



**БУЛЕТИНУЛ**

АКАДЕМИИ ДЕ ШТИИНИЦЕ А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

**ИЗВЕСТИЯ**

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

СЕРИЯ  
БИОЛОГИЧЕСКИХ  
И ХИМИЧЕСКИХ  
НАУК

---

5

1970

# **БУЛЕТИНУЛ**

АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

# **ИЗВЕСТИЯ**

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

СЕРИЯ  
БИОЛОГИЧЕСКИХ  
И ХИМИЧЕСКИХ  
НАУК

---

**5**

**1970**

## БОТАНИКА

Н. С. БАЛАУР

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФОТОЭНЕРГЕТИКИ РАСТЕНИЙ

В процессе эволюции под влиянием солнечной энергии у растений сформировался современный тип обмена веществ — фототрофия, за счет которого, как известно, создается 90—95% урожая. Для повышения последнего используют различные пути, в особенности повышение усвоения растениями световой энергии.

В последнее время все настойчивее в силу своей актуальности и значимости пробивает себе дорогу одна из областей биоэнергетики — фотоэнергетика растений, обоснованная и выдвинутая в результате многолетнего изучения влияния на растения солнечной энергии проф. А. А. Шаховым.

Фотоэнергетика растений — научная область, изучающая зависимость процессов жизнедеятельности от энергии участков оптического спектра: она исследует энергетические процессы у растений в связи с действием на них света различных спектральных областей. Предметом фотоэнергетики растений является структурно-функциональная организация энергетических органоидов, внутриклеточная энергетическая система и механизм преобразования энергии в них в разных областях оптического спектра. Таким образом, в фокусе фотоэнергетических исследований находятся структура и деятельность основных центров превращения энергии в клетке — хлоропластов и митохондрий под влиянием разных лучей спектра [14].

Первые электронномикроскопические исследования [28, 30], а немного позже Ветштейн [4] показали необходимость световой энергии для формирования мембранной системы хлоропластов. Затем была показана специфичность действия различных участков спектра на этот процесс [1, 8, 21, 24, 25, 27, 29]. И в первом, и во втором случае большое значение имеет интенсивность освещения [4, 8]. Однако при одинаковой интенсивности листья, освещаемые различными участками спектра, обладают различным фотосинтезом [17]. Различиям в фотосинтезе соответствует и различная структурированность хлоропластов.

Наибольшей интенсивностью фотосинтеза обладали листья растений, освещенные красным светом. Мембранная система хлоропластов у них представлена «мощными» гранами с предельно укороченными межгранными мембранами. Такого типа «сильные» хлоропласты, обладающие наибольшей АТФ-азной активностью, наблюдали Т. Е. Кислякова, Б. М. Голубкова, И. И. Богачева [5]. Если учесть, что фотосинтез (выделение  $O_2$ ) начинается только с образования мембранной системы хлоропластов ламеллярного типа строения [26], то можно предполагать возможность светостимуляции формирования мембран-

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Академики АН МССР А. А. Спаский (главный редактор), Ю. С. Ляшков (зам. главного редактора), А. Е. Коварский, М. Ф. Ярошенко, члены-корреспонденты АН МССР Т. С. Гейдеман (зам. главного редактора), В. В. Арасимович, кандидаты биологических наук А. Ф. Кириллов (ответственный секретарь), В. И. Сабельникова

153788

ной системы хлоропластов. Повышение продуктивности растений (основная задача фотоэнергетики растений) нужно рассматривать не в связи с увеличением общей ассимиляционной поверхности посевов [7] (хотя последней принадлежит определенная роль на пути увеличения «мембранной площади»), а в связи с увеличением «мощности» мембранной системы зеленой клетки. Мембранная система последней состоит из хлоропластов, митохондрий, эндоплазматического ретикулума, комплекса Гольджи, плазмалеммы, мембранных оболочек ядра, лизосом, сферосом, пероксисом, пузырьков и микротрубочек.

Основа всех мембран — белки и липиды, ориентированные в три слоя: белок—липид—белок. Белковые слои по 30 Å, липидный — 40 Å. Эти три слоя составляют элементарную мембрану [31], которая лежит в основе мембранной системы клетки. В зависимости от наличия в мембране или на ее поверхности энзимов или пигментов она выполняет различные функции.

С фотоэнергетической точки зрения мембранную систему зеленой клетки можно разделить на три категории: мембраны, поглощающие и аккумулирующие фотоны — хлоропласты, митохондрии, пероксисомы; мембраны, регулирующие метаболизм (синтез и распад) — хлоропласты, митохондрии, пероксисомы, лизосомы, сферосомы, эндоплазматический ретикулум, комплекс Гольджи и др.; и мембраны, регулирующие проницаемость (поглощение веществ, транспорт метаболитов, проводимость). Эту функцию выполняют все типы мембран, составляющие мембранную систему клетки.

Таким образом, условно выделенные категории мембран указывают на сложное взаимодействие между ними внутри клетки, а также на их полифункциональность. Однако функции, выполняемые перечисленными мембранами, сопряжены с затратой энергии, которая «синтезируется» в хлоропластах, митохондриях и, возможно, в пероксисомах. Можно предположить зависимость изменения последних двух категорий мембран, регулирующих метаболизм и проницаемость, от первой «энергопреобразующей», генерирующей энергию, или, как ее называет Шахов [14], мембранной энергосистемой зеленой клетки.

Следовательно, для того чтобы увеличить «рабочую» поверхность мембранной системы клетки, необходимо увеличить мембранную «площадь» энергосистемы. Это будет способствовать усиленному накоплению органического вещества, т. е. повышению продуктивности растений. Некоторые особенности взаимодействия органоидов мембранной энергосистемы установлены при изучении влияния спектрального состава света на формирование структуры хлоропластов и митохондрий [1], а именно: в зеленеющих проростках кукурузы при освещении белым, синим желто-зеленым и красным светом изменения в структуре митохондрий синхронны с формированием мембранной системы хлоропластов. Эти изменения происходят в два этапа: а) первый этап, выражающийся в увеличении числа крист и их ориентации, приурочен к этапу формирования мембранной системы ламеллярного типа строения; б) второй этап выражается в уменьшении числа крист, их ориентации к центру митохондрий (с одновременным увеличением пространства между мембранами крист) и в уплотнении матрикса.

Изменения в структуре митохондрий (второй этап) приурочены к формированию мембранной системы хлоропласта гранального типа строения.

На этапе, когда хлоропласт еще не способен превращать кванты света в энергию АТФ (для этого ему необходима развитая мембран-

ная система), митохондрии усиливают свою активность, выражающуюся в увеличении числа крист. На этом же этапе наблюдается влияние света на структуру митохондрий [18].

Такая «взаимовыручка» наблюдается и при действии коротковолновой инфракрасной радиации [1]. Все это свидетельствует о взаимодействии энергопреобразующих органоидов в процессе их онтогенеза, а значит, и в процессах снабжения клетки энергией.

Более глубокое выявление закономерностей взаимодействия органоидов «энергосистемы», путей ее формирования, развития и происхождения должно являться одной из задач фотоэнергетики растений.

Более общей задачей последней должно стать изучение закономерностей взаимодействия между выделенными в данной статье тремя категориями мембран в общем ансамбле мембранной системы клетки.

При решении основной задачи фотоэнергетики растений — увеличении продуктивности растений, особое место занимает светомпульсное облучение — светомпульсная стимуляция растений. Возможность фотостимулирующего эффекта была выявлена при применении импульсного солнечного света высокой интенсивности [9, 10, 11, 12, 13, 20]. Благодаря применению концентраторов солнечного света открылась новая возможность повышать урожайность растений.

В настоящее время можно считать установленным, что облучение семян, клубней картофеля и растений ряда сельскохозяйственных культур импульсным концентрированным солнечным светом (ИКСС) дает последствие — светомпульсный эффект. Он выражается в усилении роста, ускорении развития и увеличении продуктивности растений. Таким образом, стала реальной и перспективной светомпульсная стимуляция растений, как одна из проблем фотоэнергетики растений.

При изучении механизма светомпульсной стимуляции установлено [19], что облучение семян импульсным концентрированным светом вызывает появление в них свободных радикалов. Увеличение числа импульсов приводит к возрастанию последних в семенах. Считается, что такие радикалы богаты энергией и очень активны. Это дает основание полагать, что продуктивность (урожайность) в случае светомпульсной стимуляции в немалой степени определяется именно концентрацией неспаренных электронов, которые при прорастании семени вызывают активизацию физиологических процессов [15].

При светомпульсном облучении свободные радикалы зарегистрированы в листьях, где они имеют большое значение для процессов фотосинтеза и белково-нуклеинового метаболизма. Свободные радикалы обнаружены и при светомпульсном облучении пыльцы [3, 19].

Применение светомпульсного облучения может оказаться перспективным при интродукции и акклиматизации растений, в цветоводстве и при отдаленной гибридизации в связи с вопросами несовместимости.

При дальнейших исследованиях может оказаться, что наибольший эффект даст одна из следующих разновидностей светомпульсного облучения. — монохроматический, поляризованный, когерентный или страженный концентрированный свет.

Особый практический интерес представляет применение светомпульсного облучения как мутагенного фактора. Генетический эффект ИКСС может проявиться при облучении генеративных органов в процессе их формирования, в особенности пыльцы. Последняя, как известно, содержит каротиноиды, которые находятся, по-видимому, в пластидах (амило-, лейко- и хромопластах). Наличие каротиноидов определяет способность пыльцы поглощать фотоны концентрированного

света. Часть пыльцевых зерен в результате массированного светопульсного облучения повреждается, но зато неповрежденные пыльцевые зерна становятся энергетически более обогащенным образованием. Участие таких пылинков в оплодотворении влияет на свойства зародыша, в результате чего образуются мутанты [16]. Последние получены при облучении пыльцы импульсным синим светом [3]. Однако облучение семян массированными дозами ИКСС также приводит к образованию мутантов [6].

В связи с выявленным генетическим эффектом ИКСС [16], следует обратить особое внимание на облучение эмбрионально молодых семян в разные фазы формирования; выяснить возможность влияния фотоимпульсов на культуру зародышей в искусственных условиях; сочетать светопульсное облучение с ионизирующей радиацией или химическими мутагенными факторами. Необходимо изучить действие светопульсного облучения не столько на увеличение выхода урожая различных культур, сколько на улучшение его качества, за счет увеличения сахаров, белков, масел, витаминов, алкалоидов, крахмала и т. д. В ряде случаев увеличение качества урожая может быть более важным, чем увеличение валового сбора (например, повышение белковистости пшеницы, сахаристости винограда, масличности сон и т. д.).

В целях выявления генетического эффекта светопульсного облучения очень важно изучить его действие на самых различных режимах и вовлечь в исследование различные полевые культуры (зерновые, бобовые, масличные, клубне- и корнеплоды, овощные, бахчевые, кормовые), виноградную лозу, плодовые, лесные, цветочные, лекарственные и дикорастущие многолетние растения (особенно зерновые).

Таким образом, импульсный концентрированный солнечный свет (ИКСС) может стать перспективным формообразующим и мутагенным фактором, а фотоиндуцированный мутагенез — одним из наиболее важных разделов фотоэнергетики растений.

Однако с выявлением генетического эффекта ИКСС возникают вопросы: каким образом приобретенные свойства, приводящие в итоге к увеличению урожайности растений, наследственно «закрепляются»? Действует ли ИКСС на ядерную наследственность или же светопульсная стимуляция наследуется через цитоплазматическую наследственность? Не имеем ли мы дело с явлениями длительной модификации (фенотипические ненаследственные изменения?).

Ответить на эти вопросы означает изучить действие ИКСС на ядро (протекание митоза, мейоза) и на цитоплазматические структуры, обладающие собственной наследственной информацией (плазмон), изучить формы проявления приобретенных наследственных свойств у растений в течение многих поколений.

При изучении митоза в корешках облученных ИКСС семян кукурузы, а также при непосредственном облучении корешков (при малых дозах — 30 мин облучение с частотой облучения — 80 имп/мин) нам пока не удалось найти каких-либо хромосомных aberrаций.

Однако электронномикроскопическое изучение мембранной системы зеленой клетки фотоиндуцированных мутантов томатов<sup>1</sup> выявило, на наш взгляд, важные моменты для понимания генетического эффек-

<sup>1</sup> Подробные результаты исследования см. статью Шахова, Балаура, «Изменение мембранной системы хлоропластов и митохондрий светопульсным облучением и мутагенез» в сб.: Светопульсная стимуляция растений, 1971 (в печати).

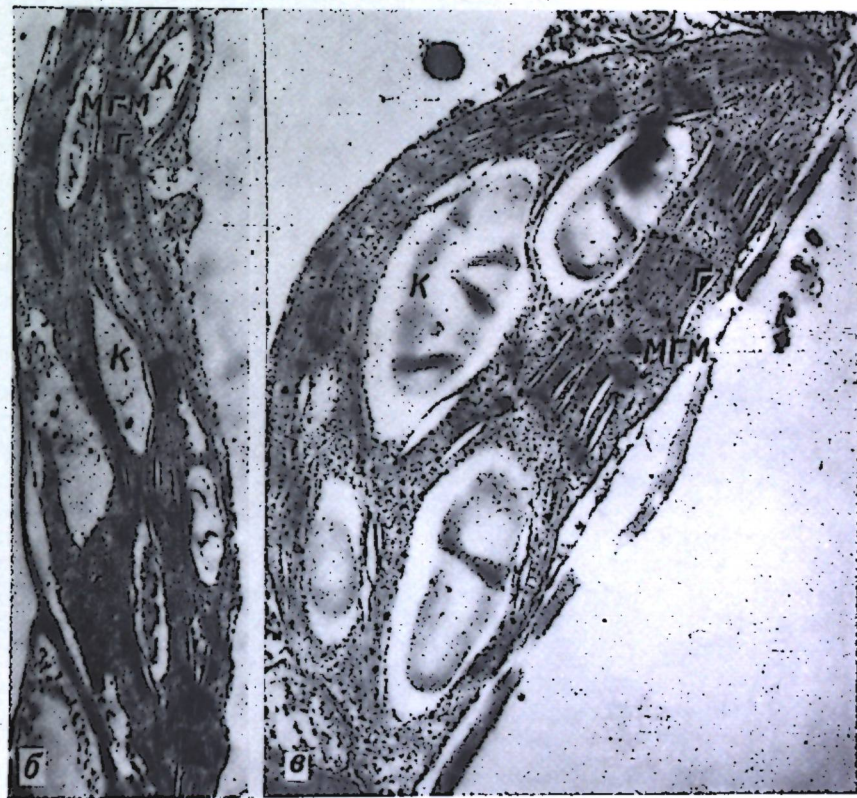
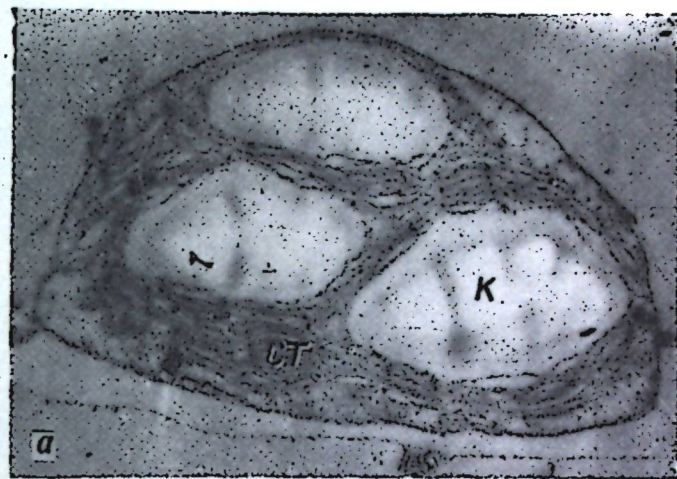


Рис. 1. Мембранная система хлоропластов фотоиндуцированных мутантов растений-томатов:

а — контроль,  $\times 16000$ ; б — форма № 1,  $\times 6000$ ; в — форма № 2,  $\times 11500$ ; Г — грана; К — крахмал; МГМ — межгратные мембраны; ОМ — отпочковывание мембран; СТ — стопка тилакоидов; М — мембраны

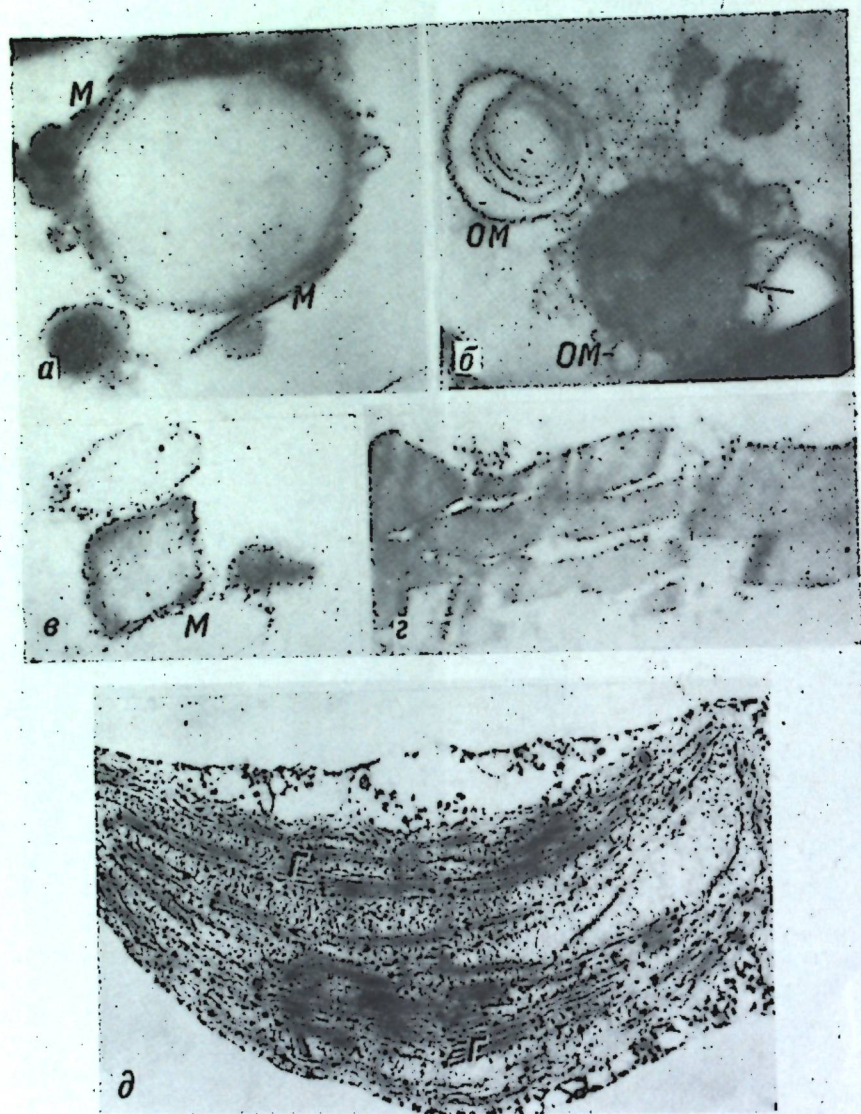


Рис. 2. Мембранообразующие включения в зеленой клетке, индуцированные действием ИКСС:

а, б — «парисомоподобные» (стрелкой указана двумембранная оболочка); в, г — «кристаллоподобные» образования; а, в —  $\times 13\ 800$ ; б —  $\times 15\ 000$ ; г —  $\times 27\ 000$ ; д — структура хлоропласта кукурузы сформировавшегося в течение 30 час. непрерывного освещения белым светом при трехкратном воздействии ИКСС. Обозначения те же, что на рис. 1.

та, что позволило нам выдвинуть гипотезу мембранного мутагенеза при светимпульсном облучении растений.

Семена двух форм (№1 и №2) указанных мутантов и контроля были высеяны в открытом грунте. Через 19 дней с начала высевания были зафиксированы кусочки тканей из средней части первой пары настоящих листочков.

В контроле мембранная система хлоропластов представлена отдельными тилакоидами, местами — пачками тилакондов (рис. 1, а). У таких хлоропластов слабо развиты межгранные мембраны, что не дает основания считать их вполне сформированными гранальными хлоропластами. В них много крахмала и мало или совсем отсутствуют липосомы.

Хлоропласты растений формы №1 сильно удлиняются (рис. 1, б). Пачки тилакондов «граны» увеличиваются. Тилаконды в гранях по продольной оси удлиняются. Появляются межгранные мембраны. Мембранная система таких хлоропластов ближе к гранальной.

Структура хлоропластов растений формы №2 представлена хорошо развитыми гранями и межгранными мембранами (рис. 1, в).

В обеих формах по сравнению с контролем есть основание говорить об увеличении количества митохондрий. Указанные изменения сохраняются и при дальнейшем проращивании растений. Более того, в цитоплазме клеток листа мутантных форм появляются новообразования типа парисомоподобных тел (рис. 2, а). Последние (парисомы) означают образование зародышей и обнаружены в пыльцевом зерне кукурузы [22]. Такие же тела образуются в клетках как проростков растений кукурузы, выросших из облученных ИКСС семян, так и при облучении проростков (рис. 2, б). На последнем рисунке видно, как от указанных новообразований отпочковываются мембраны. Наряду с такими телами встречаются довольно часто кристаллоподобные образования различных конфигураций (рис. 2, в, 2, г). Такие образования описаны в паренхиматических клетках молодых листочков у *Lens culinaris* (L.) как паракристаллические структуры белковой природы [23]. Высказывается предположение, что такие структуры являются аккумуляторами и служат белковым резервом в хлоропластах.

Учитывая роль белка в образовании мембран и новообразование в клетках растений, облученных ИКСС «парисомоподобных» тел, образующих мембраны, а также роль последних в энергетике (фотоэнергетике клетки), можно предположить, что светимпульсное облучение стимулирует биосинтез мембран, увеличивая тем самым их «рабочую» поверхность. Подтверждением этому может служить ускорение процесса формирования мембранной системы хлоропластов при облучении ИКСС зеленеющих проростков кукурузы [2]. Нами [1] было показано, что при непрерывном освещении белым светом четырехсуточных этилированных проростков хлоропласты гранального типа формируются через 115 часов. При таких же условиях освещения, но с трехкратным облучением ИКСС в течение 30 мин и по 60 имп/мин хлоропласт гранального типа формируется через 30 часов (рис. 2, д). Для этих хлоропластов, как и для хлоропластов мутантных форм томатов, характерно удлинение тилакондов в гране по сравнению с контролем. Такие граны кажутся более «мощными», а сам хлоропласт как будто заполнен только тилакоидами гран. Таким образом, наличие так называемый «сильный» хлоропласт [5], обладающий наибольшей интенсивностью фотосинтеза, АТФ-азной активностью и содержащий наибольшее количество пигментов, в том числе и хлорофилла. А если

учесть значение хлорофилла для фотосинтеза и то, что его содержание в хлоропластах составляет около 4%, а в мембранной системе — около 8% (цит. по Шахову, 1969)<sup>2</sup>, то становится понятным значение увеличения мембранной поверхности хлоропластов для поглощения и генерирования энергии, являющегося основой всех физиологических процессов.

Таким образом, при облучении ИКСС изменения мембранной системы клеток происходят за счет изменения первой категории мембран — энергопреобразующей (хлоропласты и митохондрии). Важно отметить, что появляется еще одна категория, которую мы условно называем мембранообразующей (парисомоподобные тела, кристаллоподобные образования). Отнести их к какой-либо из трех выделенных категорий мембран трудно, ибо нам не известна судьба мембран, которые они образуют. Более того, мы не знаем, наследуются ли они. Можно лишь предположить, что в основе фотоиндуцированного мутагенеза лежит стимулирование новообразования мембран. Будут ли наследоваться последние через ядро или цитоплазму, покажут будущие специальные исследования (замещение ядра, реципрокные и возвратные скрещивания).

Предполагаем, что генетический эффект ИКСС может проявляться через изменение и новообразование мембранной системы зеленой клетки. Этот процесс мы называем мембранным мутагенезом, а сама гипотеза мембранного мутагенеза ждет своего решения в рамках экспериментального мутагенеза.

Итак, постулированный в начале статьи тезис о возможности светостимуляции мембранной системы хлоропластов находит свое выражение в светимпульсном стимулировании биосинтеза мембран, а повышение продуктивности растений — в успешном решении вопросов фотоэнергетики, с наиболее важным разделом — фотоиндуцированным мутагенезом растений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Балаур Н. С. Влияние спектрального состава света на формирование структуры хлоропластов и митохондрий. Канд. диссертация. М., 1969.
2. Шахов А. А., Балаур Н. С. Сб.: Светимпульсная стимуляция растений. М., изд-во «Наука», 1970, (в печати).
3. Бляндур О. В., Лысиков В. Н., Шахов А. А. Доклады Всесоюзной конференции по использованию солнечной энергии, 17—21 июня, г. Ереван, секция 7, 95, 1969.
4. Ветштейн Д. Сб.: Структура и функция фотосинтетического аппарата. М., Изд-во иностр. лит., 148, 1962.
5. Кислякова Г. Е., Голубкова Б. М., Богачева И. И. Физиология растений, 14, вып. 1, 5, 1967.
6. Немцов Г. Д., Байда Х. С., Шахов А. А. Доклады Всесоюзной конференции по использованию солнечной энергии, 17—21 июня, г. Ереван, секция 7, 113, 1969.
7. Ничипорович А. А. Тимирязевские чтения XV. М., Изд-во АН СССР, 1956.
8. Осипова О. П. Сб.: Биохимия и биофизика фотосинтеза. М., изд-во «Наука», 146, 1965.
9. Станко С. А. Докл. АН СССР, 156, № 5, 1232, 1964.
10. Станко С. А. Геллотехника, № 2, 41, 1965.
11. Шахов А. А. Друга Українська республ. наукова конференція з фізіології та біохімії рослин. Київ, 1964.

<sup>2</sup> А. А. Шахов. Глобулярная и молекулярная организация мембранной системы хлоропластов и митохондрий. В сб.: Хлоропласты и митохондрии. М., изд-во «Наука», 1969.

12. Шахов А. А. Электронная обработка материалов, № 2, 61, 1965.
13. Шахов А. А. В. сб.: Физиологические вопросы северного растениеводства. М., изд-во «Наука», 5, 1965б.
14. Шахов А. А. Известия АН СССР, сер. биол., № 1, 240, 1967.
15. Шахов А. А. Доклады Международного симпозиума по стимуляции растений, 25—30 октября 1966, изд. Болгарской академии наук. София, 1163, 1969а.
16. Шахов А. А. Доклады Всесоюзной конференции по использованию солнечной энергии, 17—21 июня, г. Ереван, секция 7, 3, 1969.
17. Шахов А. А., Балаур Н. С. Сб.: Хлоропласты и митохондрии. М., изд-во «Наука», 89, 1969а.
18. Шахов А. А., Балаур Н. С. Докл. АН СССР, 189, № 5, 1142, 1969б.
19. Шахов А. А., Бидзилья Н. И. Докл. АН СССР, 168, № 3, 704, 1966.
20. Шахов А. А., Станко С. А. Сб.: Растение и среда, IV, изд. АН СССР, 190, 1962.
21. Шахов А. А., Голубкова Б. М. Известия АН СССР, сер. биол., № 1, 1968.
22. Чеботарь А. А. Докл. АН СССР, 182, № 2, 449, 1969.
23. Arlette Lance-Naugarède. C. R. Acad. Sc. Paris, 261, N 17, 1965.
24. Berger Ch., Bergman L. Z. Pflanzenphysiol., 56, N.5, 439, 1967.
25. Bergfeld R. Z. Naturforsch., 186, 328, 1963.
26. Epstein H. T., Schiff I. A. J. Protozool., 8, 427, 1961.
27. Erikson G., Kahn Y., Wallis B. Deut. Bot. Ges., 74, N 7, 221, 1961.
28. Hodge A. J., Mclean J. D. and Mercer F. V. J. Biophysic. and Biochem. Cytol., 2, 597, 1956.
29. Klein S., Bryan G., Bogorad L. J. Cell. Biol., 22, 433, 1964.
30. Muhlethaler K., Frey-Wissling A. J. Bioph. Biochem. Cytol., 6, 507, 1959.
31. Robertson J. D. In: Molecular biology., 87, 1960.

## ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

Г. В. ШИШКАНУ, С. Г. ПИТУШКАН

КОНЦЕНТРАЦИЯ ПИГМЕНТОВ И ИНТЕНСИВНОСТЬ  
ФОТОСИНТЕЗА ЛИСТЬЕВ СЛИВЫ  
В ПРЕДЕЛАХ ПОБЕГА

В пределах одного побега листья прежде всего отличаются различной степенью прохождения ростовых процессов. Это особенно проявляется в первой половине вегетации, когда у листьев, расположенных в верхней части однолетних побегов, ростовые процессы идут весьма усиленно. В связи с этим следует ожидать наиболее существенные отличия в их ассимиляционной способности по сравнению с листьями середины и основания побегов.

