе и содержащие дополнительные функциональные группы, при образовании комплексов используют подобным же образом тиосемикарбазидный фрагмент.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию комплексных соединений  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  с тиосемикарбазоном глиоксалево́й кислоты  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NHNC}(\text{H})\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})$ . Соединения состава  $[\text{CuLH}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ ,  $[\text{Ni}(\text{HL})_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}(\text{II})$ ,  $[\text{CoL}_2]_2 [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}(\text{III})$  выделены при медленной кристаллизации из спиртово-водных растворов соответствующих солей металлов и  $\text{H}_2\text{L}$ .

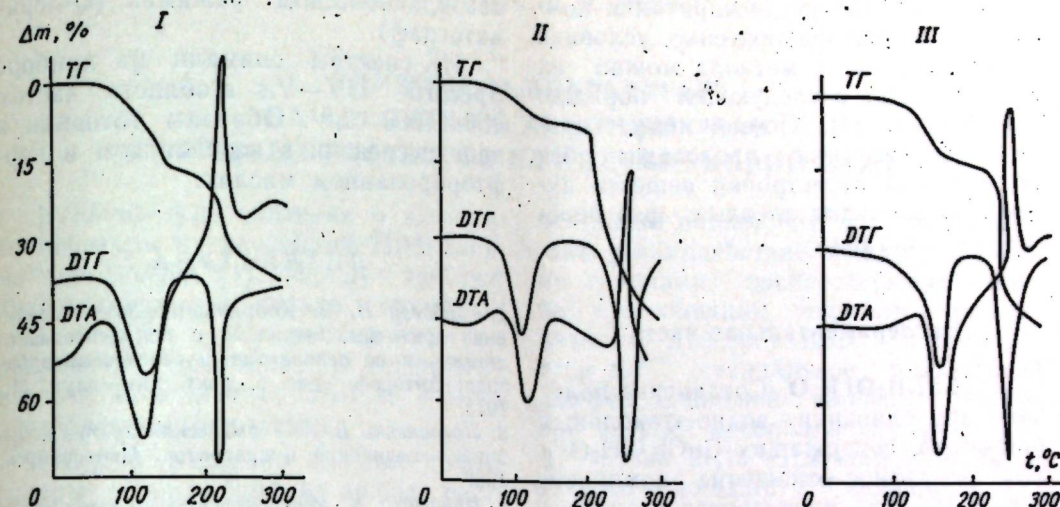
В ИК-спектрах  $\text{H}_2\text{L}$  и комплексов на ее основе наибольшие изменения наблюдаются в области поглощения  $\text{COO}$ -групп. В спектре  $\text{H}_2\text{L}$   $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  лежат при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  —  $1525 \text{ см}^{-1}$ , в соответствующих же соединениях эти полосы смещены в низкочастотную область на  $150 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на координацию лигандов через  $\text{COO}$ -группу. По аналогии с другими комплексами  $3d$ -элементов с лигандами на основе тиосемикарбазида следует допустить участие атома серы в координации, а также атома азота азометиновой группы [3].

Нами изучены процессы термического разложения соединений I—III как в динамическом, так и квазирав-

новесном режиме (Q—дериватограф). Разложение комплексов начинается процессами дегидратации, которые проходят у I и II одноступенчато, а у III — двухступенчато (рис.). Глубокий эндотермический эффект на кривой ДТА соединения I сопровождается убылью массы 14,6% (выч. 14,74%) при  $135^\circ\text{C}$ , что соответствует потере двух молекул воды, несмотря на выполнение ими различных функций в кристалле.

Отщепление гидратной воды в II происходит в одну стадию независимо от скорости обезвоживания, потеря составляет 7,5% (выч. 7,1%). Необычно ведет себя соединение III. При нагревании эндотермический эффект, наблюдаемый при  $160^\circ\text{C}$ , сопровождается убылью массы — 12% (выч. 11,7%) и соответствует отрыву шести молекул воды (рис.): По-видимому, на первой стадии отрываются три кристаллизационные и три из комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Удаление последней порции воды влечет за собой разложение комплекса с отщеплением лиганда и последующим его распадом.

Различное поведение молекул воды можно увязать со строением этих соединений, определенным рентгеноструктурным методом. Соединение (I) представляет собой полимерную структуру. Основная роль в ее создании принадлежит органическому лиганду, который выполняет циклически-мостиковую функцию, координируясь одновременно к двум атомам меди. Координация происходит за счет донорных атомов, обычных для тиосемикарбазида: атом серы, атом азота гидразинового остатка и атом кислорода карбоксильной группы к первому атому меди, и ко второму — за счет вторич-



Кривые разложения координационных соединений ряда металлов с тиосемикарбазоном глиоксалево́й кислоты:

I.  $[\text{CuLH}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , II.  $[\text{Ni}(\text{HL})_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , III.  $[\text{CoL}_2]_2 \cdot [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

ного атома азота тиосемикарбазидного фрагмента. Таким образом, каждый атом меди координирует две молекулы кислоты, одна трехдентатная, а вторая — монодентатная. Все четыре атома, координированные металлом, лежат в плоскости. Атом меди выходит на  $0,172 \text{ \AA}$  в сторону молекулы воды, которая завершает координацию центрального атома. Вторая молекула воды находится во внешней сфере. Атомы воды играют в структуре второстепенную по сравнению с кислотой роль. Причем связь координированной молекулы воды с центральным атомом довольно слабая. Расстояние равно  $2,321 \text{ \AA}$ . Этим, по всей вероятности, можно объяснить равноценность в изотермическом смысле обеих молекул воды: кристаллизационной и координированной.

В отличие от комплекса тиосемикарбазида глиоксалево́й кислоты с медью, в соединении никеля  $[\text{Ni}(\text{HL})_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  молекулы воды не входят в координацию к металлу. Координационное число атома никеля равно шести и все координационные места заняты двумя трехдентатными остатками тиосемикарбазида глиоксалево́й кислоты. Каждый координирован атомом серы, атомом азота гидразинового остатка и атомом кислорода карбоксильной группы. Каждый остаток монодепротонирован и комплекс  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$  нейтральный. Ста-

бильность комплекса  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$  и наличие молекул воды во внешней сфере предопределяют полученную картину при нагревании.

Более сложную картину представляет координационное соединение  $\text{Co(II)}$  с тиосемикарбазоном глиоксалево́й кислоты  $[\text{CoL}_2]_2 \cdot [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . В кристалле имеются комплексы как трех-, так и двухвалентного кобальта. При этом трехвалентный кобальт координирует только остаток тиосемикарбазида глиоксалево́й кислоты  $[\text{CoL}_2]$ , а двухвалентный — шесть молекул воды. Кроме этих координированных к кобальту молекул воды в кристалле имеются еще три кристаллизационные молекулы воды. Такая неравнозначность в положении молекул воды и предопределила картину термического поведения, описанного выше.

Квазиравновесные условия дегидратации показали, что для I и II образовавшиеся безводные продукты устойчивы до  $200\text{--}220^\circ\text{C}$  и их дальнейший термолит происходит с разложением органического лиганда. Дегидратация соединения III идет до образования тригидрата, устойчивого до  $250^\circ\text{C}$ , его термолит с разложением органического лиганда происходит с предварительным обезвоживанием при температуре  $265^\circ\text{C}$ . Безводный комплекс устойчив до  $300^\circ\text{C}$ , после чего начинается разложение лиганда.



По температуре дегидратации комплексов в квазиравновесных условиях в зависимости от металла можно их расположить в следующем порядке:  $Cu < Ni < Co$  [4]. По-видимому, процесс дегидратации происходит без структурной перестройки веществ путем образования твердых фаз переменного состава.

### Экспериментальная часть

**I  $[CuLH_2O] \cdot H_2O$ .** Соединение получено при сливании водно-этанольных растворов, содержащих  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и  $H_2L$  (молярное отношение компонентов 1:1). Из прозрачного зеленого раствора выпадают темно-зеленые прямоугольные призмы. Вещество растворяется в воде, частично — в спирте. Выход 80% от теории. Найдено, %:  $Cu$  — 25,98;  $C$  — 14,68;  $H$  — 2,94;  $N$  — 16,85. Для  $C_3H_7CuN_3O_4S$  вычислено, %:  $Cu$  — 26,25;  $C$  — 14,71;  $H$  — 2,86;  $N$  — 17,16.

**II  $[Ni(HL)_2] \cdot 1,5 H_2O$ .** Вещество получено по аналогичной вышеописанной методике с выходом 70% от теории. Комплекс растворяется в воде, частично — в спирте. Найдено, %:  $Ni$  — 15,27;  $C$  — 18,65;  $H$  — 2,75;  $N$  — 21,72. Для  $C_6H_8Ni_6NiO_4S_2$  вычислено, %:  $Ni$  — 15,53;  $C$  — 18,94;  $H$  — 2,89;  $N$  — 22,10.

**III  $[CoL_2]_2[Co(H_2O)_6] \cdot 3 H_2O$ .** К нагретому раствору 0,24 г (1 ммоль) гексагидрата хлорида кобальта (II)  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  в 30 мл воды добавляли теплый раствор 0,30 г (2 ммоль) тиосемикарбазона глиоксалевого кислоты в 30 мл этилового спирта. Образовался интенсивно окрашенный раствор, из которого при охлаждении выпадали красно-коричневые кристаллы. Вещество растворяется в воде, плохо — в спирте. Выход 65% от теории. Найдено, %:  $Co$  — 19,62;  $C$  — 15,89;  $H$  — 3,68;  $N$  — 18,37. Для  $C_{12}H_{34}Co_3N_{12}O_{17}S_4$  вычислено, %:  $Co$  — 19,83;  $C$  — 16,12;  $H$  — 3,81;  $N$  — 18,81.

Изучение процессов термического разложения соединений I—III проводилось на дериватографе Паулик—Паулик—Эрдей в динамическом и

квазиравновесном режимах (Q-дериватограф).

ИК-спектры снимали на приборе Specord UV—Vis в области частот 400—4000  $cm^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом и перфторированном маслах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гэрблэу Н. В. Координационные соединения переходных металлов с полидентатными лигандами на основе тию- и селеносемикарбазида: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1973.
2. Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск, 1982.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966.
4. Campbell M. J. M. // Coord. Chem. Rev. 1975. Vol. 15. N 2—3. P. 279—319.
5. Livingston S. E. // Quart. Revs. 1965. Vol. 19. P. 386.
6. Padhye S., Kauffman G. B. // Coord. Chem. Rev. 1985. Vol. 63. P. 127—160.

### Резюме

Ку ажуторул методелор де анализ термикэ, спектралэ ши рентгено-структуралэ ау фост студияць компушии координативь ай кобальтулуй (II), никелулуй (II) ши купрулулуй (II) ку тиосемикарбазона ачидулуй глиоксалик  $H_2NC(S)NHN = CHCOOH (H_2L)$  де компонента  $[CuLH_2O] \cdot H_2O$ ,  $[Ni(HL)_2] \cdot 1,5 H_2O$  ши

$[CoL_2]_2[Co(H_2O)_6] \cdot 3 H_2O$ . А фост ефектуатэ корелация динтре резултателе рентгено-структурале ши компортаря термикэ а комплекшилор.

### Summary

The coordinative compounds of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and  $H_2NC(S)NHN \cdot C(H)COOH (H_2L)$  of the composition  $[CuLH_2O] \cdot H_2O$  (I),  $[Ni(HL)_2] \cdot 1,5 H_2O$  (II) and  $[CoL_2]_2[Co(H_2O)_6] \cdot 3 H_2O$  (III) have been investigated by thermal, spectral and X-ray methods. The correlation between the X-ray data and thermal behaviour of complexes on heating have been performed.

Институт химии АН МССР.  
Институт прикладной физики  
АН МССР

Поступила 02.01.89

М. М. ЧОБАНУ, В. М. РОПОТ

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДСОРБЦИЮ АНИОННЫХ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА АЦЕТИЛЕНОВОЙ САЖЕ

В литературе сведения о влиянии температуры на адсорбцию ПАВ весьма ограничены [1]. Между тем они представляют не только теоретический интерес, но и необходимы при разработке адсорбционной технологии извлечения анионных ПАВ из водных растворов и сточных вод.

Нами исследовано влияние температуры на адсорбцию из водных растворов алкилсульфатов ацетиленовой сажей. На рис. 1 и в табл. приведены изотермы адсорбции децилсульфата натрия ( $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ ) и зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) некоторых ПАВ от температуры. На изотермах, измеренных при температурах 60° и 80°С, в исследованной области концентраций никаких перегибов в ходе изотермы адсорбции нет. Причина заключается, возможно, в том, что при этих температурах энергия дисперсионного взаимодействия между молекулами ПАВ

настолько падает, что электростатическое взаимодействие между полярными группами, препятствующее процессу ассоциации, становится определяющим. Действительно, при температуре 60°С стандартное уменьшение дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$   $\Delta F^\circ$  равно 21,13 кДж/моль, что практически совпадает с величиной  $\Delta F^\circ$  для алкилсульфата с семью атомами углерода ( $\Delta F^\circ = 21,00$  кДж/моль) при 20°С, который в растворе не ассоциирует из-за определяющего влияния электростатического отталкивания между одноименно заряженными полярными группами.

Расчет изостерической теплоты адсорбции был проведен по уравнению

$$\frac{\partial \ln C}{\partial T} = \frac{Q_{изост}}{RT^2} \quad (1)$$

По зависимости изостерической теплоты адсорбции от  $\Theta$  найдена соответ-

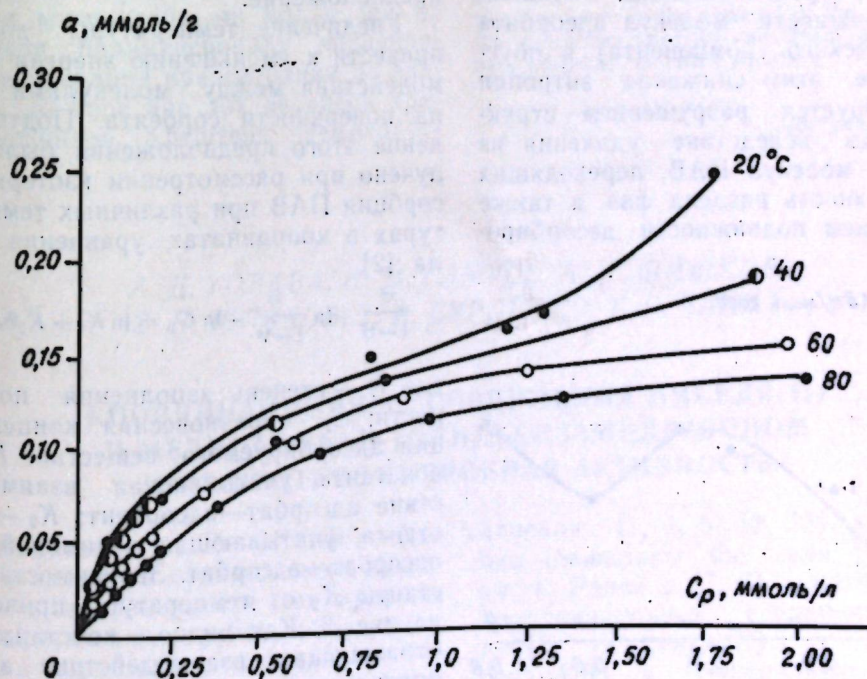


Рис. 1. Влияние температуры на адсорбцию  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$  на ацетиленовой саже



Зависимость ККМ анионных ПАВ от температуры, ммоль/л

$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	$C_{14}H_{29}OSO_3Na$
20°, 40°, 60°	20°, 40°, 60°, 80°	20°, 40°, 60°
2,2 2,3 2,4	1,0 1,06 1,08 —	0,72 — —

ствущая зависимость дифференциальной энтропии адсорбции от  $\theta$  (рис. 2). Характер изменения  $\Delta S_{дифф}$  от  $\theta$  позволяет сделать некоторые заключения о строении адсорбционного слоя анионных ПАВ на поверхности сажи. Известно, что при адсорбции газов и паров на поверхности твердого адсорбента кривая дифференциальной энтропии проходит через минимум при  $\theta=0,6$ . Это связано с тем, что изменение энтропии при адсорбции из водных растворов определяется разностью теплот адсорбции органического компонента и десорбции адсорбированной воды. Уменьшение подвижности молекул адсорбата (органического компонента) и обусловленное этим снижение энтропии компенсируется разрушением структуры воды вследствие удаления из раствора молекул ПАВ, переходящих на поверхность раздела фаз, а также увеличением подвижности десорбиро-

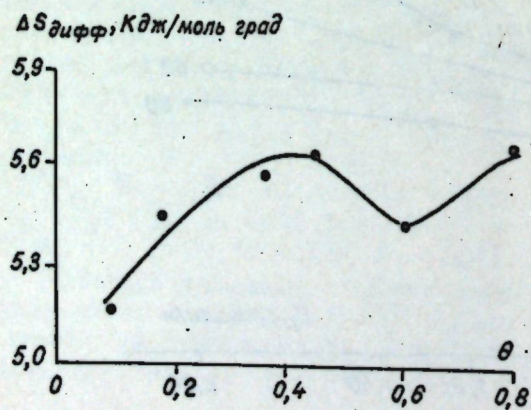


Рис. 2. Зависимость  $\Delta S_{дифф}$  (кДж/моль) от степени заполнения монослоя  $\theta$

ванных молекул воды. Результирующий эффект проявляется в возрастании энтропии. Последующее снижение дифференциальной энтропии адсорбции обусловлено ассоциацией адсорбированных ионов ПАВ. Эта ассоциация начинается, как видно из хода кривой  $\Delta S(\theta)$ , при  $\theta=0,6$ . Ее причина — проявление взаимного притяжения углеводородных радикалов адсорбированных молекул, т. е. в двумерном пространстве ассоциация осуществляется по тому же механизму, что и мицеллообразование в объеме, прежде чем наступит ККМ в растворе. Результат (рис. 2) показывает, что двумерная ассоциация наступает значительно раньше, чем в равновесном растворе концентрация достигнет ККМ<sub>1</sub>. Наши данные находятся в соответствии с теорией гидрофобных взаимодействий, из которой следует уменьшение энтропии системы с ростом фактора ассоциации ПАВ в растворе. Ранее было показано, что область завершения формирования двумерных ассоциатов характеризуется уравновешиванием сил притяжения алкильных радикалов ассоциирующих молекул и сил отталкивания полярных групп и соответствует  $\theta=0,6-0,7$ . Это подтверждает высказанное нами предположение.

Увеличение температуры должно привести к уменьшению энергии взаимодействия между молекулами ПАВ на поверхности сорбента. Подтверждение этого предположения было получено при рассмотрении изотерм адсорбции ПАВ при различных температурах в координатах уравнения Хилла [2]

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln C_p = \ln K_1 + K_2\theta, \quad (2)$$

где  $\theta$  — степень заполнения поверхности;  $C_p$  — равновесная концентрация адсорбируемого вещества;  $K_1$  — константа, учитывающая взаимодействие адсорбат—адсорбент;  $K_2$  — константа, учитывающая взаимодействие адсорбат—адсорбат. Зависимость константы  $K_2$  от температуры приведена на рис. 3. Как видно, константа  $K_2$ , отражающая взаимодействие адсорбированных молекул между собой, резко снижается с ростом температу-

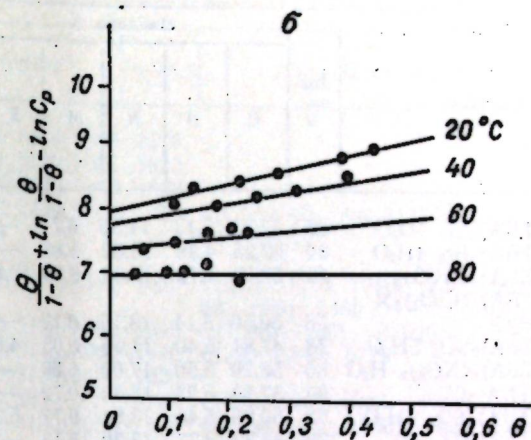
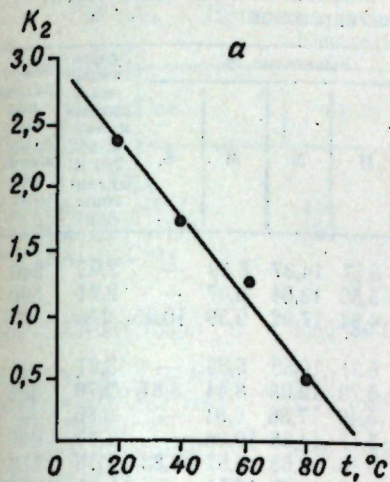


Рис. 3. Константы  $K_2$  (а) и изотермы адсорбции  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$  на ацетиленовой саже в координатах уравнения Хилла (б) при различных температурах

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко И. И. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. Вып. 3. С. 379—381.
2. Герасимов А. Я. Курс физической химии. Л., 1970. С. 471.

### Резюме

Се демонстраээ кэ асоциеря пе супрафаээ урмязэ ачелаш механизм ка ши мичелизаря ын волум ши кэ асоциеря бидименсионалэ античипязэ консидерабил концентрация де екилибру ла каре аре лок асоциеря тридименсионалэ. Крештеря температу-

рий дуче ла микшораря константей де интеракциуне адсорбат-адсорбент ши адсорбат—адсорбат ын екуация Хил.

### Summary

It has been proved that in the two-dimensional space the mechanism of association and that of micellization in volume are the same. Besides the two-dimensional association occurs much before the concentration in the equilibrium solution reaches the critical concentration micellization. The temperature increase leads to the decrease of the constant in the interaction adsorbate—adsorbent and adsorbate—adsorbate in Hill's equation.

Институт химии АН МССР

Поступила 17.05.88

А. Д. ТОЛЕВА, Н. М. САМУСЬ, А. Н. ШИШКОВ,  
Э. Н. ШЛЯХОВ, Т. А. БУРДЕНКО, Т. С. ЧАЙКА

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С N<sup>3</sup>-П-ТОЛИЛБЕНЗАМИДРАЗОНОМ И ИХ ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

Амидразоны  $R-C(NHR')=N-NH_2$  являются производными гидразина и в зависимости от природы функциональной группы образуют с ионами переходных металлов разнообразные по составу, строению, физико-химическим и медико-биологическим свойствам координационные сое-

динения [1, 4, 5, 12, 13], в которых они проявляют би- или тридентатность. Ранее в [7, 8] синтезированы координационные соединения никеля(II) и меди(II) с N<sup>3</sup>-фенилбенз-(БА) и N<sup>3</sup>-фенилпиколин-(ПА) амидразонами и показано, что последние ведут себя как бидентатные



Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства координационных соединений меди(II) и никеля(II) с N<sup>3</sup>-п-толилбензамидразоном

Соединение	Выход, %	Найдено, %					Вычислено, %					Эффективные магнитные моменты при 298 К магнитоны Бора	Температура полного разложения комплекса, °С
		C	H	N	M	S	C	H	N	M	S		
Ni(TBA) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	82	57,32	5,13	14,50	6,74	—	57,49	5,17	14,37	6,69	—	2,83	540
Ni(TBA) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	84	52,25	4,38	13,00	5,88	—	52,20	5,52	13,04	6,07	—	2,81	590
Ni(TBA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	75	57,80	5,12	17,30	9,35	10,25	57,60	4,84	17,92	9,39	10,25	2,84	470
Ni(TBA) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·X·4H <sub>2</sub> O	86	50,50	5,14	13,10	6,13	—	50,17	5,31	12,53	5,83	—	3,21	—
Ni(TBA) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	78	47,84	5,40	11,65	8,05	4,80	48,36	5,79	12,08	8,44	4,61	2,76	485
Ni(TBA) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	80	58,20	5,50	17,00	6,89	—	58,47	5,49	17,86	6,81	—	2,80	—
Cu(TBA) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80	57,19	5,23	13,80	10,72	—	57,49	5,17	14,36	10,86	—	1,77	630
Cu(TBA) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	62	50,28	5,46	13,01	9,77	5,39	50,63	5,46	12,65	9,57	4,83	1,73	550
Cu(TBA)SO <sub>4</sub>	70	43,33	3,77	10,20	16,18	—	43,69	3,93	10,92	16,51	—	1,76	420
Cu(TBA) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64	52,75	4,56	17,00	10,82	—	52,70	4,74	17,56	10,96	—	1,72	—

лиганды, хотя между ними наблюдаются заметные различия, связанные с набором и характером донорных атомов, способных к хелатированию.

В продолжение этих работ проведено исследование возможностей синтеза координационных соединений никеля(II) и меди(II) с N<sup>3</sup>-п-толилбензамидразоном (ТБА)\*, установления их состава, строения и выявления противомикробного действия этих комплексов к штаммам грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

При взаимодействии MX<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M=Ni, Cu; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, 1/2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; n=2—6) с N<sup>3</sup>-п-толилбензамидразоном, взятых в соотношении 1:1 и 1:2 в случае меди(II), а для никеля(II) — 1:1 и 1:3 в водно-этанольном или этанольном растворе при pH 6, выделены мелкокристаллические продукты, выход, элементный анализ и некоторые физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1. Сульфат и тиоцианат никеля(II) с ТБА образуют комплексы, отношения в которых Ni:ТБА=1:2, а хлорид, бромид и нитрат никеля — 1:3.

Анализ ИК-спектров Ni(TBA)<sub>2</sub>·X·SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и Ni(TBA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> показал (табл. 2), что в области 3000—3400 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы поглощения ν(NH), которые по сравнению со свободным лигандом понижаются в среднем на 100 см<sup>-1</sup>, а это, со-

гласно [9], указывает на то, что NH- и NH<sub>2</sub>-группы ТБА принимают участие в координации с центральным ионом. Что касается δ(NH<sub>2</sub>), то значение его увеличивается на 50—70 см<sup>-1</sup> по сравнению со свободным лигандом, однако это изменение не дает еще однозначного решения, поскольку в этой области имеет место и поглощение ароматического кольца [2]. Здесь же приведены значения валентных и деформационных колебаний кислотных остатков исследуемых комплексов, из которых можно сделать вывод, что для одних соединений они входят во внутреннюю, а для других — во внешнюю координационную сферу. Так, для комплексов никеля(II) сульфат-ион находится во внутренней координационной сфере. Подтверждение тому — расщепление полосы валентного колебания сульфат-иона [3] на три полосы, которые находятся в области 1130, 1105 и 1040 см<sup>-1</sup>. Поскольку ν(CN) соответствует 2040 см<sup>-1</sup>, а к частоте ν(CS) можно отнести полосу 775 см<sup>-1</sup> и δ(NCS) 530 см<sup>-1</sup>, то, согласно [11], тиоцианат-ион в Ni(TBA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> находится во внутренней координационной сфере и его координация с ионом никеля осуществляется атомом азота. Следовательно, для этих комплексов имеет место октаэдрическое окружение иона никеля. Это подтверждает найденное значение μ<sub>эфф</sub>=2,8 М. Б. Что касается соединений ме-

\* ТБА=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)=N-NH<sub>2</sub>.

Таблица 2. Некоторые частоты (см<sup>-1</sup>) координационных соединений меди(II) и никеля(II) с N<sup>3</sup>-п-толилбензамидразоном

Соединение	ν(H <sub>2</sub> O)	ν(NH)	δ(NH <sub>2</sub> )	Поглощение анионов
TBA				
Ni(TBA) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3440	3315; 3235; 3180	1570	
Ni(TBA) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3380	3220; 3140; 3080	1620	
Ni(TBA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>		3210; 3140; 3060	1630	ν(CN)2040; ν(CS)775; δ(NCS)530
		3280; 3230; 3150; 3040	1620	
Ni(TBA) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3540; 3400	3300; 3230; 3140	1630	ν(1130, 1105, 1040); ν 970; δ(640, 622, 595); δ 660
Ni(TBA) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3600	3280; 3190; 3060	1640	ν(1000—1150); δ 625
Ni(TBA) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	3520; 3400	3240; 3145; 3040	1640	ν1390; δ 840; δ 720
Cu(TBA) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		3280; 3140; 3660	1620	
Cu(TBA) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3440—3380	3135; 3050	1630	ν1000—1160; δ 605
Cu(TBA)SO <sub>4</sub>		3230; 3180; 3050	1650	ν(1140, 1090, 1060); δ 890; δ(640, 590); δ(470)
Cu(TBA) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		3200; 3130; 3050	1630	ν(1520, 1275); ν1034; δ(750, 720)

ди(II), то природа кислотного остатка также оказывает влияние на состав комплексов: хлорид и нитрат меди(II) образуют с ТБА координационные соединения, в которых отношение Cu:ТБА=1:2, а сульфат меди(II) — 1:1 и 1:2. Анализ ИК-спектров Cu(TBA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (табл. 2) показал, что в области 1034—1520 см<sup>-1</sup> имеются три полосы валентных колебаний нитрат-иона, что указывает, согласно [10, 11], на внутрисферное его положение. Об этом свидетельствует появление в области 700—800 см<sup>-1</sup> деформационных колебаний δ(ONO). Из данных ИК-спектров Cu(TBA)SO<sub>4</sub> следует, что сульфат-ион в этом комплексе является внутрисферным, поскольку в области 1000—1200 см<sup>-1</sup> имеет место расщепление полосы валентного колебания [3], а для Cu(TBA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O наличие одной широкой полосы в области 1000—1150 см<sup>-1</sup> указывает на внешнесферный характер сульфат-иона. Таким образом, соли меди(II) в зависимости от природы кислотного остатка образуют более разнообразные соединения, чем соли никеля(II). Магнетохимические данные координационных соединений меди(II) показывают, что они имеют мономерное строение, поскольку значение μ<sub>эфф</sub> 1,7 М. Б., что соответствует одному неспаренному электрону.

В результате термогравиметрического исследования синтезированных соединений выявлено, что в интерва-

ле температур 20—1000°C имеют место как эндо-, так и экзоэффекты. Первые при 70—90°C, судя по убыли массы, отвечают потере молекул воды, которые, по-видимому, являются кристаллизационными. Как и следовало ожидать, термически более устойчивы те комплексы, которые содержат две молекулы ТБА. Эксперимент показал, что температура полного разложения комплексов меди(II) выше, чем соответствующих соединений никеля(II). Так, Ni(TBA)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O разлагается при температуре 540°C, а Cu(TBA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — 630°C. Что касается топохимических схем исследуемых процессов термолита, то для однозначного их установления необходимы дополнительные исследования.

#### Экспериментальная биологическая часть

Противомикробную активность синтезированных соединений исследовали методом серийных разведений в мясо-пептонном бульоне (МПБ) на тест-микробах (табл. 3). Растворение исследуемых соединений, приготовление микробной взвеси, выращивание микроорганизмов в МПБ и определение антимикробной активности проводили по методике, описанной ранее в [6]. Полученные данные показали, что антимикробная активность исходного лиганда невысока и колеблется в за-

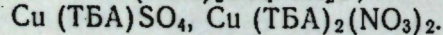
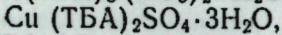
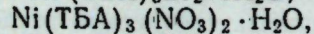
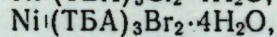
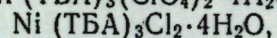
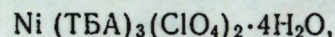


Таблица 3. Минимальные подавляющие (МПК) и бактерицидные (МБК) концентрации координационных соединений никеля(II) и меди(II) с N<sup>3</sup>-п-толилбензамидразоном по отношению к тест-микробам, мкг/мл

Соединение	S. aureus				S. epidermidis	B. anthracis		B. cereus
	Wood	Smith	Cowan	209		ST1	71/12	
Ni(TBA) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	МПК	37,5	50	50	50	50	50	50
	МБК	50	50	50	50	50	50	50
Ni(TBA) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	МПК	37,5	37,5	37,5	37,5	40	75	75
	МБК	75	75	75	75	80	75	75
Ni(TBA) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	МПК	37,5	75	37,5	37,5	75	75	75
	МБК	75	75	75	75	75	75	75
Cu(TBA) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	МПК	75	75	75	75	75	75	75
	МБК	75	75	75	150	75	75	75
ТБА	МПК	300	300	300	300	150	300	300
	МБК	300	300	300	300	150	300	300

зависимости от тест-микроба в пределах 150—300 мкг/мл. Синтезированные на его основе координационные соединения проявили меньшую активность по отношению к грамотрицательным микроорганизмам. Так, рост протей и сальмонеллы практически не подавлялся в присутствии испытанных разведений этих веществ, а наилучшим ингибитором для кишечной палочки оказался Ni(TBA)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (МПК — 37,5, МБК — 75 мкг/мл) несколько слабее Ni(TBA)Br<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (МПК — 75, МБК — 150 мкг/мл) и еще слабее Ni(TBA)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и Ni(TBA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (МПК — 150, МБК — 150—300 мкг/мл).

В отношении грамположительных тест-микробов спектр координационных соединений, обладающих относительно высокой антимикробной активностью, значительно расширился. Для S. aureus наиболее активными были Ni(TBA)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(TBA)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(TBA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и Cu(TBA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а для B. anthracis —



Минимальная ингибирующая и бактерицидная концентрации этих соединений находились в пределах значений 37,5—80 мкг/мл. Исследование некоторых из этих комплексов (табл. 3) на расширенном спектре микроорганизмов рода Staphylococcus и Bacillus подтвердило относительно высокую их активность.

Все вышесказанное позволяет предположить перспективность поиска среди данной группы координационных соединений высокоактивных антибактериальных препаратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглая З. В., Зайцев Б. Е., Северо Х. Н., Ивлиева В. И., Авраменко Т. В., Степанов Б. И. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. Вып. 2. С. 191—198.
2. Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1968. С. 237.
3. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. С. 224.
4. Пелова Р., Сырцова Г. П., Гэрбэлзу Н. В., Шишкова А. Н., Гуля А. П., Шафранский В. Н. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. Вып. 6. С. 1506—1510.
5. Самусь Н. М., Толева А. Д., Шишкова А. Н., Шляхов Э. Н., Бурденко Т. А., Чайка Т. С., Цапков В. И. // Хим.-фармацевт. журн. 1985. Т. 19. Вып. II. С. 1352—1356.
6. Самусь Н. М., Шляхов Э. Н., Бурденко Т. А., Симонова Л. А., Цапков В. И. // Хим.-фарм. журн. 1985. Т. 19. Вып. 6. С. 705—709.
7. Толева А. Д., Гэрбэлзу Н. В., Сырцова Г. П., Шишкова А. Н., Маноле С. Ф. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. Вып. 5. С. 1288—1293.
8. Толева А. Д., Самусь Н. М., Шишкова А. Н. // Там же. 1983. Т. 28. Вып. II. С. 2848—2851.
9. Харитонов Ю. Я., Мачкошвили Р. И. // Там же. 1969. Т. 14. Вып. II. С. 3181.
10. Харитонов Ю. Я., Бабиевская И. З. // ДАН СССР. 1966. Т. 168. Вып. 3. С. 615—617.
11. Nakamoto K. // Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 1978. P. 270—275; 244.
12. Пелова Р. // Научни трудове на ПУ «П. Хилендарски» — химия. 1986. Т. 14. Кн. I. С. 81—89.
13. Пелова Р., Димова М., Манева Л., Таксиров С. // Там же. 1985. Т. 23. Кн. I. С. 11—24.

#### Резюме

Ау фост синтезираще компуший координативь ай никелулуй (II) ши купрулуй (II) ку C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(p-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)=N-NH<sub>2</sub>-(ТБА), каре ау композиция Ni(TBA)<sub>3</sub>X<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (X=Cl, Br, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>; n=1,4), M(TBA)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (M=Ni, Cu; X=1/2 SO<sub>4</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>, NCS; m=0—5) ши Cu(TBA)SO<sub>4</sub>. Пе база спектрелор ИР, магнетохимней ши черчетэрилор термогравиметриче ау фост експусе перериле деспре коордонаря ТБА ши а рэмэшицелор де ачид фацэ де ионул централ ши стереохимия ачестор комплекшь. А фост депистатэ, де асеменя, активитатя лор антимикробэ фацэ де о серие де микроорганизме грам-позитиве ши грам-негативе.

#### Summary

The coordinative compounds of nickel(II) and Cu(II) have been synthesized with C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(p-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)=N-NH<sub>2</sub> (TBA) of (TBA) of the composition Ni(TBA)<sub>3</sub>X<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (X=Cl, Br, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>, n=1—4), M(TBA)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (M=Ni, Cu, X=1/2 SO<sub>4</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>, NCS; m=0—5) and Cu(TBA)SO<sub>4</sub>, for which on the base of IR-spectra, magnetochemistry and thermogravimetric investigations the conclusion about the coordination of TBA and acid residues with the central ion and stereochemistry of complexes has been made. The antiseptic activity towards the row of gram-positive and gram-negative microorganisms has been revealed.