Несмотря на то, что в литературе имеются некоторые данные по фотосинтезу листьев в пределах одного побега [2—7], этот вопрос является мало исследованным.

В условиях полевого опыта нами проводились определения концентрации пигментов и интенсивности фотосинтеза верхушечных листьев и расположенных у основания однолетних побегов. Материал для исследования брали с 16-летних деревьев сливы сорта Персиковая.

Содержание пигментов в листьях определяли методом бумажной хроматографии [4], а интенсивность фотосинтеза — по методике Чатского и Славика [1].

В результате исследований были обнаружены характерные изменения в содержании пигментов листьев в зависимости от их расположения на однолетних побегах (рис. 1, 2). В мае и июне наибольшим содержанием хлорофиллов *a* и *b* отличались листья, расположенные у основания побегов. Содержание этих пигментов в июне значительно меньше в листьях верхней части побега, то есть у интенсивно растущих листьев. После прекращения интенсивного роста (в июле) в листьях средней части побегов было отмечено резкое повышение содержания зеленых пигментов по сравнению с остальными листьями. В августе наиболее существенные отличия у листьев в зависимости от их расположения обнаружены в отношении хлорофилла *a*. Его содержание было больше в листьях средней части побегов. По концентрации хлорофилла *b* в это время листья почти не отличались. К концу вегетации наибольшее накопление хлорофиллов *a* и *b* обнаружено в листьях, расположенных в верхней части побега. В листьях в средней части побега содержание хлорофиллов *a* и *b* возрастает до конца июля, после чего снижается (рис. 1). У листьев основания побегов наблюдался иной характер в сезонной динамике накопления зеленых пигментов. До июня происходит повышение их концентрации и в дальнейшем она снижается. Начиная с июля содержание хлорофилла *a* в этих листьях

постепенно увеличивается, в то время как хлорофилла *b*, наоборот, снижается, и в конце вегетационного периода отношение *a*:*b* значительно возрастает.

В листьях верхней части побега, начиная с мая, содержание хлорофиллов *a* и *b* увеличивается до конца июля, так же, как и в листьях средней части побега. В августе содержание хлорофилла *a* увеличивается, достигая максимума в сентябре, а хлорофилла *b* — практически не изменяется.

Таким образом, изменение концентрации зеленых пигментов на протяжении вегетационного периода у листьев, расположенных в различных частях побега, носит неодинаковый характер.

Результаты наших исследований были получены при расчете концентрации на единицу листовой поверхности. При расчете на единицу сухого веса отмечены довольно четкие отличия в содержании хлорофиллов *a* и *b*. На протяжении

всего периода вегетации концентрация была больше в листьях основания побега и меньше в листьях средней его части. Верхушечные листья побегов по содержанию зеленых пигментов занимают промежуточное положение.

Концентрация желтых пигментов также изменяется в зависимости от расположения листьев по длине побега (рис. 2). По содержанию

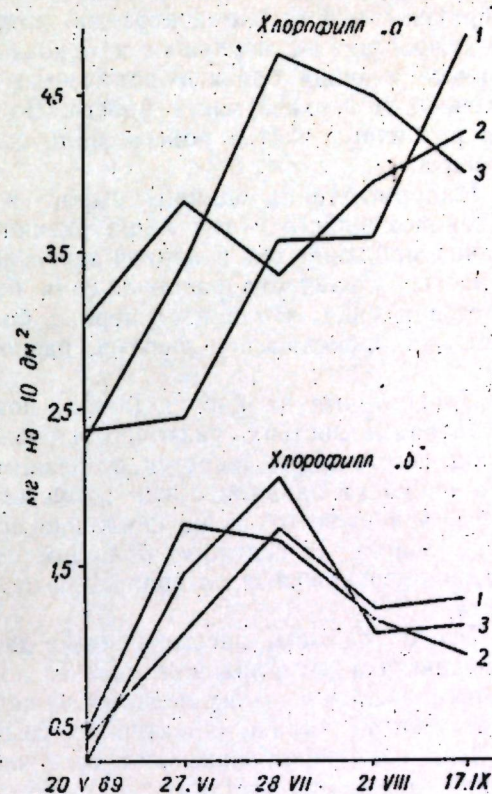


Рис. 1. Изменение содержания хлорофиллов *a* и *b* в листьях верхней (1), нижней (2) и средней части побега (3)

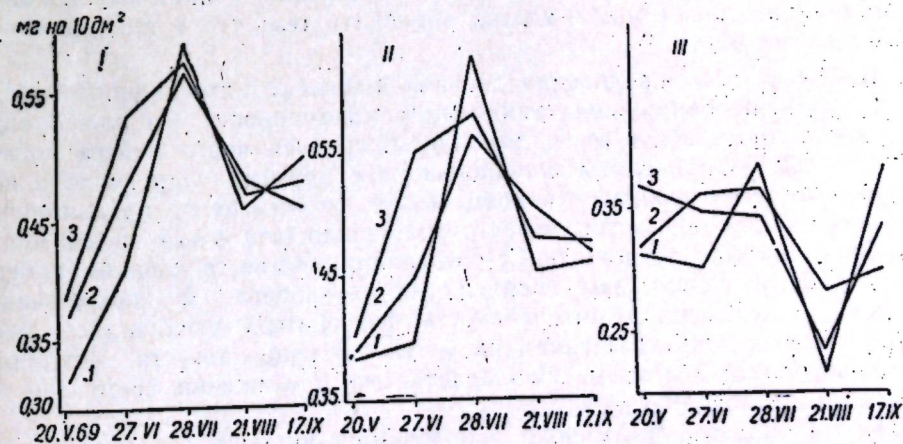


Рис. 2. Изменение содержания каротина (I), лютеина (II) и виолаксантина (III) в листьях верхней (1), нижней (2) и средней части побега (3).



картина листьев больше отличаются в первой половине вегетационного периода, когда отмечено снижение его концентрации от основания к верхушке побега. Концентрация лютеина в первой половине вегетации возрастает от верхушки к основанию побега. В середине вегетационного периода большее количество его отмечено в листьях, расположенных в верхней части побега. Во второй половине вегетации листья различных частей побега мало отличаются по содержанию этого пигмента.

При расчете на единицу сырого и сухого веса получают такие же закономерности с той лишь разницей, что наиболее существенные отличия наблюдаются в первой половине вегетационного периода, когда листья различного расположения больше отличаются по возрасту. Имеется в виду, что в этот период более интенсивный рост листовой пластинки происходит у листьев, расположенных в верхней части побега.

Приведенные на рис. 2 данные показывают, что содержание виолаксантина в листьях, различно расположенных по длине побега, в период вегетации изменяется по-разному. Так, в мае 1969 г. больше этого пигмента накапливалось в листьях, расположенных у основания побега, а в июне отмечено снижение его концентрации в листьях верхушки побега. В сентябре большим содержанием виолаксантина отличались верхушечные по сравнению с листьями основания и середины побега.

Таким образом, рассмотренные данные позволили прийти к заключению, что расположение листьев по длине побега оказывает влияние на накопление в них зеленых и желтых пигментов. В связи с этим изменяется также характер их сезонной динамики. Наблюдаемые при этом изменения оказывают свое влияние на интенсивность поглощения углекислоты листьями.

Определение интенсивности фотосинтеза в конце июня 1968 г. показало (рис. 3), что в первой половине дня большей способностью поглощать  $\text{CO}_2$  отличались листья, расположенные в средней части побега по сравнению с верхушечными листьями. Листья основания побега занимали промежуточное положение по этому показателю.

Следовательно, у верхних листьев, активно растущих в это время, отмечена сравнительно невысокая интенсивность фотосинтеза. У листьев средней части побега значительное повышение ассимиляции обнаружено после замедления их роста. Более низкий уровень фотосинтеза у листьев основания побега по сравнению с листьями средней части побега, по-видимому, можно объяснить тем, что в них начались процессы старения.

В 1969 г. при определении дневной динамики интенсивности фотосинтеза в июне обнаружена такая же закономерность. Из рис. 3 видно, что на протяжении всего дня листья средней части побега поглощают больше углекислоты по сравнению с другими. Определение интенсивности этого процесса в конце июля, то есть после прекращения активного роста однолетних побегов, показало, что в это время меньшей способностью поглощать  $\text{CO}_2$  обладали листья, основания побега по сравнению с листьями средней части побега. У верхушечных листьев в этот период интенсивность фотосинтеза увеличилась, очевидно, в связи с прекращением их роста. В конце августа интенсивность фотосинтеза листьев уменьшается на протяжении всего дня от верхушки к основанию побега.

Таким образом, изменение концентрации пигментов и интенсивности фотосинтеза листьев в зависимости от их расположения по длине

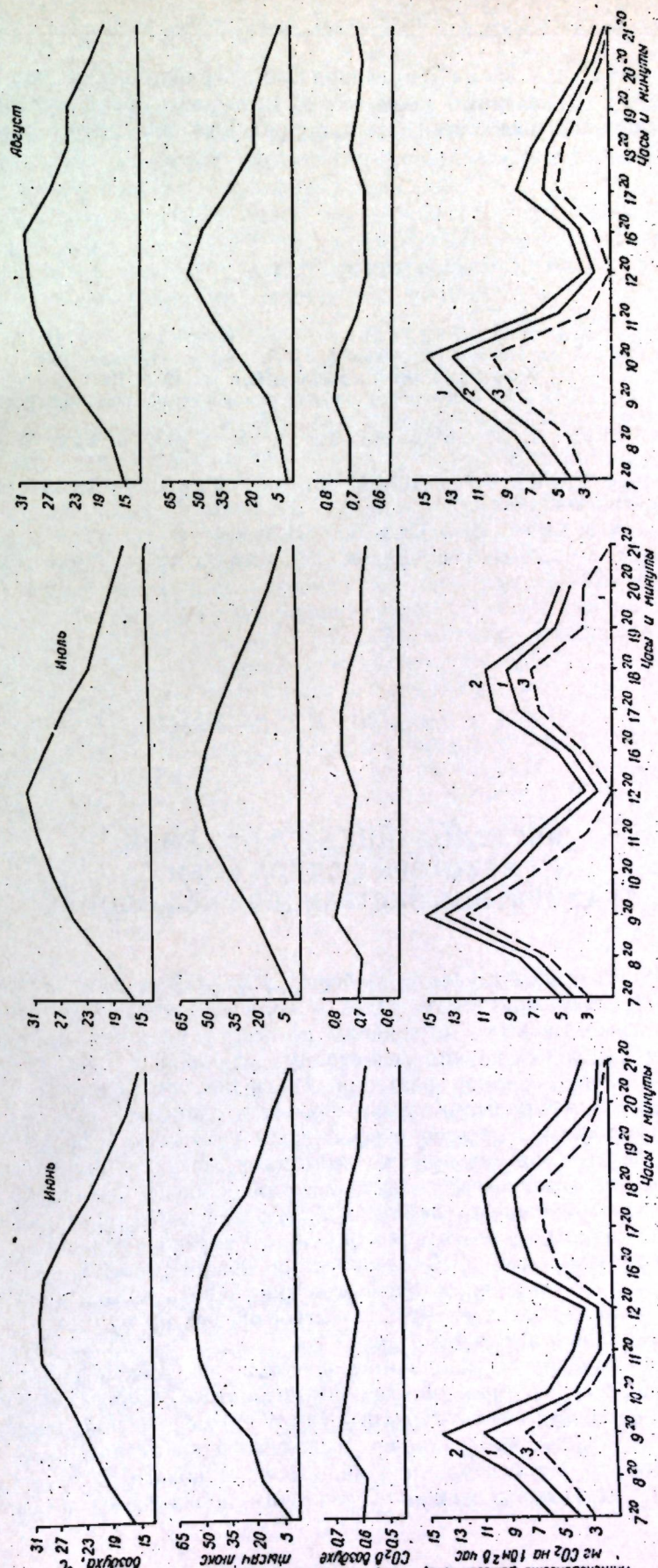


Рис. 3. Изменение интенсивности фотосинтеза в июне: у листьев основания побега (1); средней части (2); верхней части (3); в июле: у листьев основания (1); средней части (2); верхней части (3); в августе: у листьев основания (1); средней части (2); верхней части (3).

побега в различное время вегетационного периода носит неодинаковый характер. Отмеченные закономерности имеют большое значение при выяснении особенностей ассимиляционного аппарата кроны плодового дерева.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский О. А., Заленский О. В., Семихатова О. А. Методы исследования фотосинтеза и дыхания. М.-Л., изд-во «Наука», 1965.
2. Гарнага К. С., Кондратюк О. К. Укр. бот. ж., 19, 5, 1962.
3. Мязталу Х. И. Об особенностях работы фотосинтетического аппарата яблони в течение вегетации. Автореф. канд. дисс., 1964.
4. Сапожников Д. И., Бронштейн И. А., Красовская Т. А. Биохимия, 20, вып. 3, 1955.
5. Шишкану Г. В., Семенова Н. В., Дорохов Б. Л. Известия АН МССР, № 4, 1965.
6. Friedrich G., Schmidt G. Gart., B. 11, N. 3, 1963.
7. Heinicke A. I., Hoffmann N. F. Cornell Univ. Agric. Exp. Stat Bull., 1, 1933.

В. Г. КЛИМЕНКО, Л. Е. СОЛОВЬЕВА

### ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЛКОВ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ВИКИ ГРАДИЕНТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ НА КОЛОНКЕ

Белковый комплекс семян бобовых растений может служить надежным видовым признаком. Однако количественное содержание общего и белкового азота в семенах не всегда является достоверным критерием для установления межвидовых различий семян, относящихся к определенному роду растений. Последнее объясняется тем, что общий азот и общий белок семян являются слишком грубым признаком, выражающим в первую очередь количественную сторону, и ни в коем случае не характеризует качественный состав и природу отдельных белковых компонентов, составляющих белковый комплекс семян, относящихся к отдельным видам. Для видовой характеристики белков семян необходимо применять современные методы исследований, при помощи которых суммарный белок семян можно разделить на составляющие его компоненты, а последние определить методами хроматографии на различных носителях, электрофорезом на бумаге и в гелях, седиментационным анализом и др.

Хроматография на различных носителях и электрофорез белков хроматографических фракций (пиков) позволили обнаружить по белковым комплексам семян фасоли существенные межвидовые различия [1, 2]. Межвидовые различия выявлены и по белкам чины [3, 4]. В то время как по содержанию общего и белкового азота в семенах указанных растений межвидовые различия проявляются недостаточно

или они отсутствуют полностью. Отсюда следует вывод о том, что для установления межвидовых различий по белковому признаку для характеристики последних необходимо пользоваться сочетанием классических и современных методов исследования.

В настоящей работе изложены результаты исследований белкового комплекса семян шести видов вики методами градиентной экстракции на колонке и электрофорезом белков, экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония.

#### Материал и методы

Для исследования белкового комплекса были взяты семена шести видов вики: мохнатая (*V. villosa* Roth.), нарбонская (*V. narbonensis* L.), четкообразная (*V. ervilia* Wild.), паннионская (*V. pannonica* Crantz), посевная (*V. sativa* L.), сердцевидная (*V. cordata* L.). Семена были получены из семенной лаборатории Ботанического сада Академии наук Молдавской ССР и репродуцированы в одинаковых почвенно-метеорологических условиях на биологической станции Кишиневского государственного университета. Для исследований белков были взяты семена урожая 1967 г. Подготовку материала проводили следующим образом: семена освобождали от кожуры и осевой части зародыша, семядоли превращали в тончайшую муку, которую обезжиривали этиловым эфиром.

Получение суммарного белкового экстракта семян, высаливание белков и градиентную экстракцию на колонке проводили по варианту метода, разработанного в нашей лаборатории [5]. Во фракциях (пиках), экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония, белки исследовали электрофорезом на бумаге [6]. Были также определены спектры поглощения фракций, экстрагируемых определенными концентрациями сернокислого аммония.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Кривые растворимости белков семян исследуемых видов вики при различных концентрациях сернокислого аммония приведены на рис. 1. Из него видно, что по количеству пиков между белками семян видов выявлены существенные различия. Так, белковый комплекс семян вики мохнатой разделился на три пика, вики нарбонской, четкообразной и паннионской — на пять пиков, а посевной и сердцевидной — на шесть пиков. Кроме межвидовых различий, определяемых количеством пиков, обнаружено, что в зависимости от природы вида его семена содержат белки, экстрагируемые различными концентрациями сернокислого аммония. Так, 84%-ным  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  экстрагируются белки из семян видов мохнатой и нарбонской, а из семян вики четкообразной первый пик экстрагируется при более высокой концентрации растворителя. Из семян вики паннионской первый пик элюируется при минимальных концентрациях растворителя, а из семян вики посевной и сердцевидной первые пики экстрагируются при 77—79% сернокислого аммония. Таким образом, выход первых пиков, экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония, также зависит от природы вида.

По спектрам поглощения пики, экстрагирующиеся максимальными

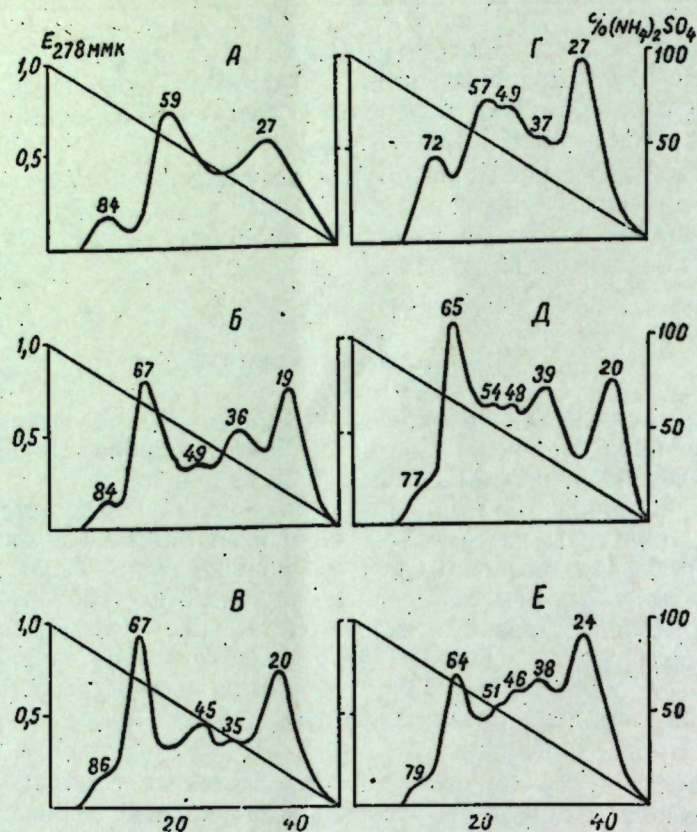


Рис. 1. Кривые растворимости суммарных белковых экстрактов семян видов вики:  
 А — мохнатая, Б — нарбонская, В — четкообразная, Г — паннонская, Д — посевная, Е — сердцевидная. На ординатах справа — концентрация сернокислого аммония, которой экстрагируется фракция (пик)

концентрациями сернокислого аммония, носят смешанный характер, т. е. в их состав, кроме белков, входят и нуклеиновые кислоты (рис. 2). При электрофорезе белков этих пиков оказалось, что они представлены независимо от вида одной размытой зоной, движущейся к катоду (рис. 3). Следовательно, на электрофоретический состав белков первых пиков видовой признак не оказывает влияния.

Вторые пики экстрагируются также различными концентрациями сернокислого аммония, что, несомненно, определяется природой белков семян видов. Эти пики, как правило, являются количественно доминирующими над пиками, экстрагируемыми другими концентрациями растворителя, за исключением белков видов паннонской и сердцевидной. Природа белков вида оказывает значительное влияние на концентрацию растворителя, при которой вымываются пики. Это подтверждается пиками 59 вики мохнатой, пиками 67 вики нарбонской и четкообразной, пиком 57 вики паннонской и пиками 64 и 65 видов сердцевидной и посевной соответственно (рис. 1). Судя по спектрам поглощения упомянутых пиков, они носят белковый характер, хотя и не исключено, что в них в ничтожных количествах присутствуют и нуклеиновые кислоты (рис. 2). Необходимо отметить, что при указанных концентрациях растворителя экстрагируется основное количество белков семян видов вики.

При электрофоретическом исследовании белков обсуждаемых пи-

ков оказалось, что независимо от их видовой принадлежности все они являются неоднородными (рис. 3). Так, белки вики мохнатой разделились на две зоны — анодную и катодную, из которых первая является количественно преобладающей над второй. Белки вики нарбонской разделились на три зоны — анодную и две катодных, аналогичные данные получены и по белкам вида четкообразной и посевной. Белки видов паннонской и сердцевидной состоят из двух электрофоретических зон — анодной и катодной. Независимо от вида количественно преобладающими являются анодные зоны, соответствующие легиуминоподобным белкам. Катодные зоны, относящиеся к вицилиноподобным белкам, представлены второстепенными белковыми компонентами. На основании электрофоретического поведения белков семян исследуемые виды допустимо разделить на две группы — группу видов, белки которых состоят из двух зон, и группу, белки которых состоят из трех зон. К первым относятся вики: мохнатая, паннонская и сердцевидная, а ко второй группе — вики: нарбонская, четкообразная и посевная.

В белках вики посевной и сердцевидной обнаружены пики 54 и 51, которые отсутствуют в белках семян других видов. Эти пики, по всей вероятности, являются также белковыми (рис. 2). Белки этих пиков разделились на две катодные электрофоретические зоны (рис. 3). Необходимо отметить, что зоны вики посевной оказались более подвижными по сравнению с зонами вики сердцевидной.

Пики 49 — вики нарбонской, 45 — четкообразной, 49 — паннонской, 48 — посевной и 46 — сердцевидной, которые отсутствуют в вике мохнатой, также являются белковыми, а, возможно, в них присутствуют в незначительном количестве и нуклеиновые кислоты (рис. 2). При электрофорезе белков этих пиков все они оказались состоящими из двух зон, которые мигрируют в сторону катода и могут быть отнесены к вицилиноподобным белкам. Выходит, что по электрофоретическому составу и направлению подвижности природа вида не оказывает влияния на белки, экстрагируемые вышеуказанными концентрациями сернокислого аммония.

Интересные данные получены по белкам пиков 36, 35, 37, 39 и 38 соответствующих видов вики. Пики 36, 35 и 38, принадлежащие видам

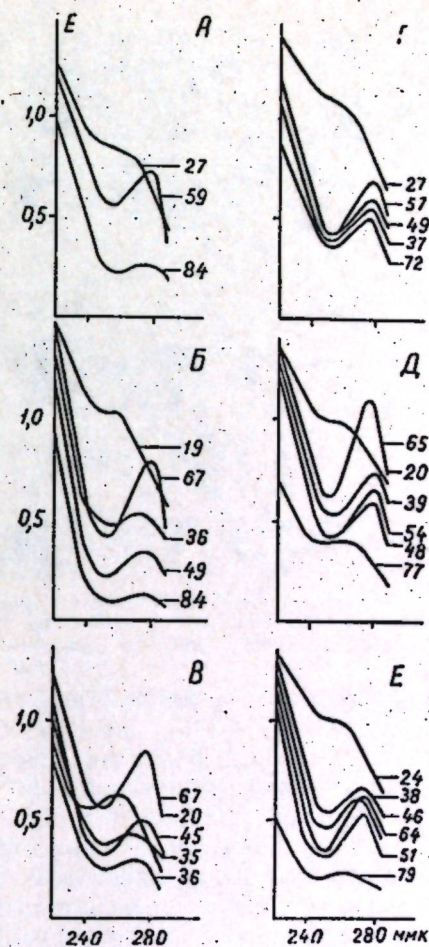


Рис. 2. Спектры поглощения фракций (пиков), экстрагируемых растворами сернокислого аммония. Справа спектрограмм — концентрации сернокислого аммония. Обозначения те же, что на рис. 1

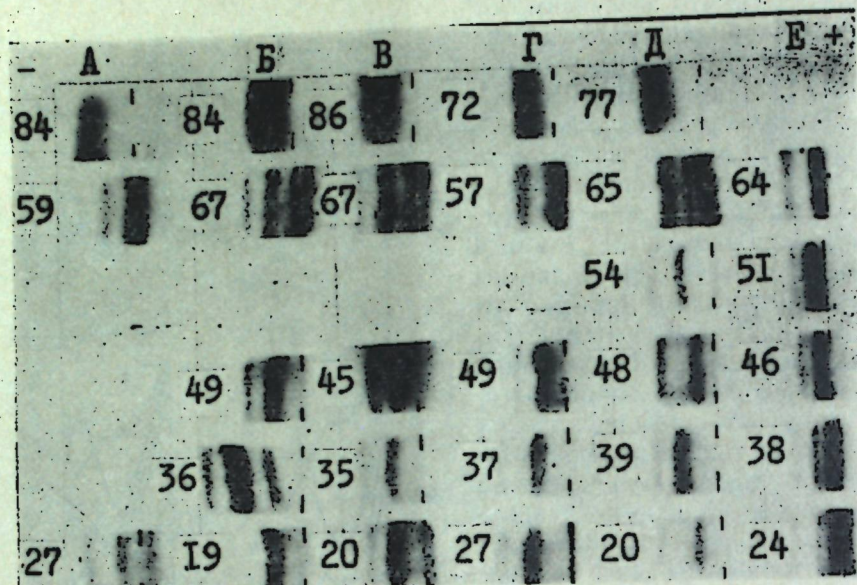


Рис. 3. Электрофореграммы белковых фракций, экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония. Слева электрофореграммы — концентрация сернокислого аммония. Обозначения те же, что на рис. 1

вики нарбонской, четкообразной и сердцевидной, оказались смешанными, а пики 37 и 39 — вики паннонской и посевной — белковыми (рис. 2). Некоторые различия обнаружены и по электрофоретическому поведению белков вышеуказанных пиков. Так, белки пиков 36 и 38 вики нарбонской и сердцевидной при электрофорезе разделились на три катодных зоны, обладающих различной подвижностью, а белки пиков остальных видов вики дали только по две, хотя и мигрирующие тоже к катоду, зоны. Следовательно, по электрофоретическому поведению белков пиков, экстрагируемых при вышеприведенных концентрациях сернокислого аммония, обнаружены межвидовые различия вики.

Последние пики кривой растворимости, экстрагируемые минимальными концентрациями сернокислого аммония, оказались независимо от вида вики смешанными, т. е. в их составе, кроме белков, находятся и нуклеиновые кислоты (рис. 2). Концентрация сернокислого аммония, при которой извлекаются белки с нуклеиновыми кислотами, в определенной степени зависит от природы вида вики. Так, из семян вики нарбонской, четкообразной и посевной белки извлекаются 19—20% сернокислого аммония, вики сердцевидной — при 24% этого растворителя, а мохнатой и паннонской — при 27%. Электрофоретическое поведение белков последних пиков кривой растворимости выражается тем, что белки вики мохнатой, четкообразной, паннонской, посевной и сердцевидной состоят из двух, движущихся к катоду зон, а белки семян нарбонской представлены только одной, но движущейся тоже к катоду электрофоретической зоной. Следовательно, по белкам последних пиков кривой растворимости обнаружены межвидовые различия (рис. 3).

Полученные нами экспериментальные данные указывают на то, что по растворимости белков в различных концентрациях сернокислого аммония между видами обнаружены четко выраженные межвидовые различия, проявляющиеся не только в различном количестве пиков, но и в отношении белков к нуклеиновым кислотам в этих пиках. По количеству пиков наблюдается между видами некоторая общность.

Наиболее четко выраженные межвидовые различия проявляются по электрофоретическому поведению белков пиков, экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония. Эти различия, прежде всего, относятся к количеству движущихся к катоду электрофоретических зон, характеризующих вицилиноподобные белки и потому являющихся надежным видовым признаком. Установлено также, что по электрофоретическому поведению белков между отдельными видами обнаружены не только различия, но и значительное сходство.

Полученные нами данные подтверждают ту точку зрения, что общий и белковый азот не могут служить безусловным видовым признаком (см. таблицу). Из приведенных данных следует, что как общий, так и белковый азот по количественному содержанию в семенах изменяется от условий вегетации. Эта количественная изменчивость перекрывает количественные различия, которые могли быть отнесены к определенному виду вики. Нам кажется, что межвидовые различия белков семян видов необходимо определять не по количеству общего и белкового азота, а только по качественному составу входящих в суммарный белок компонентов и отношению к концентрации и рН растворителя. Полученные нами данные подтверждают высказанное суждение. Отсюда вытекает заключение о том, что для получения надежных признаков, характеризующих тот или иной вид, необходимо привлекать методы, обладающие максимальной разрешающей способностью.