Кишиневский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила 26.09.88

А. М. РЕЙНБОЛЬД, Г. С. ПАСЕЧНИК, Д. П. ПОПА

#### СИНТЕЗ ГИДРАЗИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ И ИХ РЕТАРДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Среди известных ретардантов выделяются 2,2-дизамещенные гидразиды двухосновных кислот, из которых наибольшее применение нашли 2,2-диметилгидразид янтарной кислоты (ДЯК) и N-(3-карбоксыпропиониламино)пирролидин (ПАЯКС) [1, 2]. Ранее на различных тестах было показано, что ДЯК является наиболее активным ретардантом из числа изученных 2,2-дизамещенных гидразидов янтарной, маленновой и фумаровой кислот [4].

Для изучения зависимости ростингибирующей активности указанной группы ретардантов от их структуры представляли интерес некоторые другие гидразиды названных кислот, а также их 2-моно- или 2,2-дизамещенные производные. В связи с этим была получена серия соединений (I—XIII) и определена их ретардантная активность в тестах на проростках одно- и двудольных растений.

Указанные вещества синтезированы на основе янтарного или маленнового ангидридов. Сукцинилгидразин (I) в литературе не описан. Ранее была получена только его гидразиние-

вая соль, которая образуется при взаимодействии янтарного ангидрида с гидразином [3]. Выделить его в чистом виде после нейтрализации этой соли не представлялось возможным из-за амфотерных свойств соединений, а также высокой их растворимости в воде, а не в обычных органических растворителях. Поэтому нами отработан метод получения I взаимодействием янтарного ангидрида с гидразинкарбоновой кислотой (карбазовой кислотой) в изопропанол-содержащем декарбоксилированном промежуточном продукте. Соединения II, III и VII синтезированы взаимодействием сукцинимиды или янтарного ангидрида с гидразином по описанным методикам [6]. Изопропилиденпроизводные V и VI получены соответственно из II и III взаимодействием с ацетоном при нагревании. Гидразиды VIII—XIII получены исходя из янтарного или маленнового ангидридов и таких замещенных гидразина, как карбэтоксигидразин, диметилловый эфир гидразиндиуксусной кислоты, N-аминосукцинимид в среде ацетонитрила или хлороформа. При этом

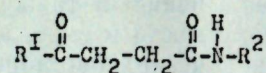


Действие испытываемых соединений на длину проростков растений, % к контролю

Соединение	Кресс-салат			Томат			Пшеница			Ячмень		
	концентрация, мг/л											
	100	200	400	100	200	400	400	800	1600	400	800	1600
I	85,7	64,3	34,4	98,5	90,1	64,0	90,0	63,4	41,0	91,7	61,1	35,4
II	88,2	71,2	44,4	97,1	86,3	82,0	99,0	84,7	59,2	98,2	82,9	71,6
III	58,9	43,0	39,2	92,8	76,1	57,7	73,9	43,9	36,5	86,4	61,7	42,7
IV	98,3	93,7	90,6	98,8	95,7	93,0	92,7	85,4	83,0	102,0	101,6	100,0
V	87,8	81,5	37,6	93,7	86,4	61,4	94,7	84,3	74,4	98,6	94,6	81,6
VI	93,7	82,8	49,5	99,1	94,3	74,0	99,5	76,3	47,8	80,4	54,2	32,2
VII	76,9	58,5	42,4	88,7	88,0	59,8	80,9	59,3	40,3	71,6	43,1	31,4
VIII	92,4	88,0	82,4	99,8	99,4	98,4	93,6	87,3	70,2	100,0	94,6	77,1
IX	97,5	85,4	69,2	99,4	92,0	63,3	103,6	86,6	41,0	92,3	65,6	48,8
X	100,0	98,9	97,1	99,1	96,4	91,0	93,5	84,3	83,1	100,9	100,0	90,4
XI	100,0	99,7	98,2	100,0	100,0	98,3	100,6	96,6	37,2	106,1	92,7	31,7
XII	98,3	97,2	94,4	100,0	98,1	93,0	90,4	75,6	60,6	99,3	92,2	80,8
XIII	100,0	97,8	88,5	100,0	100,0	93,4	100,7	93,4	31,0	99,3	82,2	53,4
ДЯК	39,3	30,5	23,9	83,4	79,5	74,2	94,4	88,7	71,2	89,2	82,4	74,0
ПАЯКС	63,7	51,2	37,2	84,7	82,3	71,2	90,7	79,8	60,0	92,0	79,1	56,1
Контроль (вода)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

карбэтоксигидразин и диметиловый эфир гидразиндиуксусной кислоты синтезированы по специально разработанным методикам селективным алкилированием гидразингидрата соответственно этиловым эфиром хлоругольной кислоты в водном растворе при 0°C и метиловым эфиром монобромуксусной кислоты при нагревании в этаноле при 40—60°C. Выходы карбэтоксигидразина составляли 48—52% и диметилового эфира гидразиндиуксусной кислоты — до 79%.

N-аминосукцинимид, необходимый

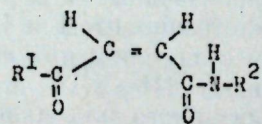


I.  $R^I = OH, R^2 = NH_2$ ; II.  $R^I = NH_2, R^2 = NH_2$ ; III.  $R^I = NHNH_2, R^2 = NH_2$ ;

IV.  $R^I = NH_2, R^2 = H$ ; V.  $R^I = NH_2, R^2 = N=C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ ; VI.  $R^I = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}C=N-NH$ ,

$R^2 = N=C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ ; VII.  $R^I = OH, R^2 = NHCOCH_2CH_2COOH$ ; VIII.  $R^I = OH,$

$R^2 = NHCOOC_2H_5$ ; IX.  $R^I = OH, R^2 = N(CH_2COOCH_3)_2$ ; X.  $R^I = OH, R^2 = \begin{matrix} O \\ \parallel \\ N \end{matrix}$



XI.  $R^I = OH, R^2 = N(CH_2COOCH_3)_2$ ;

XIII.  $R^I = OH, R^2 = \begin{matrix} O \\ \parallel \\ N \end{matrix}$

для синтеза соединений XII и XIII, получен нами по модифицированному методу Курциуса нагреванием диметилового эфира янтарной кислоты с гидразингидратом. Несмотря на невысокие выходы N-аминосукцинимид по этой реакции (25—30%), она более проста в исполнении по сравнению с описанными двумя более поздними методами его синтеза [5, 7].

Ретардантная активность полученных веществ I—XIII была испытана в тестах на культурах кресс-салата, томата, пшеницы и ячменя в сравнении

с эталонами ДЯК и ПАЯКС. Как видно из табл., все они менее активны эталонов на культуре кресс-салата. Однако на других культурах, особенно на пшенице и ячмене, некоторые вещества более активны. Среди них незамещенные гидразиды I, III и дисукцинилгидразин VII, которые в концентрации 800 мг/л ингибируют рост на 16—26% сильнее, чем наиболее активный на этих культурах ПАЯКС. Изопропилиденпроизводные V и VI менее активны исходных веществ II и III.

Замена гидразидных групп в I и III на химически малоактивную амидную (соединения II и IV) приводит к уменьшению рострегулирующей активности (у соединения II), либо к полному отсутствию ее у диамида янтарной кислоты (IV). Гидразиды (VIII—XI) так же, как и производные XII и XIII, которые можно рассматривать в качестве структурных аналогов ПАЯКСа или циклического производного дисукцинилгидразина VII, ингибируют рост растений слабее, чем эталоны. Производные, содержащие остаток малеиновой кислоты (IX, XI, XIII), более сильные ингибиторы, чем сукцинилгидразиды, особенно для пшеницы и ячменя.

Таким образом, получены и тестированы в качестве ингибиторов роста томатов, кресс-салата, пшеницы и ячменя 13 гидразидов янтарной и малеиновой кислот и их производные. Наибольший интерес как ретарданты представляют незамещенные гидразиды янтарной кислоты и дисукцинилгидразин.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений снимали на приборе «Спектр-75» в вазелиновом масле, температуры плавления определяли на приборе «Voetius».

**Синтез соединения I.** К раствору 2 г янтарного ангидрида в 30 мл изопропанола при 55°C добавили 1,5 г карбазовой кислоты. После прекращения выделения пузырьков углекислого газа смесь выдержали 1 ч, слили растворитель. К аморфному остатку добавили 10 мл изопропанола и нагревали при 60°C в течение 30 мин, затем слили растворитель, остаток поместили в

вакуум-эксикатор. Закристаллизовавшаяся масса — 2,3 г (87%) мало растворима в этаноле, ацетонитриле, хлороформе, растворима в горячей воде, с т. пл. 265—266°C. ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 1600, 1695 (C=O); 3220, 3400 (NH). Найдено, %: C 36,36; H 6,06; N 21,21. Вычислено, %: C 36,35; H 5,86; N 21,66. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Синтез соединения II.** К раствору 4 г сукцинимиды в 20 мл ацетонитрила при 40°C добавили 2,2 г 95% гидразингидрата. Выпавший жидкий осадок в течение 16 ч закристаллизовался. Его отфильтровали, промыли небольшим количеством ацетонитрила и эфира и высушили. Масса его 5,2 г (98%), т. пл. 140—141°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1622, 1655 (C=O); 3180, 3280, 3330, 3370 (NHNH<sub>2</sub>). Найдено, %: C 36,77; H 6,94; N 31,99. Вычислено, %: C 36,64; H 6,87; N 32,06. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

**Соединения III и VII** синтезированы по методикам, описанным в [5]. Соединение IV (сукцинимид) использовали в виде реактива фабричного производства.

**Изопропилиденпроизводные V и VI.** Смесь 1 г II или III с 10 мл ацетона нагревали с обратным холодильником 1 ч, затем упарили, остаток перекристаллизовали из хлороформа с эфиром, получили 1,15 г (88%) соединения V, т. пл. 161—164°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1650, 1680 (C=O); 3198, 3380 (NHNH<sub>2</sub>). Найдено, %: C 49,09; H 7,53; N 25,00. Вычислено, %: C 49,12; H 7,60; N 24,56. C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и 1,25 г (81%) соединения VI с т. пл. 167—169°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1657 (C=O); 3185 (NH). Найдено, %: C 52,64; H 8,17; N 24,35. Вычислено, %: C 53,09; H 7,96; N 24,77. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

**Карбэтоксигидразин.** К 40 мл 30% водного раствора гидразина при 0°C и интенсивном перемешивании добавили по каплям 22 г этилового эфира хлоругольной кислоты в течение 30 мин, затем довели смесь до комнатной температуры и перемешивали 3 ч. Продукт экстрагировали хлороформом, экстракт сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упарили. Получили 12,1 г (57%) густой кристаллизующейся жидкости карбэтоксигидразина с т. пл. 48—51°C. ПМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>, δ, ГМДС): 1,30, т. (3H, CH<sub>3</sub>); 4,28, кв. (2H, CH<sub>2</sub>);



3,85, уш. с. (2H, NH<sub>2</sub>); 6,76, м. (1H, NHCO) м. д.

**Гидразиды VIII и IX.** К раствору 6 г янтарного или малеинового ангидридов в 40 мл хлороформа при температуре 50°C добавили 6 г карбэтоксигидразина. Смесь нагревали 1 ч, выдержали при комнатной температуре в течение 3 ч, выпавший осадок отфильтровали, высушили, получили 11,7 г (95%) белых кристаллов с т. пл. 114—115°C (из метанола). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1670 (C=O); 1700 (COOH); 1725 (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 3230 (NH). Найдено, %: С 40,76; Н 6,01; N 13,48. Вычислено, %: С 41,17; Н 5,88; N 13,72. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 11,6 г густого некристаллизующегося масла, хроматографией которого на SiO<sub>2</sub> в хлороформе с метанолом и последующей кристаллизацией получено 9,5 г (78%) белых кристаллов с т. пл. 94—95°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1625, 1670 (CH=CH—CO); 1695 (COOH); 1725 (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 3250 (NH). Найдено, %: С 41,08; Н 5,15; N 13,70. Вычислено, %: С 41,58; Н 4,95; N 13,86. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Диметиловый эфир гидразиндиуксусной кислоты.** К раствору 60 г метилового эфира бромуксусной кислоты в 120 мл 95% этанола при перемешивании добавили по каплям 34 г гидразингидрата в 80 мл этанола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 60°C. Смесь грели 2 ч, затем упарили этанол, добавили 100 мл воды и продукт экстрагировали хлороформом. После обычной обработки получили 27,5 г (79%) жидкого продукта, практически индивидуального согласно ТСХ. ИК-спектр (пленка, см<sup>-1</sup>): 1730 (C=O); 3280, 3420 (NH<sub>2</sub>).

**N-Аминосукцинимид.** Смесь 1 мл 100% гидразингидрата, 9 мл 95% этанола и 6 г диметилового эфира янтарной кислоты нагревали в запаянной ампуле 2 ч при температуре 115°C и 2 ч при 130°C, затем охладили, отфильтровали от осадка дигидразида янтарной кислоты, фильтрат упарили до 10 мл. К остатку при перемешивании добавили 20 мл эфира. Выпавшую жидкость отделили и нанесли на колонку с оксидом алюминия. Смесью метанола с хлороформом вымыли 1,5 г N-аминосукцинимид в виде гус-

того масла. ИК-спектр (пленка, см<sup>-1</sup>): 1700, 1775 (CONCO); 3200, 3300 (NH<sub>2</sub>).

**Соединения X—XIII.** К раствору 2 г янтарного ангидрида в 15 мл ацетонитрила при температуре 50°C добавили по каплям 3,5 г диметилового эфира гидразиндиуксусной кислоты. После охлаждения смеси и выдерживания ее при комнатной температуре в течение 3 ч отфильтровали выпавший белый кристаллический осадок (X) массой 4,2 г (76%) с т. пл. 114—115°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1640 (C=O); 1720 (COOH); 1760 (COOCH<sub>3</sub>); 3195 (NH). Найдено, %: С 43,53; Н 5,92; N 10,50. Вычислено, %: С 43,47; Н 5,79; N 10,14. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

По этой же методике, заменив янтарный ангидрид и(или) диметиловый эфир гидразиндиуксусной кислоты на эквивалентное количество малеинового ангидрида и(или) N-аминосукцинимид, были получены:

**Соединение XI,** т. пл. 70—72°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1600, 1630 (CH=CHCO); 1710 (COOH); 1745 (COOCH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 43,71; Н 5,17; N 10,21. Вычислено, %: С 43,79; Н 5,10; N 10,21. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Соединение XII,** т. пл. 157—160°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1665 (C=O); 1700 (COOH); 1725, 1775 (CONCO); 3200, 3255 (NH). Найдено, %: С 44,96; Н 4,77; N 12,66. Вычислено, %: С 44,85; Н 4,67; N 13,08. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Соединение XIII,** т. пл. 137—139°C. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 1640, 1665 (CH=CHCO); 1700 (COOH); 1730, 1785 (CONCO); 3200 (NH). Найдено, %: С 45,26; Н 3,83; N 13,34. Вычислено, %: С 45,28; Н 3,77; N 13,20. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попа Д. П. и др. Применение регуляторов роста в растениеводстве. Справочник. Кишинев, 1981.
2. Тома С. И. и др.//Садоводство и виноградарство Молдавии. 1986. № 10. С. 21—23.
3. Beilst. Handb. Org. Chem. 4 Aufl. 2 Erg. w. 1956. B. 29. S. 265.
4. Cathey H.//Phyton. 1969. Vol. 26. N. 1. P. 77.
5. Gut J., Novacek A., Fiedler P.//Coll. Crech. Chem. Commun. 1968. Vol. 33., N 7. P. 2087—2089.
6. Feuer H., Bachmann G. B., White E. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N 10. P. 4716—4719.
7. Krause J. G., Kwon S., Babu G.//J. Org. Chem. 1972. Vol. 37, N 12. P. 2040—2042.

#### Резюме

Прин акциуния ангидридей ачизилор сукчиник ши маленк ку деривателе гидразиней ау фост кэпэте 12 гидразида а ачизилор кореспунзэторь. Унеле дин субстанцеле синтетизате индикэ ын биотесте ку лэтуку, томате, грыу ши орз о активитате ретарданткэ ку мулт май ыналтэ декыт еталоанеле куноскуте: 2,2-диметилгидразида ачидулуй сукчиник ши N-(3-карбокспропиониламино)пирролидина.

#### Summary

12 succinic and maleic acid hydrazides have been synthesized by the action of corresponding anhydrides with hydrazine or its derivatives. Some of them are more effective in retarding the growth of biotested lettuce, tomato, wheat and barley plants than the known succinic acid 2,2-dimethylhydrazide and N-(3-carboxypropionylamino) pyrrolidine.

Институт химии АН МССР

Поступила 29.11.88

И. Ф. ФИШТИК, И. Г. ПОВАР, И. И. ВАТАМАН

#### РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВИДЕ ОКСАЛАТОВ ИЗ ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Все современные схемы разделения РЗЭ основаны на первоначальном выводе основной массы элементов (Ce и La в цериевой подгруппе, Y — в иттриевой) «классическими методами» (методами осаждения, изменения валентности). Широко применяемый ионообменный метод привлекается только после предварительного обогащения РЗЭ другими методами [6].

Весьма эффективным методом для разделения РЗЭ (Ln) является осаждение в виде малорастворимых солей из гомогенных растворов, получаемых при введении комплексообразующих агентов (L), что позволяет относительно легко выделять металл и проводить его осаждение, получая крупные, чистые, незагрязненные сосаждающимися веществами осадки. Наиболее полным является оксалатное (Ox) разделение [1]. Известен ряд работ [8—10], где в качестве комплексообразующего агента в системе Ln—Ox—L—Ln<sub>2</sub>Ox<sub>3(тв)</sub> была использована этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) как наиболее подходящий агент. Так, например, в [8] были найдены следующие условия фракционного осаждения оксалатов РЗЭ в присутствии ЭДТА: наиболее эффективное разделение осуществляется при 2—5-кратном избытке H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в отсутствие избытка минеральных кислот

(рН не менее 2,0) и избытка комплексообразующего агента.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности разделения РЗЭ в виде отдельных фракций. В то же время во всех этих работах выбор оптимальных условий фракционного осаждения РЗЭ осуществлялся чисто эмпирическим путем. Такой путь, однако, является трудоемким из-за необходимости варьирования 4 параметров: концентраций иона металла, оксалата, лиганда и иона водорода (рН). Такое положение отчасти объясняется отсутствием в литературе надежных данных по составу и устойчивости образующихся в такой системе частиц.

В предыдущей работе [7] в рамках обобщенных уравнений реакции, описывающих взаимодействия всех частиц, присутствующих в растворе, проведен термодинамический анализ условий равновесия в системе осадок малорастворимой соли — водный раствор в присутствии аниона, обладающего комплексообразующими свойствами, и постороннего комплексообразующего агента. В рамках такого подхода критерием осаждения — растворения осадка в зависимости от условий опыта (рН раствора, общие концентрации иона металла, аниона и комплексообразующего агента) служит



изменение энергии Гиббса. Принимая во внимание, что в настоящее время известны достаточно надежные данные по составу и устойчивости образующихся в системе  $L_n-Ox-L-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  частиц, представляет интерес рассмотреть термодинамический расчет оптимальных условий осаждения и выбор наиболее подходящего комплексообразующего агента, используя при этом подход, развитый в [3, 7]. Этому и посвящена настоящая работа.

Обобщенное уравнение реакции при осаждении—растворении оксалатов РЗЭ ( $L_nOx_3$ ) в присутствии комплексообразующих агентов (L) с учетом образования оксалатных комплексов  $L_nOx_i$  [3], комплексов типа  $L_nL$  и протонированных комплексов  $L_nH_iL$  имеет вид (1—2):

$$\begin{aligned} & 1/2Ln_2Ox_{3(ТВ)} + (\bar{m}-3/2) \sum_{i=0}^n f_{H_iOx} H_iOx + \\ & + \bar{k} \sum_{i=0}^p f_{H_iL} H_iL + \{\bar{n}(3/2-\bar{m}) - \\ & - \bar{k}(\bar{p}-1)\} H = \sum_{i=1}^m f_{LnOx_i} LnOx_i + \\ & + \sum_{i=0}^k f_{LnH_iL} LnH_iL, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \bar{n}(3/2-\bar{m}) - \bar{k}\bar{p} \geq \bar{k}, \\ & 1/2Ln_2Ox_{3(ТВ)} + (\bar{m}-3/2) \sum_{i=0}^n f_{H_iOx} H_iOx + \\ & + \bar{k} \sum_{i=0}^p f_{H_iL} H_iL + \{\bar{k}(\bar{p}-1) - \\ & - \bar{n}(3/2-\bar{m})\} OH = \sum_{i=1}^m f_{LnOx_i} LnOx_i + \\ & + \sum_{i=1}^k f_{LnH_iL} LnH_iL + \\ & + \{\bar{k}(\bar{p}-1) - \bar{n}(3/2-\bar{m})\} H_2O, \\ & \bar{n}(3/2-\bar{m}) - \bar{k}\bar{p} \leq \bar{k}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\bar{n}$ ,  $\bar{p}$ ,  $\bar{m}$  и  $\bar{k}$  представляют собой функции Бьеррума:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{i=1}^n f_{H_iOx}, \quad \bar{p} = \sum_{i=1}^p f_{H_iL}, \quad \bar{m} = \sum_{i=0}^m f_{LnOx_i}, \\ \bar{k} &= \sum_{i=0}^k f_{LnH_iL}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для обобщенных уравнений реакции (1—2) изменение энергии Гиббса дается выражением:

$$\begin{aligned} -\Delta G &= RT \ln PP_{Ln_2Ox_3} \alpha_{Ln}^2 \alpha_{Ox}^3 - \\ &- RT \ln C_{Ln}^2 C_{Ox}^3. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\alpha_{Ln}$  и  $\alpha_{Ox}$  — коэффициенты побочных реакций иона РЗЭ и оксалата:

$$\alpha_{Ln} = 1 + \sum_{i=1}^m \beta_{LnOx_i} [Ox]^i + \beta_{LnL} [L] (1 + \sum_{i=0}^k K_{LnH_iL} [H]^i), \quad (5)$$

$$\alpha_{Ox} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_{H_iOx} [H]^i, \quad (6)$$

$$\alpha_L = 1 + \sum_{i=1}^p \beta_{H_iL} [H]^i, \quad (7)$$

$$\alpha_L [L] = C_L.$$

Через  $C_{Ln}$ ,  $C_{Ox}$  и  $C_L$  обозначены общие концентрации иона РЗЭ, оксалата и комплексообразующего агента соответственно.

В рамках данного подхода при  $-\Delta G < 0$  термодинамически возможно образование осадка, при  $-\Delta G > 0$  его растворение. Условие  $-\Delta G = \min$  соответствует значениям  $C_{Ln}$ ,  $C_{Ox}$ ,  $C_L$  и pH, при которых осуществляется наиболее полное выпадение осадка.

Другим критерием эффективности разделения служит разность энергий Гиббса при постоянных  $C_{Ln}$ ,  $C_{Ox}$  и  $C_L$  для разных значений pH. Для двух РЗЭ, например  $L'n$  и  $L''n$ , из (4) для этого критерия можно получить выражение:

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{-\Delta G}{2,3 RT} \right) &= \frac{\Delta G''}{2,3 RT} - \frac{\Delta G'}{2,3 RT} = \lg PP_{L'n_2Ox_3} - \\ &- \lg PP_{L''n_2Ox_3} + 2 \lg \times \\ &\times \left\{ \frac{1 + \beta_{L'nOx} [Ox] + [L] \beta_{L'nL} (1 + K_{L'nH_iL} [H])}{1 + \beta_{L''nOx} [Ox] + [L] \beta_{L''nL} (1 + K_{L''nH_iL} [H])} \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет дать сравнительную оценку влияния различных факторов на изменение энергии Гиббса. В частности, с помощью (8) можно определить наиболее эффективный комплексообразующий агент L при фракционном осаждении оксалатов РЗЭ. Условие  $\Delta(-\Delta G/2,3 RT) \equiv \max$  (условие наиболее хорошего разделения  $L'n$  и  $L''n$ ) для системы  $L_n-Ox-L-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  будет выполняться при максимальном значении функции (8).

Нами были исследованы системы  $L_n-Ox-ЭДТА-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  (I) и  $L_n-Ox-ЦДТА-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  (II) (ЦДТА—транс-циклогександиаминтетрауксусная кислота), а также для сравнения система  $L_n-Ox-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  (III) (в

Таблица 1. Значения произведений растворимости оксалатов РЗЭ и общих констант образования комплексов, присутствующих в системах I, II и III

РЗЭ	$\lg PP_{Ln_2Ox_3}$ [3]	$\lg \beta_{LnOx}$ [3]	$\lg \beta_{LnЭДТА}$ [4]	$pK_{LnЭДТА}$ [4]	$\lg \beta_{LnЦДТА}$ [4]	$pK_{LnЦДТА}$ [4]
La	25,92	5,66	15,1	2,02	16,26	2,24
Gd	28,59	6,68	17,1	1,53	18,77	2,23
Dy	27,68	6,55	18,0	1,10	19,69	2,16
Lu	26,70	6,19	19,1	0,70	21,51	2,31

отсутствии комплексообразующего агента) на примере La, Gd, Dy и Lu.

Поскольку из экспериментальных данных [9] известно, что количественное осаждение оксалатов РЗЭ достигается при  $C_{Ln}$  не менее  $10^{-2}$  М, можно фиксировать значение  $C_{Ln} = 1 \times 10^{-2}$  М и рассмотреть зависимость  $\Delta G = f(pH, C_{Ox}, C_L)$ .

Общие константы образования оксалатных комплексов  $\beta_{LnOx}$ , комплексов с ЭДТА и ЦДТА  $\beta_{LnЭДТА}$  и  $\beta_{LnЦДТА}$ , константы кислотной диссоциации  $K_{LnЭДТА}$  и  $K_{LnЦДТА}$ , константы диссоциации  $H_2C_2O_4$ , ЭДТА и ЦДТА  $\beta_{H_iOx}$ ,  $\beta_{H_iЭДТА}$  и  $\beta_{H_iЦДТА}$  соответственно, а также значения  $PP_{Ln_2Ox_3}$  приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2. Значения констант диссоциации щавелевой кислоты [2], ЭДТА и ЦДТА [4]

Кислота	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$
$H_2C_2O_4$	1,4	3,8	—	—
ЭДТА	1,99	2,67	6,16	10,26
ЦДТА	2,40	3,52	6,12	11,70

Результаты расчета  $-\Delta G$  в интервале pH 0—8 для системы I показали, что оптимальные условия разделения (минимальные значения  $-\Delta G$  и максимальные значения  $\Delta(-\Delta G)$ ) выполняются при  $C_{Ox} = 7,5 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-2}$  М. Полученные данные для этой системы хорошо согласуются с экспериментальными данными [8] (рис. 1).

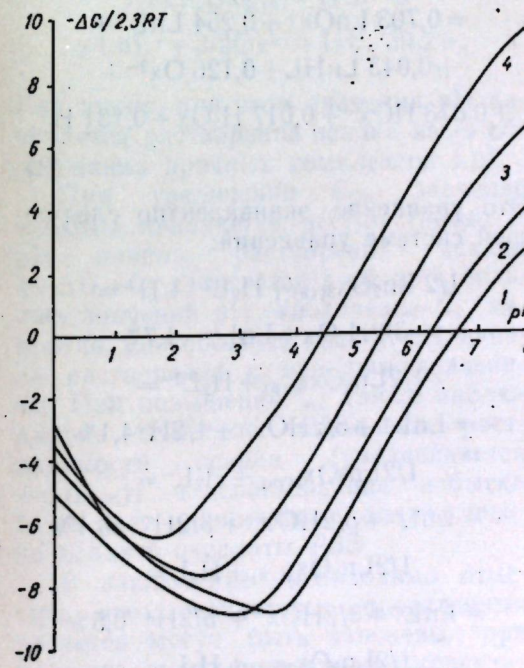


Рис. 1. Зависимость  $-\Delta G$  от pH для системы  $L_n-Ox-ЭДТА-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  при  $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{Ox} = 7,5 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-2}$  М: 1—La, 2—Gd, 3—Dy, 4—Lu

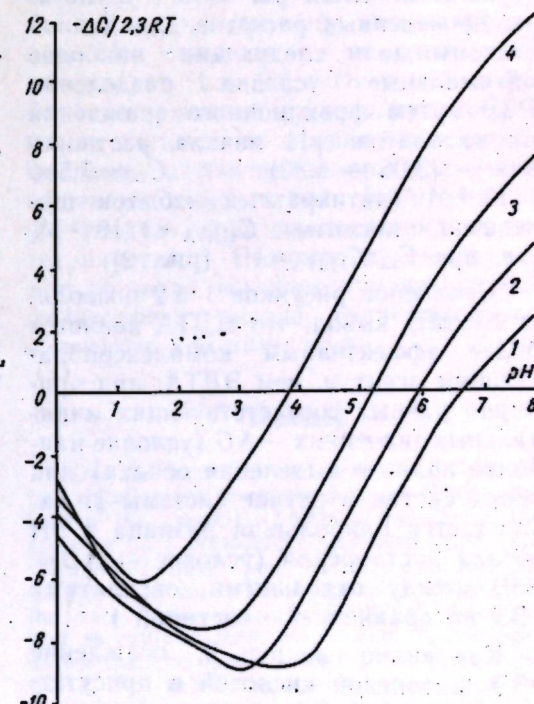


Рис. 2. Зависимость  $-\Delta G$  от pH для системы  $L_n-Ox-ЦДТА-Ln_2Ox_{3(ТВ)}$  при  $C_{Ln} = 1 \times 10^{-2}$  М,  $C_{Ox} = 7,5 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{ЦДТА} = 1 \cdot 10^{-2}$  М. Обозначения — см. рис. 1



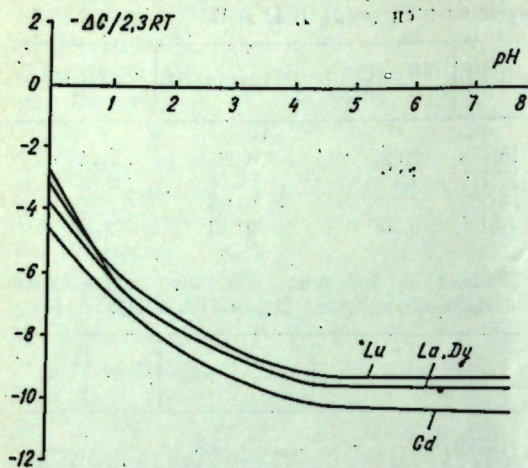


Рис. 3. Зависимость  $-\Delta G$  от pH для системы  $Ln-Ox-Ln_2Ox_{3(тв)}$  при  $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-2} M$ ,  $C_{Ox} = 7,5 \cdot 10^{-2} M$ . Обозначения — см. рис. 1

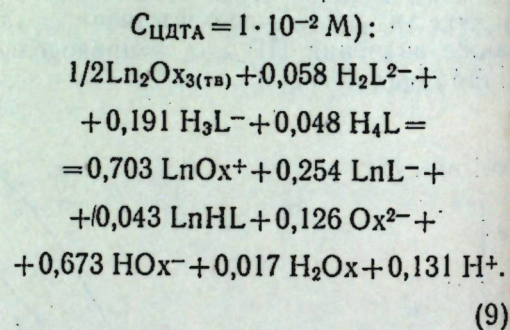
Для системы II проведены расчеты для следующих значений переменных параметров ( $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-2} M$ ):  $C_{Ox} = 1,5 \cdot 10^{-2} M$  ( $C_{Ox}:C_{Ln}:C_L = 1,5:1:1$ ),  $7,5 \cdot 10^{-2} M$  ( $C_{Ox}:C_{Ln}:C_L = 7,5:1:1$ ),  $1,5 \times 10^{-1} M$  ( $C_{Ox}:C_{Ln}:C_L = 15:1:1$ ),  $5 \cdot 10^{-2} M$  ( $C_L:C_{Ln}:C_{Ox} = 5:1:1,5$ ),  $1 \times 10^{-1} M$  ( $C_L:C_{Ln}:C_{Ox} = 10:1:1,5$ ) в интервале значений pH 0—8. Результаты проведенных расчетов для данной системы дали следующие наиболее оптимальные условия разделения РЗЭ путем фракционного осаждения их оксалатов: pH начала растворения — (3,05 — 6,80),  $C_{Ox} = 7,5 \times 10^{-2} M$  (пятикратный избыток щавелевой кислоты),  $C_{ЦДТА} = 1 \cdot 10^{-2} M$ , т.е. при  $C_{Ln}:C_{ЦДТА} = 1:1$  (рис. 2).

Сравнение рисунков 1 и 2 позволяет сделать вывод, что ЦДТА является более эффективным комплексообразующим агентом, чем ЭДТА: при примерно равных соответствующих минимальных значениях  $-\Delta G$  (условие наиболее полного выделения осадка) для обеих систем в случае системы II наблюдается наибольшая разница в pH начала растворения (условие  $-\Delta G = 0$ ) между отдельными оксалатами РЗЭ по сравнению с системой I.

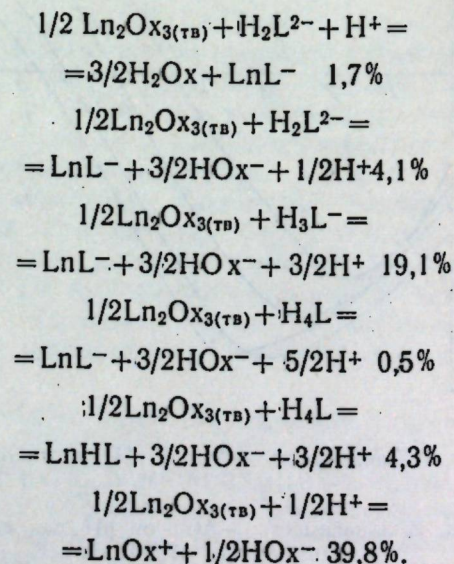
Как видно из рис. 2, осаждение РЗЭ щавелевой кислотой в присутствии ЦДТА дает хорошее разделение La, Gd, Dy и Lu, для которых, например, pH начала растворения равен 3,8; 5,2; 6,0 и 6,8, а  $\frac{-\Delta G_{min}}{2,3 RT} = -6,0$ ;

—7,6; —9,0 и —8,7 соответственно, что позволяет сделать вывод о термодинамической возможности разделения РЗЭ на отдельные фракции. Проведен также расчет для системы III при  $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-2} M$  и  $C_{Ox} = 7,5 \cdot 10^{-2} M$  (рис. 3). Легко заметить, что в этом случае получаются менее удовлетворительные результаты разделения РЗЭ на отдельные фракции.

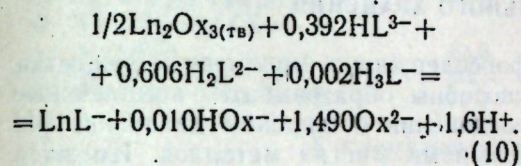
Такое поведение указанных систем обусловлено следующими факторами. При низких значениях pH ( $pH \leq 3$ ) наблюдается понижение  $-\Delta G$  с увеличением pH. В этих условиях комплексы  $LnL^-$  разрушаются из-за образования сильно протонированных частиц  $H_4L$  и вместо них появляются менее прочные комплексы  $LnOx$ . Ввиду непрочности последних происходит образование осадка. Так, при значении pH 3, когда  $-\Delta G$  принимает минимальные значения, обобщенное уравнение реакции для Gd имеет вид ( $C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-2} M$ ;  $C_{Ox} = 7,5 \cdot 10^{-2} M$ ;



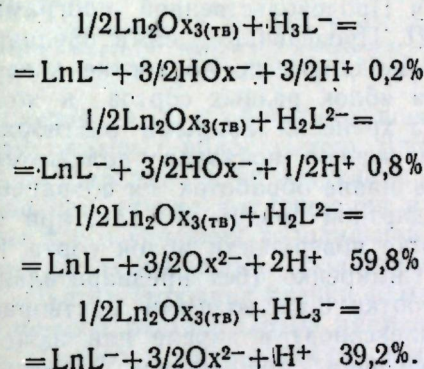
Это уравнение эквивалентно следующей системе уравнений:



Как видно, при таком значении pH в области  $pH > 3$  в растворе начинает преобладать процесс взаимодействия катиона осадка с комплексообразующим агентом, что приводит к увеличению  $-\Delta G$  и, следовательно, к увеличению растворимости осадка. В случае  $-\Delta G = 0$  (условие начала растворения осадка), pH 5,93 обобщенное уравнение имеет вид:



Данное уравнение можно разложить на следующую систему более простых уравнений:



Как видно, при этом значении pH начинается растворение осадка из-за образования прочных комплексов  $LnL^-$ .