Изменение содержания общего и белкового азота в семенах видов вики в зависимости от условий года вегетации (% на сухой вес)

Вид вики	Год урожая	Общий азот	Белковый азот
Мохнатая	1934	5,35	3,84
	1965	5,51	3,87
	1967	5,29	4,04
Нарбонская	1934	4,57	3,73
	1935	5,08	3,71
	1967	4,81	3,99
Четкообразная	1964	4,04	3,62
	1935	4,04	3,49
	1967	3,66	2,86
Паннонская	1965	5,17	4,01
	1937	4,71	3,87
Посевная	1964	4,77	4,21
	1965	5,16	4,26
	1967	4,00	3,29
Серцевидная	1964	5,34	4,06
	1965	5,44	4,14
	1967	5,06	4,35

## Выводы

Методом градиентной экстракции на колонке были разделены суммарные белковые экстракты семян шести видов вики. Во фракциях (пиках), экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония, белки исследованы методом электрофореза на бумаге. Были определены спектры поглощения фракций.

По количеству фракций, растворимых в различных концентрациях сернокислого аммония, обнаружены четко выраженные межвидовые различия белков семян вики. Не менее четко проявляются межвидовые различия и по электрофоретическому поведению белков этих фракций. Такие различия обусловлены количеством и подвижностью мигрирующих к катоду электрофоретических зон, относящихся к вицилиноподобным белкам. Легуминоподобные белки экстрагируются в зависимости от природы вида 57—67% сернокислого аммония.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саянова В. В. Биохимия, 29, 590, 1964.
2. Саянова В. В. Тр. по химии природн. соединений Кишиневского ун-та, 8, 14, 1969.
3. Павлова Л. С., Клименко В. Г. Известия АН МССР, № 6, 81, 1966.
4. Клименко В. Г., Павлова Л. С. Тр. по химии природн. соединений Кишиневского ун-та, 7, 93, 1968.
5. Алексеева М. В. Биохимия, 30, 60, 1965.
6. Гофман Ю. Я., Вайнтрауб И. А. Биохимия, 25, 1049, 1960.

В. В. САЯНОВА, Т. С. ВЗНУЗДАЕВА, В. В. СУМЕНКОВА

### О СОДЕРЖАНИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ И БЕЛКОВ В СОЛЕРАСТВОРИМЫХ ЭКСТРАКТАХ СЕМЯН ФАСОЛИ

При исследовании солерастворимых белков семян видов фасоли хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе [1], гидроксилпатите [2] и градиентной экстракцией на колонке [3] было обнаружено, что элюаты, соответствующие некоторым хроматографическим пикам кривых, при полном их насыщении  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ , не давали осадка или же — очень небольшое его количество, несмотря на значительную экстинкцию при 278 мк. Та же картина наблюдалась и при добавлении к этим элюатам трихлоруксусной кислоты (ТХУ). Такое явление могло быть объяснено тем, что в состав некоторых хроматографических пиков в большем или меньшем количестве входят небелковые соединения, поглощающие при той же длине волны, что и белки. Сравнение экстинкций при 260 и 278 мк и снятие спектров поглощения этих пиков давало основание предположить, что такими соединениями могут быть нуклеиновые кислоты (НК).

Присутствие НК в элюатах действительно приводит к значительному искажению результатов хроматографии в том случае, если концентрацию белка определять по поглощению в УФ-свете. Поэтому во избежание погрешностей в определении концентрации белка в присутствии НК необходимо применять специфические методы его определения [4].

Мы поставили перед собой задачу провести определение НК и белка в элюатах, полученных при хроматографии на гидроксилпатите суммарных солевых экстрактов семян шести видов фасоли, используя для этой цели метод прямого определения НК в УФ-свете и метод определения белка, основанный на связывании его с красителем.

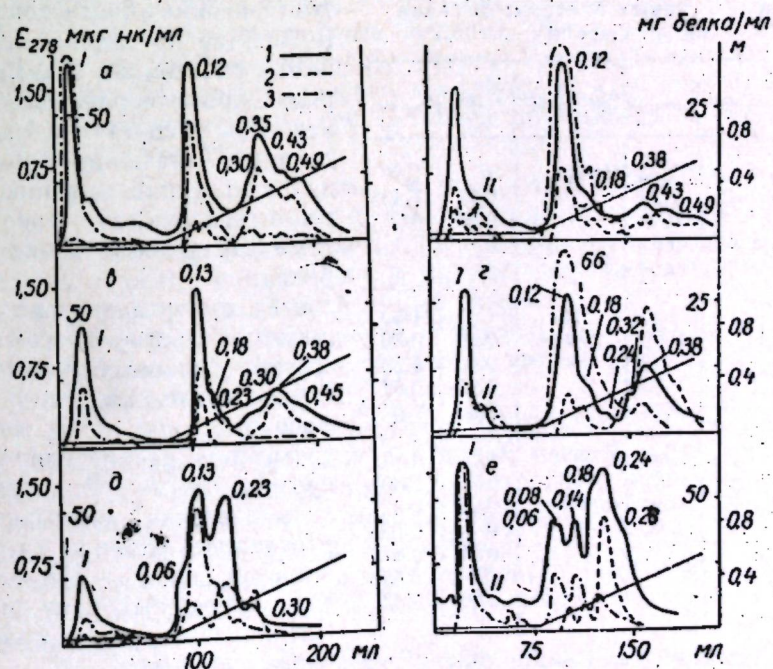
#### Материал и методы

Для исследования были взяты семена полной спелости шести видов фасоли: золотистой (*Ph. aureus* Roxb. Pip.), рисовой (*Ph. calcaratus* Roxb.), угловатой (*Ph. angularis* W. Wight.), мунго (*Ph. mungo* L.), остролистной (*Ph. acutifolius* A. Grey), многоцветковой (*Ph.*

*multiflorus* Willd.). Семена первых четырех видов имеют азиатское происхождение, а двух последних — американское [5]. Семена выращивались на биологической станции Кишиневского государственного университета в 1966 г. на одинаковом агрофоне. Подготовка муки, приготовление экстрактов, хроматография на гидроксилпатите осуществлялись по ранее описанной методике [6]. Изучению подвергали суммарные солевые экстракты семян, содержащие около 90% белков. Хроматографию проводили на гидроксилпатите, полученном по методу Анакера и Стой [7]. Белок определяли по методу связывания его с красителем бромфеноловым синим (БФС) [8]; нуклеиновые кислоты — по поглощению в ультрафиолетовом свете [9].

#### Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены кривые экстинкций, концентраций белка и НК, полученные при хроматографии суммарных солевых экстрактов семян видов фасоли. Пики, элюирующиеся до наложения градиента, обозначены цифрами I, II. Остальные пики обозначены цифрами, соответствующими концентрации буфера, при которой находятся их максимумы. Как следует из приведенных рисунков, НК обнаружены во всех хроматографических пиках, однако распределяются они по-разному. Основное количество НК в семенах видов азиатского происхождения сосредоточено в пиках I и 0,12—0,13, а у видов американского происхождения — в пиках I и 0,06—0,14. В остальных хроматографических пиках НК практически отсутствует (семена видов азиатского происхождения) или содержится в небольших количествах (се-



Хроматограммы суммарных солевых экстрактов семян видов фасоли:  
 а — золотистая; б — рисовая; в — угловатая; г — мунго; д — остролистная; е — многоцветковая. I — экстинкция при 278 мк, 2 — концентрация белка, 3 — концентрация нуклеиновых кислот

мена видов американского происхождения). Вычисленная при определении НК разность  $E_{260}-E_{270}$  для большинства пиков, за исключением пика I некоторых видов, не превышала 15%, что свидетельствует об отсутствии в них веществ ненуклеиновой природы [9].

Определение белка специфическим методом показывает, что основное его количество локализовано в области пиков 0,30—0,49 для видов фасоли азиатского происхождения и в области пиков 0,23—0,30 для видов американского происхождения. В отличие от видов золотистой, мунго и угловатой у фасоли рисовой в области пика 0,38—0,49 содержится наименьшее количество белка и основная часть его сосредоточена в пике 0,12, что совпадает с максимальной концентрацией НК для этого вида. Последнее нельзя отнести за счет большей величины экстинкции при 278 мкм пика 0,12 кривой экстинкции фасоли рисовой по сравнению с аналогичными пиками других видов, поскольку в них при равном или даже при большем значении экстинкции, соотношение между концентрацией белка и НК в пиках 0,30—0,49 и 0,12, а также между этими пиками, отлично от того, что мы наблюдали у фасоли рисовой. Иное соотношение между пиками, содержащими основной и второстепенные (по количеству) компоненты, было обнаружено нами у фасоли рисовой по сравнению с другими видами, а также при исследовании белков этого вида методом градиентной экстракции на колонке [3]. Все эти данные наводят на мысль о различном характере связи белок—НК у фасоли рисовой по сравнению с другими видами.

Таким образом, определение НК и белка показывает, что они находятся в хроматографических пиках в неодинаковых соотношениях, что и обуславливает различную природу этих пиков, как это отмечалось нами ранее [2]. В таблице приведены соотношения экстинкций  $E_{260}/E_{278}$  для ряда хроматографических пиков. Как следует из данных таблицы, значения соотношений экстинкций для пиков хорошо согласуются с результатами определения в них НК и белка.

Вид фасоли	Пики	$E_{260}/E_{278}$	Вид фасоли	Пики	$E_{260}/E_{278}$
Золотистая	I	1,22	Мунго	I	1,40
	0,12	1,20		0,12	1,40
	0,35	0,60		0,38	0,61
	0,43	0,60			
	0,49	0,60			
Рисовая	I	1,29	Остролистная	I	1,00
	11	0,90		0,06	0,80
	0,12	1,42		0,13	1,50
	0,18	0,90		0,23	0,64
	0,38	0,81		0,30	0,60
Угловатая	I	1,40	Многоцветковая	I	0,88
	0,13	1,60		0,06	1,30
	0,23	0,90		0,08	0,82
	0,38	0,65		0,14	0,58
				0,18	0,67
			0,24	0,55	
			0,28	0,63	

воримых белков семян видов фасоли на гидроксилпатите.

Рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что в состав белковых комплексов семян исследованных видов фасоли входят НК, которые по-разному распределяются на хроматограмме. Видовой признак растения оказывает определенное влияние на соотношение белок — НК в элюатах, полученных при хроматографии суммарных солерастворимых белков семян видов фасоли на гидроксилпатите.

## ЛИТЕРАТУРА

- Саянова В. В. Тр. по химии природн. соединений, Кишиневского гос. ун-та, 8, 14, 1969.
- Саянова В. В. Физиология и биохимия культ. растений, 2, 57, 1970.
- Саянова В. В. Тр. по химии природн. соединений, Кишиневского гос. ун-та, 9, 1970.
- Шутов А. Д., Вайнтрауб И. А. Биохимия, 32, 1220, 1967.
- Вавилов Н. И. Избранные труды, 2, 1960.
- Саянова В. В. Биохимия, 29, 590, 1964.
- Апаскер В., Стоу В. Biochem. Z., 330, 157, 1958.
- Гофман Ю. Я. Авторское свидетельство СССР, № 159059, 1963.
- Спирин А. С. Биохимия, 23, 656, 1958.

З. И. ЛАПСКЕР, С. В. БАЛТАГА, Н. М. ТРОФИМЕНКО

## ИЗУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВ ВИНОГРАДНЫХ ВЫЖИМОК

Пектиновые вещества представляют собой высокомолекулярные соединения, построенные из остатков ангидрогалактуроновой кислоты с конфигурацией пиранозы, связанных 1,4а-глюкозидной связью. В растениях пектины находятся в растворимой и нерастворимой (протопектин) форме и тесно связаны с полисахаридами (арабаном, галактаном и др.). В состав пектиновых веществ, кроме галактуроновой, входят остатки уксусной и фосфорной кислот, метоксильные группы, зольные элементы. Благодаря наличию карбоксильных и вторичных спиртовых групп пектиновые вещества способны образовывать различные производные [15; 16; 17].

Являясь гидрофильными коллоидными веществами, пектины затрудняют сокоотдачу, процессы фильтрации и осветления вин и соков. В соковинодельческой промышленности для расщепления пектиновых веществ применяют препараты пектолитических ферментов. С целью улучшения технологии использования этих препаратов, ввиду их специфичности, совершенно необходимым представляется знание особенностей химического состава и физико-химических свойств субстратов пектолитических ферментов.

В литературе имеются достаточно полные сведения о получаемых в промышленности пектинах сахарной свеклы, цитрусовых, яблок [2, 10, 12, 17]. Изучены пектиновые вещества корзинок подсолнечника, кормового арбуза, также рассматриваемых в качестве перспективного сырья для пектинового производства [1, 4, 9, 12]. Имеются некоторые данные и в отношении состава и свойств пектина ягод винограда [7, 8, 13]. Отдельные же фракции пектиновых веществ винограда почти не изучены.

Поэтому целью настоящей работы было изучение основных физико-химических свойств трех фракций пектинов, последовательно экстрагируемых из виноградных выжимок различными экстрагентами в связи с исследованием активности пектолитических ферментов микроорганизмов на этом субстрате.

## Экспериментальная часть

Воздушно-сухие виноградные выжимки (смесь европейских сортов винограда, винсовхоз «Гратнешты»), очищенные от семян и размолотые, экстрагировали водой при гидромодуле 1:5 в течение часа при 70°C. Горячий экстракт фильтровали (бязь, бумажный фильтр). Остаток экстрагировали 5-кратным количеством 1%-ного раствора цитрата аммония при 80°C в течение часа. После фильтрования материал экстрагировали 2%-ным раствором соляной кислоты в соотношении 1:5 при 90°C в течение полутора часов.

Пектин, осажденный из полученных экстрактов ацетоном (1:1), выпадал в осадок в виде крупных хлопьев. Препараты пектина очищали переосаждением в этаноле. Для этого пектин растворяли в теплой воде, раствор центрифугировали и приливали при непрерывном перемешивании к тройному количеству 96° спирта. Осадок пектина центрифугировали, промывали спиртом и высушивали на воздухе.

Препараты пектина, экстрагируемые водой и цитратом аммония, имели светло-серый, а извлекаемые соляной кислотой — желтоватый цвет.

Выход водноэкстрагируемой фракции пектина составляет 2,3%, извлекаемой цитратом аммония — 2,1%, а экстрагируемой соляной кислотой — 0,6%.

Полученные образцы пектинов виноградных выжимок были охарактеризованы по основным физико-химическим показателям.

Содержание пектина в препаратах установили Са-пектатным и карбазольным методами [5, 11]. Растворимость образцов пектина исследовали по количеству сухих веществ в растворе [12]. Количество метоксильных и карбоксильных групп определяли титрометрическим методом [3]. Величину рН 1%-ных растворов пектина измеряли на потенциометре ЛПУ-1; вязкость этих растворов измеряли вискозиметром Убеллоде. Молекулярный вес находили вискозиметрическим методом [9, 14]. Влажность и зольность определяли общепринятым методом. Качественный и количественный анализ гидролизатов полученных препаратов пектина проводили методом нисходящей бумажной хроматографии [6]. Для хроматографического анализа препараты гидролизовали 2%-ным раствором соляной кислоты (1:100) в течение 5 и 12 часов. После фильтрования гидролизаты концентрировали в вакууме (15 мм рт. ст., температура 35°C), а затем хроматографировали в системе растворителей: пиридин—этилацетат—вода (8:2:1). Хроматограммы проявляли раствором анилинфталата в насыщенном водой бутаноле и выдерживали в термостате при 105°C в течение 10 минут. Окрашенные соединения сахара с анилинфталатом элюировали ледяной уксусной кислотой и колориметрировали на фотоэлектроколориметре. По калибровочным графикам рассчитывали содержание сахара.

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Фракции, экстрагируемые водой и цитратом аммония, характеризуются низким содержанием пектина (38,9 и 41,7%), что обусловлено осаждением большого количества балластных и сопутствующих веществ. Содержание галактуроновой кислоты в образце, извлеченном соляной кислотой, в два с лишним раза выше, чем в первых двух, и составляет 88%.

Все исследованные фракции пектина довольно хорошо растворимы в воде. Лучше других растворяется водноэкстрагируемая фракция пектина (90,9%); у препаратов пектина, извлеченных цитратом аммония и соляной кислотой, растворимость несколько ниже (86,9 и 87,3%).

Образцы пектина, полученные экстракцией водой и цитратом аммония, содержат 5,41 и 6,06% метоксильных групп; для фракции, извлеченной соляной кислотой, этот показатель равен 4,39%.

Препараты виноградного пектина, экстрагируемые водой и цитратом аммония, высоко этерифицированы (55,36 и 45,40). Степень этерификации образца пектина, извлекаемого соляной кислотой, почти в два раза ниже (28,26).

Водноэкстрагируемая фракция пектина из виноградных выжимок характеризуется низким содержанием свободных карбоксильных групп (6,33%); в препарате пектина, извлеченном цитратом аммония, количество их выше (10,57%). Наиболее высоким содержанием свободных карбоксильных групп отличается фракция пектина, экстрагируемая соляной кислотой (14,05%).

Метоксильрованных карбоксильных групп в препаратах пектина, извлеченных водой и цитратом аммония, больше (7,85 и 8,79%), чем во фракции, экстрагируемой соляной кислотой (6,37%).

Водноэкстрагируемая фракция пектина содержит 14,18% карбоксильных групп, а препараты, экстрагируемые цитратом аммония и соляной кислотой, — 19,36 и 20,42% соответственно.

Итак, препараты пектина, извлекаемые водой и цитратом аммония, более высоко этерифицированы, содержат большее количество метоксильных групп и меньшее число свободных карбоксильных групп, чем экстрагируемые соляной кислотой. По-видимому, при более жестких условиях экстракции происходит некоторое деметоксильрование, деэтерифицирование молекул пектина с высвобождением карбоксильных групп.

Увеличение числа свободных карбоксильных групп в последовательно полученных препаратах пектина изменяет величину рН. Величина последней у фракции пектина, извлеченной соляной кислотой с большим числом свободных карбоксильных групп, оказывается меньшей (3,00), чем у двух предыдущих фракций пектина виноградных выжимок (4,00 и 3,70).

Однопроцентные растворы образцов пектина характеризуются низкой удельной вязкостью. Наименее вязким (0,242) является раствор пектина, экстрагированного соляной кислотой; пектины, извлеченные водой и цитратом аммония, имеют удельную вязкость 1%-ных растворов значительно выше (0,517 и 0,467).

Так как вязкость, главным образом, зависит от степени полимеризации

Таблица 1

Физико-химическая характеристика препаратов пектина из виноградных выжимок

Показатели	Фракция пектина, извлеченные		
	водой	цитратом аммония	соляной кислотой
Влажность, %	11,39	9,59	13,28
Зольность, %	14,11	14,84	2,66
Содержание пектина, %	38,9	41,7	88,0
а) Са-пектатным методом	40,73	44,23	86,95
б) карбазольным методом			
Растворимость, %	90,9	87,3	86,9
Метоксильные группы, %	5,41	6,06	4,39
Степень этерификации, %	55,36	45,40	28,26
Свободные карбоксильные группы, %	6,33	10,57	14,05
Метоксильрованные карбоксильные группы, %	7,85	8,79	6,37
Общее количество карбоксильных групп, %	14,18	19,36	20,42
рН 1%-ного раствора	4,0	3,7	3,0
Удельная вязкость 1%-ного раствора	0,517	0,467	0,242
Молекулярный вес	6286	6133	3477

защиты молекул, полимеры с небольшой вязкостью растворов являются низкомолекулярными. Как видно из данных по характеристике молекулярного веса, водноэкстрагируемый пектин и извлеченный цитратом аммония относятся к числу низкомолекулярных пектинов; их молекулярные веса равны 6286 и 6137 соответственно. Еще ниже величина молекулярного веса (3477) у маловязкого образца пектина, полученного экстракцией соляной кислотой, что, по-видимому, обусловлено частичной деструкцией молекул пектина в процессе выделения.

Препараты пектина, экстрагируемые водой и цитратом аммония, характеризуются весьма высокой (14,11 и 14,28%) зольностью. В образце пектина, извлеченном соляной кислотой, содержание золы примерно в четыре раза ниже (2,66%). Высокая зольность первых двух фракций пектина, вероятно, обусловлена наличием сопутствующих веществ, в состав которых входит значительное количество зольных элементов. Низкое содержание золы в последнем образце, по-видимому, связано с деминерализацией соединения в процессе извлечения пектина.

Хроматографический анализ образцов пектина виноградных выжимок показал (см. рисунок), что в гидролизатах наряду с основными продуктами расщепления пектина (галактуроновою кислотой и олигоуридами) содержится и сложная смесь сахаров, образующихся в результате гидролиза полисахаридов. Гидролизаты фракций пектина, экстрагированных водой и цитратом аммония, имеют одинаковый набор сахаров, который состоит из ксилозы, арабинозы, маннозы, глюкозы и галактозы. В отличие от них пектину, извлекаемому соляной кислотой, сопутствуют двухкомпонентные полисахариды, образующие при гидролизе маннозу и глюкозу.

По количественному составу сахаров гидролизаты трех исследованных фракций пектина отличаются между собой.

В водноэкстрагируемой фракции пектина количественно преобладающим в комплексе сопутствующих полисахаридов является маннан (31,85%). Этого полисахарида на 5% больше, чем глюкозы (26,47%), и почти вдвое больше содержания галактана (17,64%). Из пентозанов основная часть приходится на арабан (21,60%), которого в 10 раз больше, чем ксилана.

В препарате пектина, извлеченного цитратом аммония, основным в группе гексозных полисахаридов является глюкоза (31,77%); содержание его на 2% выше количества маннана (29,85%) и в два с лишним раза больше галактана (14,36%). Из пентозанов в этой фракции также значительно преобладает арабан (22,11%). Ксилан в комплексе полисахаридов этих двух фракций составляет 1,91—2,43%.

Таблица 2

Состав гемицеллюлозных полисахаридов в образцах пектина из виноградных выжимок

Образец пектина	Сумма полисахаридов, %	Полисахариды (% от сумм)				
		пентозаны			гексозаны	
		ксилан	арабан	маннан	глюкоза	галактан
Экстракция:		5-часовой гидролиз				
а) водой	23,01	2,43	21,60	31,85	26,47	17,64
б) цитратом аммония	11,49	1,91	22,11	29,85	31,77	14,36
в) соляной кислотой	20,41	—	—	93,19	6,81	—
Экстракция:		12-часовой гидролиз				
а) водой	18,32	3,06	22,05	24,63	31,16	19,10
б) цитратом аммония	15,48	5,36	18,74	25,90	34,82	15,18
в) соляной кислотой	22,25	—	—	94,29	5,71	—

Препарат пектина, экстрагированный соляной кислотой, по составу сопутствующих полисахаридов существенно отличается от первых двух фракций. Из группы гексозанов здесь присутствует в основном маннан (93,18%) и имеется лишь небольшое количество глюкозы (6,81%). Пентозаны в этом образце пектина отсутствуют. Присутствие большого количества маннана обусловлено, по-видимому, тем, что этот полисахарид извлекается из клеточных стенок при более жестких условиях экстрагирования пектина.

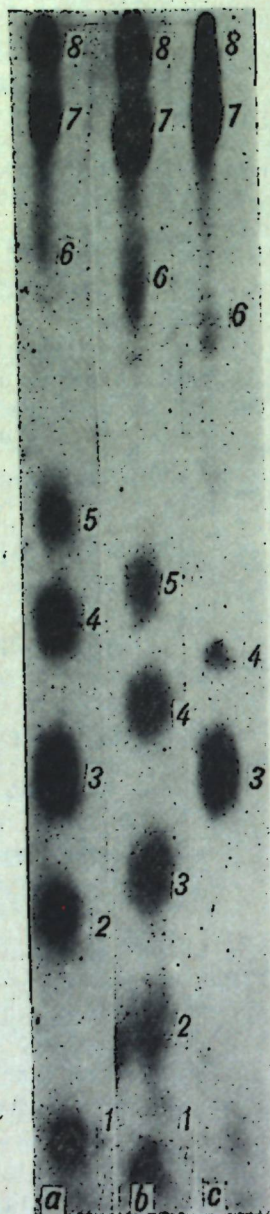
Изучен также состав гидролизатов при более продолжительном — 12-часовом гидролизе пектина. При этом обнаружено, что преобладающим полисахаридом из группы гексозанов в первых двух фракциях является глюкоза (31,16 и 34,82%). В образце пектина, извлеченного соляной кислотой, при гидролизе обнаружены только две гексозы: большое количество маннозы (94,29%) и глюкозы — всего лишь 5,71%.

### Выводы

1. Изучены основные физико-химические показатели препаратов пектина, полученных из виноградных выжимок последовательным извлечением водой, цитратом аммония и соляной кислотой.

2. Фракции пектина, экстрагированные водой и цитратом аммония, обладают низким содержанием уроновых кислот, повышенным содержанием золы, несколько более высоким молекулярным весом, большим количеством метоксильных групп, по сравнению с образцом пектина, извлеченным из виноградных выжимок соляной кислотой.

3. Хроматографическим анализом фракций виноградного пектина установлено, что в состав препаратов пектинов входят и полисахариды, содержащие ксилозу, арабинозу, маннозу, глюкозу, галактозу. В отличие от фракций, извлеченных водой и цитратом аммония, препарат пектина, экстрагированный соляной кислотой, при гидролизе сопутствующих полисахаридов образует только маннозу и глюкозу.



Хроматограмма гидролизатов образцов пектина из виноградных выжимок:  
а — фракция пектина, экстрагированная водой; б — цитратом аммония; в — соляной кислотой.  
1 — ксилоза; 2 — арабиноза; 3 — манноза; 4 — глюкоза; 5 — галактоза; 6 — 8 — уроныды



## ЛИТЕРАТУРА

1. Арасимович В. В., Балтага С. В., Раик С. Я. Бюллетень научно-технической информации. Вопросы использования растительного сырья. Кишинев, 5, 1958.
2. Бузина Г. В. Исследование процессов производства пищевого студнеобразующего пектина из свекловичного жома. Автореф. канд. дисс. М., 1963.
3. Бузина Г. В., Иванова Ф. И., Сосновский Л. Б. Хлебопекарная и кондитерская промышленность, № 4, 15, 1965.
4. Гапоненков Т. К., Проценко З. И. Журнал прикладной физики, 29, вып. 9, 1444, 1956.
5. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Мурри И. К. Методы биохимического исследования растений. М.-Л., Сельхозгиз, 202, 1952.
6. Зайцева Г. Н., Афанасьева Т. П. Биохимия, 22, вып. 6, 1035, 1957.
7. Нурмамедов И. Н. Характеристика пектинов винограда и применение пектолитических ферментных препаратов в виноделии. Автореферат диссертации, Одесса, 1968.
8. Нурмамедов И. Н., Нилов В. И., Датунашвили Е. Н. Труды Магарач, 15, 15, 1967.
9. Орлов С. И. Влияние некоторых физико-химических факторов на студнеобразующую способность пектина. Канд. дисс. Саратовский ун-т, 1953.
10. Парфененко В. В. Усовершенствование технологии производства пектина из свекловичного жома. Канд. дисс. М., 1969.
11. Пономарева Н. П. Сб.: Растительные полисахариды. Кишинев, РИО АН МССР, 109, 1970.
12. Сосновский Л. В. Рефераты научных работ (Всесоюзный научно-исследовательский институт кондитерской промышленности), вып. 1, 1957, 99.
13. Филиппова Т. В. Изучение полисахаридов сахарной свеклы и винограда. Автореферат канд. дисс. Кишинев, 1958.
14. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л., 1964.
15. Henglein F. A. Handbuch der Pflanzenphysiologie, VI herausgegeben von W Ruhland, 1958.
16. Hottenroth B. Die Pektine und ihre Verwandung. München, 1951.
17. Kertesz Z. I. The Pektic substances. New-York, 1951.

## ГЕНЕТИКА РАСТЕНИЙ

А. Н. КРАВЧЕНКО, Ю. Г. СУЛИМА

ЦИТОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕЙОЗА  
У НЕКОТОРЫХ ФОРМ *TRITICALE*  
И ИХ ГИБРИДОВ

Ряд авторов [1, 4, 26, 33, 34, 37, 43] отмечают некоторую зависимость между стерильностью амфидиплоидов и нарушениями в мейозе. Нарушения мейотического деления у 56- и 42-хромосомных амфидиплоидов зависят от многих причин. Так, высказывается мнение о некотором оптимальном уровне числа хромосом у амфидиплоидов [15, 19, 37], о влиянии генома Д мягкой пшеницы на конъюгацию ржаных хромосом [35]. Другие причину нестабильности мейоза видят в обособленности генома ржи и инактивации ядрышкообразующего локуса в этом геноме [20, 21, 23], а также в несовместимости ядра одного из видов с цитоплазмой другого. Это приводит к задержке развития чужого ядра [2, 41]. Часто причиной неправильностей мейоза является химерность тканей, нарушение функции веретена, анеуплоидия [3, 33, 37, 43]. Влияние геномов друг на друга выражается в повышении изменений мутационного характера [3, 6, 23, 30, 40]. Попытка повысить фертильность амфидиплоидов путем отбора на правильный мейоз не дала результатов [37]. Предполагается, что слабая озерненность *Triticale* зависит не только от нарушений в мейозе, но и от других нераскрытых причин [10]. Большинство авторов пришли к выводу, что амфидиплоиды необходимо использовать в скрещиваниях с пшеницей, рожью и друг с другом [14, 25]. Это позволяет получить разнообразие пшеничных форм, а также пшеницы с добавочными и замещенными хромосомами [38, 39, 41]. При скрещивании *Triticale* друг с другом можно получать вторичные, более плодовитые амфидиплоиды [5, 11, 12, 32].