При увеличении  $C_{Ox}$  значение  $-\Delta G_{min}$  изменяется незначительно и pH начала растворения осадка ( $-\Delta G = 0$ ) сдвигается в область больших значений pH. Увеличение  $C_L$ , напротив, способствует сдвигу pH начала растворения к меньшим значениям. При повышении  $C_L$  также наблюдается заметное повышение растворимости осадка (увеличивается  $-\Delta G_{min}$ ), и использование избытка L не дает возможности количественно осадить оксалаты РЗЭ.

В заключение необходимо отметить, что результаты проведенных расчетов могут быть уточнены при наличии соответствующих констант образования смешанных комплексов  $[LnL(C_2O_4)]^{-3}$ , так как было установлено [5], что они вносят определенный вклад в условия равновесия при растворении оксалатов РЗЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вагина Н. С. // Журн. неорганической химии. 1957. Т. 2. С. 1522.
2. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М., 1979.
3. Коренман И. М., Соколов Д. Н. // Тр. по химии и хим. технологии. 1959. № 3. С. 530—537.
4. Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов. М., 1980.
5. Логвиненко В. А. и др. // ДАН СССР. 1979. Т. 170. С. 883—886.
6. Успехи в химии и технологии РЗЭ/Под ред. Л. Айринга. М., 1970.
7. Фиштик И. Ф., Повар И. Г., Ватаман И. И. // Журн. общей химии. 1986. Т. 56. С. 739—748.
8. Brodhead K. G., Heady H. H. // Anal. Chem. 1960. Vol. 32. P. 1603—1606.
9. Weaver B. // Anal. Chem. 1954. Vol. 26. P. 479—480.
10. Cordon L., Shaver K. J. // Anal. Chem. 1953. Vol. 25. P. 784—787.

## Резюме

Решены две задачи: генерализация реакции с эффектом анализа термодинамики и кондиционирование системы  $Ln-Ox-Ln_2Ox_{3(тв)}$  в присутствии комплексонилора. В качестве примера рассмотрены La, Gd, Dy и Lu. Анализ детерминант при расчете кондиционирования оптимальных параметров фракционирования лантаниделора. Чем выше эффективность комплексона с адекватным анализом, тем больше коррелирует с факторами к кинетике эксперимента.

## Summary

On the basis of the generalized interaction equation the thermodynamic equilibria analysis in the  $Ln-Ox-Ln_2Ox_{3(тв)}$  system in the presence of a complexone has been done. The calculations have been carried out for La, Gd, Dy and Lu. The optimum conditions for the rare earth elements fractional precipitation as oxalates have been found. It has been shown that the most effective complexone is CDTA. The calculation results were found to be in good agreement with experimental data known from literature.



## НАУКА — ПРОИЗВОДСТВУ

И. С. ПОПУШОЙ, Л. Н. СЛЕСАРЬ,  
И. Э. СТАРОСТЕНКО, С. Н. ЖАРОВА, С. М. МАЛЮТЕНКОВА

### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЯБЛОК И МОРКОВИ И УПАКОВКИ НА ИХ ТОВАРНОЕ КАЧЕСТВО В УСЛОВИЯХ ХОЛОДИЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ

Увеличение длительности холодильного хранения плодов и овощей и снижение при этом потерь могут быть достигнуты изменением состава газовой среды в сторону повышения содержания углекислого газа (до 5%) путем упаковки продукции в полимерную пленку толщиной 30—60 мкм. Аналогичный эффект создается нанесением на их поверхность восковых и других гидрофобных покрытий, которые являются дополнительной мембраной, препятствующей испарению влаги и газообмену [7].

Цель настоящих исследований — изучение влияния химической обработки на качество яблок и моркови с последующей упаковкой их в полиэтиленовые пакеты, а также защитных покрытий на поверхность плодов и корнеплодов в условиях длительного холодильного хранения.

В качестве объекта исследований использованы плоды яблоки сортов Джонатан и Старкинг (из ВНР) и морковь сорта Лосиноостровская 13. Продукция хранилась в холодильной камере Невской межрайонной плодово-овощной базы г. Ленинграда при температуре  $0 \pm 0,05^\circ\text{C}$  и относительной влажности 88—92%. Химическая обработка поверхности плодов и корнеплодов и упаковка в полимерную пленку произведены в середине марта, т. е. после их хранения в течение более 3 месяцев. После химической обработки и упаковки продукция хранилась 40 суток, затем характеризовались показатели товарного качества и химический состав (табл. 1—3).

Для химической обработки поверхности плодов и корнеплодов использованы водные растворы комплексонов: оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) и нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТФ). Эти фос-

форсодержащие мономерные вещества способны образовывать комплексные соединения в широком диапазоне pH с ионами многих металлов. Имеются данные о применении этих комплексонов во многих отраслях народного хозяйства, в том числе и для решения задач Продовольственной программы [1, 2]. Проведенные нами предварительные опыты по обработке поверхности яблок разных сортов в конце срока хранения водными растворами комплексонов показали положительное влияние обработок на сохранение стандартной продукции. Так, при обработке поверхности яблок сорта Ренет Симиренко (без предварительной обработки 0,1% водными растворами комплексонов) в апреле или июне и дальнейшем холодильном хранении снизились потери из-за физиологических (загар) и микробиологических заболеваний, выход стандартной продукции в конце июня — начале июля был более чем в 2 раза выше по сравнению с контролем. Положительный эффект, по-видимому, может быть связан со способностью комплексонов образовывать прочные комплексоны с такими металлами, как медь, железо, — катализаторами окислительных процессов. Кроме того, смачивание поверхности плодов, обладающих в конце хранения пониженной устойчивостью к микробиологическим заболеваниям, водными растворами кислот снизило их зараженность возбудителями заболеваний, что привело к уменьшению потерь по техническому браку. Однако развитие заболеваний на уже заболевших плодах после обработки стало более интенсивным, что увеличило потери, отнесенные к абсолютному отходу.

В настоящей работе 0,025% водные растворы комплексонов НТФ и ОЭДФ

Таблица 1. Изменение товарного качества и химический состав моркови сорта Лосиноостровская 13 в зависимости от способа хранения

Вариант	Состав для обработки поверхности моркови, масс %, остальное — вода	Показатели товарного качества, %			Химический состав		
		стандарт	потери от болезней	естественная убыль массы	сухие вещества, %	общее содержание сахаров, %	β-каротин, мг%
<i>В сетках</i>							
1	Контроль без обраб.	74,4	13,6	15,0	10,7	3,0	13,8
2	100 — вода (мытая)	47,3	37,2	15,5	11,2	3,2	13,7
3	1,5 ПВС+0,1 СК+ +2 CaCl <sub>2</sub>	83,6	7,8	8,5	11,0	4,2	20,4
4	1,5 ПВС+0,025 НТФ	83,1	9,1	7,8	11,2	4,4	20,8
5	1,5 ПВС+0,025 ОЭДФ	72,0	17,3	10,7	11,1	3,8	18,2
<i>В полиэтиленовых пакетах с перфорацией</i>							
6	100 — вода (мытая)	68,7	29,7	1,6	9,9	4,7	22,6
7	0,025 НТФ	85,7	14,1	1,2	10,8	4,7	20,2
8	0,025 ОЭДФ	92,8	5,8	1,4	11,6	4,9	23,6

Примечания. В вариантах 3—5, 8 обработке подвергалась мытая морковь. Общее содержание сахаров и содержание β-каротина — в расчете на сырое вещество. Исходное содержание сухих веществ — 11,9%, сахаров — 7,2%, β-каротина — 24,2 мг%.

использовали для обработки поверхности немых яблок сортов Джонатан и Старкинг с последующим их хранением (после высушивания в течение 2 ч в условиях холодильной камеры) в герметичных полиэтиленовых пакетах (толщина пленки 40 мкм). Кроме того, раствор ОЭДФ применяли для обработки поверхности мытых корнеплодов моркови, а раствор НТФ — для обработки немых. После сушки в течение 2 ч продукция заложена на хранение в перфорированные полиэтиленовые пакеты.

Комплексоны НТФ и ОЭДФ (также в количестве 0,025%) введены в состав защитного покрытия на основе поливинилового спирта (ПВС), а именно: для обработки поверхности мытых яблок или корнеплодов моркови использованы водные растворы, содержащие 1,5% ПВС и 0,025% комплексона. После высушивания в течение 2 ч яблоки и морковь хранили в сетках (по 1 кг в каждой). В этих же условиях хранили продукцию, обработанную составом, содержащим 1,5% ПВС, 0,1% сорбиновой кислоты и 2% хлорида кальция.

При хранении в сетках мытой водой моркови сорта Лосиноостровская 13 (табл. 1) значительно снижается выход стандартной продукции по ГОСТу 1721—85 по сравнению с немойтой. Это объясняется нарушением

технологических правил хранения моркови, в которых предусмотрены меры, предотвращающие подвядание: нельзя тщательно очищать и нарушать целостность покровных тканей [7]. Подвядание и потеря тургора способствуют поражению тканей патогенными микроорганизмами, в результате чего потери от болезней возрастают на 23,6% (табл. 1, вар. 2 по сравнению с вар. 1).

Нанесение защитных покрытий на поверхность мытых корнеплодов (вар. 3—5) повышает устойчивость к болезням, препятствует испарению влаги, создает в их внутренних тканях измененную газовую атмосферу с повышенным содержанием углекислоты, что снижает интенсивность обменных процессов. Особенно хорошие результаты получены при использовании составов на основе 1,5% раствора ПВС, содержащих сорбиновую кислоту и хлорид кальция (вар. 3) или комплексон НТФ (вар. 4). В обоих случаях выход стандартной продукции на 12% выше, чем при хранении немойтой продукции, за счет снижения потерь из-за заболеваний (на 4,5—5,8%) и естественной убыли массы (на 6,5—7,2%). При использовании состава на основе ПВС, содержащего ОЭДФ, не удается снизить потери из-за заболеваний (они выше на 3,7% по сравнению с вар. 1),



однако уменьшается естественная убыль массы.

О снижении интенсивности обменных процессов при нанесении защитных покрытий свидетельствуют данные химического состава корнеплодов. Для вариантов 3—5 имеет место меньший расход сухих веществ, более высокое содержание сахаров (на 0,8—1,2%) и особенно β-каротина (на 4,4—7,0%), чем при хранении немывтых корнеплодов (вар. 1).

Эти данные сравнивались с результатами, полученными при хранении моркови в полимерной упаковке. Выбран вариант с использованием упаковки с перфорацией, так как имеются сведения об отрицательных последствиях хранения моркови в герметичной упаковке, при которой нарушается обмен веществ и возникают физиологические заболевания, прорастание [3, 7]. Использование перфорированной полимерной упаковки позволило значительно снизить потери по естественной убыли массы (1,2—1,6%) по сравнению с вариантами хранения немывтой моркови в сетках (15%). Кроме того, снижение интенсивности обменных процессов проявляется в значительно меньшем расходе сахаров — 4,7—4,9% (при хранении немывтой продукции в сетках — 3,0%), в лучшем варианте с защитным покрытием (№ 4) — 4,4%, содержание β-каротина также выше — 20,2—23,6%.

Однако при хранении мытой моркови в перфорированных полиэтиленовых пакетах имеют место большие потери из-за подвядания и гниения (29,7%). В результате, несмотря на значительное снижение естественной убыли массы, выход стандартной продукции в этом варианте на 2,7% ниже, чем при хранении немывтой продукции в сетках. Это свидетельствует о нецелесообразности хранения мытой моркови в полимерной упаковке перед реализацией в розничной торговле даже в течение непродолжительного времени.

При обработке поверхности мытой моркови раствором комплексона ОЭДФ потери значительно ниже (5,8%), что позволяет получить наиболее высокий выход стандартной продукции (92,8%) по сравнению со всеми другими испытанными вариантами

хранения. Обработка раствором комплексона НТФ немывтой моркови дает более низкий выход стандартной продукции (85,7%), однако он выше, чем во всех вариантах хранения в сетках (в том числе и с применением защитного покрытия), и выше (на 17%), чем при хранении мытой моркови в перфорированных пакетах. Возможно, это объясняется комплексообразующим действием НТФ и ОЭДФ, когда в прочные комплексоны связываются ионы металлов, катализирующих окислительные процессы, и ионы металлов, необходимых для нормальной жизнедеятельности патогенных микроорганизмов.

Таким образом, показано, что хранение мытой моркови в сетках и в перфорированных полиэтиленовых пакетах нецелесообразно, так как приводит к значительным потерям из-за подвядания и гниения. Эти потери снижаются, если мытую морковь перед упаковкой в перфорированный пакет обработать водным раствором комплексона (ОЭДФ или НТФ). В этом случае удается не только сохранить питательные вещества и витамины, но и получить высокий выход стандартной продукции. Эффект полимерной упаковки, создающей измененную газовую среду с повышенным содержанием углекислоты, может компенсировать нанесение защитных покрытий при дальнейшем хранении в сетках. Использование ПВС в качестве полимерной основы для покрытия, содержащего сорбиновую кислоту и хлорид кальция, а также комплексон НТФ, дает возможность получить близкие результаты по выходу стандартной продукции [4].

Качество продукции при хранении в значительной мере зависит от сорта яблок и времени обработки и упаковки. Сорта Джонатан и Старкинг относятся к I помологической группе, продолжительность хранения для сорта Джонатан — до марта—апреля, для сорта Старкинг (клон сорта Делишес) — до мая—июня [5]. Однако, по другим сведениям [6], для обоих сортов возможная длительность хранения в холодильных каме-

Таблица 2. Изменение товарного качества яблок в зависимости от способа хранения в течение 40 сут (с середины марта)

Вариант	Состав для обработки поверхности яблок, масс%, остальное — вода	Показатели товарного качества, %			
		стандарт		потери	
		I сорт	II сорт	технич. брак	естеств. убыль массы
<i>Джонатан</i>					
<i>В сетках</i>					
1	Контроль, без обработки	24,7	54,5	19,6	1,2
2	1,5 ПВС+0,1 СК+2 СаCl <sub>2</sub>	71,9	8,3	17,3	2,5
3	1,5 ПВС+0,025 НТФ	30,4	38,5	28,8	2,3
4	1,5 ПВС+0,025 ОЭДФ	42,0	25,5	30,9	1,6
<i>В герметичных полиэтиленовых пакетах</i>					
5	Контроль, без обработки	58,4	16,3	25,2	0,1
6	100 — вода (мытые)	37,6	29,0	32,6	0,8
7	0,025 НТФ	45,5	24,8	28,6	1,1
8	0,025 ОЭДФ	57,4	18,5	22,5	1,6
<i>Старкинг</i>					
<i>В сетках</i>					
9	Контроль, без обработки	87,7	7,7	3,0	1,6
10	1,5 ПВС+0,1 СК+2 СаCl <sub>2</sub>	89,1	4,4	4,2	2,3
11	1,5 ПВС+0,025 НТФ	97,7	0	0	2,3
12	1,5 ПВС+0,025 ОЭДФ	92,5	0	5,2	2,3
<i>В герметичных полиэтиленовых пакетах</i>					
13	Контроль, без обработки	90,9	6,0	3,0	0,1
14	100 — вода (мытые)	99,4	0	0	0,6
15	0,025 НТФ	97,4	0	2,0	0,6
16	0,025 ОЭДФ	97,6	0	1,6	0,8

Примечание. В вариантах 2—4 и 10—12 обработке подвергались мытые яблоки.

рах определяется в 180 сут, а в РГС — 270. Полученные нами данные показывают, что в одинаковых условиях хранения лежкость яблок сорта Джонатан значительно ниже, чем сорта Старкинг: при хранении продукции в сетках в начале мая (снятие с хранения) получено 79,2% стандартной продукции (из них 24,7% I сорта) для сорта Джонатан и 95,4% (из них 87,7% I сорта) для сорта Старкинг (табл. 2, вар. 1 и 9). Таким образом, в момент химической обработки поверхности плодов и упаковки яблоки сорта Джонатан должны были быть сняты с хранения и реализованы, так как срок их хранения истек, защитные свойства плодов были ослаблены. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что обработка пленкообразующими защитными составами, а также хранение в герметичной полиэтиленовой упаковке могут способствовать сохранению качества про-

дукции. Так, лучшее из испытанных защитное покрытие, содержащее ПВС, сорбиновую кислоту и хлорид кальция, позволяет повысить выход стандартной продукции I сорта на 47,2% по сравнению с результатами хранения необработанных яблок в тех же условиях (вар. 2 по сравнению с вар. 1). Однако общий выход стандартной продукции (I+II сорт) при этом возрастает всего на 1%. Другие покрытия (вар. 3, 4), содержащие комплексоны НТФ и ОЭДФ, в этих условиях позволяют несколько повысить выход продукции I сорта (на 6,7—17,3%), однако общий выход стандартной продукции снижается за счет увеличения потерь (технический брак). Очевидно, концентрация пленкообразующего компонента в составе ПВС недостаточна, так как нанесение покрытия не приводит к снижению потерь от естественной убыли массы. Тем не менее все покрытия, особенно



Таблица 3. Химический состав яблок в зависимости от способа хранения (варианты хранения — в табл. 2)

Показатель	Начало хранения	Снятие с хранения; по вариантам (с учетом убыли массы)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Джонатан</b>									
Сухие вещества, %	15,0	13,9	14,4	14,7	14,7	14,5	14,2	14,0	14,6
Аскорбиновая кислота, мг%	5,0	2,8	4,2	2,3	3,8	3,9	3,2	3,5	4,4
Общая титруемая кислотность, %	0,30	0,22	0,26	0,22	0,25	0,20	0,22	0,24	0,27
Общее содержание сахаров, %	13,3	12,0	12,4	12,6	12,6	12,4	12,6	12,6	12,8
<b>Старкинг</b>									
Сухие вещества, %	14,1	13,0	13,2	13,8	13,4	13,4	13,7	13,5	13,0
Аскорбиновая кислота, мг%	2,6	1,2	1,5	2,1	1,7	1,4	2,2	1,7	1,7
Общая титруемая кислотность, %	0,22	0,10	0,14	0,20	0,14	0,30	0,20	0,16	0,16
Общее содержание сахаров, %	12,4	11,0	11,4	12,0	11,4	11,1	11,8	11,4	11,4

в вариантах 2 и 4, положительно влияют на химический состав яблок при снятии с хранения (табл. 3) по сравнению с необработанными яблоками (вар. 1). В этом случае имеет место меньший расход сухих веществ, более высокое содержание сахаров, аскорбиновой кислоты, более высокая титруемая кислотность, что говорит о снижении интенсивности протекания биохимических процессов и замедлении старения плодов.

При помещении яблок сорта Джонатан в герметичные полиэтиленовые пакеты обработка поверхности плодов как водой (вар. 6), так и растворами комплексонов (вар. 7, 8) не приводит к положительному результату: снижается выход продукции I сорта, возрастают потери по техническому браку и естественной убыли массы (по сравнению с вар. 5). Лишь обработка раствором ОЭДФ (вар. 8) дает на 1,2% более высокий выход стандартной продукции и более низкие потери из-за гниения и физиологических заболеваний, чем необработанная продукция (вар. 5). Это отражается и в данных химического состава яблок: обработка ОЭДФ позволяет сохранить в плодах при хранении в герметичной упаковке самое высокое содержание сухих веществ, в том числе сахаров, аскорбиновой кислоты, наиболее высокую титруемую кислотность, т. е. снизить интенсивность биохимических процессов, в том числе окислительных.

При хранении в сетках яблок сорта Старкинг с более высокими леж-

костью и продолжительностью хранения все защитные покрытия (вар. 10—12 по сравнению с вар. 9) позволяют повысить выход продукции I сорта, особенно покрытие на основе ПВС, содержащее комплексон НТФ: 97,7% продукции I сорта, отсутствие продукции II сорта и потерь по техническому браку. Естественная убыль массы, как и для яблок сорта Джонатан, выше при нанесении защитного покрытия. О замедлении биохимических процессов говорят данные химического состава яблок (табл. 3, вар. 9—12), причем лучшие результаты по сохранению питательных, вкусовых веществ и витаминов получены также по варианту 11 (обработка составом, содержащим ПВС и НТФ).

В герметичной полиэтиленовой упаковке (вар. 13—16) лучше всего сохранились яблоки, мытые водой (вар. 14): продукция только I сорта. Для невымытых яблок в тех же условиях получено 6% продукции II сорта и 3% технического брака. Дополнительная обработка растворами комплексонов не дала преимуществ по сравнению с обработкой водой без добавок (вар. 15, 16): имеются потери по техническому браку. Данные химического состава (табл. 3) также лучшие для яблок, мытых водой.

Таким образом, для яблок сорта Джонатан в конце срока хранения значительное повышение выхода продукции I сорта, увеличение продолжительности хранения до мая и улучшение показателей химического состава

ва обеспечит нанесение на поверхность плодов защитного покрытия, содержащего ПВС, сорбиновую кислоту и хлорид кальция. Положительные результаты по тем же показателям могут быть достигнуты также при помещении невымытых или мытых раствором комплексона ОЭДФ яблок в герметичную полиэтиленовую упаковку, однако защитное покрытие поверхности плодов и овощей эффективнее. Для яблок сорта Старкинг с более высокой лежкостью будут снижены потери, повысится выход продукции I сорта и улучшатся показатели химического состава при нанесении на поверхность плодов защитных покрытий на основе ПВС, содержащих комплексоны (особенно НТФ), а также помещении в герметичную полимерную упаковку мытых водой яблок.

Полученные результаты показывают эффективность химической обработки поверхности плодов и корнеплодов и применения герметичной и перфорированной полимерной упаковки даже в конце срока хранения, перед реализацией. В зависимости от вида и сорта продукции, времени упаковки и химической обработки могут быть использованы различные виды хранения продукции, в том числе и создающие измененный состав газовой среды. Правильно выбранный способ химической обработки и упаковки может привести к значительному увеличению выхода стандартной продукции и снижению потерь в момент реализации. Необходимы дальнейшие исследования эффективности применения комплексонов для химической обработки поверхности плодов и овощей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. XXIX, № 3. С. 261—265.
2. Кабачник М. И., Дятлова Н. М., Медведь Т. Я. и др. // Хим. пром-сть. 1975. № 4. С. 254—256.
3. Николаева М. А. Хранение плодов и овощей на базах. М., 1986.
4. Попшой И. С., Коротышева Л. Б., Сле-

5. Франчук Е. П. Товарные качества плодов. М., 1986.
6. Хранение плодов/Пер. с нем. И. М. Спичкина. Под ред. и с предисл. А. М. Ульянова. М., 1984.
7. Широков Е. П. Технология хранения и переработки плодов и овощей. М., 1978.

#### Резюме

Мере Ионатан ши Старкинг, прекум ши морковь де соул Лосиноостровская 13 ау фост пласате спре сфыршитул депозитэрий фригорифере ( $0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , умидитатя релативэ 88—92%) ын филеурь сау пакете полимериче ерметиче (мереле) ши перфорате (морковий) суб формэ де продукция нетрататэ сау трататэ кимик. Ын амбалаж полимерик ерау пэстрате мереле ши морковий, супрафаца кэрора ера спэлатэ ку апэ ши ку солуций (0,025%) де комплексонь: ачид оксидетилидендифосфоник сау ачид нитрилтриметилфосфоник. Ын филеурь се пэстрау фруктеле ши редэчиноаселе, пе супрафаца кэрора ау фост апликате пеликуле де протекцие кэпэтате прин тратаря ку композиций, концинынд 1,5% АПБ, прекум ши 0,1% де ачид сорбик ши 2% де калчу клорос сау 0,025% ОЭДФ сау НТФ.

#### Summary

Jonatan and Starking apples and the Losinoostrovskaja 13 carrot were placed by the end of their cold storage ( $0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , RH 88—92%) into polymeric nets or bags hermetic (apples) and perforated (carrot) in form of non-treated or chemical treated products. In polymeric packing were kept the apples and carrots whose surface had been washed with water and solutions (0,025%) of complexons: oxyethylidendiphosphonic or nitriltrimethylphosphonic acids. In nets were kept the fruits and carrots whose surface had been covered with a protective pellicle.

Ленинградский институт советской торговли им. Ф. Энгельса, Институт физиологии и биохимии растений АН МССР

Поступила 15.12.88



В. И. ЦЫГАНШ, А. Ф. ПАЛИЙ,  
А. П. ЛЕВИЦКИЙ, Д. А. ЦЫГАНШ

ОЦЕНКА ПИТАТЕЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ ЗЕРНА  
ДВОЙНЫХ МУТАНТОВ КУКУРУЗЫ o2su2

В селекции кукурузы на качество большое внимание уделяется вопросу повышения плотности зерна кукурузы опейк-2 и нормализации физической структуры ее эндосперма. Решение этой проблемы позволило бы в значительной степени уменьшить различия между высоколизиновыми и обычными гибридами по таким хозяйственно ценным признакам, как урожайность, масса зерна, влажность его при уборке, восприимчивость к грибным заболеваниям и др. Улучшенная по своим хозяйственным признакам высоколизиновая кукуруза бесспорно могла бы занять достойное место среди зернофуражных культур. С целью нормализации физической структуры эндосперма опейк-2 нами и другими исследователями продолжают поисковые работы, основанные на использовании генотипической изменчивости, которая обусловлена действием генов-модификаторов, а также взаимодействием эндоспермовых мутаций, и прежде всего сочетаний o2su2 и o2wx [1, 5, 7].

Однако с улучшением консистенции зерна изменяется аминокислотный и фракционный состав белка, в частности может снижаться содержание лизина и несколько ухудшаться качество зерна [1, 2]. В связи с этим исследование кормовой ценности зерна является важной задачей в процессе селекции на улучшение физической структуры эндосперма кукурузы опейк-2.

Целью настоящей работы было изучение биохимических особенностей зерна и питательной ценности двойного мутанта o2su2 в сравнении с обычным и опейк-2 аналогами гибридов кукурузы.

Гибриды опейк-2 (o2o2), нормальные формы (++) и двойные рецессивы (o2su2) выращивали на изолированном участке на однорядковых деланках площадью 5 м<sup>2</sup> в двух повторностях. У гомозиготных растений o2o2 и ++ удаляли метелки до их цвете-

ния. Образцы зерна o2o2 и o2su2 для кормления лабораторных животных составляли из смеси зерна 5 одноименных гибридов. В контрольных вариантах опытов по кормлению использовали обычное по консистенции зерно гибридов Краснодарский 303 ТВ и Пионер 3978.

Оценку зерна проводили в лаборатории биохимии растений Всесоюзного селекционно-генетического института. Аминокислотный состав зерна определяли на аминокислотном анализаторе КЛА-5. Содержание триптофана измеряли после папанового гидролиза спектрофлуориметрическим методом [3], а метионина — после гидролиза проназой нитропруссидным методом [4]. Фракции белка извлекали путем последовательной экстракции муки 5% раствором K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80% этиловым спиртом, 0,2% раствором NaOH при комнатной температуре. Общий азот определяли по Кьельдалю с последующим пересчетом на сырой белок N×6,25, переваримость белка — по ранее описанной методике [6]. Биологическую оценку зерна проводили ростовым методом [8], используя породу белых крыс Вистар при индивидуальном кормлении в 5-кратной повторности. Диеты готовили по методике, описанной Рядчиковым и Добровольской [9]. О питательной ценности изучаемых образцов судили по среднесуточным привесам (г/сутки) и коэффициенту эффективности белка (г привеса на 1 г белка). Статистическую обработку данных проводили разностным методом.

Биохимический анализ зерна показал, что гибриды с генотипом o2su2, o2o2 и ++ отличаются по содержанию отдельных питательных веществ (табл. 1).

Роговидное по консистенции зерно o2su2 содержит больше жира, меньше крахмала, чем зерно гибридов o2o2 и ++. Зерно двойного мутанта o2su2, как и o2o2, имеет лучшую переваримость in vitro по сравнению с обыч-

Таблица 1. Биохимический состав зерна гибридов кукурузы ++, o2o2 и o2su2 (урожай 1984 г.), %

Показатель	Генотип зерна			o2su2, % от	
	++	o2o2	o2su2	++	o2o2
Крахмал	59,7	56,4	46,5	77,9	82,4
Жир	3,5	4,3	5,8	160,6	134,9
Протеин	7,3	8,2	8,1	110,9	98,8
Переваримость белка	51,6	53,5	53,3	103,3	99,6

ным зерном. Определенные различия обнаружены и во фракционном составе белка. Гибриды o2su2 при практически одинаковом с опейковыми уровнем белка в зерне содержат примерно в 2 раза больше зеина и значительно меньше альбуминов-глобулинов (табл. 2). Вместе с тем уровень накопления высокоценных фракций в зерне o2su2 в 1,5 раза выше, чем в обычном, и во столько же раз меньше зеина. По остальным белковым фракциям существенных различий между изученными гибридами не выявлено. Казалось бы, такое соотношение фракций белка могло несколько ухудшить питательную ценность зерна o2su2 по сравнению с зерном опейк-2, однако опыты по кормлению белых крыс показали высокую кормовую эффективность зерна o2su2.

По результатам двухлетнего изучения среднесуточный привес животных на рационе с зерном o2su2 составил 1,54 г и превысил этот показатель животных на рационе с ++ и o2o2 зерном на 77,0 и 14,0% соответственно (табл. 3). Коэффициент эффективности белка (КЭБ) также был достоверно выше у форм o2su2 по сравнению с ++ (на 68,9%) и o2o2 гибридами (на 11,5%).

Результаты оценки питательной ценности зерна двойного мутанта o2su2

Таблица 2. Фракционный состав белка зерна гибридов ++, o2o2 и o2su2 (урожай 1983 г.), %

Фракция белка	Генотип зерна			o2su2, % от	
	++	o2o2	o2su2	++	o2o2
Водо-солевая	25,6	46,7	37,3	145,7	79,9
Спиртовая	26,9	9,0	17,3	64,3	192,9
Щелочная	34,8	27,0	28,6	82,2	105,9
Остаток	12,7	17,3	16,8	132,3	97,1
Белок	9,1	7,5	8,0	87,9	106,7

по сравнению с опейк-2 и нормальным гибридом, на первый взгляд, плохо согласуются с данными анализа фракционного состава белка этих форм: соотношение белковых фракций двойного мутанта менее благоприятно, а питательная ценность его зерна существенно выше, чем у гибридов опейк-2. Анализ полного состава аминокислот позволил вскрыть причины и дать этому обоснованное объяснение.

Установлено, что содержание важнейших лимитирующих аминокислот (лизина, триптофана, треонина, изолейцина) в белке гибридов o2su2 на 8—33% выше, чем у o2o2 (табл. 4). Кроме того, благоприятные изменения претерпел и весь аминокислотный состав белка двойного мутанта, в частности за счет снижения содержания лейцина и глютаминовой кислоты.

Несовпадение сдвига в соотношении белковых фракций в сторону повышения доли зеина с наличием сбалансированного состава аминокислот белка у двойного мутанта можно объяснить, если учесть, что фракции белка, как выяснилось в последнее время, сами по себе неоднородны и состоят из субфракций, различающихся по аминокислотному составу [8, 10]. В связи с этим надо полагать, что в составе щелочерастворимого белка o2su2 накапливается больше альбу-

Таблица 3. Характеристика биологической ценности зерна кукурузы ++, o2o2 и o2su2

Показатель	1984 г.			1985 г.			Среднее		
	++	o2o2	o2su2	++	o2o2	o2su2	++	o2o2	o2su2
Среднесуточный привес, г/сутки	0,78	1,01	1,22	0,98	1,35	1,53	0,87	1,34	1,54
o2su2, % от ++	156,4*	120,8*		199,0*	143,7*		177,0*	114,9*	
КЭБ, г/привеса, г/белка	0,85	1,09	1,33	1,26	2,13	2,26	1,03	1,56	1,74
o2su2, % от ++	156,5*	120,9*		180,4*	106,1*		168,9*	111,5*	

\* Достоверно при P<sub>01</sub>.



Таблица 4. Аминокислотный состав белка зерна гибридов кукурузы ++, o2o2, o2su2 (среднее за 1984—1985 гг.)

Аминокислота	Аминокислота, г/100 г белка			o2su2, % к	
	++	o2o2	o2su2	++	o2o2
Лизин	3,17	4,38	4,88	153,9	111,4
Триптофан	1,31	1,68	1,91	145,8	113,7
Гистидин	3,13	3,51	3,36	107,3	95,7
Аргинин	3,96	5,68	5,55	140,1	97,7
Аспарагиновая кислота	7,89	9,31	9,78	124,0	105,0
Треонин	3,84	4,09	4,43	115,4	108,3
Серин	5,85	5,02	5,05	86,3	100,6
Глютаминовая кислота	18,60	17,16	15,90	85,5	92,6
Пролин	10,36	7,61	7,79	75,2	102,4
Глицин	4,12	5,19	5,65	137,1	108,9
Аланин	7,00	6,72	6,80	97,1	101,2
Валин	4,51	5,13	5,46	121,1	106,4
Метионин	3,43	3,49	2,51	73,2	71,9
Изолейцин	3,01	2,45	3,28	109,0	133,9
Лейцин	11,35	9,42	8,86	78,1	94,0
Тирозин	3,61	3,14	3,43	95,0	109,2
Фенилаланин	4,77	4,52	4,51	94,5	99,8
Белок, %	8,40	8,35	8,25	98,1	98,8

миноподобных глютеинов, а среди компонентов зерна увеличивается доля зерноподобных глютеинов по сравнению с такими же фракциями белка у o2o2. В результате этих возможных превращений соотношение аминокислот улучшается, а кормовая ценность зерна o2su2 значительно повышается. Отсюда следует, что вполне совместимы сочетания повышенного содержания зерна с высокой биологической ценностью белка. Полученные нами данные экспериментально подтверждают эту возможность. Обнаруженная высокая доля спирторастворимого белка может обуславливать и более высокую степень стекловидности эндосперма зерна у o2su2, что является характерной особенностью двойного мутанта. Не исключено, что помимо истинного зерна определенный вклад в нормализацию эндосперма вносят также и зерноподобные белки глютеиновой фракции o2su2 [8]. Приведенная ранее биохимическая оценка белка по содержанию аминокислот [7] не выявила кормовых преимуществ зерна o2su2 перед o2o2. Данное исследование подтверждает, что наиболее надежным критерием оценки питательных свойств зерна является испытание их действия на организм животных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов А. А. // С.-х. биология. 1985. № 12. С. 23—27.
2. Белоусов А. А., Ключко П. Ф., Левиц-

- кий А. П., Белая В. М. // Докл. ВАСХНИЛ. 1986. № 11. С. 11—13.
3. Боберский Г. А. // Науч. тр. Вып. 15. Одесса, 1979. С. 46—48.
4. Зелинский В. Г. // Там же. С. 29—35.
5. Зима К. И., Нормов А. А., Радоцкая Л. В. // С.-х. биология. 1983. № 1. С. 70—75.
6. Левицкий А. П., Вовчук С. В. // Науч. тр. Вып. 15. Одесса, 1979. С. 36—45.
7. Палий А. Ф., Цыганаш В. И., Ротарь А. И. // Цитология и генетика. 1983. № 1. С. 43—47.
8. Рядчиков В. Г. Улучшение зерновых белков и их оценка. М., 1978.
9. Рядчиков В. Г., Добровольская С. В. Методы биохим. оценки белков зерна при селекции на качество. Краснодар, 1976. С. 1—30.
10. Landry J., Mureauux T. // Bull. Soc. Chem. Biol. 1970. Vol. 52. P. 10—21.

## Резюме

Се конфирма кэ боабеле де порумб o2su2 ын компарацэ ку аналожий сэй обешнуит (+++) ши де опейк-2 (o2) се деосебеск симцитор прин композиция лор биохимикэ-а концинутулуй де грэсиме, amidон, компонентий фракциilor протенче ши де аминоказизь. Де асемениа, ла порумбул o2su2 фацэ де опейк-2 ши обешнуит, капачитатя нутритивэ а боабелор есте ку мулт май ыналтэ.

## Summary

It has been stated that the maize grain o2su2 as compared with its normal (++) and opaque analogues differ considerably in its oil and starch content, the relationship of protein fractions, the amino acid content and high nutritional value.

Кишиневский сельскохозяйственный институт  
им. М. В. Фрунзе

Поступила 04.07.88

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. С. ЦУКЕРБЛАТ, А. В. КОРЯЧЕНКО, С. И. КЛОКИШНЕР

## НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАРЯДОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

При описании магнитных и спектроскопических свойств полиядерных соединений смешанной валентности (СВ) обычно используется модель изолированного кластера с мигрирующим электроном. В работах [2, 3] показано, что межкластерное взаимодействие может привести к новому явлению — стабилизации зарядово-упорядоченной (дипольной) фазы с одновременным подавлением туннелирования лишнего электрона внутри каждого кластера. Рассмотренная в [2, 3] простейшая трехэлектронная система  $d^1-d^2$  позволила установить основные особенности явления. В настоящей статье теория обобщается на случай кластеров  $d^2-d^3$  (например, димеры  $V(II)-V(III)$  в трирутиле [4]).