Таким образом, многие вопросы при изучении *Triticale* и их гибридов являются проблематичными и требуют более глубокого их изучения. В настоящем сообщении приводятся результаты наблюдений мейоза в пыльниках у некоторых форм *Triticale* и их гибридов.

## Материал и методика

Материалом для исследований послужила коллекция пшенично-ржаных амфидиплоидов, полученная из ВИРа и выращенная на полях опытной станции Кишиневского сельскохозяйственного института им. М. В. Фрунзе.

В 1967 г. мейоз изучался у 16, а в 1968 г. — у 5 амфидиплоидов. Кроме того, проводилось исследование мейоза и у гибридов  $F_3$  *Triticale* ×

*Triticum* и *Triticale* × *Triticale*. По каждому амфидиплоиду и гибриду изучалось 1—3, 9 семей, по 4—6 растений в каждой. Применялись фиксаторы Карнуа и Навашина. Готовились постоянные препараты с окраской гематоксилином по Гейденгайну и временные давленные препараты с окраской ацето-кармином. Изучались все стадии мейоза. Для определения количества хромосом готовились давленные препараты. Перед фиксацией корешки помещали в насыщенный раствор парадихлорбензола 1—1,5 часа. Для усиления окраски хромосом просветления плазмы и мацерации применяли ацето-лакмонд по ранее описанной методике [7].

Работа выполнена под руководством академика А. Е. Коварского.

### Экспериментальная часть

**Изучение мейоза у *Triticale*.** Детальный просмотр всех основных стадий мейоза в пыльниках амфидиплоидов показал, что нарушения начинают обнаруживаться у разных *Triticale* на разных стадиях. Так, у амфидиплоидов № 2, 4, 7, 12 (табл. 1) в цитоплазме археспориальных клеток наблюдаются микроядра. Часто микроядра соседних клеток соединены хроматиновыми тяжами. Иногда целые ядра археспориальных клеток как бы переходят в другую клетку. Реже такое же явление встречалось на стадиях  $T_1$  и  $T_{II}$ , когда ядро разделившейся клетки уходит в другую клетку. Процент таких клеток составляет 0,5—2,7% (рис. 1).

Встречаются единичные гигантские материнские клетки пыльцы с одной—четырьмя или восьмью ядрами. Чаще они бывают у амфидиплоидов, полученных А. Ф. Шульдинным, и очень редко у других. На стадиях зигономы, пахитены и раннего диакинеза отчетливо наблюдается асинхронность в делении двух геномов. В этот период в ядре можно наблюдать 1—7 бивалентов и синаптический клубок с ядрышком.

Как у 56-, так и у 42-хромосомных амфидиплоидов в  $M_1$  отмечены клетки с увеличенным и с уменьшенным количеством хромосом. Их количество не превышает 7,9%. В  $M_1$  наблюдаются разрывы бивалентов, забегания унивалентов и бивалентов к полюсам, выброс их в цитоплазму. Самый большой процент нарушений в  $A_1$ . Как видно из табл. 1, у амфидиплоидов № 3, 4, 5, 13 все анафазы оказались с нарушениями, а у № 6, 8, 15 их процент низкий. Количество перестроек значительно варьирует не только в пределах семьи, но и в пределах одного колоса и даже цветка.

Каждый номер характеризуется своим спектром перестроек (отставания, фрагменты, мосты и т. д.). У всех амфидиплоидов отставания составляют большую часть нарушений — более 96%. У № 2, 4, 7, 12 на долю изменений мутационного характера приходится 13,5%, 17,3, 24,8 и 10,2% соответственно.

Значительные нарушения наблюдаются и на последующих стадиях деления, особенно в  $A_{II}$ . Несмотря на это, мейотическое деление заканчивается образованием тетрад. Образовавшиеся споры содержат от 1 до 4 и более микроядер. Даже при больших нарушениях в  $A_1$  и  $A_{II}$  у большей части изученных *Triticale* 70,0—99,4% спор без видимых изменений и только у № 2 и 7 они составляют половину. Кроме того, у № 4, 7, 12 на стадии тетрады некоторые споры соединены хроматиновыми мостами. Количество спор без микроядер не зависит от процента нарушений в  $A_1$  (см. табл. 1).

Более детальное изучение амфидиплоидов А. Ф. Шульдинина (табл. 2) показало, что количество анафаз с нарушениями у девяти

Таблица 1

Результаты изучения некоторых стадий мейоза у *Triticale* (1967 г.)

Происхождение амфидиплоидов	Каталог ВИРа	Количество хромосом	Стадия деления	% нарушений	Процент спор на стадии тетрад	
					без микроядер	соединенных мостами
Швеция (С × St <sup>100</sup> /212)	К-43640	56	A <sub>I</sub>	45,6 ± 1,23	92,2 ± 1,45	—
Швеция (ПРГС × А (LDV))	К-43643	56	A <sub>I</sub>	70,0 ± 1,38	49,9 ± 3,12	—
Польша ( <i>Tr. aestivum</i> × <i>S. cereale</i> )	К-44925	56	A <sub>I</sub>	100	81,4 ± 2,31	—
Германия ( <i>Tr. aestivum</i> × <i>S. cereale</i> )	К-43639	56	A <sub>I</sub>	100	79,9 ± 1,92	0,9 ± 0,31
Канада ( <i>Tr. aestivum</i> × <i>S. cereale</i> )	К-45626	56	A <sub>I</sub>	100	71,1 ± 2,61	—
Московская обл. (Лют. 329 × <i>S. cereale</i> )	К-43635	56	A <sub>II</sub>	15,3 ± 0,95	80,2 ± 1,09	—
Московская обл.	К-43636	56	A <sub>I</sub>	34,9 ± 0,81	50,0 ± 5,02	16,2 ± 1,27
Московская обл. (25аД20)	К-43537	56	A <sub>I</sub>	21,7 ± 0,23	73,5 ± 5,35	—
Полтавская обл. (ПРГЛВ)	К-41707	56	A <sub>I</sub>	67,0 ± 0,17	81,3 ± 2,56	—
УССР. НИИС РПГ ( <i>Tr. aestivum</i> × <i>S. cereale</i> )	К-43533	56	A <sub>I</sub>	38,2 ± 0,19	70,0 ± 1,45	—
	К-43633	55	A <sub>II</sub>	80,0 ± 1,21	72,0 ± 2,84	—
Венгрия ( <i>Tr. turgidum</i> × <i>S. cereale</i> )	К-43230	42	A <sub>I</sub>	67,0 ± 2,69	85,7 ± 1,79	0,1 ± 0,09
Испания ( <i>Tr. dicocoides</i> × <i>S. cereale</i> )	К-44918	42	A <sub>I</sub>	100	88,0 ± 1,63	—
Испания ( <i>Tr. dicocum</i> × <i>S. cereale</i> )	К-44919	42	A <sub>I</sub>	32,2 ± 1,12	96,7 ± 3,15	—
Многолетняя Садыхова ( <i>Tr. durum</i> × <i>S. Kuprijanovi</i> )	К-43632	42	A <sub>I</sub>	17,9 ± 1,25	97,6 ± 1,36	—
Д-2156 (Горденформе × <i>S. cereale</i> )	—	42	A <sub>I</sub>	33,3 ± 1,18	75,0 ± 3,29	—
Д-2173	—	42	A <sub>I</sub>	47,7 ± 1,75	99,4 ± 1,38	—

семей Д-2156 изменяется от 16,3 до 89,3%. Процент нарушений в  $A_{II}$  у двух семей несколько больше, чем в  $A_1$ , а у семи меньше. У амфидиплоидов Д-2173, Д-2180 и Д-439 он значительно увеличивается в  $A_{II}$ , а у Д-420 — уменьшается. Количество нормальных микроспор (на стадии выхода из тетрад) у пяти изученных в 1968 г. амфидиплоидов самое различное и изменяется от 5,2 до 97,6%. Процент клеток с микроядрами не зависит от нарушений в  $A_1$  и  $A_{II}$ .

У всех амфидиплоидов в 1967 г. и 1968 г. образуются, как правило, тетрады; пентады и триады встречались как одиночные случаи. Дальнейшее формирование пыльцы идет неодинаково и поэтому в пыльнике встречается пыльца разных размеров от очень мелкой до гигантской с 1—3 ядрами. Отдельные пыльцевые зерна в 4—5 раз больше обычных. Процент пыльцы с двумя порами доходит до трех. Задержка в росте и дегенерация стерильной пыльцы наблюдается в период от выхода из тетрад до трехъядерной стадии. Следовательно, стерильная пыльца у изученных амфидиплоидов образуется как результат нарушения развития споры и мужского гаметофита.

Наличие микроядер в спорах, по-видимому, не влияет на их развитие. Часто нормально развитые пыльцевые зерна оказываются с 1—2 микроядрами, а споры без видимых нарушений дегенерируют.

Таблица 2

## Результаты изучения мейоза у некоторых амфидиплоидов Шулындина, 1968 г.

Амфидиплоид	Количество хромосом	Общий % нарушений и		% нормальных микроспор (стадия тетрад)	% клеток, соединенных хромосомными мостами
		A <sub>I</sub>	A <sub>II</sub>		
Д-2156 Гордиеформе × рожь Харьковская 55	42	89,3 ± 3,78	56,7 ± 2,27	71,4 ± 2,31	—
	42	36,0 ± 2,08	20,3 ± 2,85	73,2 ± 3,43	—
	42	50,0 ± 2,89	69,0 ± 2,96	75,0 ± 4,41	—
	42	51,8 ± 1,82	57,7 ± 2,22	36,7 ± 5,07	1,1 ± 1,09
	42	34,4 ± 2,31	15,3 ± 2,89	88,0 ± 6,46	—
	42	39,9 ± 1,95	31,2 ± 4,02	97,6 ± 0,92	—
	42	16,3 ± 3,28	11,1 ± 4,21	80,5 ± 3,95	—
	42	23,1 ± 2,75	21,8 ± 3,15	81,1 ± 3,31	—
Д-2173 × рожь Харьков- ская 55	42	26,7 ± 2,19	34,8 ± 4,21	67,4 ± 3,97	1,9 ± 1,11
	42	27,9 ± 1,11	68,5 ± 3,97	5,2 ± 1,62	6,9 ± 1,91
Д-2180					
Д-439 Гострианум × рожь ВСХИ 237	56	57,3 ± 3,41	72,1 ± 3,27	27,5 ± 3,66	—
	56	74,3 ± 2,71	36,5 ± 3,11	21,3 ± 2,87	2,5 ± 1,07
Д-420					

Изучение мейоза у гибридов (F<sub>3</sub>). Метафазный анализ гибридов от скрещивания 42-хромосомных *Triticale* (Д-2156, Д-2173, Д-439, Д-420) с различными сортами мягких пшениц показал, что они в третьем поколении образуют разное количество бивалентов и унивалентов (см. табл. 3). У одной семьи гибрида № 25 и гибрида № 64 в M<sub>I</sub> отмечен 21 бивалент. У гибрида № 18, 21, 48 в M<sub>I</sub> количество бивалентов меньше и составляет соответственно 18, 18, 19, а унивалентов — 7, 3, 5. Мейоз у № 18, 21 происходит с небольшими нарушениями. А у гибрида № 48 он сильно нарушен: особенно много отставаний; только 35,3% всех спор образуется нормально. У остальных гибридов в M<sub>I</sub> наблюдается 21 бивалент и 1—3 унивалента.

Гибриды 56-хромосомных *Triticale* с 42-хромосомными пшеницами всегда образуют 21 бивалент и разное количество унивалентов. Количество спор с микроядрами у этих гибридов зависит от числа унивалентов в M<sub>I</sub>.

У гибрида № 73 метафазная фигура очень сложная: 10—18 бивалентов и 5—20 унивалентов. Однако процент спор без микроядер высокий. Гибрид № 142 в M<sub>I</sub> образует 22 бивалента. Мейоз проходит с незначительными нарушениями. Пыльца почти вся нормальная. (рис. 2).

У всех изученных гибридов униваленты располагаются на экваторе и после расхождения бивалентов делятся, как при митозе, и догоняют остальные хромосомы. В A<sub>II</sub> деления не происходит и распределение идет случайно. Редко они делятся по центромере, но чаще остаются на экваторе не разделившись. Случайное распределение увалентов в A<sub>II</sub> приводит к постоянной их потере.

## Обсуждение

Наличие микроядер в археспориальных и материнских клетках пыльцы связано с нарушениями, происходящими в митозах, предшествующих мейозу [3, 10, 36]. Наличие хроматиновой перетяжки между микроядрами напоминает переход (цитомиксис) ядерного вещества из одной клетки в другую. Подобное явление у материнских клеток пыльцы на

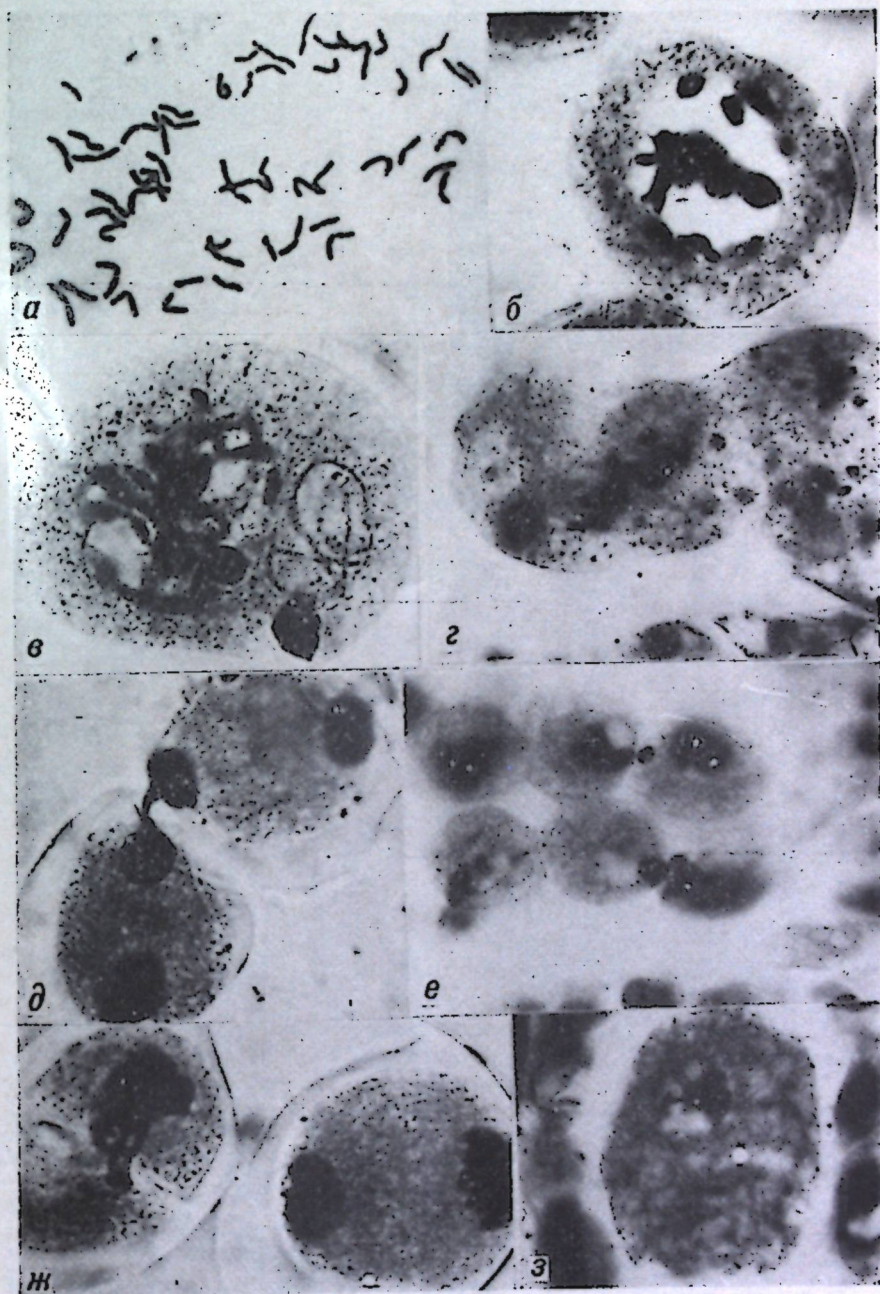


Рис. 1. Аномалии на ранних стадиях мейоза:

а — метафазная пластинка (56 хромосом); б — материнская клетка пыльцы — МКП митоза, видно 7 бивалентов и синаптический клубок с ядрышком; в — МКП с двумя микроядрами; г — гигантская МКП вытянутой формы с пятью ядрами на стадии M<sub>I</sub>; д — две МКП на стадии T<sub>I</sub> соединены хроматиновым мостом; е — переход ядерного вещества с одного микроспора в другой; ж — две МКП на стадии диад, ядро из одной клетки перешло в другую (диада слева), справа — нормальная диада; з — гигантская МКП в окружении обычных МКП

Таблица 3

Результаты цитологического изучения гибридов (F<sub>2</sub>)

№ гибрида	Гибриды	Количество хромосом	Количество бивалентов и унивалентов в М <sub>I</sub>	% нормальных микроспор на стадии тетрады
3	Д-2156×Триумф	42×42	—	70,9±2,01
8	Д-2156×Ковейл	42×42	21 <sub>n</sub> +2 <sub>1</sub>	—
15				49,4±2,35
18	Д-2156×Нойцухт	42×42	18 <sub>n</sub> +7 <sub>1</sub>	95,5±1,55
21		42×42	18 <sub>n</sub> +3 <sub>1</sub>	93,0±1,88
25	Д-2156×(Крымка×Веселоподол. 499)	42×42	21 <sub>n</sub> +1 <sub>1</sub>	—
25		42×42	21 <sub>n</sub>	97,6±1,38
25		42×42	21 <sub>n</sub> +3 <sub>1</sub>	70,5±2,15
34-42	Д-2156×Бел. 32	42×42	21 <sub>n</sub> +2 <sub>1</sub>	—
48	Д-2180×Бел. 32	42×42	19 <sub>n</sub> +5 <sub>1</sub>	35,3±2,80
64	Д-439×(Крымка×Веселоподольскую 499)	56×42	21 <sub>n</sub>	99,2±1,77
104	Д-420×Киш. 10	56×42	21 <sub>n</sub> +3 <sub>1</sub>	80,5±2,82
102		56×42	21 <sub>n</sub> +2 <sub>1</sub>	82,1±2,26
111	Д-420×Киш. 24	56×42	21 <sub>n</sub> ±1 <sub>1</sub>	99,5±0,49
116	Д-420×(Крымка×Веселоподольскую 499)	56×42	21 <sub>n</sub> ±1 <sub>1</sub>	97,9±0,71
126	Д-420×Нойцухт	56×42	21 <sub>n</sub> +10 <sub>1</sub>	5,5±2,23
142	Д-420×Д-2180	56×42	22 <sub>n</sub>	96,6±2,31
73	Д-439×Мел. 276	56×28	—	73,2±1,94

других культурах наблюдали ряд авторов (9, 27, 31, 42). Образование гигантских клеток пыльцы с несколькими ядрами, по-видимому, можно считать редким случаем «перерождения» мужской ткани в женскую [13, 16].

Все остальные нарушения, встречающиеся в мейозе у 56- и 42-хромосомных амфидиплоидов, связаны с асинхронностью в прохождении стадий деления геномов пшеницы и ржи и с процессами мутационного характера. Это отмечали и другие исследователи [1, 2, 3, 6, 24, 29, 40]. Среди 42- и 56-хромосомных амфидиплоидов встречаются формы как с большим, так и с малым процентом нарушений в А<sub>I</sub> и А<sub>II</sub>. Гексаплоидные *Triticale* ничем не отличаются от 42-хромосомных, что согласуется с другими данными [22].

Процент нарушений в А<sub>I</sub> и А<sub>II</sub> не влияет на количество микроспор с микроядрами. Развитие микроспор не зависит только от наличия в них микроядер. Существует, по-видимому, ряд скрытых нарушений мутационного характера, несовместимость ядер и цитоплазмы, которые и приводят к постепенной гибели микроспор в процессе их развития. Простым отбором форм на правильный мейоз нельзя повысить продуктивность амфидиплоидов.

Дегенерация микроспор и пыльцевых зерен напоминает картину дегенерации пыльцы у пшеницы с мужской цитоплазматической стерильностью [8, 17]. Возможно, что стерильность в большей степени зависит от несовместимости ядра и цитоплазмы, чем от нарушений в мейозе. Гибридизация *Triticale* с пшеницами приводит к потере генома ржи и получению форм с добавочными хромосомами ржи [18, 38], которые характеризуются неустойчивым мейозом. Некоторые авторы [28, 41] полагают, что хромосомы ржи вызывают асинхронный мейоз пшеничных бивалентов.

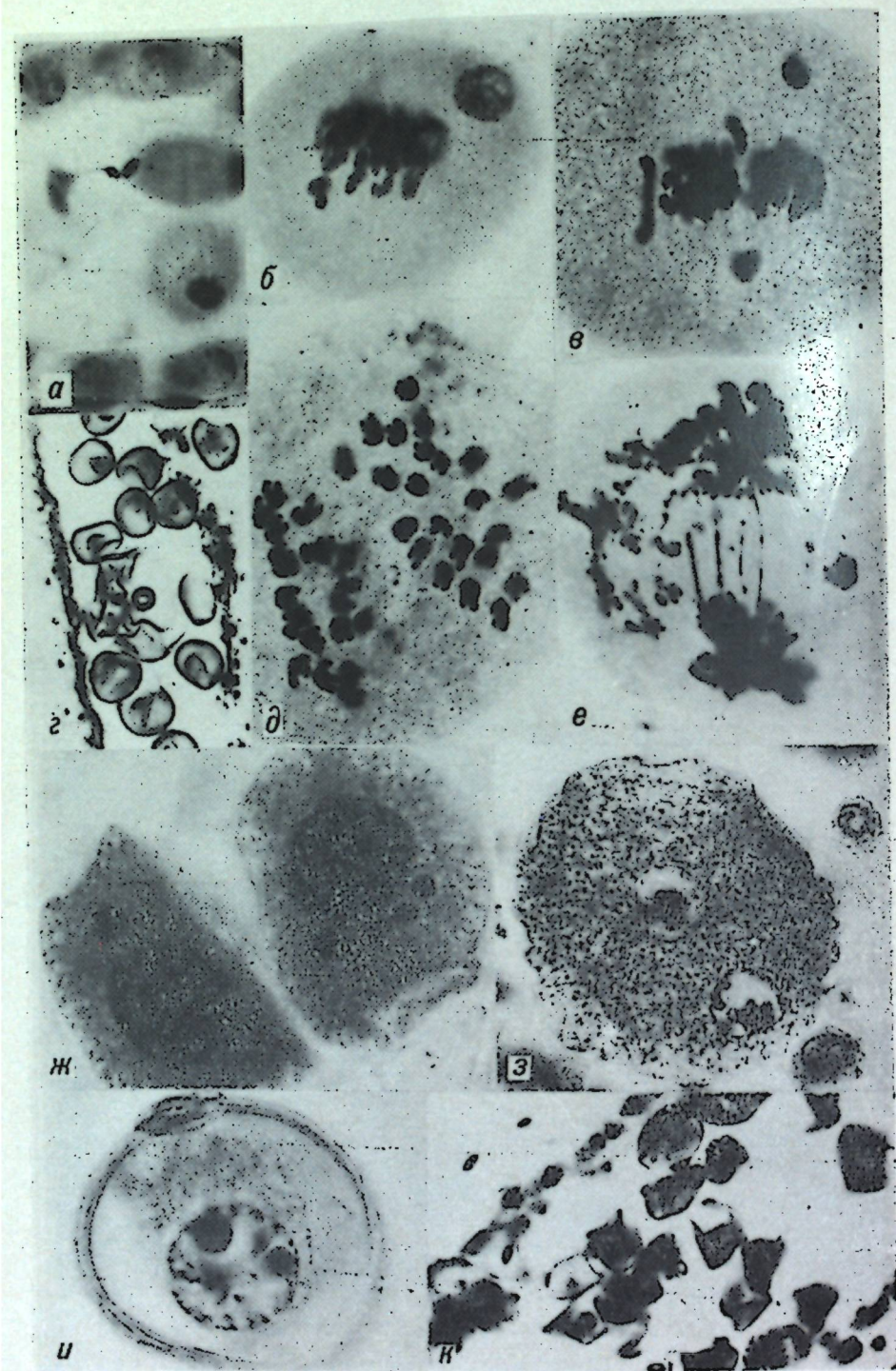


Рис. 2. Некоторые anomalies микроспорогенеза у амфидиплоидов и их гибридов:

а — перемещение ядра из клетки одной тетрады в клетку другой; б — МКП на стадии М<sub>I</sub> с микроядром; в — с двумя бивалентами, выброшенными в цитоплазму; г — гигантское пыльцевое зерно на одноядерной стадии; д — А<sub>I</sub> (гибрид № 142), к полюсам отошло по 22 хромосомы; е — А<sub>I</sub>, нарушения мутационного характера (мосты, фрагменты, пикноз хроматинного вещества); ж — две микроспоры с одним и четырьмя микроядрами (гибрид № 126); з — гигантское пыльцевое зерно с двумя ядрами, рядом обычные; и — нормальное одноядерное пыльцевое зерно; к — дегенерирующие и нормальные пыльцевые зерна на стадии одного ядра

## Выводы

1. У изученных *Triticale* встречаются археспориальные и материнские клетки пыльцы с микроядрами. Отмечены гигантские клетки пыльцы с несколькими ядрами.
2. По проценту нарушений в  $A_1$  и  $A_{II}$  по количеству спор с микроядрами 42-хромосомными *Triticale* не отличается от 56-хромосомных.
3. Несмотря на большой процент нарушений в  $A_1$  и  $A_{II}$ , мейоз почти всегда заканчивается образованием нормальных тетрад или тетрад с микроядрами.
4. Стерильность обусловлена гибелью микроспор и дегенерацией мужского гаметофита.
5. Гибридизация *Triticale* с пшеницей и друг с другом позволяет получить формы с добавочными хромосомами ржи и с новым количеством и сочетанием хромосом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Авдулов Н. П. Сб. трудов Саратов. селек. ст. М.-Л., 1937, 99.
2. Авдулов Н. П. Сб. трудов Саратов. селек. ст. М.-Л., 1937, 22.
3. Голубовская И. И., Шкутина Ф. М., Хвостова В. В. Генетика, 1967, № 1, 25.
4. Голубовская И. И., Никоро З. С., Хвостова В. В. Генетика, 1970, № 2, 3.
5. Жилкина П. М., Федорова Т. Н. Генетика, № 1, 1970, 5.
6. Карпеченко Г. Д. Теоретические основы селекции. Т. I. М.-Л., 1935, 293.
7. Кравченко А. Н. Известия АН МССР, № 11, 1966, 12.
8. Кобылянский В. Д. Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции, 34, 61. Л., 1969.
9. Ключарева М. В. Докл. АН СССР, 190, № 1, 201, 1970.
10. Колов Д. X., Камышев Н. К. Цитология и генетика, 4, № 1, 3.
11. Махалин М. А. Полиплоидия и селекция. М.-Л., 1965, 181.
12. Махалин М. А. Гибриды отдаленных скрещиваний и полиплоиды. М., 1963, 140.
13. Модилевский. Цитозембриология высших растений. Киев, 1963.
14. Писарев В. Е., Жилкина П. М. Д. Селекция и семеноводство, 1963, № 4, 52.
15. Писарев В. Е., Жилкина П. М. Д. Полиплоидия и селекция. М.-Л., 1965, 57.
16. Поддубная-Арнольди В. А. Общая эмбриология покрытосем. растений. М., 1964.
17. Симоненко В. К. Науч.-тех. бюллетень ВСГИ, вып. X. Одесса, 1969, 51.
18. Федорова Т. Н. Генетика, 1967, № 12, 43.
19. Цареня М. П., Никольский Ю. К. Докл. АН БССР, 10, № 11, 1966.
20. Шкутина Ф. М. Генетика, 1966, № 6, 107.
21. Шкутина Ф. М. Генетика, 1968, № 8, 17.
22. Шкутина Ф. М. Генетика, 1969, № 11, 16.
23. Шкутина Ф. М., Хвостова В. В. Эксперимент. Полиплоидия в селекции растений. М., изд-во «Наука», 1966, 261.
24. Шкутина Ф. М., Шепелев В. М., Хвостова В. В. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы Отдел. биол., вып. I, 1964, 69.
25. Шульдин А. Ф. Вестник сельхоз. науки, 1965, № 7, 122.
26. Aufhammer G., Fischbein G., Schneider R. Z. Pflanzenzucht, 45, Nr. 3-4, 212, 1961.
27. Cooper A. C. The Am. Naturalist., 136, Nr. 829, 219, 1952.
28. Evans L., Jenkins B. Can. Journ. Gen. Cytol., 2, 205, 1960.
29. Florell V. N. J. Agric. Res., 52, p. 52, 1936.
30. Gaul H. Chromosoma, Band. G: H. 4, 38, 1956.
31. Камга О. Р. Hereditas, 46, 590, p. 590, 1960.