Пользуясь полученным в [1] спектром изолированного кластера и приближением молекулярного поля [2, 3], можно получить энергетические уровни системы:

$$\epsilon_{1,2}(S, T) = J(S-1/2)(S+3/2) \pm W(S, T),$$

$$W(S, T) = \left[ \left( \frac{S+1/2}{3} \right)^2 P^2 + (L\bar{d}(T)d_0)^2 \right]^{1/2},$$

где полный спин кластера  $S=1/2, 3/2, 5/2$ ,  $\bar{d}(T)$  — среднее значение дипольного момента

(параметр порядка).  $L$  — параметр межкластерного взаимодействия (рассматривается упорядочение только ферроэлектрического типа),  $P$  и  $J$  — параметры переноса и гайзенберговского обмена,  $d_0$  — дипольный момент кластера с локализованным электроном,  $T$  — температура. Температурная зависимость параметра порядка  $\bar{d}(T)$  определяется взаимным расположением уровней системы в неупорядоченной фазе ( $\bar{d}(T)=0$ ) и величиной межкластерного взаимодействия. Поведение системы определяется двумя безразмерными параметрами  $x=J/|P|$ ,  $y=|P|/Ld_0^2$ . На рис. 1 представлены качественно различные типы температурной зависимости параметра порядка: а) монотонное убывание  $\bar{d}(T)$  с температурой (кривая 1). Низкотемпературный предел  $\bar{d}(0) < d_0$  вследствие неполной локализации электрона в зарядово-упорядоченной фазе из-за туннелирования; б) немонотонная температурная зависимость параметра порядка, когда он сначала растет, а затем падает при увеличении температуры (кривая 3), в) случай двух фазовых переходов (кривая 2),

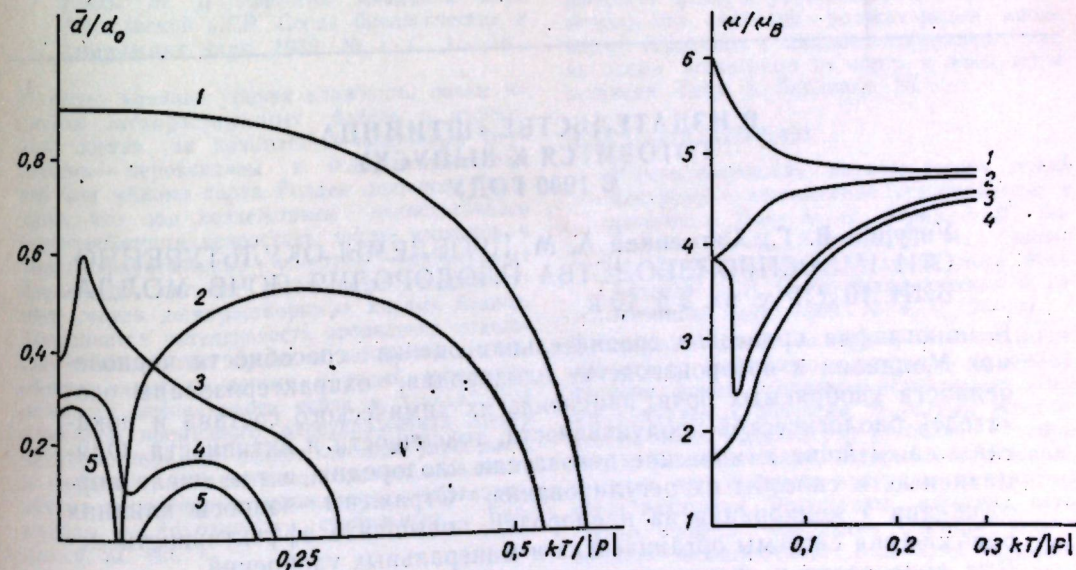


Рис. 1. Температурная зависимость среднего дипольного момента  $\bar{d}(T)$   $d^2-d^3$  кластеров смешанной валентности:

1 —  $x=1, y=1,6$ ; 2 —  $x=0,05, y=1,1$ ; 3 —  $x=0,08, y=1,4$ ; 4 —  $x=0,08, y=1,444$ ; 5 —  $x=0,08, y=1,448$

Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента  $\mu(T)$   $d^2-d^3$  кластеров смешанной валентности:

1 —  $x=0,05, y=1,0$ ; 2 —  $x=0,08, y=1,444$ ; 3 —  $x=0,1, y=1,65$ ; 4 —  $x=0,08, y=1,0$



при котором система разупорядочена не только при высоких, но и при низких температурах (объяснение см. в [3]); г) немонотонная зависимость с двумя максимумами (кривая 4); д) случай трех фазовых переходов, когда зарядовое упорядочение имеет место в двух конечных областях температур (кривая 5). Качественное объяснение этого результата состоит в следующем. При  $x=0,08$  и  $y=1,448$  основным является уровень  ${}^4A_{2u}$ , за ним следуют уровни  ${}^5A_{1g}$  и  ${}^2A_{1g}$  (см. [1]). Поскольку  $y \sim 1,5$ , зарядово-упорядоченное состояние, возникающее за счет подавления туннельного расщепления уровней со спином  $S=3/2$ , имеет место при низких температурах  $kT \ll |P|$ . При повышении температуры заселяется уровень  ${}^6A_{1g}$ . Однако диполь-дипольное взаимодействие мало по сравнению с туннельным расщеплением уровней со спином  $S=5/2$  и не может его подавить. Поэтому кристалл находится в парафазе до тех пор, пока с ростом температуры число кластеров в состоянии  ${}^2A_{1g}$  не достигает критического предела и электроны не локализуется в системе с туннельным параметром  $2P/3$ . Заселение уровня  ${}^2A_{2u}$  при дальнейшем повышении температуры приводит снова к переходу в неупорядоченное состояние.

Температурная зависимость молекулярного поля обуславливает нетривиальное поведение магнитного момента. Существенной особенностью рассматриваемых систем является возможность появления различных низкотемпературных пределов магнитного момента (рис. 2) вследствие изменения порядка уровней, обусловленного средним молекулярным полем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белинский М. И., Цукерблат Б. С., Бочан И. Г., Белинская И. С.//ТЭХ. 1987. Т. 23. № 2. С. 148.
2. Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С.//Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 25.
3. Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С.//ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 9. С. 2679.
4. Mixed-Valence Compounds, ed. by D. V. Brown, D. Riedel Publ. Comp. Dordrecht, 1979.

## Резюме

Есте дезволтатэ теория де ордонаре а сарчинилор ын компушь координаць ын старе солидэ че концин кластерь де типул  $d^2-d^3$ . Сынт релевате кондициле кынд сынт посибиле уна, доуэ сау трей транзиций де фазэ. Есте черчетатэ депенденца моментулуй магнетик де температурэ.

## Summary

The theory of charge ordering of  $d^1-d^2$  transition metal mixed valence clusters in solid coordination compounds has been developed. The conditions of one, two or three phase transitions have been established. The temperature behaviour of magnetic moments has been investigated.

Институт химии АН МССР,  
Кишиневский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила 29.03.89

## В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ШТИИЦА» ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ В 1990 ГОДУ

Унгурян В. Г., Холмецкий А. М. ПРОБЛЕМЫ ОКУЛЬТУРЕННОСТИ И ВОСПРОИЗВОДСТВА ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ МОЛДАВИИ. 10 л. Рус. яз. 2 р. 10 к.

В монографии приведена сравнительная оценка способности черноземов Молдавии к воспроизводству плодородия, охарактеризованы особенности удобряемых почв, изменение их химического состава и показатели биологической продуктивности, токсичности и активности. Описаны важнейшие химические показатели плодородия, в том числе нормативные, и способы их регулирования. Отражены вопросы влияния орошения и мелнорации на плодородие, повышение эффективности использования системы органических и минеральных удобрений. Для почвоведов и специалистов проектных институтов, научно-производственных объединений.

Оформление заказа см. на с. 23.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 631.559:631

Интенсивные кормовые севообороты с элементами программирования урожая. Лупашку М. Ф., Лала М. Ф., Болочан Н. И.//Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 3—10.

Приведены результаты исследований эффективности различных схем кормовых и зерно-кормовых севооборотов в зависимости от условий увлажнения и минерального питания, данные утилизированной энергии ФАР (фотосинтетически активной радиации) различными кормовыми культурами отдельно, в фитоценозах, а также в системе севооборотов. Табл. 1. Библиогр. 9.

УДК 581.11:612.015.33:634.032

Влияние уровня влажности почвы на содержание белков и изоферментный состав некоторых оксидаз в листьях яблони. Чернат В. И., Штефьрицэ А. А., Куширенко М. Д.//Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 11—16.

Изучено влияние уровня влажности почвы на спектр легкорастворимых белков и изозимный состав так называемых аварийных ферментов — пероксидазы и о-дифенолоксидазы листьев яблони сорта Голден делишес. Показано, что под воздействием недостаточного водоснабжения возрастает число изозимов в электрофоретических спектрах исследуемых ферментов листьев, усложняется компонентный состав легкорастворимых кислых белков, повышается интенсивность проявления отдельных компонентов. Предполагается, что это является одной из причин хорошей приспособленности исследуемого сорта к засухе. Под влиянием временного переувлажнения спектр легкорастворимых белков листьев упрощался, а оксидазы — менялся неоднозначно: изозимный состав пероксидазы усложнялся, о-дифенолоксидазы — сохранялся стабильным. Библиогр. 22. Ил. 4.

УДК 581.1.1:634:11:537.363

Изменение белкового состава в процессе развития цветочных почек яблони. Соловьева Л. Е., Балмуш Г. Т., Гоможа Г. И.//Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 16—19.

Показано, что в процессе перехода почек яблони сорта Голденспур в цветочные происходит усложнение электрофоретического состава их белков в основном за счет группы белков «средней» подвижности (0,40—0,78). Существенным изменениям, особенно заметным к концу дифференциации, подвергаются соотношения отдельных белковых компонентов. Библиогр. 7. Ил. 3.

УДК 634.3—15:631.563.581.192

Изменение состава полисахаридов плодов груши при длительном хранении в зависимости от сроков съема и зоны выращивания. Бажуряку Н. С., Прохорова Л. М., Гайковская Л. Т.//Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 19—23.

Изучено накопление и изменение полисахаридного комплекса плодов груши при длительном хранении у сортов позднего срока созревания Кюре, Бере Арданпон и Пасс-Крассан, выращенных в двух эколого-географических зонах и убранных в три срока. Отмечено, что гидролиз полисахаридов происходит медленнее у плодов оптимального срока съема, независимо от сорта и зоны выращивания. Табл. 3. Библиогр. 13.

УДК 633.15.632.938.451

Иммунологическая характеристика линий кукурузы с комплексной устойчивостью к патогенам. Лазу М. Н., Юрку А. И., Балашова Н. Н., Гурьева И. А., Громыко Г. Н.//Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 24—27.

Приведены данные экспериментальных исследований по выявлению и созданию на инфекционных фонах комплексно-устойчивых доноров кукурузы к болезням. В разных экологических зонах выделен ряд стабильно устойчивых к болезням линий, которые могут использоваться при селекции кукурузы на иммунитет к патогенам. Результаты изучения патогенных свойств популяции *Ustilago zeae* в пунктах экологического испытания показали, что молдавская популяция более агрессивна. Табл. 3. Библиогр. 9.

УДК 632.954:631.51:633.15

Влияние гербицидов на несимбиотическую азотфиксацию в почве при возделывании кукурузы в Центральной зоне МССР.



*Зубкова Л. В.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 28—31.

Приведены результаты исследований 1983—1988 гг. о влиянии перспективных и рекомендуемых для индустриальной технологии возделывания кукурузы гербицидов на азотфиксирующую активность почв и численность азотфиксирующих микроорганизмов. Установлено, что их действие зависит от гидротермических, почвенных и агротехнических условий, а также от химической природы применяемых препаратов. Тиокарбаматы в основном подавляют азотфиксирующую активность почв. Использование перспективной группы ацетанилидов повышает уровень биологической азотфиксации на посевах кукурузы. Внесение гербицидов по фону навоза может стать одним из приемов снижения их ингибирующего действия на активность азотфиксации и численность азотфиксаторов в почве. Табл. 2. Библиогр. 5. Ил. 1.

УДК 636.22.28.082.453

Соотношение белок:липид в плазматических мембранах и устойчивость гамет быка к низким температурам. *Наук В. А., Гранач В. Г., Борончук Г. В., Брандис Б. М.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 32—36.

Показано, что введение аргинина, относящегося к основным аминокислотам, в состав криозащитной среды приводит к образованию устойчивых биокмплексов, разрушение которых невозможно даже при двукратном промывании гамет изотоническим раствором лактозы. Повышение соотношения белок:липид в плазматических мембранах сопровождается увеличением криорезистентности и ряда физиологических показателей гамет быков-производителей. Табл. 4. Библиогр. 8.

УДК 612.337.+612.36+612.816+612.37+76

Влияние сока красной рябины на гладкую мускулатуру кишечника при дискинезии. *Гуска Н. И., Юликов С. А., Григорича К. В.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 36—42.

В условиях хронического опыта на собаках с фистулами желудка и тонкого кишечника изучено влияние сока красной рябины (*Sorbus aucuparia* L.) на двигательную активность желудочно-кишечного тракта и выявлено его нормализующее действие у людей, страдающих хронической дискинезией кишечника. Показано, что пероральное либо прямое введение сока красной рябины из расчета 2,0 мл/кг способствует повышению интенсивности сокращения и увеличению тонуса гладкой мускулатуры желудка и кишечника, зависящему от исходной активности и состояния организма. Применение сока красной рябины в клинической практике на больных с хронической дискинезией кишечника (100—150 мл 2—3 раза в неделю) приводило к нормализации рефлекторной координации моторной функции и устранению проявления симптомокомплекса, характерного для этого заболевания. Дан-

ные, полученные в физиологическом эксперименте на животных, и положительный терапевтический эффект в клинических исследованиях при лечении больных показывают большую эффективность сока красной рябины и целесообразность его широкого внедрения в клиническую практику для нормализации рефлекторной регуляции двигательной активности гладкой мускулатуры при дискинезии кишечника. Библиогр. 11. Ил. 2.

УДК 616.12—008.331.1+616.379—008.64:616.43

Гормональные сдвиги у больных диабетом и гипертензией. *Федаш В. В.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 43—45.

Приводятся результаты исследования большого контингента больных, страдающих сахарным диабетом и гипертензией. Установлено, что артериальная гипертензия существенно усугубляет течение основного заболевания, способствует возникновению тяжелых осложнений и летальному исходу. Анализ ряда гормональных показателей у данной категории больных выявил характерные особенности в патогенезе указанной сочетанной патологии. Показано, что в развитии гипертензии при диабете I типа большую роль играют абсолютная инсулиновая недостаточность и повышение активности контринсулярных факторов, а при диабете II типа — возрастная перестройка центральных регуляторных механизмов. Этот факт предполагает и различные подходы к антидиабетической и гипотензивной терапии. Библиогр. 6.

УДК 541.49:547.497.1

Термические исследования координационных соединений ряда переходных металлов с тиосемикарбазоном глиоксалево-кислоты. *Гэрбэлэу Н. В., Вережан А. В., Болога О. А., Бурштейн И. Ф.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 46—48.

Термическим, спектральным и рентгеноструктурными методами исследованы координационные соединения  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  с тиосемикарбазоном глиоксалево-кислоты  $\text{H}_2\text{NC(S)NHN}=\text{C(H)COOH}$  ( $\text{H}_2\text{L}$ ) состава  $[\text{CuL}_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O(I)}$ ,  $[\text{Ni(HL)}_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O(II)}$  и  $[\text{CoL}_2]_2[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O(III)}$ . Термические процессы I—III изучены как в динамическом, так и в квазиравновесном режиме. Разложение комплексов начинается процессами дегидратации, которые проходят для I и II одноступенчато, а для III — двухступенчато. Отщепление гидратной воды в II происходит в одну стадию независимо от скорости обезвоживания. По температуре дегидратации комплексов в квазиравновесных условиях в зависимости от металла их можно расположить в следующем порядке  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co}$ . Библиогр. 6. Ил. 1.

УДК 541.183.2

Влияние температуры на адсорбцию анионных ПАВ из водных растворов на ацетиленовой саже. *Чобану М. М., Ро-*

*пот В. М.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 49—51.

Доказано, что в двумерном пространстве ассоциация осуществляется по тому же механизму, что и мицеллообразование в объеме и что двумерная ассоциация наступает значительно раньше, чем в равновесном растворе концентрация достигает ККМ. Рост температуры приводит к уменьшению константы взаимодействия адсорбат—адсорбент и адсорбат—адсорбат в уравнении Хилла. Табл. 1. Библиогр. 2. Ил. 3.

УДК 541.49:546.562.742

Координационные соединения никеля(II) и меди(II) с  $\text{N}^3$ -*p*-толилбензамидразоном и их противомикробная активность. *Толева А. Д., Самусь Н. М., Шишков А. Н., Шляхов Э. Н., Бурденко Т. А., Чайка Т. С.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 51—55.

Синтезированы координационные соединения никеля(II) и меди(II) с  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{p}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}_2$  (ТБА) состава  $\text{Ni}(\text{TBA})_3\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, n=1-4$ ),  $\text{M}(\text{TBA})_2\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{X}=\text{1/2SO}_4, \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{NCS}; m=0-5$ ) и  $\text{Cu}(\text{TBA})\text{SO}_4$ , для которых на основании ИК-спектров, магнетохимии и термогравиметрических исследований высказано суждение о координации ТБА и кислотных остатков с центральным ионом и стереохимии комплексов. Выявлена их противомикробная активность по отношению к ряду грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Табл. 3. Библиогр. 13.

УДК 547.597

Синтез гидразидов двухосновных кислот и их ретардантная активность. *Рейнбольд А. М., Пасечник Г. С., Попа Д. П.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 55—59.