32. Kiss A. Z. Pflanzenzücht, 55, Nr. 4, 309, 1966.
33. Krolow K. D. Z. Pflanzenzüchtung, 48, Nr. 2, 177, 1962.
34. Krolow K. D. Z. Pflanzenzüchtung, 49, Nr. 3, 210, 1963.
35. Krolow K. D. Z. Pflanzenzüchtung, 55, Nr. 2, 105, 1966.
36. Li H. W., Tu D. S. Bot. Bull. Acad. Sinica, 1, Nr. 3, 173, 1947.
37. Müntzing A. Proc. Internat. Genet. Symp. Tokyo and Kyoto, p. 51, 1956.
38. O'Mara J. Genetics, 25, 401, 1940.
39. O'Mara J. Rec. Genet. Soc. Am. 150, 62, 1946.
40. Poole Ch. F. Univ. of Calif.-Agric. Sc. 1932, p. 9.
41. Riley R. Heredity, 14, 89, 1960.
42. Stephen T. Takats. Chromosoma (Berlin), 10, 430, 1959.
43. Vettel F. K. Züchter, 30, Nr. 5, 181, 1960.

## МИКРОБИОЛОГИЯ

Т. А. ВАСИЛЬЕВА, В. И. САБЕЛЬНИКОВА, Е. А. ТОДОРОВА

### ЭЛЕКТРОНМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕГИДРОГЕНАЗ В КЛУБЕНЬКАХ БОБОВЫХ

Многие работы [2, 5, 8—11] указывают на важную роль окислительно-восстановительных ферментов, в том числе дегидрогеназ, в процессе азотфиксации свободноживущими микроорганизмами.

Исследованиями Пейве и др. [3], Доросинского и др. [1], Сабельниковой и др. [4] показано участие дегидрогеназ в процессе симбиотической фиксации азота.

Целью настоящей работы было исследование локализации дегидрогеназ в тканях клубеньков бобовых растений.

Объектом исследования были активные и малоактивные (розовые и зеленые) клубеньки гороха, фасоли, нута, вики в разные фазы роста и развития растения.

В настоящей работе на электронном микроскопе (УЭМ-100В, рабочее напряжение 75 кВ) цитохимическим методом по тетразолий-редуктазной активности определяли локализацию дегидрогеназ в ткани клубеньков бобовых растений. Срезы готовили на ультрамикротоме (УМТ-2); окрашивали нитросиним тетразолием, фиксировали по Барнету и Палади<sup>1</sup>.

Электронная микроскопия срезов ткани клубеньков позволила установить, что эндогенные дегидрогеназы локализуются в бактериоидных клетках, в которых наблюдается активное восстановление нитросинего тетразолия до диформаза, отложения его заметны в виде темных пятен (рис. 1—4). Аналогичную картину мы наблюдали ранее на световом микроскопе [6]. Эти данные подтверждают гипотетическую схему азотфиксации Бергерсена [7].

Дегидрогеназы обнаружены и в митохондриях растительных клеток, но их активность значительно слабее, чем в бактериоидах (рис. 1, а, б).

Исследования розовых (активных) и зеленых (малоактивных) клубеньков показало, что активность эндогенных дегидрогеназ в них различна, о чем свидетельствует интенсивность окраски их срезов.

Активное восстановление тетразолия характерно для розовых клубеньков, в которых наблюдается скопление крупных типичных бактериоидов. Срезы розовых клубеньков имеют интенсивно синюю окраску (рис. 3, а, б). Слабее этот процесс протекает в зеленых клубеньках, в которых бактериоидов мало и они мелкие. Срезы зеленых клубеньков окрашены в голубой цвет (рис. 4, а, б).

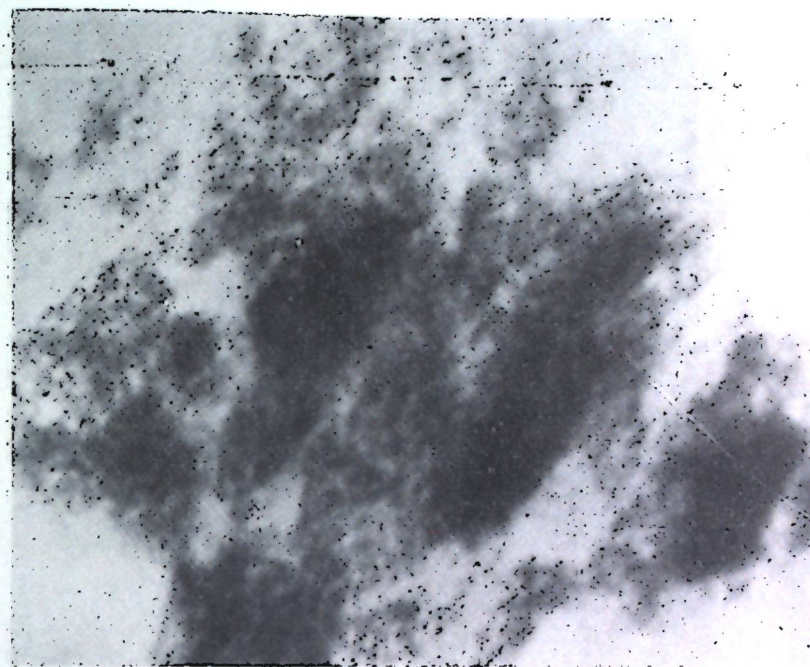


Рис. 1. Центральная часть розового клубенька гороха. Бактериониды. Отложение диформаза в виде темных скоплений.  $\times 42000$



Рис. 2. Верхняя часть розового клубенька гороха: а — митохондрии растительной клетки; б — бактериониды.  $\times 14000$

<sup>1</sup> Цит. по книге Пирса «Гистохимия», М.-Л., Изд-во иностр. лит., 1962.

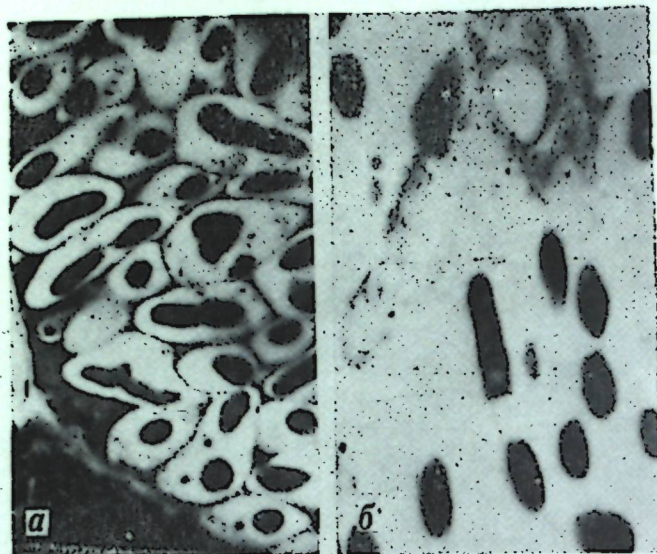


Рис. 3. Отложение диформаза в клетках бактериондов клубеньков фасоли: а — розового; б — зеленого. X: 35000

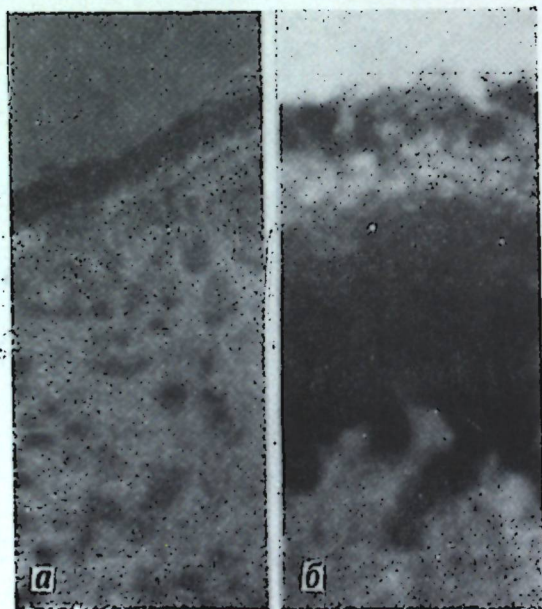


Рис. 4. Бактериондная ткань клубеньков гороха: а — зеленого, 8000; б — розового, X 13000

Локализация дегидрогеназ в бактериондных клетках разного возраста различна: в молодых они сосредоточены у оболочки, а в более зрелых — внутри цитоплазмы.

Проведенные нами исследования показали, что дегидрогеназы локализируются в бактериондных клетках бобовых растений, в которых и осуществляется симбиотическая фиксация молекулярного азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Доросинский Л. М., Загорье И. В., Бузашвили Д. М. Микробиология, 35, вып. 2, 319, 1966.
2. Иванов И. Д., Демина Н. С., Гоголева Т. В. Микробиология, 36, вып. 8, 1967.
3. Пейве Я. В., Ягодни Б. А., Топазова А. Д. Агрехимия, 1967, № 1.
4. Сабельникова В. И., Терехова Ф. А., Шрайбман К. И. Известия АН МССР, сер. биол. и хим. наук, № 10, 1968.
5. Яковлев В. А., Воробьев Л. В., Левченко Л. А., Линде В. Р., Слепко Г. И., Сырцова Л. А. Биохимия, 30, № 6, 1167—1178, 1965.
6. Васильева Т. А., Сабельникова В. И., Дроздова И. В. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, № 5, 1968.
7. Bergersen F. Bacteriol. Revs., 24, N 2, 1960.
8. Dixon R. O. D. Ann. Bot., 31, N 121, 172, 1967.
9. Carnahan J., Mortenson L., Mower H., Castle J. Biochim. et biophys. acta. 44, 520, 1960.
10. King H. K. Scienc Progress, 53, N 210, 263, 1965.
11. Mortenson L., Mower H., Carnahan I. Bacteriol. Rev. 26, 42, 1960.

Г. И. ЯКИМОВА, П. Н. РАЗУМОВСКИЙ, Т. А. БОРИСОВА

#### ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ МИЦЕЛИЯ *ACTINOMYCES GRISEUS* 15 НА ТЕМП ДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕЦИЙ

Ранее проведенные исследования [5] показали, что культуральные жидкости *Actinomyces griseus* 15 оказывают стимулирующее действие на темп деления *Paramecium caudatum*. Было выяснено также, что стимулирующий эффект не зависит от антибиотической активности культуральной жидкости.

В настоящей работе изучалось действие на парамеций водных экстрактов из мицелия *Act. griseus* 15 и некоторых химических фракций, выделенных из него, исходя из того, что биологически активные вещества накапливаются не только в культуральной жидкости, но и в мицелии актиномицета.

Испытуемый материал: 1) водный экстракт из мицелия актиномицета *Act. griseus* 15, полученный путем 24-часового настаивания в дистиллированной воде в соотношении 1:10, на холоде; 2) петролейно-эфирная фракция из мицелия (ПЭФАГ) и некоторые фракции, выделенные из нее

при хроматографическом разделении (№ 5, 6, 7). Фракция № 5 относится к классу стеринов, № 6 на хроматограмме дает голубое пятно, № 7 — стартовое пятно.

Для эмульгирования применяли ацетон, который в дальнейшем выпаривали на водяной бане. Из исходных эмульсий на среде Лозина-Лозинского готовили испытуемые растворы. Концентрации ПЭФАГ от 400 до 0,8 мкг/мл; дозы веществ, полученных из ПЭФАГ, испытывались от 10 до 0,02 мкг/мл. Учет производился по темпу деления парамеций ежедневно в течение пяти дней.

### Результаты

Результаты опытов представлены в таблице. Темп деления показан средний за 5-дневный период.

Влияние водных экстрактов из мицелия *Act. griseus 15* на темп деления *Paramecium caudatum*

№ опыта	Темп деления парамеций при концентрациях экстрактов, %									Контроль
	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16	0,08	
I серия										
1	—	1,5	1,6	1,8	1,7	1,6	1,8	1,8	1,6	1,5
2	—	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7
3	—	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,6	1,5	1,5	1,6
II серия										
1	1,7	1,6	1,5	1,6	1,8	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5
2	1,8	1,8	1,8	1,6	1,5	1,6	1,5	1,3	1,3	1,3
3	1,7	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,7	1,5	1,5
4	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6	1,5	1,5

Из полученных результатов видно, что водные экстракты из мицелия *Act. griseus 15* стимулируют темп деления парамеций и в первой и во второй серии, но не в одинаковой степени; водный экстракт из мицелия актиномицета с высокой антибиотической активностью (I серия) стимулирует деление парамеций в более низких концентрациях, чем экстракты из мицелия с меньшей антибиотической активностью (II серия).

Водные экстракты из мицелия актиномицетов разных ферментаций обладают различной стимулирующей активностью, а в некоторых случаях не оказывают существенного влияния на размножение парамеций (3-й опыт в первой серии и 4-й — во второй). Аналогичные результаты были получены при изучении стимулирующего действия культуральных жидкостей *Act. griseus 15* [6]. По-видимому, культура *Act. griseus 15* синтезирует при определенных условиях не только стимулирующие вещества, но и ингибирующие, которые задерживают деление парамеций.

При испытании препарата ПЭФАГ, увеличивающего интенсивность роста белых крыс [1, 3, 4], было установлено, что он оказывает стимулирующее действие на темп деления парамеций в концентрациях 200; 100; 50; 12,5; 6,25 мкг/мл. В более слабых концентрациях не оказывает существенного влияния на размножение парамеций по сравнению с контролем, а в концентрациях 400 мкг/мл и выше отмечено снижение темпа деления (рис. 1, а).

Активность препарата ПЭФАГ не всегда одинаковая, она зависит и от возраста культуры и от условий выращивания. При выяснении динамики накопления стимулирующих веществ в процессе роста культуры лучший эффект ростстимулирующего действия получен от ПЭФАГ из

96-часовой культуры актиномицета. По данным Л. П. Ковальчук, А. И. Гаркавенко [2], выход и активность ПЭФАГ находятся в зависимости от общей суммы липидов в мицелии; большее образование липидов отмечено в 72-часовой культуре и не зависит от ее антибиотической активности. Можно считать, что в процессе выращивания *Act. griseus 15* в мицелии накапливаются ростстимулирующие вещества, не связанные с антибиотической активностью актиномицета.

Сотрудниками нашего отдела А. Ф. Айзиной и Э. М. Перепелицей из ПЭФАГ была получена неомыляемая фракция, из которой при хроматографическом разделении выделено несколько фракций и действие их испытано на парамециях.

Результаты исследований показали (рис. 1, 2), что ПЭФАГ вызывает некоторую стимуляцию деления парамеций при концентрации 200 мкг/мл и достигает наибольшего эффекта при концентрации 50 мкг/мл. Неомыляемая фракция лишь незначительно стимулирует деление инфузорий, начиная с 5 мкг/мл, и наибольший эффект дает при концентрации 0,3 мкг/мл.

Фракция № 5 усиливает деление парамеций в концентрациях 0,625—0,02 мкг/мл по сравнению с контролем, а в более высоких — снижает темп деления (рис. 2). Фракция № 6 не оказывает существенного влияния на размножение парамеций и только в концентрациях 2,5 и 5 мкг/мл несколько стимулирует их темп деления по сравнению с контролем. Фракция № 7 в концентрациях 5 и 2,5 мкг/мл усиливает деление парамеций, а в более высоких — снижает.

Сопоставление данных по влиянию неомыляемой фракции и веществ, выделенных из нее, показало, что неомыляемая фракция ускоряет темп деления парамеций в широком диапазоне разведений от 5 до 0,02 мкг/мл, а фракция № 5 оказывает наибольший стимулирующий эффект в концентрации от 0,625 до 0,04 мкг/мл. Снижение стимулирующего действия в концентрации 5—1,25 мкг/мл неомыляемой фракции, очевидно, связано со снижением темпа деления в этих концентрациях фракции № 5.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

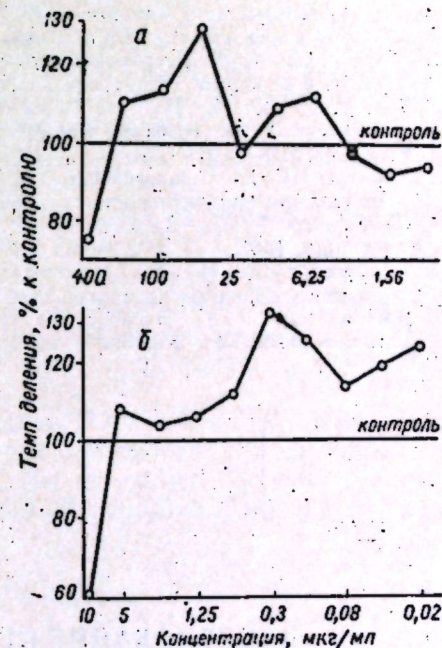


Рис. 1. Влияние ПЭФАГ (а) и неомыляемой фракции (б) на среднесуточный темп деления инфузорий за пятидневный период

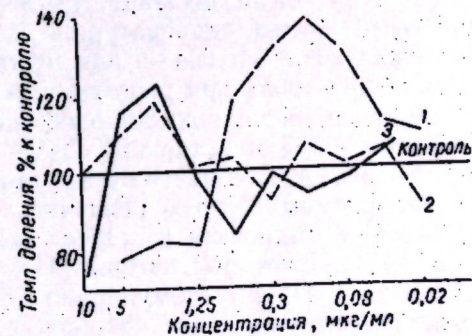


Рис. 2. Влияние фракций № 5 (1), № 6 (2), № 7 (3) на среднесуточный темп деления инфузорий за 5-дневный период



1. В процессе роста культуры *Act. griseus* 15 в мицелии накапливаются вещества, стимулирующие темп деления парameций.
2. Петролейно-эфирная фракция *Act. griseus* 15 стимулирует деление парameций по сравнению с контролем в концентрациях 200—6,25 мкг/мл и тормозит деление в более высоких концентрациях.
3. Фракции, полученные при хроматографическом разделении ПЭФАГ, обладают стимулирующим действием в довольно ограниченных концентрациях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский В. М., Разумовский П. Н., Семанин Г. С. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции «Использование микробных метаболитов в народном хозяйстве». Кишинев, 1966, 89.
2. Ковальчук Л. П., Гаркавенко А. И., Духовная А. М., Саученко Л. Ф. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, № 5, 3, 1968.
3. Разумовский П. Н., Семанин Г. С., Богуславский В. М. Материалы IV Всес. конференции по физиологическим и биохимическим основам повышения продуктивности сел.-хоз. животных. Боровск, 1966, 39.
4. Семанин Г. С., Зерьякин А. А., Курцер Б. М. Известия АН МССР, № 10, 9, 1965.
5. Якимова Г. И., Разумовский П. Н. Сб.: Использование микроорганизмов в народном хозяйстве, вып. 3, 31, 1968.
6. Якимова Г. И., Борисова Т. А. Сб.: Биологически активные вещества микроорганизмов. Кишинев, изд-во «Карта Молдовеняскэ» (в печати).

В. И. СМОРНОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКТИНМЕТИЛЭСТЕРАЗЫ ГЛУБИННОЙ КУЛЬТУРЫ ГРИБА *ASPERGILLUS NIGER*

Ранее [1] было показано, что действие полигалактуроназы (ПГ) зависит от pH среды, температуры и химических реагентов. Следует ожидать аналогичное явление и для пектинметилэстеразы (ПМЭ). ПМЭ играет большую роль при действии некоторых ПГ на различные пектиновые вещества, но она пока мало изучена.

Термическая инактивация ПМЭ имеет большое значение в технологии производства пищевых продуктов [3, 4, 13, 18].

Пектинметилэстеразы различных препаратов показывают различные скорости гидролиза и степени деэтерификации пектиновых веществ [12, 17, 21]. Некоторые авторы [11] утверждают, что ПГ, действуя одновременно с ПМЭ, стимулируют ферментативную деэтерификацию, другие [19] считают, что дообработка пектина полигалактуроназой уменьшает скорость деэтерификации.

Мккреади и др. [16] пришли к выводу, что различие в скорости гидролиза и степени деэтерификации пектиновых веществ разными препаратами ПМЭ зависит от количества полиметилгалактуроназы и ПГ, ко-

торую они содержат, и тем самым подтвердили гипотезы Линевавера и др. [14], Деуела и др. [8].

## Материалы и методы

Объект исследований и методы приготовления пектиновых субстратов даны в предыдущей работе [1].

## Активность пектинметилэстеразы

Активность ПМЭ определяли потенциометрическим способом по методу, описанному Василеску [23] и основанному на потенциометрическом титровании 0,02 н. раствором едкого натра высвобождающихся карбоксильных групп, образующихся при гидролизе полиметилового эфира пектовой кислоты. Метод использован в нашей модификации.

За единицу активности ПМЭ взято такое количество фермента, которое в условиях опыта высвобождает из 10 мл реакционной смеси 1 микромоль метоксильных групп за 1 минуту. Эту величину обозначили как ПМЭ ед/мл.

Для определения стабильности в зависимости от величины pH растворы ферментов с определенными значениями pH хранили в течение 24 часов при 18°C. Активность фермента определяли при pH 5,6.

Для определения стабильности в зависимости от температуры растворы ферментов выдерживались при разных температурах в течение 15, 30 и 45 мин. Активность фермента определялась при pH 5,6 и температуре 40°C.

С целью изучения характера действия ПМЭ взяты пектиновые субстраты различной степени этерификации метильными и ацетильными группами. Для этих опытов брали пробы по 20 мл 1%-ного раствора пектинового субстрата + 2,66 ед. ПМЭ. Инкубацию проводили при pH 5,6 и температуре 40°C.

## Результаты исследований

Влияние pH. Результаты по выявлению оптимума действия ПМЭ в зависимости от pH представлены на рис. 1, а, а по стабильности — на рис. 1, б.

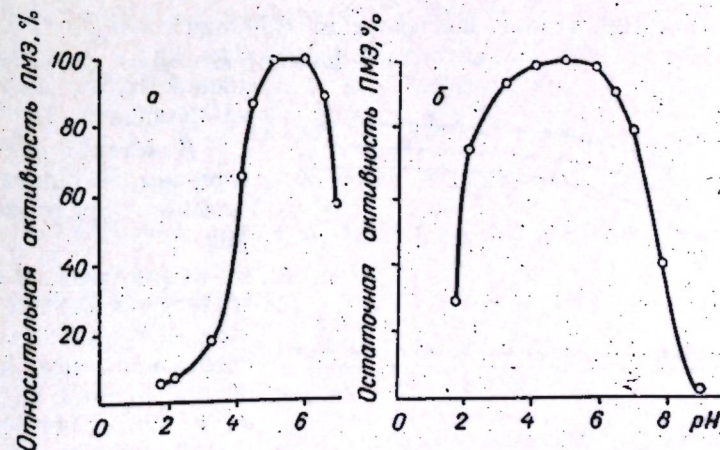


Рис. 1. Влияние pH на активность (а) и стабильность (б) пектинметилэстеразы

ПМЭ проявляет (рис. 1, а) максимальную активность в пределах рН 5,1—6,1. По оптимуму рН действия она имеет сходство с эстеразами грибных коммерческих препаратов «Pectinol 8» и «Pectinol 32» [15], но этот оптимум выше, чем у грибного пектолитического препарата «Pectinol 100D» [10], а также у культуры *Rhizopus stolonifer* [20]. Инактивация этого фермента наступает при рН меньше 1,8.

Установлено, что фермент стабилен при тех же значениях рН (рис. 1, б), как у коммерческих препаратов [6, 9].

**Влияние температуры.** Результаты по выявлению оптимума действия ПМЭ в зависимости от температуры представлены на рис. 2, а, а по выявлению стабильности — на рис. 2, б.

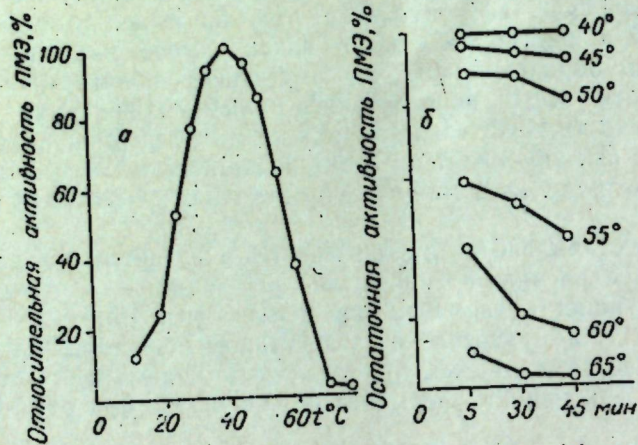


Рис. 2. Влияние температуры на активность (а) и стабильность (б) пектинметилэстеразы

[22] на 10°C выше, чем у ПМЭ гриба *Asp. niger*, исследуемой нами. При 75°C действие ПМЭ полностью прекращается.

ПМЭ стабильна (рис. 2, б) при 40°C в течение 45 мин. При температуре 55°C и выше фермент значительно инактивируется. За 15 мин. хранения при 60°C ПМЭ разрушается на 61%, а при 65°C в течение 30 мин. она полностью инактивируется.

Стабильность фермента в зависимости от температуры почти такая же, как и у пектинметилэстераз препарата «Sclase» и гриба *Rhizoctonia solani* [5].

В связи с тем, что при исследовании действия солей на ПМЭ в комплексе с ПГ получились аналогичные результаты, как и в случае с выделенной ПМЭ, данные здесь не приводим.

**Действие пектинметилэстеразы.** Результаты исследования представлены на рис. 3.

Гидролиз метил-эфирных групп идет тем медленнее, чем выше степень этерификации пектиновых веществ, причем ни один субстрат не омыляется до конца. Незначительный гидролиз ацетил-эфирных групп полиацетильного эфира пек-

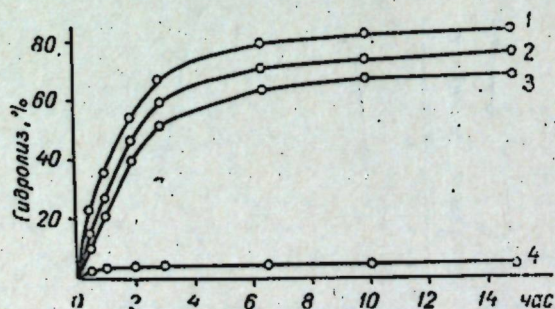


Рис. 3. Динамика гидролиза пектина (1), пектиновой кислоты (2), полиметилового эфира пектиновой кислоты (3) и полиацетильного эфира пектиновой кислоты (4) пектинметилэстеразой

товой кислоты говорит о строгой специфичности ПМЭ.

То, что дезертификация пектиновых субстратов пектинметилэстеразой протекает с различной скоростью и не до конца, объясняется неравномерным метоксилированием карбоксильных групп пектиновых субстратов, а также наличием сопутствующих ПГ. Этот факт отмечен в работах авторов [12, 21].

Таким образом, наряду с другими пектолитическими ферментами [1, 2] в препарате из глубинной культуры гриба *Aspergillus niger* выявлена также и пектинметилэстераза.

## Выводы

Изучены свойства пектинметилэстеразы в комплексе пектолитических ферментов из глубинной культуры *Aspergillus niger*. Установлено, что оптимальное действие фермента проявляется при значении рН 5,1—6,1 и температуре 40°C. В этих же условиях фермент стабилен.

## ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов В. И., Котелев В. В., Шихмантер Э. Е. Сб.: Растительные полисахариды. Кишинев, РИО АН МССР, 1970, 113.
- Смирнов В. И. (см. статью в этом же сборнике), стр. 126.
- Atkins C. D. and Rouse A. H. Food Technol., 7, N 12, 1953.
- Atkins C. D. and Rouse A. H. Food Technol., 8, N 11, 1954.
- Bateman D. F. Phytopathology, 53, N 2, 1963.
- Calesnick E. J., Hills C. H. and Willaman J. J. Arch. Biochem., 29, N 2, 1950.
- Chandra S. and Tandon R. N. Mycopathol. et mycol. appl., 19, N 3, 1963.
- Deuel H. and Stutz E. Advances Enzymol., 20, 341. New-York, 1958.
- Jakubczyk T. Przemysl fermentacyjny i rolny, N 2, 1965.
- Jansen E. F. and MacDonnell L. R. Arch. Biochem., 8, N 1, 1945.
- Jansen E. F., MacDonnell L. R. and Jang R. Arch. Biochem., 8, N 1, 1945.
- Kertesz Z. I. The pectic substances., Interscience. New-York, 1951.
- Kohn G. G., Esselen W. B. and Fellers C. R. Food Res., 18, N 5, 1953.
- Lineweaver L. and Jansen E. F. Advances Enzymol., 11, 267, 1951.
- McColloch R. J. and Kertesz Z. I. Arch. Biochem., 13, N 2, 1947.
- McCready R. and Seegmiller C. G. Arch. Biochem. and Biophys., 50, N 2, 1954.
- Reid W. W. Nature, 166, 569, 1950.
- Rouse A. H. and Atkins C. D. Food Technol., 6, N 8, 1952.
- Solms J. and Deuel H. Helv. Chim. acta, 38, N 1, 1955.
- Srivastava D. N., Echandi E. and Walker J. C. Phytopathology, 49, N 3, 1959.
- Takehana H. and Ogura N. (part I). J. Agr. Chem. Soc. Japan., 28, N 11, 1954.
- Takehana H. and Ogura N. (part II). J. Agr. Chem., Soc. Japan, 28, N 11, 1954.
- Vasilescu I. Enzimele. Bucuresti, 1961, p. 223.
- Waggoner P. E. and Dimond A. E. Phytopathology, 45, N 2, 1955.

## ВЛИЯНИЕ ДРОЖЖЕВОГО АВТОЛИЗАТА И ПЕПТОНА НА РОСТ И ПРОТЕОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ *MICROMONOSPORA VULGARIS* 42

Ранее установлено [1, 2], что штамм *Micromonospora vulgaris* 42 обладает высокой протеолитической активностью.

В специальной литературе подчеркивается, что для культивирования тех или иных термофильных актиномицетов часто отдельные дополнительные факторы роста могут иметь большое значение в подборе наилучших питательных сред. Эриксон [3, 4] считает, что для роста *Micromonospora vulgaris* лучшими источниками азотного питания служат пептон, триптон или гидролизат казеина. Ваксман [6] указывает, что для актиномицета *Termonomyces viridis* лучшими источниками азота были белки и пептоны, триптоза, пептон из сои и NZ-амин-В. Японские исследователи [5], изучавшие условия выращивания *Streptomyces rec-tus* var. *proteolyticus* и синтез им протеазы, отмечают, что лучший рост и наиболее интенсивное накопление фермента происходит в том случае, когда в качестве источника азотного питания в среде находится NZ-амин-В в концентрации 0,5—1,0% (препарат, полученный путем ферментного гидролиза казеина).

В нашей работе необходимо было установить влияние дрожжевого автолизата и пептона на рост и протеолитическую активность культуры *Micromonospora vulgaris* 42.

### Методика

Культуру *Micromonospora vulgaris* 42 выращивали на качалке 220 об/мин в конических колбах на 250 мл, содержащих 50 мл среды № 3 Космачева. Состав ее (в г/л): крахмал — 20; KNO<sub>3</sub>—1; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—1; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>—1; MgSO<sub>4</sub>—0,5; FeSO<sub>4</sub>—0,001; CaCO<sub>3</sub>—4; вода—1000. Для установления лучшей концентрации к среде добавляли от 0,1 до 1% 30%-ного дрожжевого автолизата и от 0,1 до 1% — пептона.

Посевной материал культивировали на среде следующего состава (в г/л): растворимый крахмал — 10; гидролизат казеина — 50 (220 мг% по аминному азоту); соевая мука — 2; 30%-ный дрожжевой автолизат — 15; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>—1; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>—1; MgSO<sub>4</sub>—0,5; CaCO<sub>3</sub>—1; агар-агар — 20; вода водопроводная — 1000; pH 7,0—7,2.

Сухой вес определяли путем высушивания мицелия до постоянного веса при температуре 105°C. Активность — спектрофотометрическим методом по тирозину. За единицу протеолитической активности (ПЕ) принято такое количество фермента, которое вызывает увеличение оптической плотности при 280 мкм, эквивалентное 1 мг тирозина при стандартных условиях. (Время гидролиза 1 час, 10 мл 1%-ного раствора казеина при температуре 60°C и pH среды 7,5).

### Результаты исследований

Данные по влиянию дрожжевого автолизата на рост и протеолитическую активность представлены в табл. 1.

Накопление биомассы мицелия и повышение протеолитической активности зависит от дозы внесенного в среду дрожжевого автолизата. При прибавлении его в среду от 0,1 до 0,8% сухой вес мицелия увеличивается от 1 до 36%, а протеолитическая активность повышается от 6 до 30%.

Результаты влияния пептона на протеолитическую активность и накопление сухого вещества мицелия приведены в табл. 2, которые показывают, что при добавлении его к среде к концентрации от 0,1 до 0,3% активность культуры повышается на 20—25%, сухой вес мицелия увеличивается на 10—28%. При увеличении концентрации пептона в среде до 0,4—0,5% активность и накопление сухого веса мицелия начинает снижаться.

Изучение влияния вышеуказанных компонентов на протеолитическую активность и накопление биомассы при совместном внесении их в среду (табл. 3) показало, что при этом накапливается в значительном количестве биомасса актиномицета и повышается протеолитическая активность. Наиболее высокая протеолитическая активность наблюдалась при совместном внесении 0,2% дрожжевого автолизата и 0,3% пептона — 4059 мкг/мл тирозина, или на 33% больше, чем в контроле. На такой среде накопление биомассы составляло 0,492 г по сухому весу, что превышало биомассу в контроле на 38%. Увеличение содержания в среде дрожжевого автолизата и пептона до 0,5% приводило к уменьшению накопления биомассы мицелия, а также к снижению протеолитической активности.

Таблица 1

Влияние дрожжевого автолизата на рост и протеолитическую активность культуры *Micromonospora vulgaris* 42

Среда	Количество, %	Дрожжевой автолизат			
		Сухой вес мицелия		Протеолитическая активность	
		г/100 мл	%	мкг/мл тирозина	%
Космачева № 3	—	0,357	100	3036	100
Контроль (без дрожжевого автолизата)	0,1	0,361	101	3234	105
	0,2	0,398	111	3399	112
	0,3	0,447	125	3531	116
	0,4	0,474	133	3762	124
	0,5	0,492	135	3828	126
	0,6	0,482	135	3828	126
	0,7	0,485	136	3861	127
	0,8	0,487	136	3927	129
	0,9	0,485	136	3894	128
	1,0	0,484	135	3877	128

Таблица 2

Влияние пептона на протеолитическую активность и накопление биомассы культурой *Micromonospora vulgaris* 42

Среда	Количество, %	Пептон			
		Сухой вес мицелия		Протеолитическая активность	
		г/100 мл	%	мкг/мл тирозина	%
Среда № 3 (контроль без пептона)	—	0,357	100	3036	100
	0,1	0,361	101	3630	120
	0,2	0,394	110	3729	123
	0,3	0,457	128	3795	125
	0,4	0,440	123	3666	120
	0,5	0,421	118	3564	117
	0,6	0,400	112	2475	82
	0,7	0,390	109	2475	82
	0,8	0,362	101	2343	77
	0,9	0,351	98	2244	74
	1,0	0,327	91	2145	71

Пептон	0,1				0,2				0,3				0,4				0,5			
	Сухой вес мицелия, %/100 м.г	%	Активность, мкг/мл тирозина	%	Сухой вес мицелия, %/100 м.г	%	Активность, мкг/мл тирозина	%	Сухой вес мицелия, %/100 м.г	%	Активность, мкг/мл тирозина	%	Сухой вес мицелия, %/100 м.г	%	Активность, мкг/мл тирозина	%	Сухой вес мицелия, %/100 м.г	%	Активность, мкг/мл тирозина	%
0,1*	0,417	117	3679	121	0,425	119	3861	127	0,467	131	3877	128	0,435	122	3861	127	0,427	120	3795	125
0,2	0,432	121	3828	126	0,446	125	3894	128	0,463	130	3993	131	0,460	129	3960	130	0,458	129	3877	123
0,3	0,482	135	3877	128	0,492	138	4059	134	0,467	131	3960	130	0,457	128	3960	130	0,462	131	3828	126
0,4	0,464	130	3696	122	0,460	129	3960	130	0,459	129	3877	128	0,462	130	3795	125	0,427	120	3663	120
0,5	0,463	130	3432	114	0,428	120	3630	120	0,428	120	3630	120	0,439	123	3696	122	0,420	118	3580	120

\*Контроль—среда № 3 без дрожжевого автолизата и пептона, активность, 3036 принята за 100%, сухой вес 0,357—100%.

## Выводы

1. При добавлении в среду № 3 Космачева 30%-ного дрожжевого автолизата от 0,1 до 0,8% сухой вес мицелия увеличивается на 36%, а протеолитическая активность повышается на 6,5—29,3%.

2. Добавление к той же среде пептона в количестве от 0,1 до 0,5% способствует увеличению сухого веса мицелия на 1—28% и повышению протеолитической активности на 20—25%.

3. Совместное внесение в субстрат дрожжевого автолизата в количестве 0,2% и пептона 0,3% способствует еще большему увеличению биомассы и повышению протеолитической активности *Micromonospora vulgaris* 42 на 38 и 33,7% соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Негру-Водэ В. В., Логинова Л. Г., Чаплина И. А. Авторское свидетельство № 1083745/28—13, Термофильная *Micromonospora vulgaris*, образующая активные протеолитические ферменты, 1966.
2. Материалы V конференции молодых ученых Молдавии (Ботаника и генетика. Физиология и биохимия растений. Микробиология и сельское хозяйство). Кишинев, АН МССР, ЦК ЛКСМ Молдавии, 1967.
3. Erikson D. J. Gen. microbiol., 6, 286, 1952.
4. Erikson D. J. Gen. Microbiol., 13, 119, 1955.
5. Mizusawa K., Ischishima E., Joshi da F. Agr. Biol. Chem., 30, I, 35, 1966.
6. Waksman S. A. a Corka C. T. J. Bacteriol., 66, 377, 1953.

## ЗООЛОГИЯ

А. И. МУНТЯНУ

## ОБ ЭКОЛОГИИ ГУСЕЙ В МОЛДАВИИ

Ухудшение под воздействием антропогенных факторов естественных биотопов, пригодных для гнездования гусей в СССР, привело к сокращению количества особей этих птиц. Одна из сохранившихся популяций серого гуся на юго-западе Европейской части СССР встречается в Молдавии.

До 1967 г. специальные исследования биологии гусей в республике не проводились. Наиболее древние упоминания о гнездовании серого гуся на Днестре и Реуте, относящихся к началу XIX века, встречаются у К. Томеску [12]. В середине этого же века писатель и охотник К. Стамати-Чурия [7] сообщал о встрече большого количества гусей на озерах южной Бессарабии. Позже А. А. Браунер [1] указывал на гнездование серого гуся и на пролет белолобого — в плавнях Днестра. В начале XX века А. И. Остерман [5] писала о распространении гуся по всей Бессарабии, в частности о гнездовании в днестровских плавнях и на небольших прудах, густо заросших гидрофильной растительностью. М. Иенште [9] упоминал об обильном пролете гусей по р. Ботна. На основании литературных данных можно сделать вывод, что серый гусь имел несколько основных очагов гнездования: плавни низовий Днестра, Прута и оз. Ботна. На севере Молдавии гуси гнездились в заболоченных низовьях притоков Прута. Основной осенний пролет белолобых гусей и пискулек, вероятно, проходил через пойму Реута, где птицы кормились на заливных лугах.

В настоящее время, в результате интенсивного осушения плавней по Реуту, Днестру, Пруту, Ботне и другим водоемам, резко сократилась площадь гнездования гусей. В последние годы серый гусь гнездится в небольшом количестве только в плавнях низовий Прута и несколько пар — на лесных озерах в пойме Днестра в районе Кучурганского лимана. Несколько сместился и пролет гусей к юго-западу республики — от Днестра к Пруту.

Материалы для настоящей статьи были собраны с 1967 по 1970 гг. Ниже приводим некоторые данные о гнездовании серого гуся (*Anser anser* L.) и пролете белолобого (*A. albifrons* Scop.) и пискульки (*A. erythropus* L.).

Серый гусь. Первые гуси прилетают в Молдавию в середине февраля стаями. В это время они состоят из уже обособившихся пар или разбиваются на пары на месте гнездования. Основная масса гусей прибывает в начале марта. В середине этого месяца они уже начинают гнездиться. Устраивают гнезда в разреженных участках тростника, рогоза, куги или на небольших (1,2—5 м) сплавах и зимних хатках ондатр.

Так, в плавнях низовий Прута весной 1968 г. гуси устраивали большинство гнезд на воде, а в 1969 г. — в основном на сплавиных. Такой выбор мест для гнездования в 1969 г. совпал с поздней весной и большими, продолжительными паводками, которые наблюдались все лето. Таким образом, наши данные подтверждают предположение В. А. Желнина [2] о том, что по поведению гнездящихся водно-болотных птиц можно прогнозировать погоду ближайших месяцев.

Строят гуси свои гнезда из стеблей старого тростника и рогоза. Преобладает тот материал, который встречается поблизости. Устроенные на сплавиных гнезда уступают по размерам гнездам, расположенным на воде. Если у первых ширина колеблется в пределах 36—65 см, то у вторых она составляет 70—75 см. Диаметр лотка соответственно варьирует от 20—24 см на сплавиных, до 25 см на воде, глубина лотка — от 10—14 до 17 см и выше. Лоток выстилается пухом в конце кладки и начале насиживания. При уходе с гнезда на кормежку самка прикрывает гнездо кусками тростника и рогоза. Глубина воды в местах расположения гнезд во время паводков доходила до 2—3 м, а при минимальном уровне — только до 40—50 см. Первые гнезда строят в конце февраля, когда еще на водоемах нет полыней. Полная кладка состоит из 2—7 яиц, чаще — 5—6 (см. рисунок). Откладывают яйца каждый день и в большинстве случаев — в первой половине дня. По литературным данным, в низовье Днестра [4] законченные кладки содержат 5—6 яиц, иногда — до 9, в Румынии [10] чаще бывают 8—9 яиц, реже — 5—7. У старых гусей кладка состоит из 12—14 яиц [8]. В дельте Волги [3] величина кладки в среднем состоит из 4, 8 яиц, в Эстонии [6] достигает — 9, обычно 4—5, реже — 3 или 6, в Чехословакии [13] величина кладки составляет 4—6 яиц. Размеры яиц из кладок гусей в низовьях Прута: 79,2—95,8×57,9—62,9; вес 146,4—203,5 г.



Гнездо серого гуся (фото автора)

В отдельные годы, например в 1968 г., при благоприятных гидрологических условиях, откладка яиц начинается с третьей декады февраля. Массовая же откладка яиц в годы с ранним наступлением весны происходит во второй половине марта, а обычно — в первой половине апреля. Первые выводки были встречены 5—7 апреля 1968 г. Гнездовой период растянут. В общем сроки появления первых гнезд и массового гнездования гусей в дельте Дуная [11] сходны с нашими.

Насиживает только самка; в это время самец сторожит в 100—200 м от гнезда. Обычно при первых сигналах самки он с криком подлетает к ней. Однако, когда его беспокоят, в большинстве случаев вылетает бесшумно, не выдавая этим насиживающую самку.

В воспитании гусят принимают участие оба родителя. Рано утром молодых они выводят на пастбища, а днем прячут их на небольших озерах в тростниковых зарослях. Подросшие птенцы пасутся и днем. Так, около 40 выводков 4—5-недельного возраста и старше целыми днями

находились на пастбищах мантовского участка плавней в начале третьей декады мая 1968 г. Рядом часто держались две стайки холостых, видимо, годовалых и двухгодовалых гусей, которые насчитывали около 140 птиц. Из общего числа особей популяции серых гусей плавней низовий Прута около 40% участвуют в размножении, а остальные — неполовозрелые и реже — холостые птицы. Всего в плавнях низовий Прута гнездится 60—70 пар гусей. В 1968 г., примерно через месяц после выклева, у 40 пар гусей осталось 113 птенцов, или по 2,8 у каждой пары. Если сравнить со средним количеством яиц (4,9), то весь отход в эмбриональный и постэмбриональный периоды у выводков гусей до месячного возраста составляет около 43%. Ко времени поднятия на крыло отход молодых достигает 50%, составляя в среднем 2,5 птенца на взрослую пару гусей.

Поднятие на крыло (в первой половине июля) совпадает примерно с окончанием линьки взрослых. Линяющие встречаются на небольших озерах посередине сплавиных.

В августе у гусей наблюдались выраженные кормовые миграции. В это время в плавнях у с. Манты на заливных пастбищах можно встретить только небольшие группы серых гусей в 15—20 особей, а большие стаи из основной массы птиц кормятся на полях.

Пролет серых гусей через МССР проходит в основном небольшими стаями в конце сентября—октябре, однако в плавнях низовий Прута они встречаются до конца ноября (29.XI 1968 г., 23.XI 1969 г.). Обычно пролет проходит ночью; временами птицы останавливаются на день—два (особенно в плавнях) по 1,5—2 тыс. особей.

Зимуют гуси иногда в небольшом количестве на Кучурганском лимане. Так, по наблюдениям И. М. Гани, в середине декабря 1965 г. на лимане было 20 особей, а в середине января 1966 г. — 25. В январе 1967 и 1968 гг. мы не наблюдали здесь зимующих гусей. Сказанное свидетельствует о том, что еще не образовалась зимующая популяция серого гуся на Кучурганском лимане. Во время проведения второго зимнего учета (январь, 1970) в низовьях Днестра была зафиксирована стая гусей, которая насчитывала 70 особей. В мягкие зимы серый гусь в небольшом количестве зимует в плавнях низовий Прута и на незамерзающих быстринах р. Прут.

Уменьшению численности серых гусей на территории республики способствует ряд факторов: 1) высокие весенние паводки, сопровождаемые сильными нагонными ветрами, которые уничтожают кладки гусей и заливают пастбища; 2) серая ворона, которая разоряет кладки; 3) фактор беспокойства — постоянное пребывание рыбаков на гнездовых территориях и сбор яиц; 4) уменьшение площадей, пригодных для гнездования, в результате хозяйственного освоения плавневых угодий.

В последние 2—3 года были приняты некоторые меры по охране гнездящихся и пролетных в Припрутских плавнях гусей: создан заказник, а в течение мая пребывание людей в районе гнездовых биотопов гусей запрещено.

**Белолобый гусь** — многочисленный пролетный вид. Весной пролетает со второй половины февраля и в марте. Во время массового весеннего пролета, который проходит в начале марта, над стационаром (Нижепрутские плавни) в день пролетает до нескольких тысяч особей, а в третьей декаде месяца (период затухания) в среднем пролетает 150—200 особей. Осенний пролет более растянут: начинается обычно в сентябре и заканчивается в ноябре. Бывают годы, когда пролет идет с конца августа. Так, 23 августа 1967 г. в устье р. Прут за один утренний час (с 8 до 9) пролетало около 1300 особей стаями по 40—60. Обычно они останавливаются в плавнях низовий Прута и на островах в дельте Ду-

ная. Осенний пролет более заметен на севере в Болотинских плавнях. В это время у гусей хорошо выражены суточные миграции: на ночь они улетают кормиться на озимых, а утром возвращаются на место отдыха. При хорошей погоде летят высоко, а при дождливой или тумане опускаются низко, иногда чуть ли не задевая вершины деревьев.

Пискулька — пролетный вид. В основном летит в совместных стаях с белолобым гусем. Она составляет 1—2% от общего числа пролетающих белолобых гусей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Браунер А. А. Записки Новороссийского общества естествоиспытателей, 19, вып. 1, 1894.
2. Желнин В. А. Сб. Новости орнитологии. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1965.
3. Кривонос Г. А. Сб.: Орнитология в СССР, кн. II. Ашхабад, 1969.
4. Назаренко Л. Ф. Труды Одесского госуниверситета, 145, сер. биол., вып. 7, 1955.
5. Остерман А. И. Объяснительный каталог зоологического сельскохозяйственного и Кустарного Музея Бессарабского Губернского Земства. Кишинев, 1912.
6. Пааксу В. М. Сб. Орнитология, вып. 7, Изд-во МГУ, 1965.
7. Стамати-Чуря К. Воспоминания об охоте в Бессарабии. Одесса, 1854.
8. Almășan H., Popescu C. Biologia și gospodărirea vînatului. Editura didactică și pedagogică — București, 1964.
9. Ieniște M. Bul. Institutului de cercetări sociale ale României. Regionala Chișinău, vol. II, 1938.
10. Cătuneanu Ion și a. Din viața Deltei Dunării. Pasarile deltei, București, 1957.
11. Radu D. Observații în delta Dunării, Revista „Vînătorul și pescarul sportiv”, N 9, 1968.
12. Tomescu C. Revista istor. arch. Bis. vol. XIX, Chișinău, 1929.
13. Hanzak I., Hudec K. Svetem zvířat díl. II. ptaci I. Praha, 1963.

#### ГИДРОБИОЛОГИЯ

Т. Д. КРИВЕНЦОВА

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБЩУЮ ЧИСЛЕННОСТЬ БАКТЕРИЙ В КУЧУРГАНСКОМ ЛИМАНЕ — ОХЛАДИТЕЛЕ МОЛДАВСКОЙ ГРЭС

Наблюдениями многих исследователей установлено, что температура является одним из важных экологических факторов, влияющих на развитие водных микроорганизмов.

В водоемах с достаточным содержанием органических веществ незначительное повышение температуры может существенно ускорять бактериальные процессы размножения. Однако резкое уменьшение концентрации органических веществ, несмотря на повышение температуры воды, лимитирует дальнейшее размножение бактерий и приводит к сокращению бактериальной популяции.

Кучурганский лиман, на котором проводились наши наблюдения, относится к числу водоемов, достаточно богатых органическими веществами, причем разница температур воды необогреваемых и обогреваемых его участков, включая отводной канал, составляет в среднем 10,9—12,7°C. В этом отношении лиман представляет интересный объект для изучения влияния температуры на водные организмы, в том числе и микроорганизмы.

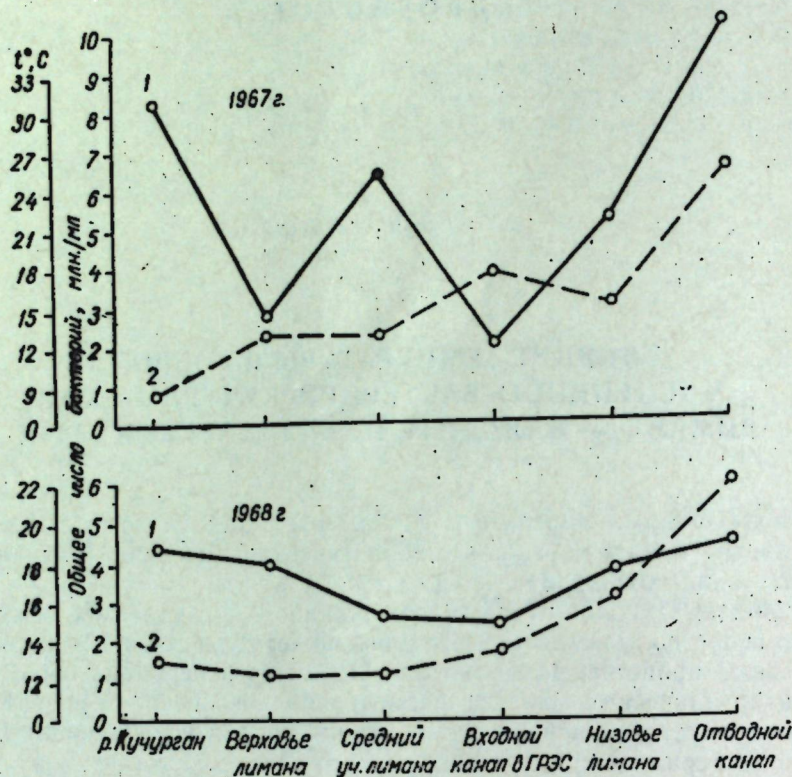
В таблице приведены данные, кратко характеризующие Кучурганский лиман с точки зрения гидрографии и морфометрии.\*

К этому следует добавить, что сброс термальных вод производится в нижнем участке лимана. Среднегодовая температура воды на разных участках колеблется от 12,3 до 25°C. Наиболее полные данные термического режима лимана за период микробиологических наблюдений (1967—1968 гг.) приведены графически совместно с бактериальными показателями на рисунке.

Самая высокая температура воды наблюдается, как правило, в отводном канале, в низовье лимана и в канале у входа в ГРЭС, более низкая температура — в р. Кучурган, а также в верхнем и среднем участках лимана. В связи с этим следовало ожидать, что и общее число бактерий в обогреваемых участках лимана окажется высоким, а в необогреваемых

Водоем	Форма	Протяженность, км	Площадь, км <sup>2</sup>	Объем воды, млн. м <sup>3</sup>	Глубина, м		Прочность
					средняя	максимальная	
Кучурганский лиман	Вытянутая	20	29,5	89	3,0	5,0	Отсутствует

\*Данные по морфометрии водоема рассчитаны при НПГ—3,5 м.



Численность бактериальной популяции и температура воды в р. Кучурган и Кучурганском лимане в 1967 и 1968 гг. (приведены средние данные за год): 1 — общее число бактерий; 2 — температура воды

и реке — низким, т. е. будет наблюдаться та же закономерность, которую мы установили при изучении бактериальной продукции [1]. Однако ни в 1967 г., ни в 1968 г. прямой зависимости общего числа бактерий от температуры нами обнаружено не было. В 1967 г. общая численность бактерий дала три максимума: первый — наиболее высокий (10,4 млн. *бакт/мл*) — при температуре воды 25,0°C в отводном канале, второй (8,3 млн. *бакт/мл*) — при температуре воды 8,5°C в р. Кучурган и третий — самый низкий (6,3 млн. *бакт/мл*) — при температуре 12,8°C в среднем участке лимана (рис. 1). В 1968 г. некоторое увеличение общего числа бактерий, как показывает кривая на рисунке 2, наблюдалось в р. Кучурган (4,4 млн. *бакт/мл* при  $t^\circ$  воды 13,1°C), в отводном канале (4,3 млн. *бакт/мл* при  $t^\circ$  воды 21,8°C) и в верховье лимана (3,9 млн. *бакт/мл* при  $t^\circ$  воды 12,3°C).

Отсутствие прямой зависимости общего числа бактерий от температуры в Кучурганском лимане совсем не означает, что его бактериальная флора совершенно не реагирует на изменение температурного фактора, наоборот, при изучении бактериальной продукции этого водоема [1] мы установили, что в его обогреваемых участках скорость размножения бактерий увеличивается и бактериальная продукция закономерно возрастает. Что касается общей численности бактерий, то учитывая, что эта величина является результатом двух противоположно направленных процессов: размножения, с одной стороны, отмирания и выедания — с

другой, становится ясным, почему в данном случае подобная закономерность нарушается.

Если сравнить общую численность бактерий обогреваемых, исключая отводной канал, и необогреваемых участков лимана, включая р. Кучурган, то можно заметить, что в первом случае общая численность бактерий колеблется в более низких пределах (от 1,99 до 5,14 млн. *бакт/мл* в 1967 г. и от 2,43 до 3,65 млн. *бакт/мл* в 1968 г.), чем во втором (от 2,77 до 8,29 млн. *бакт/мл* в 1967 г. и от 2,60 до 4,42 млн. *бакт/мл* в 1968 г.), хотя температура воды в низовье постоянно на 2,0—6,4°C выше температуры в верхнем участке и реке.

Снижение общей численности бактерий в обогреваемой части лимана, по всей вероятности, является следствием более интенсивного выедания бактерий гидробионтами. Наши исследования [1] показали, что в обогреваемой части лимана величина выедания бактерий зоопланктоном составляет 51,8—219,4 тыс. *бакт/мл* час, в то время как на других участках, не подверженных влиянию термальных вод, она колеблется от 0 до 194,7 тыс. *бакт/мл* час.

Что касается отводного канала, где фактор выедания бактерий сводится почти к нулю и где при температуре 22°—25°C скорость размножения бактерий во много раз превышает скорость их отмирания, то в нем по сравнению с другими участками лимана общая численность бактерий самая высокая (4,35—10,41 млн. *бакт/мл*).

В данном сообщении мы привели только среднегодовые величины общей численности бактерий и сопоставили их со среднегодовыми температурами. Однако не лишне отметить, что и в сезонной динамике мы не нашли корреляции между численностью бактерий и температурой. Не найдено прямого влияния температурного фактора на общее число бактерий и в других водоемах. В частности, Тэйлор [3] не обнаружил такого влияния в озерах Англии, диапазон ежегодной температуры которых от 2 до 20°C. Б. Чечуга [2], изучая сезонные изменения общего числа бактерий в разного типа озерах Польши, также не нашел прямой зависимости численности бактерий от температурного фактора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кривенцова Т. Д. Сб.: Биологические ресурсы водоемов Молдавии, вып. 8, 1970 (в печати).
2. Чечуга Б. Первичная продукция морей и внутренних вод. Минск, 1961.
3. Taylor C. В. J. *Nyg.*, 40, No. 4, 1940.

## ФИЗИОЛОГИЯ ЖИВОТНЫХ

Л. П. МАРИН

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ КОРЫ  
НАДПОЧЕЧНИКОВ У ЖИВОТНЫХ  
С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЯЗВОЙ ЖЕЛУДКА

Кортико-висцеральная теория язвенной болезни Н. М. Быкова и Т. И. Курцина, основанная на работах И. П. Павлова и его последователей, не учитывает полностью данных о роли желез внутренней секреции, в которой центральное место занимает гормональная система — гипофиз—кора надпочечников. В последние годы ведутся интенсивные исследования по выяснению роли различных гормонов, в частности гормонов системы гипофиз—кора надпочечников в генезе язв. Это объясняется ролью этих гормонов в поддержании гомеостаза стенок желудка, а также широким использованием их при лечении различных заболеваний.

Еще в 1936 г. Селье [32, 33] при действии стрессорных факторов на организм обнаружил наряду с другими неспецифическими ответными реакциями изменения в желудке, являющиеся результатом физиологического расстройства системы гипофиз—кора надпочечников. Эти и последующие работы Селье [13] спустя 20 лет послужили отправным моментом при разработке стрессорных язв [2, 7, 14, 15, 17, 20, 24, 25].

Многие исследования [3, 10, 11, 12, 13, 26, 27, 33, 37] убедительно показали существование связи между функциональной деятельностью коры надпочечников и слизистой стенкой желудка и 12-перстной кишки. Однако в настоящее время нет еще общего мнения о роли различных гормонов в генезе язв желудка. Так, Бонфилс с соавторами [19, 22] показали, что ваготомия, нефрэктомия уменьшают поражения слизистой стенки желудка. Опыты Бродье с соавторами [25] не подтвердили эти данные. Ряд авторов [18, 21, 35] при удалении коры надпочечников не обнаружили никаких изменений в количестве язв желудка, введение же кортизона на протяжении 4—7 дней значительно уменьшило число поражений. Бродье и др. [25] отмечали, что адреналэктомия в 100% случаев приводит к язвениям стенок желудка иммобилизованных крыс. Билатеральная лобэктомия [36], гипофизэктомия [25, 29], произведенные у крыс, не изменили процента язвения. Однако Бонфилс и др. [23] наблюдали уменьшение количества стрессорных язв после удаления гипофиза.

При исследовании функционального состояния коры надпочечников у больных язвой желудка также получены разноречивые данные. Так, одни авторы [5, 16, 34] не выявили каких-либо нарушений со стороны функции коры надпочечников, в то время как некоторые [8, 31] обнаружили понижение, а другие [1, 6, 9] — ее повышение, причем содержание ОКС и КС с мочой и кровью совпадало с острым обострением язвенной

Изменение содержания общего и свободного кортикостерона (мкг%) в плазме периферической крови собак с вызванной экспериментальной язвой (M±m)

Экспериментальные животные	M±m	M-100% M <sub>1</sub> -X%	P
Контроль	9,40±0,79	100%	—
	4,59±0,54	100%	
На третий день дачи атофана	9,90±0,75	105,32	P>0,05
	4,66±0,71	88,24	P>0,05
На 7-9-й день	25,42±5,76	270,42	P<0,05
	3,0±0,52	71,89	P>0,05
Обострение через 10-12 дней (3 дня атофана)	34,60±4,61	338,09	P<0,05
	7,50±1,77	172,11	P<0,05
На 10-12-й день после обострения (ремиссия)	21,30±1,68	227,66	P<0,05
	5,66±0,63	123,31	P>0,05
Дача атофана на 15-17-й день (второе обострение)	32,50±3,50	345,74	P<0,05
	6,36±1,17	138,56	P>0,05
На 20-25-й день после последней дачи атофана	8,62±1,43	91,70	P>0,05
	3,62±0,51	78,86	P>0,05

болезни. А если учесть, что большая часть стероидных гормонов, циркулирующих в крови, связана с белками плазмы и физиологически является не активной; то, безусловно, в плане выяснения роли кортикостероидов в генезе язв желудка представляет интерес изучение не только общих, но и свободных фракций гормонов, т. е. биологически активных.

При проведении исследований по моделированию возникновения язв перед нами, естественно, встал вопрос о механизме деятельности желудка и о значении различных систем, регулирующих деятельность желудка и в первую очередь коры надпочечников в возникновении нарушений гомеостаза стенок желудочно-кишечного тракта.

Работа выполнена в условиях хронического опыта на собаках, выдержанных в карантине в течение четырех недель. Всего в опытах было использовано 16 собак. Язва желудка вызывалась пероральным введением атофана в дозе 300 мг/кг веса тела. С целью получения однородных данных и исключения отклонений уровня экскреции гормонов в связи с половыми и возрастными особенностями функциональное состояние коры надпочечников изучалось в возрасте 3—5 лет. Функциональное состояние коры надпочечников на предмет содержания как общих, так и свободных 11-оксикортикостероидов определялось методом флуориметрии по Де Моор и др. (30) с использованием варианта методики Книге (28) с Zn-преципитацией.

У животных в течение недели перед дачей атофана исследовалось общее и свободное содержание кортикостероидов. Из данных таблицы видно, что экскреция стероидов у нормальных собак в среднем составляет 9,40±0,79 мкг %.

Введение атофана в первые три дня вызывает гиперемия слизистой желудка, слизистая оболочка пилорoduоденальной области отекает, имеются кровоизлияния и эрозии. На передней стенке пилорического отдела желудка обнаруживаются небольших размеров поверхностные язвы, однако поведение животных в это время почти не изменялось. Они также были подвижны, хорошо ели, пили молоко, воду. Исследование же функ-



ционального состояния коры надпочечников в эти дни показало, что экскреция кортикостероидов находилась в пределах нормы ( $9,90 \pm 0,75$  мкг %).

Дальнейшее введение атофана приводит к ухудшению состояния животных: они становились вялыми, пищу принимали без всякого желания, от молока отказывались, большую часть времени лежали, отмечалась рвота, в каловых массах появлялась кровь. Вскрытие желудков показало более выраженную отечность слизистой желудка, наличие язв, гиперемии слизистой и кровонизлияний, локализованных в пилорических отделах; язвы крупные, неправильной формы, с отечными краями. Экскреция гормонов в это время резко возрастает ( $25,42 \pm 5,76$  мкг %), причем повышение становится статистически достоверным ( $p < 0,05$ ).

В последующие 10—12 дней, когда атофан не вводился, состояние животных улучшалось, исчезла кровь в каловых массах, прекратилась рвота, они охотнее стали принимать пищу. После исчезновения симптоматических признаков язвы вызывалось обострение язвенного процесса (в течение трех дней повторно давался атофан), в результате чего в плазме крови обнаруживалось значительное повышение содержания не только общих стероидов ( $34,60 \pm 4,61$  мкг %), но и свободных ( $7,9 \pm 1,77$  мкг %).

На 12—13-й день, в течение которых животные вновь получали атофан (стадия ремиссии), в слизистой желудка и 12-перстной кишки почти не обнаруживалось эрозий, кровонизлияний, гиперемии слизистой, правда, дефект язвы еще сохранялся. Уровень кортикостероидов несколько снижался, но все же оставался высоким ( $21,40 \pm 1,68$  мкг %) по сравнению с нормой.

Наконец, собакам с целью обострения язвы в третий раз давался атофан в течение трех последующих дней (дозы те же). Следует отметить, что на третий день обострения две собаки погибли от прободения язв желудка. Состояние остальных животных сильно ухудшилось: у них отсутствовала двигательная реакция, отказывались от пищи, молока, воды, сильно теряли в весе. Исследование функциональной деятельности коры надпочечников выявило резкое увеличение кортикостероидов в плазме крови до  $32,50 \pm 3,50$  мкг %. Вскрытие животных показало, что в стенках желудка встречаются наряду со старыми незаживающими язвами также свежие, неглубокие язвы с неровными краями и множество кровонизлияний в пилорусе и по всей малой кривизне.

Правильный уход за этими животными в течение четырех недель приводил к улучшению их состояния, в результате чего они прибавили в весе, стали подвижны, ели с аппетитом, однако при вскрытии желудков еще видны рубцовые изменения в области язвенного дефекта, правда, эпителиальный покров был восстановлен. Слизистая нормальная, обычного цвета. Экскреция же стероидов составляет в среднем  $8,62 \pm 1,43$  мкг %, что несколько ниже, чем у здоровых собак. Определение функционального состояния коры надпочечников в дальнейшем у оставшихся животных показало, что оно находится в пределах, характерных для нормальных собак.

Таким образом, наши данные показывают, что в различные периоды развития атофановой язвы, начиная с 7—9-го дня после введения атофана, наблюдается увеличение содержания кортикостероидов, причем оно обусловлено в основном за счет связанных форм. Биологически активная форма увеличивалась только в период первого обострения, в дальнейшем она несколько была повышена, но статистически не достоверна. Эти данные могут свидетельствовать о том, что содержание свободной фракции И ОКС при атофановой язве не определяется болевой реакцией

организма, а вызвана каким-то другим механизмом. Исходя из полученных данных, мы считаем, что роль коры надпочечников в генезе атофановой язвы незначительна, хотя в период обострения обнаруживалось резкое нарастание связанной фракции кортикостероидов. Увеличение связанных форм И ОКС у животных с атофановой язвой имеет, по-видимому, вторичный характер. Вместе с тем имеющиеся у нас данные дают основание с осторожностью относиться к лечению кортикостероидами в связи с их широким и не всегда в достаточной мере патогенетически обоснованным применением в клинике, особенно у больных, страдающих язвенной болезнью в период ее обострения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алекперов М. А. Тезисы докл. 1-ой научной конф. терапевт. Тбилиси, 1960, 66.
2. Аничков С. В., Заводская И. С. Фармакотерапия язвенной болезни. Л., 1965.
3. Астапенко М. Г. Советская медицина, 1959, № 8, 68.
4. Быков К. М., Курцин И. Т. Кортико-висцеральная теория патогенеза язвенной болезни. М., 1949.
5. Волков В. Е. Клиническая медицина, 4, № 8, 114, 1964.
6. Дубровина Н. А. Терапевт. архив, 12, 48, 1963.
7. Забродин О. И. Ежегодник ИЭМ АМН СССР. Л., № 11, 212, 1963.
8. Козлов М. М. Клиническая медицина, 1968, № 4, 26.
9. Полоус Ю. М. Автореф. канд. дисс. Одесса, 1965.
10. Радбиль О. С., Валеева Ф. П. Клиническая медицина, 1963, № 2, 19.
11. Рысс С. М. Клиническая медицина, 1961, № 2, 50.
12. Рысс С. М. Вестник АМН СССР, 1962, 7, 41.
13. Селье Г. Очерки об адаптационном синдроме. М., 1960.
14. Фурдуй Ф. И., Гурагата Е. Н. Матер. IV конф. молод. учен. Молдавии. (сент., 1964). Кишинев, 1966, 70.
15. Фурдуй Ф. И., Гурагата Е. Н. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, № 1, 1967, 87.
16. Шульцев Г. П. Терапевт. архив, 1961, № 12, 90.
17. Bonfils S., Liefoghe G., Rossi G., Lambling A. S. R. Soc. Biol., 151, 1957, p. 1149.
18. Bonfils S., Rossi G., Liefoghe G., Lambling A. — Rev. Franc. d'Et. Clin. Biol., 3, 1958, 703.
19. Bonfils S., Enjoly N., Lambling A. Rev. Franc. d'Et. Clin. Biol., 3, 1958, p. 704.
20. Bonfils S., Liefoghe G., Rossi G., Lambling A. Arch. Mal. App. Digest., 48, 1959, p. 449.
21. Bonfils S., Rossi G., Liefoghe G., Lambling A. Rev. Franc. d'Et. Clin. Biol., 4, 1959, p. 146.
22. Bonfils S., Richir Cl., Potet F., Liefoghe G., Lambling A. Rev. Franc. d'Et. Clin. Biol., 4, 1959, p. 888.
23. Bonfils S., Dubrasquet M., Potet F., Lambling A. C. R. Soc. Biol. 155, 1961, p. 1928.
24. Brady J. V. Scientific American, 199, 1958, p. 95.
25. Brodie D. A., Hanson H. M. Gastroenterology, 38, 1960, p. 353.
26. Gray S. J. et al. Gastroenterology, 19, 1951, p. 658.
27. Gray S. J. et al. Gastroenterology, 25, 1953, p. 156.
28. Knigge H., Hoar R. Proc. Soc. Exp. Biol., 623, 1963, p. 113.
29. Menguy R. Am J. Digest. Dis., 5, 1960, p. 911.
30. De Moor P., Steeno O., Raskin M., Hendrick X. Acta en- docr., 297, 1960, p. 33.
31. Sandweiss D. J. Gastroenterology, 27, 1954, p. 664.
32. Selye H. Nature, 138, 1936, p. 32.
33. Selye H. Lancet, 218, 1936, p. 1210.
34. Sleisenger M. H. et al. Am. J. Med., 1958, v. 25, p. 395.
35. Simler M., Schwartz J., Warter J. C. R. Soc. Biol., 156, 1962, p. 494.
36. Simler M., Schwartz J. C. R. Soc. Biol., 157, 1963, p. 387.
37. Zubiran J. M., Kark A. E., Dragstegt S. J. Gastroenterology, 21, 1952, p. 276.

Ю. А. СПАССКИЙ, В. Д. ДМИТРИЕНКО

### РЕНТГЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ВОССТАНОВЛЕНИИ ПЛЕЧЕВОГО СУСТАВА ПРИ ГОМОТРАНСПЛАНТАЦИИ ПРОКСИМАЛЬНОГО КОНЦА ПЛЕЧЕВОЙ КОСТИ

В конце XIX столетия в литературе появились первые сообщения о замещении суставных концов костей трансплантатами различного происхождения в эксперименте, а затем и в клинических условиях.

Как видно из анализа специальной литературы, более или менее успешно решается вопрос гомопластического замещения суставных концов таких костей, как бедренная, большеберцовая, лучевая. Замещение же проксимального конца плечевой кости чрезвычайно затруднено анатомо-физиологическими особенностями, присущими плечевому суставу. Об этом свидетельствует высокий процент неудовлетворительных результатов при пересадке головки плечевой кости и незначительное число работ, посвященных этому вопросу. Опыты реимплантации головки плеча проводили Туффье [5] и Мей [4]. Левен [3] описал случай аутопластического замещения головки плечевой кости с удовлетворительным результатом. А. С. Имамалиев [1] приводит описание двух успешных операций гомопластики проксимального конца плечевой кости. И. Л. Крупко и С. С. Ткаченко [2] из 11 случаев гомопластики проксимального конца плечевой кости получили 9 неудачных результатов.

Помимо известных трудностей, при операциях на плечевом суставе, связанных с его анатомо-физиологическими особенностями, неудовлетворительные результаты могут быть объяснены также несовершенством методик консервации пересаживаемого материала.

В настоящем сообщении представлены данные о восстановлении плечевого сустава при замещении проксимального конца плечевой кости гомотрансплантатами, консервированными в растворах формалина низких концентраций. Опыт сопровождается контролем — трансплантация неконсервированного полусустава.

На 31 собаке и 12 кроликах выполнено 43 операции по гомопластичному замещению проксимального конца плечевой кости. Методика пересадки описана в предыдущих работах.

Наблюдения оперированных животных показали, что непосредственно после операции между головкой плечевой кости трансплантата и суставной поверхностью лопатки имеется узкое овальное щелевидное пространство. Через неделю после пересадки суставной конец занимает обычное положение. Суставная щель свободна.

Спустя 2—3 недели в оперированном суставе определяется подвижность. Головка плечевой кости соответствует суставной поверхности лопатки и нормально расположена (рис. 1, а). Суставная щель в норме.

Через 1 месяц в оперированном суставе определяются активные движения (рис. 1, б). В ряде случаев пересаженные трансплантаты не соответствовали размерам удаленного проксимального конца кости (рис. 1, в). Это сопровождалось нарушением объема движений в суставе. Вместе с тем патологических изменений в оперированном суставе не наблюдалось.

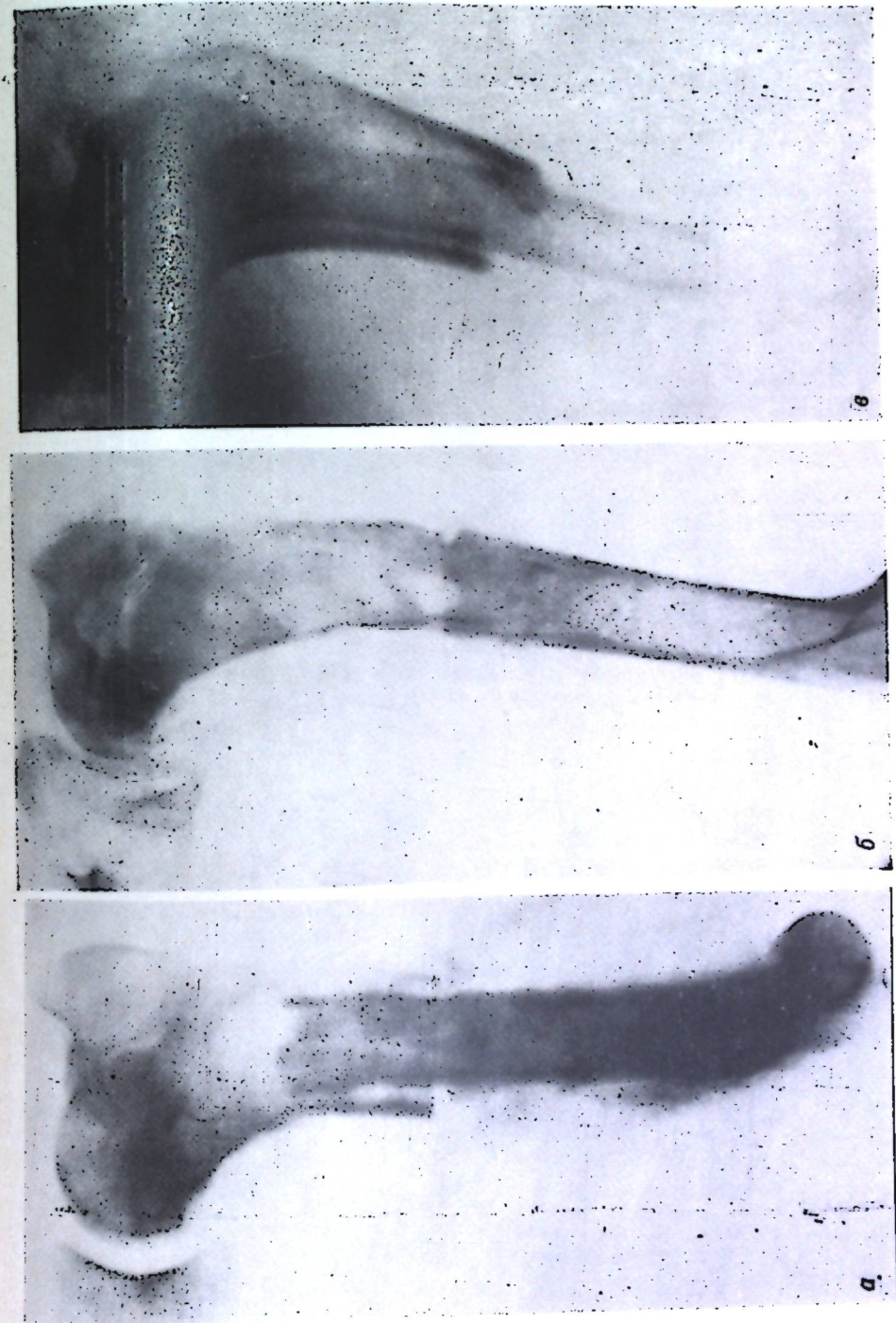


Рис. 1. Рентгенограммы: а — нормальное положение трансплантата; б — срок наблюдения 2 недели — нормальное положение трансплантата; в — срок наблюдения 3 недели — нормальное положение трансплантата; г — срок наблюдения 1 месяц — головка плечевой кости конгруэнтна; д — срок наблюдения 3 недели — несоответствие размеров суставных поверхностей

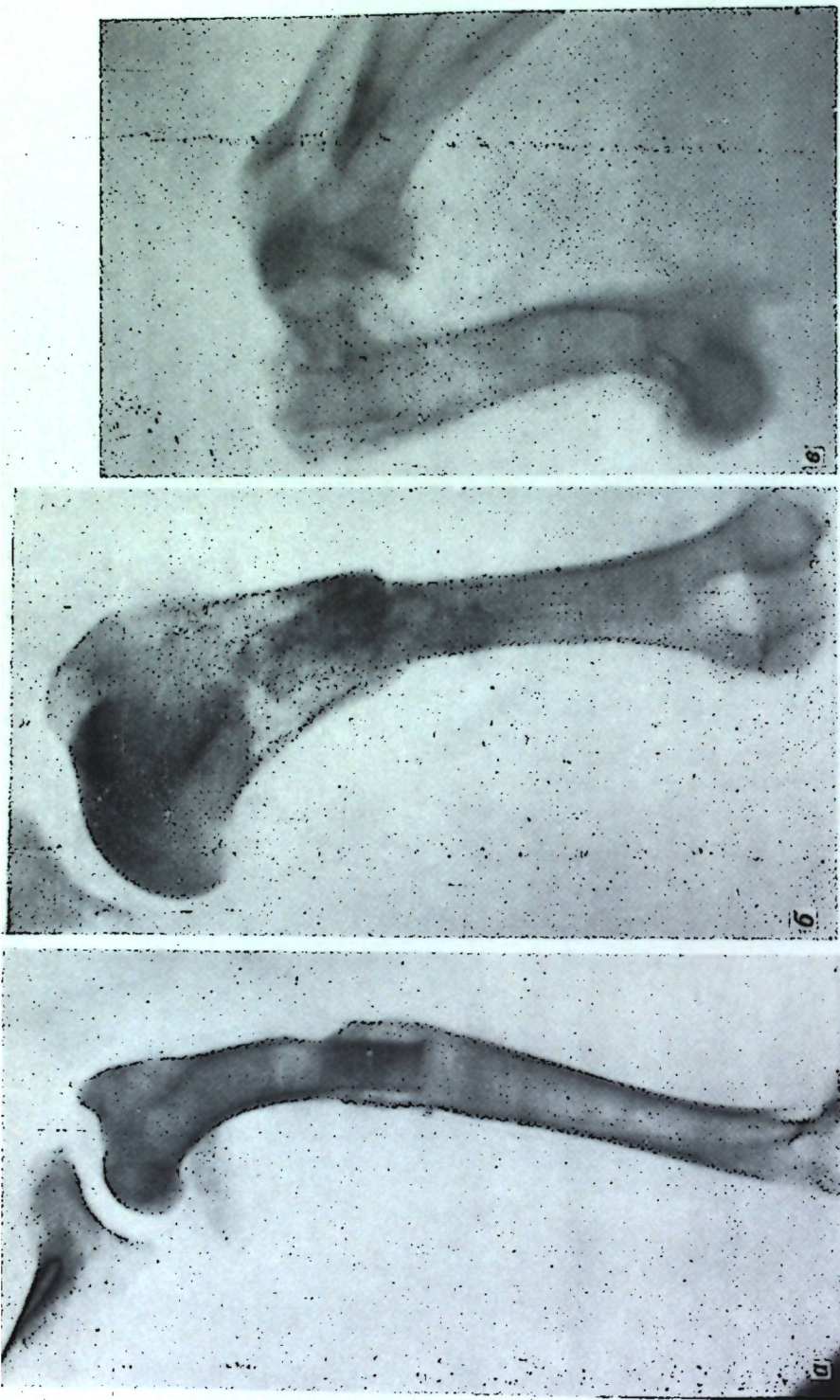


Рис. 2. Рентгенограммы:  
 а — срок наблюдения 3 месяца — несоответствие суставных поверхностей. Суставная щель расширена; б — срок наблюдения 4 месяца — сохранность головки плечевой кости. Ее соответствие суставной поверхности лопатки; а — срок наблюдения 2,5 месяца — трансплантат рассосался

2 месяца после операции: суставной конец кости сохраняет свою форму и размеры. Трансплантат адаптирован к суставной поверхности лопатки, между ними четко прослеживается суставная щель.

В дальнейшем функция конечности восстанавливается. Наблюдается полноценное сращение трансплантата с материнской костью. Головка плечевой кости сохраняет присущие ей форму и положение. Суставная щель свободна (рис. 2, а, б).

Проделанные нами контрольные гомотрансплантации неконсервированных суставных концов приводят к отрицательному исходу. Животное щадит оперированную лапу. Конечность деформируется, и через сравнительно короткое время трансплантат рассасывается (рис. 2, в).

Проводимые исследования убеждают нас в целесообразности использования при гомопластике проксимального конца плечевой кости трансплантатов, консервированных в растворах формалина низких концентраций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Имамалиев А. С. Гомопластика суставных концов костей. М., 1964.
2. Крупко И. Л., Ткаченко С. С. Тезисы докладов I Республиканской конференции. Минск. 1969.
3. L ä w e n A. Arch. f. Klin Chir. 90, 1909.
4. M a y H. Ann. Surg. 2, 116, 1942.
5. T ü f f i e r T. Bull. Soc. Chir. Paris, 1911, 37.

ХИМИЯ

В. Н. ШАФРАНСКИЙ, Н. Н. ПРОСКИНА, И. Л. ФУСУ

О СТРОЕНИИ ТРАНС-ДИОКСИМИНОВ  
КОБАЛЬТА (III) С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Ранее [1] были изучены ИК-спектры поглощения транс-диоксиминов кобальта (III) с *n*-аминобензолсульфамидами типа [CoGal(DH)<sub>2</sub>Лиг]. В этих соединениях сульфаниламиды координированы к кобальту через атом азота аминогруппы бензольного кольца.

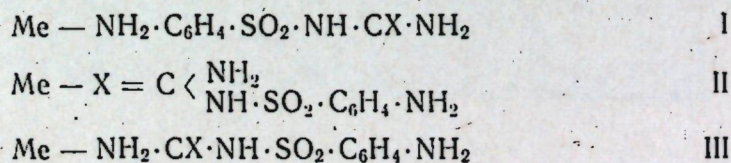
В настоящей работе изучены ИК-спектры поглощения транс-диоксиминов кобальта (III) с более сложными сульфаниламидами, содержащими несколько функциональных групп, способных к образованию координационной связи с металлом: *n*-аминобензолсульфотиокарбамидом *n*-H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·CS·NH<sub>2</sub>(St) и *n*-аминобензолсульфокарбамидом *n*-H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>(Urs).

Эти сульфаниламиды интересны тем, что содержат, с одной стороны,

ароматический амин, а с другой — остаток  $\begin{matrix} \text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{X} \end{matrix}$ . Известно, что

ароматические амины, мочевина, тиомочевина и ее производные внедряются во внутреннюю сферу транс-диоксиминов кобальта (III) с образованием соединений с одной или двумя молекулами лиганда [2—5]. При взаимодействии St и Urs с транс-хлоро-бис-диметилглиоксиматоаквокобальтом образуются трудно растворимые коричневые соединения типа [CoGal(DH)<sub>2</sub>Лиг].

По своим химическим свойствам (состав, растворимость, цвет кристаллов и др.) эти соединения похожи на ранее описанные продукты с ароматическими аминами, сульфаниламидами, а также на соединения с мочевиной и тиомочевиной. Согласно [6—8], мочевина и тиомочевина способны образовывать координационную связь с металлом как посредством атома серы или кислорода, так и атома азота NH<sub>2</sub>-группы в зависимости от природы центрального атома или аниона. Тем самым при образовании транс-диоксиминов кобальта(III) с St и Urs можно ожидать несколько возможных случаев связи с металлом:



Для обоснования строения диоксиминов кобальта(III) с St и Urs была изучена реакционная способность *n*-аминобензолсульфоацетамида *n*-H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·CO·CH<sub>3</sub>. Оказалось, что этот сульфаниламид в аналогичных условиях также легко внедряется во внутреннюю сферу комплекса с образованием соединений, обладающих теми же химическими свойствами, что и исследуемые выше диоксимины. Если учесть подобное в химических свойствах, указанная выше структура III становится явно не реальной.

Для выяснения, какая из двух структур I или II осуществляется при координации St и Urs в диоксиминов кобальта(III), были изучены ИК-спектры поглощения соединений типа [CoGal(DH)<sub>2</sub>Лиг].

При осуществлении структуры I в ИК-спектре поглощения следует ожидать понижения частот валентных колебаний связи N—H аминогруппы бензольного кольца, аналогично [1], и слабого возмущения  $\nu$ (NH) и  $\nu$ (CX) карбамидного и тиокарбамидного остатков; при осуществлении структуры II — понижения  $\nu$ (CX) и слабого изменения  $\nu$ (NH) аминогруппы бензольного кольца и —NH·CX·NH<sub>2</sub>-остатка.