Взаимодействием янтарного или малеинового ангидридов с гидразином, карбтоксигидразином, диметилловым эфиром *N, N*-гидразидиуксусной кислоты или *N*-аминосукцинимидом синтезированы гидразид сукцинамовой кислоты, моногидразид янтарной кислоты, дигидразид янтарной кислоты, сукцинамонизопротилденгидразин, сукцинилдизопротилденгидразин, *N, N'*-дисукцинилгидразин, *N*-карбтокси-*N'*-малеонилгидразин, *N*-карбтокси-*N'*-сукцинилгидразин, *N, N*-диметоксациетил-*N'*-сукцинилгидразин, малеиновой кислоты моно (2,2-диметоксикарбонилметилгидразид), *N*-(3-карбоксопропионамино) сукцинимид, *N*-(2)-(3-карбоксоакрилоиламино) сукцинимид. В результате испытаний методом, биологического тестирования на культурах кресс-салата, томата, пшеницы и ячменя показано, что моногидразид и дигидразид янтарной кислоты, а также дисукцинилгидразин более сильно тормозят рост этих культур, чем известные эталоны ДЯК и ПАЯКС. Другие моно- и дизамещенные гидразина обладают меньшей активностью. Табл. 1. Библиогр. 7.

УДК 541.8+541.49

Расчет оптимальных условий разделения РЗЭ методом фракционного осаждения в виде оксалатов из гомогенных растворов. *Фиштик И. Ф., Повар И. Г., Ватаман И. И.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 59—63.

На основе выведенных обобщенных уравнений реакций проведен термодинамический анализ условий равновесия в системе  $\text{Lp}-\text{Ox}-\text{Lp}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ta}$ ) в присутствии комплексобразующего агента на примере  $\text{La}, \text{Gd}, \text{Dy}$  и  $\text{Lu}$ . Рассчитаны оптимальные условия фракционного осаждения оксалатов РЗЭ. Показано, что наиболее эффективный комплексобразующий агент при фракционном осаждении оксалатов РЗЭ является транс-циклогександиаминотетрауксусная кислота (ЦДТА). Результаты расчета хорошо согласуются с известными из литературы экспериментальными данными. Табл. 2. Библиогр. 10. Ил. 3.

УДК 631.563+635.1/7

Влияние химической обработки яблок и моркови и упаковки на их товарное качество в условиях холодильного хранения. *Попушой И. С., Слсарь Л. Н., Старостенко И. Э., Жарова С. Н., Малютенкова С. М.* // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 64—69.

Необработанные или химически обработанные яблоки сортов Джонатан и Старкинг, а также морковь сорта Лосиноостровская 13 в конце срока холодильного хранения при  $0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и относительной влажности 88—92% помещали в сетки или полимерные герметичные (яблоки) или перфорированные (морковь) пакеты. В полимерной упаковке хранили яблоки или морковь, поверхность которых была вымыта водой или растворами (0,025%) комплексонов: оксиптилдендифосфоровой кислоты (ОЭДФ) или нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТФ), в сетках — плоды или корнеплоды, на поверхность которых нанесены защитные покрытия составами, содержащими 1,5% ПВС, а также 0,1% сорбиновой кислоты и 2% хлорида кальция, или 0,025% ОЭДФ или НТФ. При снятии с хранения через 40 сут положительные результаты для моркови были достигнуты при хранении в перфорированных пакетах продукции, обработанной растворами комплексонов, а при хранении в сетках — с защитными покрытиями. Плохо хранились корнеплоды, вымытые водой. Для яблок сорта Джонатан лучшие результаты получены при использовании защитного покрытия, содержащего ПВС, сорбиновую кислоту и хлорид кальция, а также при хранении в герметичной упаковке необработанных яблок и обработанных раствором ОЭДФ яблок сорта Старкинг — при использовании защитных покрытий, особенно содержащих НТФ, а также при хранении в герметичной упаковке продукции, вымытой водой. Табл. 3. Библиогр. 7.

УДК 633.15:631.524.6

Оценка питательной ценности зерна двойных мутантов кукурузы  $o2su2$ . *Цыга-*



наш В. И., Палий А. Ф., Левицкий А. П., Цыганаш Д. А. // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 70—72.

же достоверно выше для  $o_2su_2$  по сравнению с ++ (на 68,9%) и  $o_2o_2$  гибридами (на 11,5%). Табл. 4. Библиогр. 10.

УДК 535.343.2.535.37;548.736

Новые особенности зарядового упорядочения и магнитных свойств координационных соединений смешанной валентности. Цукерблат Б. С., Коряченко А. В., Клокишнер С. И. // Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук. 1989. № 4. С. 73—74.

Развита теория зарядового упорядочения твердофазных координационных соединений, состоящих из  $d^2-d^3$ -кластеров переходных металлов. Выявлены условия проявления одного, двух или трех фазовых переходов, исследованы магнитные моменты. Библиогр. 4. Ил. 2.

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ШТИНЦА»  
ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ  
В 1990 ГОДУ**

**Дворнина А. А. БАЗИДИАЛЬНЫЕ СЪЕДОБНЫЕ ГРИБЫ В ИСКУССТВЕННОЙ КУЛЬТУРЕ.** 6 л. Рус. яз. 1 р. 30 к.

Исследована возможность интенсивного выращивания базидиальных съедобных грибов на вторичном растительном сырье. Изложен материал по изучению особенностей роста мицелия и плодоношения грибов на различных целлюлозо- и лигнинсодержащих отходах сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности. Показана возможность получения грибной биомассы на жидких питательных средах, использования культурального мицелия в качестве инокулюма. Монография рассчитана на микологов, микробиологов, специалистов сельского и лесного хозяйства.

**Коев Г. В., Бухар Б. И., Клешнина Л. Г. БОЛЕЗНИ И ВРЕДИТЕЛИ АСТРЫ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМИ.** 4 л. Рус. яз. 25 к.

Приведены данные по распространенности основных болезней, поражающих коллекционные образцы и промышленные посевы астры в Молдавии. Описаны наиболее опасные болезни и вредители, их биология и симптомология с учетом наиболее уязвимых фаз развития растений. Рекомендованы агротехнические, химические и биологические меры борьбы. Отобраны наиболее устойчивые образцы и сорта астры для использования в озеленении и промышленном цветоводстве. Составлена технологическая схема применения пестицидов и проведения мероприятий, направленных на защиту культуры от болезней и вредителей.

Для специалистов по защите растений, цветоводов-любителей.

Оформление заказа см. на с. 23.

**КУПРИНС**

Лушаку М. Ф., Лала М. Ф., Болокан Н. И. Асоламенте фуражере интенсиве ку елементе де програмаре а роадей . . . . . 3

**Физиология ши биохимия плантелор**

Чернат В. И., Штефырца А. А., Куширишко М. Д. Инфлуенца нивелулуй де умидитате а солулуй асупра концинутулуй де протенне ши компонентей изоензиматиче але унор оксидазе дин фрунзеле де мэр . . . . . 11  
Соловьева Л. Е., Балмуш Г. Т., Гоможа Г. И. Модификаря компонентей протенче ши прочесул дезволтэрий мугурилор флориферь ла мэр . . . . . 16  
Бажуряну Н. С., Прохорова Л. М., Гайковская Л. Т. Скимбэриле хидрацилор де карбон а перелор ши периада ынделунгатэ де пэстраре ши функцие де терминеле кулсулуй ши зонеле де култиваре . . . . . 19

**Женетика ши селекция**

Лазу М. Н., Юрку А. И., Балашова Н. Н., Гурьева И. А., Громыко Г. Н. Карактеристика иммуноложикэ а линиилор де пэпушой ку резистенца комплексэ ла аженций патожень . . . . . 24

**Микробиология**

Зубкова Л. В. Инфлуенца ербичиделор асупра фиксэрий несимбиотиче а азотулуй ши сол ла култиваря порумбулуй ши зона централэ а РССМ . . . . . 28

**Физиология ши биохимия омулуй ши анималелор**

Наука В. А., Гранач В. Г., Борончук Г. В., Брандис Б. М. Рапортул протени:липиде ши мембране ши резистенца гамецилор де таур ла температурь редусе . . . . . 32  
Гуска Н. И., Юликов С. А., Григорица К. В. Сукул де сорб контрибуе ла амелиораря активитэций мотриче ши казул дискинезией интестинулуй . . . . . 36

**Медицина**

Федаш А. А. Дивнерь хормонале ла болнавий ку диабет ши хипертенсиуне . . . . . 43

**Химия**

Гэрбэлау Н. В., Вережан А. В., Болога О. А., Бурштейн И. Ф. Студиул термик ал компушилор кординативь а унор метале де транзиция ку тиосемикарбазона ачидулуй глиоксалик . . . . . 46  
Чобану М. М., Ропот В. М. Инфлуенца температурий асупра адсорбцией субстанцелор тензактиве аниониче дин солуций апоасе пе фунижии дин ачетиленэ . . . . . 49  
Толева А. Д., Самусь Н. М., Шишков А. Н., Шляхов Э. Н., Бурденко Т. А., Чайка Т. С. Компуший кординативь ай никелулуй(II) ши купрулуй(II) ку  $N^3$ -п-толилбензамидразона ши активитатя лор антимикробикэ . . . . . 51  
Рейнбольд А. М., Пасечник Г. С., Попа Д. П. Синтеза ши активитатя ретарданткэ а хидразиделор ачизилор дибазичь . . . . . 55  
Фиштик И. Ф., Повар И. Г., Ватаман И. И. Калкулул кондицилор оптиме де сепараре а лантаниделор прии метода пречипитэрий фракционате а оксалацилор дин солуцие оможенэ . . . . . 59

**Штинца ши продуцере**

Попушой И. С., Слесарь Л. Н., Старостенко Э. И., Жарова С. Н., Малютенкова С. М. Инфлуенца прелукрэрий химиче а мерелор, морковилор ши а амбалажулуй асупра калитэций лор де марфэ ши кондиции де консерваре ла фриг . . . . . 64  
Цыганаш В. И., Палий А. Ф., Левицкий А. П., Цыганаш Д. А. Аprecнеря валорий нутритиве а боабелор ла мутанцилор дубли де пэпушой . . . . . 70

**Скурте комуникэрь**

Цукерблат Б. С., Коряченко А. В., Клокишнер С. И. Ной партикуларитэць але прприетэцилор магнетиче ши де ордонаре а сарчинилор ши компушь коордонаць де валенца микстэ . . . . . 73

**Реферате**



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Лушанку М. Ф., Лала М. Ф., Болокан Н. И.</i> Интенсивные кормовые севообороты с элементами программирования урожая . . . . .	3
<b>Физиология и биохимия растений</b>	
<i>Чернат В. И., Штефырца А. А., Кушинренко М. Д.</i> Влияние уровня влажности почвы на содержание белков и изоферментный состав некоторых оксидаз в листьях яблони . . . . .	11
<i>Соловьева Л. Е., Балмуш Г. Т., Гоможа Г. И.</i> Изменение белкового состава в процессе развития цветочных почек яблони . . . . .	16
<i>Бажуряну Н. С., Прохорова Л. М., Гайковская Л. Т.</i> Изменение состава полисахаридов плодов груши при длительном хранении в зависимости от сроков съема и зоны выращивания . . . . .	19
<b>Генетика и селекция</b>	
<i>Лазу М. Н., Юрку А. И., Балашова Н. Н., Гурьева И. А., Громыко Г. Н.</i> Иммунологическая характеристика линий кукурузы с комплексной устойчивостью к патогенам . . . . .	24
<b>Микробиология</b>	
<i>Зубкова Л. В.</i> Влияние гербицидов на несимбиотическую азотфиксацию в почве при возделывании кукурузы в Центральной зоне МССР . . . . .	28
<b>Физиология и биохимия человека и животных</b>	
<i>Наук В. А., Гранач В. Г., Борончук Г. В., Брандис Б. М.</i> Соотношение белок-липид в плазматических мембранах и устойчивость гамет быка к низким температурам . . . . .	32
<i>Гуска Н. И., Юликов С. А., Григорица К. В.</i> Влияние сока красной рябины на гладкую мускулатуру кишечника при дискинезии . . . . .	36
<b>Медицина</b>	
<i>Федаш В. В.</i> Гормональные сдвиги у больных диабетом и гипертонией . . . . .	43
<b>Химия</b>	
<i>Гербэлзу Н. В., Вережан А. В., Болога О. А., Буштейн И. Ф.</i> Термические исследования координационных соединений ряда переходных металлов с тиосемикарбазоном глиоксальной кислоты . . . . .	46
<i>Чобану М. М., Ропот В. М.</i> Влияние температуры на адсорбцию анионных ПАВ из водных растворов на ацетиленовой саже . . . . .	49
<i>Толева А. Д., Самусь Н. М., Шишков А. Н., Шляхов Э. Н., Бурденко Т. А., Чайка Т. С.</i> Координационные соединения никеля(II) и меди(II) с N <sup>3</sup> -p-толилбензамидразоном и их противомикробная активность . . . . .	51
<i>Рейнбольд А. М., Пасечник Г. С., Попа Д. П.</i> Синтез гидразидов двухосновных кислот и их ретардантная активность . . . . .	55
<i>Фиштик И. Ф., Повар И. Г., Ватаман И. И.</i> Расчет оптимальных условий разделения РЗЭ методом фракционного осаждения в виде оксалатов из гомогенных растворов . . . . .	59
<b>Наука—производству</b>	
<i>Попушой И. С., Слесарь Л. Н., Старостенко И. Э., Жарова С. Н., Малютенкова С. М.</i> Влияние химической обработки яблوك и моркови и упаковки на их товарное качество в условиях холодильного хранения . . . . .	64
<i>Цыганаш В. И., Палий А. Ф., Левицкий А. П., Цыганаш Д. А.</i> Оценка питательной ценности зерна двойных мутантов кукурузы o2su2 . . . . .	70
<b>Краткие сообщения</b>	
<i>Цукерблат Б. С., Коряченко А. В., Клокишнер С. И.</i> Новые особенности зарядового упорядочения и магнитных свойств координационных соединений смешанной валентности . . . . .	73
<b>Рефераты</b>	

## CONTENTS

<i>Lupashku M. F., Lala M. F., Bolohan N. I.</i> Intensive Fodder Crop Rotations With Elements of Harvest Programming . . . . .	3
<b>Plant Physiology and Biochemistry</b>	
<i>Chernat V. I., Stefirtsa A. A., Kushnirenko M. D.</i> The Influence of Soil Moisture Level on the Contents of Proteins and Isosims Composition of Some Oxidas in the Apple-tree Leaves . . . . .	11
<i>Solovieva L. E., Balmush G. T.</i> The Change of Proteins Composition in the Apple Flower-buds in the Period of Their Development . . . . .	16
<i>Bajurianu N. S., Frohorova L. M., Gaicovskaia L. T.</i> Modifications in Pears Fruit Polysacchorides Composition During Long Time Storage Depending on Yielding Time and Growth Area . . . . .	19
<b>Genetics and Selection</b>	
<i>Lazu M. N., Iurku A. I., Balashova N. N., Gurjeva I. A., Gromyko G. N.</i> Immunologic Characteristics of Maize Lines With Complex Pathogen Resistance . . . . .	24
<b>Microbiology</b>	
<i>Zubkova L. V.</i> The Herbicides Influence on Non-symbiotic Nitrogen Fixation in Soil When the Zea Culture is Being Cultivated in the Central Zone of Moldavia . . . . .	28
<b>Human and Animal Physiology and Biochemistry</b>	
<i>Nauk V. A., Granach V. G., Boronchuk G. V., Brandis B. M.</i> The Ratio Protein: Lipid of Plasmatic Membranes and the Resistance of Bull Gametes to Low Temperatures . . . . .	32
<i>Guska N. I., Yulikov S. A., Grigoritsa C. V.</i> The Influence of Ashberry Juice on the Intestine Smooth Muscles During Diskinesia . . . . .	36
<b>Medicine</b>	
<i>Fedash V. V.</i> Hormonal Changes at Patients With Diabetes and Hypertensia . . . . .	43
<b>Chemistry</b>	
<i>Garbalau N. V., Verejan A. V., Bologa O. A., Burstein I. F.</i> Thermal Investigation of a Series of Transition Metals Coordinative Compounds With Thiosemicarbazone of Glyoxalic Acid . . . . .	46
<i>Chobanu M. M., Ropot B. M.</i> The Influence of Temperature on the Adsorption of Anionic Surface Active Agent From Aqueous Solutions Based on Acetylene Soot . . . . .	49
<i>Toleva A. D., Samus N. M., Shishkov A. N., Shljahov E. N., Burdenko T. A., Chaika T. S.</i> The Coordinative Compounds of Nickel(II) and Cu(II) With N <sup>3</sup> -p-tol-benzamidrazone and Their Antiseptic Activity . . . . .	51
<i>Reinbold A. M., Pasechnik G. S., Popa D. P.</i> Synthesis and Retardant Activities of Dibasic Acid Hydrazides . . . . .	55
<i>Fishtik I. F., Povar I. G., Vataman I. I.</i> The Calculation of Optimal Conditions of the Rare Earth Elements Separation by Fractional Precipitation as Oxalates From Homogeneous Solution . . . . .	59
<b>Science for Industry</b>	
<i>Popushoi I. S., Slesar L. N., Starostenko E. I., Jarova S. N., Maljutenkova S. M.</i> The Influence of Chemical Treatment of Apples and Carrots and Their Packing on Their Quality Under Cold Storage Conditions . . . . .	64
<i>Tsyganash V. I., Paliy A. F., Levitsky A. P., Tsyganash D. A.</i> The Nutritional Advantages of the Grain of Maize o2su2 Double Mutants . . . . .	70
<b>Short Communications</b>	
<i>Tsukerblat B. S., Koriachenko A. V., Klokishner S. I.</i> The New Peculiarities of Charge Ordering and Magnetic Properties of Mixed Valence Coordination Compounds . . . . .	73
<b>Abstracts</b>	



КИШИНЕВ «ШТИИЦА» 1989

Редактор *Д. Танисевская*  
Обложка художника *Н. А. Абрамова*  
Художественный редактор *Э. Б. Мухина*  
Технический редактор *В. В. Марин*  
Корректоры *Ж. В. Кондикова, А. В. Сушкевич*

Слано в набор 31.05.89. Подписано к печати 25.08.89. АБ03399. Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага книжно-журнальная. Литературная гарнитура. Печать высокая. Усл. печ.  
л. 7,0. Усл. кр.-отт. 7,7. Уч.-изд. л. 7,38. Тираж 711. Заказ 208. Цена 95 коп.

Издательство «Штиинца». 277028, Кишинев, ул. Академика Я. С. Гросула, 3

Адрес редколлегии: 277028, Кишинев, ул. Академика Я. С. Гросула, 1, тел. 21-77-66.

Типография издательства «Штиинца», 277004, Кишинев, ул. Берзарина, 8.