Свободные сульфаниламиды St и Urs одновременно содержат первичные и вторичные аминогруппы, вследствие чего в спектре поглощения этих соединений в твердом состоянии в области 3200—3500 см<sup>-1</sup> необходимо ожидать полосы, обусловленные как теми, так и другими колебаниями. В спектре свободного St в данной области имеются полосы при 3450, 3420, 3357 и 3280 см<sup>-1</sup>, а в спектре Urs — 3470, 3380, 3350 и 3220 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к колебаниям связи N—H. Согласно [1], часть из этих полос относится к колебаниям аминогруппы бензольного кольца, а часть — к колебаниям связей N—H сульфамидного остатка.

В спектрах комплексных соединений с St и Urs типа [CoGal(DH)<sub>2</sub>Лиг] наблюдаются существенные изменения в области 3200—3500 см<sup>-1</sup>. Так, в спектре [CoCl(DH)<sub>2</sub>St] вместо четких четырех полос имеется одна широкая полоса со множеством перегибов, указывающих на сложную природу данной полосы (наложение полос координированной аминогруппы и не связанных с металлом первичных и вторичной аминогрупп).

Ранее проведенное исследование ИК-спектров диоксиминов кобальта(III) с другими сульфаниламидами констатировало понижение частот валентных колебаний связи N—H координированной аминогруппы, связанной с бензольным кольцом ~ на 200 см<sup>-1</sup> [1].

В ИК-спектре поглощения диоксиминов кобальта с Urs во внутренней координационной сфере, например [CoBr(DH)<sub>2</sub>Urs] в области 3200—3500 см<sup>-1</sup>, имеются полосы при 3452, 3325, 3280, 3245 см<sup>-1</sup> (табл. 1). Аналогично St, часть этих полос должна быть отнесена к колебаниям аминогруппы координированной к кобальту, а часть — к колебаниям свободной аминогруппы. Из сравнения частот валентных колебаний связей N—H Urs свободного и в комплексе, а также свободной и коор-

Таблица 1  
Волновые числа максимумов полос поглощения, в см<sup>-1</sup>

[CoCl·(DH) <sub>2</sub> St]	St	Urs	[CoCl·(DH) <sub>2</sub> Urs]	[CoBrX·(DH) <sub>2</sub> Urs]	[Co·(DH) <sub>2</sub> Urs]	Отнесение полос
3370	3450 3420 3357 3280	3470 3380 3350	3450 3328 3270 3242	3152 3280	3454 3320 3285	$\nu$ (NH)
3240	3190	3220				
3100						
		1704	1709	1708	1709	$\nu$ (CO)

динированной мочевины (табл. 1) можно заключить, что частоты валентных колебаний связей N—H остатка мочевины остаются почти без изменений, тогда как полосы валентных колебаний связи N—H аминогруппы бензольного кольца смещаются в низкочастотную область и понижаются по интенсивности. Это дает возможность сделать вывод, что St и Urs в исследуемых соединениях образуют связь с металлом посредством атома азота аминогруппы бензольного кольца.

Для более полного доказательства строения были изучены ИК-спектры в более низкочастотной области, где проявляются колебания  $\nu$  (CO) и  $\nu$  (CS) группы —NH<sub>2</sub>—CX—NH<sub>2</sub>. В спектре транс-диоксиминов кобальта (III) [CoGal(DH)<sub>2</sub>St] в области 400—1800 см<sup>-1</sup> наблюдается аддитивное поглощение свободного St и диоксимина кобальта. Поскольку полосы валентных колебаний  $\nu$ (CS) обычно находятся в области 1450—650 см<sup>-1</sup> [6, 10], то аддитивное поглощение в спектре комплексной соли указывает на то, что частота  $\nu$  (CS) при координации St либо не меняется (т. е. в связи металл — лиганд сера не принимает участия), либо это изменение слишком мало и не могло быть обнаружено.

Свободный Urs имеет полосу поглощения при 1704 см<sup>-1</sup>, которую следует отнести к колебанию группы CO (согласно [11, 12], колебание карбонильной группы, находящейся в соседстве с аминогруппой, вступает во взаимодействие с колебанием связи N—H, однако вклад от колебания связи CO наибольший). Все амиды в твердом состоянии имеют сильную полосу поглощения вблизи 1640 см<sup>-1</sup> [13, стр. 298]. Подтверждением того, что полоса при 1704 см<sup>-1</sup> действительно относится к поглощению группы C=O, является отсутствие полосы в области выше 1640 см<sup>-1</sup> в спектрах других сульфаниламидов: St, *n*-аминобензолсульфамид, *n*-аминобензолсульфодиаэтиламин.

Исследование частот валентных колебаний связи C=O показало, что комплексообразование Urs приводит к незначительному повышению частоты 1704 см<sup>-1</sup> (смещение  $\Delta \nu$  (CO) не превышает 5 см<sup>-1</sup>). Обычно образование координационной связи через кислород карбонильной группы, например мочевины, приводит к понижению частот валентных колебаний связи C=O более чем на 30 см<sup>-1</sup> [5, 7, 14].

Неизменяемость частот валентных колебаний связи C=X, а с другой стороны, сильное понижение частот валентных колебаний связи N—H аминогруппы бензольного кольца в спектрах комплексов типа [CoGal(DH)<sub>2</sub>Лиг] дает основание считать, что в диоксимидах кобальта (III) связь сульфаниламидов с металлом происходит не через кислород или серу —NH·CX·NH<sub>2</sub>-группы, а через атом азота аминогруппы бензольного кольца, т. е. осуществляется структура I.

#### Экспериментальная часть

[CoCl(DH)<sub>2</sub>St]. К взвеси 1,71 г хлоро-бис-диметилглиоксиматкобальта в 50 мл воды, нагретой до 50—60°, прибавляют теплый раствор 1,15 г *n*-аминобензолсульфотиокарбамида в 20 мл спирта. Через 20—30 минут реакция полностью заканчивается, что можно видеть по переходу окраски вещества из коричнево-зеленой (окраска хлороаквосоединения) в светло-коричневую. Под микроскопом кристаллы имеют вид тонких пластинок. Отфильтровывают, промывают водой, спиртом и эфиром. Соединение почти не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте. Остальные соединения получают аналогично. (табл. 2).

ИК-спектры поглощения записывали в области 400—3600 см<sup>-1</sup> на UR—10 твердых образцов, запрессованных в диски с KBr и параллельно

Таблица 2

Соединение	Co		N		C		H	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
CoCl(DH) <sub>2</sub> Urs · H <sub>2</sub> O призмы	10,77	10,56	17,62	17,58	32,10	32,30	4,24	4,16
CoBr(DH) <sub>2</sub> Urs · H <sub>2</sub> O иглы	9,89	9,79	16,30	16,29	29,83	29,92	3,93	3,85
CoI(DH) <sub>2</sub> Urs · H <sub>2</sub> O призмы	9,05	9,08	14,96	15,10	27,88	27,76	3,83	3,57

в виде суспензий с вазелиновым маслом. Вещества, содержащие кристаллизационную воду, перед исследованием высушивали в вакууме-эксикаторе над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> при комнатной температуре. Степень обезвоживания контролировалась химическим анализом на воду и записью ИК-спектров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аблов, Н. Н. Проскина, В. Н. Шафранский. Ж. неорганической химии, 10, 1355 (1965).
2. А. В. Аблов, Н. М. Самусь. Докл. АН СССР, 123, 457 (1958).
3. А. В. Аблов, В. Н. Шафранский. Ж. неорганической химии, 6, 1783 (1961).
4. А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлау. Ж. неорганической химии, 6, 2688 (1961).
5. А. А. Попова, О. Н. Дамаскина. Сборник аспирантских работ КГУ (в печати).
6. T. J. Lane, A. Imaguchi, J. V. Quagliano, J. A. Ruan, S. Mizushima. J. Am. Chem. Soc., 81, 15, 3824 (1959).
7. R. Penland, S. Mizushima, C. Curan, J. V. Quagliano. J. Am. Chem. Soc., 79, 7, 1575 (1957).
8. Д. С. Быстров, Т. Н. Сумарокова, В. Н. Филимонов. Оптика и спектроскопия, 9, 4, 460 (1960).
9. C. Rao, R. Venkataraghavan, T. Kasturi. Canad. J. Chem., 42, 1, 36 (1964).
10. K. A. Jensen, P. H. Nielsen. Acta Chem. Scand., 20, 3, 597 (1966).
11. M. J. Ianssen. Spectrochim. Acta, 17, 475 (1961).
12. Д. Пинментел, О. Мак-Клелан. Водородная связь. М., изд-во «Мир», 1964.
13. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
14. А. В. Аблов, Л. Ф. Чапурина, Н. И. Беличук. Ж. неорганической химии, 10, 1186 (1965).

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, А. С. СОЛОНАРЬ, П. Ф. КИЛАРЬ

#### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ И ПУЛЬСПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПТАНА

Каптан (N-трихлорметилтиотетрагидрофталимид) применяется в сельском хозяйстве в качестве фунгицида. С целью нахождения оптимальных условий количественного определения малых содержаний каптана было изучено его полярграфическое и пульсполярграфическое

поведение. Особый интерес представляет использование пульсполярнографического метода, как более чувствительного по сравнению с обычной полярографией, для определения каптана [1].

Взятый для анализа каптан имел следующие характеристики: т. пл. — 164°C; литературные данные: т. пл. 171—172°C [2]. Полярограммы регистрировались полярографом ПЭ-312 конструкции Центральной лаборатории автоматизации. Характеристика капилляра:  $m = 3,81 \text{ мг/сек}$ ,  $\tau = 2,0 \text{ сек}$ ;  $m^{1/2} \tau^{1/2} = 2,72 \text{ мг}^{1/2} \text{ сек}^{-1/2}$  при высоте ртутного столба 64 см. Использовалась ячейка с выносным каломельным электродом сравнения.

Пульсполярограммы регистрировались на переменноточковом полярографе КАП-225у. Катодом служил ртутный капельный электрод, анодом — донная ртуть.

Ввиду плохой растворимости каптана в воде использовались спирто- и ацетоно-водные смеси в соотношении 3 : 7, 1 : 1, 7 : 3.

В качестве фонов применялись 0,1н. KCl; 0,1; 0,5; 1,0н. LiClO<sub>4</sub>; 0,1н. HCl, а также буферные растворы с использованием цитратно-фосфатной буферной смеси со следующими значениями pH: 3,0; 3,4; 5,25; 7,60. Величину pH буферных растворов измеряли ламповым потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом. Кислород, мешающий определению каптана, удалялся водородом, получаемым электролитически. Опыты проводились при температуре 18—19°C.

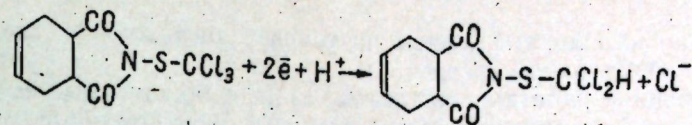
Полярографическое восстановление каптана протекает необратимо. Установлено, что каптан в нейтральных средах на фоне 0,1н. этаноловодных и ацетоноводных растворов KCl, LiClO<sub>4</sub> дает диффузионную волну с максимумом, подавляемым 1%-ным раствором желатин, независимую от pH раствора с потенциалом полувольты  $E_{1/2} = -0,12 \text{ в}$ . Между высотой полярографической волны и концентрацией каптана существует линейная зависимость, которая сохраняется в интервале  $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ .

В кислых растворах на фоне 0,1 н. KCl, 0,1н. LiClO<sub>4</sub> с добавками HCl на полярограмме восстановления каптана, кроме вышеупомянутой волны, наблюдалась вторая волна, потенциал полувольты которой зависит от pH раствора. При pH раствора 3,4 потенциал второй полувольты  $E_{1/2} = -1,10 \text{ в}$ . Вторая волна также может быть использована для количественных определений.

Исследованием второй волны восстановления каптана в цитратном буферном растворе установлено, что восстановление протекает только при значениях pH не меньше 3,4. Влияние доли органического растворителя на смещение потенциала полувольты обеих волн сказывается незначительно. Более четко первая волна наблюдалась при уменьшении доли органического растворителя.

Необратимость восстановления каптана и независимость первой волны восстановления от pH раствора указывают на то, что в потенциалопределяющей стадии электронного процесса водородные ионы не участвуют. Эти данные, а также особенности разрыва связи C—Cl дают основание предполагать, что электродная реакция на ртутном капельном электроде первой волны каптана, так же как при восстановлении хлорофоса [3], состоит в двухэлектронном разрыве связи C—Cl с присоединением одного протона и отдачей аниона хлора, что может быть представлено следующим суммарным уравнением

Объяснение механизма электровосстановления второй волны полярограммы каптана вытекает из литературных данных электровосстановления сахараина, относящегося к классу ароматических кетонов. Показа-



но, что в кислом растворе восстановлению подвергается кетогруппа [4].

Вторая волна каптана, ввиду ее зависимости от pH раствора, может быть объяснена тем, что имеющиеся в молекуле каптана карбонильные группы могут находиться в протолитическом равновесии с компонентом раствора. Поэтому появление второй волны можно объяснить восстановлением кетогруппы.

Положительные результаты пульсполярнографического определения каптана были получены на фоне 0,5н. LiClO<sub>4</sub> в буферном растворе со значением pH 3,4 в ацетоноводном растворителе (3 : 7). Пик каптана появляется при —1,45 в относительно ртутного дна. Между высотой пика и концентрацией каптана соблюдается линейная зависимость, что дает возможность применить пульсполярнографический метод для количественного определения. Чувствительность определения при этом повышается до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ , что имеет значение в сельскохозяйственном анализе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Nagniol, G. Dardenne. Bull. Inst. argon. et Stat. rech. Gembloux. 31, N 1, 110, 1963.
2. Н. Н. Мельников. Химия пестицидов. М., изд-во «Химия», 1968, стр. 271.
3. Ю. М. Каргин, К. В. Никаноров. Известия АН СССР, серия хим., № 11, 1. 1902 (1966).
4. М. Б. Нейман. Ж. аналит. химии, 10, 175 (1955).

Д. Г. БАТЫР, Г. Н. МАРЧЕНКО, Н. С. МИЦУЛ, Х. Ш. ХАРИТОН

#### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНОВ

Ранее [1] были описаны результаты термографического исследования широкого круга β-дикетонатов  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  на основе ацетилацетона, бензоилацетона, дибензоилметана, теноилтрифтор- и бензоилтрифторацетона и тетраацетилэтана в условиях неизотермического нагрева с высокой скоростью. При этом оказалось, что безотносительно к условиям эксперимента (опыты проводились как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере, обогащенной кислородом) термическая устойчивость исследованных β-дикетонатов возрастает по мере усложнения лиганда. Последнее проявлялось в увеличении значения температуры начала разложения и смещении наблюдаемых экзоэффектов в высокотемпературную область.

В продолжение изучения влияния структуры координационных соединений на их свойства, в частности на термическую устойчивость, представлялось интересным провести термографическое исследование хелатных соединений, включающих активные атомные группы (нитро, хлорато, иодато и др.). С другой стороны, с учетом повышения термической устойчивости в ряду β-дикетонатов по мере усложнения лиганда [1],

важно было исследовать хелаты на основе лигандов со значительно большей молекулярной массой.

В настоящей работе исследованы: а) координационные соединения, в составе которых присутствовали активные окислительные группы — β-дикетонаты, содержащие, кроме двух остатков ацетилацетона, две нитрогруппы или одну нитрогруппу в сочетании с такими электронодонорными лигандами, как аммиак и пиридин; б) ацетилацетонаты переходных металлов, содержащие нитрогруппу в хелатном кольце (3-нитроацетилацетонаты); в) β-дикетонаты с утяжеленной массой органического лиганда — 2-бензоил-1,3-индандионаты.

### Экспериментальная часть

Ацетилацетонаты кобальта(III), содержащие координированные нитрогруппы, получены по [2]. Трис(3-нитроацетилацетонато)кобальт(III) —  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_3$  — по [3]. Бис(3-нитроацетилацетонато)медь(II) и трис(3-нитроацетилацетонато)хром(III) — по аналогии с [3].

Бис(2-бензоил-1,3-индандионато)медь(II) —  $[\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3)_2]$  — был синтезирован по разработанной нами методике: 5 г тригидрата нитрата меди ( $\infty$  0,02 моля) растворяли в 50 мл воды, прибавляли 9 мл концентрированного раствора аммиака и медленно приливали теплый раствор 10 г 2-бензоил-1,3-индандиона (0,04 моля) в ацетоне. Смесь направили 2 часа на водяной бане. Зеленый осадок отфильтровывали, промывали водой, ацетоном, эфиром и высушивали на воздухе. Бис(2-бензоил-1,3-индандионато)марганец(II) получен аналогично бис(2-бензоил-1,3-индандионато)кобальту(II). Продукт очищали переосаждением из ацетона водой.

Бис(2-бензоил-1,3-индандионато)кобальт(II) получали так: к 5%-ному раствору нитрата кобальта(II) ( $\infty$  0,027 моля) добавляли 5 г ацетата натрия в 100 мл воды и встряхивали с ацетоновым раствором 2-бензоил-1,3-индандиона (0,055 моля) в течение 2 часов. Желтый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из хлороформа. Трис(2-бензоил-1,3-индандионато)железо(III) синтезировали следующим образом: 7,5 г 2-бензоил-1,3-индандиона (0,03 моля) растворяли в теплом ацетоне, добавляли 4 мл концентрированного раствора аммиака и к смеси прибавляли раствор 2,7 г гексагидрата хлорида железа(III) (0,01 моля) в 75 мл воды. Темно-красный осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из смеси бензол-гептан.

Свойства и характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Термогравиметрическое исследование проводилось на дериватографе [5] в атмосфере воздуха и атмосфере, обогащенной кислородом, по методике и режимам, описанным ранее [1].

### Обсуждение результатов

Термограммы ацетилацетонатов кобальта(III), содержащие координированные нитрогруппы, снятые в атмосфере воздуха, приведены на рис. 1, а.

У  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  наблюдается следующий характер термического поведения (рис. 1, а, кр. 1): при 220°C — резкое разложение, сопровождающееся экзотермическим эффектом и убылью 57% первоначальной массы вещества, при 370°C — вторая ступень постепенного рас-

Таблица 1

Хелатные соединения на основе β-дикетонатов

Координационное соединение	Формула брутто	Цвет и форма кристаллов	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл.	
			M	C	H	M	C	H	Найдено	Лит. данные
$\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{CoO}_8\text{Na}$	Красный, пластинки	15,60	31,92	3,74	15,83	32,27	3,79	212—214 с разл.	167 [2]
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{CoO}_6$	Красный, мелкие пластинки	18,11	37,62	5,32	18,41	37,51	5,35	169—170	169 [2]
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})]$	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{CoO}_6$	Красный, пластинки	15,11	46,88	4,91	15,41	47,14	5,01	169—170	169 [2]
$[\text{Co}((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2)_3]$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{CoO}_{12}$	Темно-зеленый, иголки	11,91	37,11	3,67	11,99	36,67	3,69	196—198	198 [3]
$[\text{Cu}((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2)_2]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{CuO}_8$	Ярко-зеленый, иголки	17,84	34,64	3,41	18,06	34,14	3,44	243—244	230—232 [4]
$[\text{Cr}((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2)_3]$	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{CrO}_{12}$	Темно-фиолетовый, иголки	10,82	37,27	3,79	10,74	37,21	3,75	242—243	255—256 [4]
$[\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3)_2]$	$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{CuO}_6$	Зеленый, пластинки	11,27	68,39	3,20	11,31	68,41	3,23	307—308	
$[\text{Mn}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{MnO}_8$	Ярко-желтый, иголки	9,36	65,45	4,10	9,32	65,21	3,76	106—107	
$[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CoO}_8$	Желтый, иголки	9,60	64,83	4,21	9,93	64,76	3,74	106—107	
$[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3)_2]$	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{FeO}_8$	Темно-вишневый, пластинки	7,03	72,26	3,74	6,95	71,74	3,39	151—156	

\* Найдено, %: N — 7,28.  
Вычислено, %: N — 7,53.

пада, сопровождающегося размытым экзоэффектом и убылью еще 7% массы.

При термографировании  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)]$  (рис. 1, а, кр. 2) заметен небольшой эндоэффект плавления примерно при  $185^\circ\text{C}$ , за ним при  $190^\circ\text{C}$  — первая ступень разложения, сопровождающаяся невыразительным экзоэффектом и убылью 32% массы; при  $400^\circ\text{C}$  — вторая ступень, с несколько смещенным ( $430^\circ\text{C}$ ) экзоэффектом и убылью еще 24% массы вещества. Между первой и второй ступенями происходит постепенная убыль массы  $\approx 16\%$ .

Термическое поведение  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$  (рис. 1, а, кр. 3) аналогично предыдущему. Примерно при  $180^\circ$  заметен небольшой эндоэффект плавления, при  $183^\circ$  — первая ступень с убылью 34% первоначальной массы с небольшим и смещенным ( $193^\circ$ ) экзоэффектом. Промежуточная стадия характеризуется постепенной убылью еще 18% массы. Вторая ступень отмечена при  $380^\circ\text{C}$  с убылью 23% массы. Два переходящих друг в друга экзоэффекта при  $420^\circ$  и  $535^\circ\text{C}$  завершают процесс.

Анализ приведенных данных (рис. 1, а) показывает, что характер разложения соединений 2 и 3 очень сходен и отличается от исходного  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  более низкой температурой начала распада ( $\approx 40^\circ$ ).

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании вышеназванных веществ в атмосфере, обогащенной кислородом (рис. 1, б).

На дериватограмме  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  (рис. 1, б, кр. 1) обнаруживаются две ступени: одна — при  $215^\circ\text{C}$ , другая — при  $370^\circ\text{C}$ , обе с резким экзоэффектом. У  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)]$  (рис. 1, б, кр. 2) также две ступени при  $195^\circ\text{C}$  и  $335^\circ\text{C}$ , однако резкий экзотермический пик заметен только при второй стадии разложения. Аналогичная картина наблюдается и у  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$  (рис. 1, б, кр. 3). В этом случае первая ступень распада происходит при  $183^\circ\text{C}$ , а вторая — при  $345^\circ\text{C}$ . Резкий экзоэффект характерен только для второй ступени.

Сопоставляя данные рис. 1, а, б, можно заметить, что по характеру термического поведения исследуемые соединения близки. В атмосфере воздуха их разложение отличается от разложения незамещенных  $\beta$ -дикетонатов [1] более четкой кривой ДТА. Наличие экзотермических эффектов следует отнести за счет имеющихся в молекуле нитрогрупп. Вто-

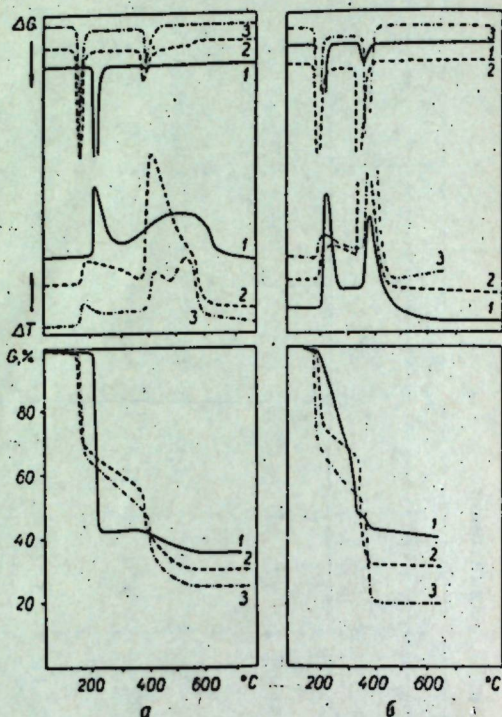


Рис. 1. Термограммы ацетилацетонатов кобальта(III), содержащие координированные нитрогруппы, снятые: а — в атмосфере воздуха; б — в атмосфере, обогащенной кислородом:

- 1 —  $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ ;
- 2 —  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)]$ ;
- 3 —  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$

рой экзоэффект резко увеличивается в атмосфере, обогащенной кислородом. При этом температура его проявления снижается (табл. 2).

Можно ожидать, что изученные соединения в той или иной мере окажутся эффективными в процессе термического разложения соединений типа хлоратов, перхлоратов, нитратов и т. п.

Дериватограммы 3-нитроацетилацетонатов в атмосфере воздуха приведены на рис. 2, а.

При термографировании  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_3$  (рис. 2, а, кр. 1) происходит резкое разрушение соединения при  $210^\circ\text{C}$ , сопровождающееся убылью 91% массы вещества и экзоэффектом при той же температуре. Вторая ступень разложения — при  $340^\circ$  с убылью еще 4% первоначальной массы и экзоэффектом.

У  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_2$  (рис. 2, а, кр. 2) термический распад комплекса наблюдается при  $250^\circ\text{C}$  с резко выраженным экзотермическим эффектом и убылью 78% массы. Вторая ступень с максимумом при  $510^\circ$ , убылью еще 7% массы и нечетким экзоэффектом.

Разложение  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_3$  (рис. 2, а, кр. 3) протекает при  $280^\circ$  и сопровождается экзоэффектом, резким на восходящей ветви и размытым на нисходящей, с перегибом при  $410^\circ$ . Убыль массы одноступенчатая, равная 88% первоначальной массы и с затянутым завершением процесса.

Аналогичные данные получены при термографировании соединений в атмосфере, обогащенной кислородом (рис. 2, б).

При нагревании  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_3$  (рис. 2, б, кр. 1): первая ступень — при  $220^\circ\text{C}$  с убылью основной массы вещества и вторая — при  $343^\circ\text{C}$  незначительная. Оба этапа происходят с выделением тепла.

Таблица 2

Температура проявления экзотермических эффектов при разложении ацетилацетонатов кобальта(III), содержащие координированные нитрогруппы

Ацетилацетонат	Температура, $^\circ\text{C}$			
	атмосфера воздуха		атмосфера, обогащенная кислородом	
	I*	II	I	II
$\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$	225	размыт	215	370
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)]$	215	430	210	315
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$	200	120–530	200	355

\* I и II — экзоэффекты.

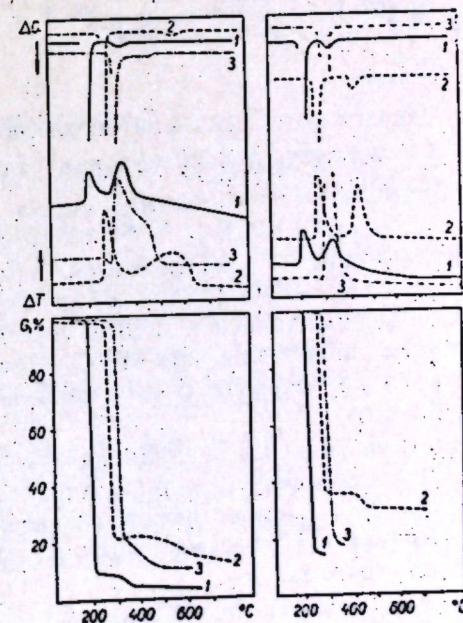


Рис. 2. Термограммы 3-нитроацетилацетонатов, снятые: а — в атмосфере воздуха; б — в атмосфере, обогащенной кислородом:

- 1 —  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_3$ ;
- 2 —  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_2$ ;
- 3 —  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CNO}_2]_3$



[Cu{(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>CNO<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (рис. 2, б, кр. 2) дает первый этап убыли массы при 260°C и второй — при 440°C. Оба этапа также сопровождаются выделением тепла.

Распад [Cr{(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>CNO<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (рис. 2, б, кр. 3) характеризуется одной ступенью при 310°C с резким экзоэффектом.

Характер и температурные интервалы разложения веществ как на воздухе, так и в атмосфере, обогащенной кислородом, аналогичны и близки друг другу (рис. 2, а, б, табл. 3). Особенностью исследуемых соединений является отсутствие четко выраженной точки плавления. Опыты показали, что плавление сопровождается разложением вещества. При исследовании в разных средах (воздух или кислород) не наблюдается никакой видимой разницы в поведении хелатов.

Таблица 3

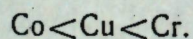
Ступенчатость и температуры разложения 3-нитроацетилацетонатов [M<sup>n+</sup>{(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>CNO<sub>2</sub>}]<sub>n</sub>

M <sup>n+</sup>	Температуры проявления этапов разложения, °C				Убыль массы в атмосфере воздуха, %	
	в атмосфере воздуха		в атмосфере кислорода		I	II
	I*	II	I	II		
Co <sup>3+</sup>	210	340	220	343	91	4
Cu <sup>2+</sup>	257	510	260	440	78	7
Cr <sup>3+</sup>	280	—	310	—	88	—

\* I и II — этапы.

отмечавшихся выше перхлоратов, хлоратов, нитратов и т. п.

По температурным интервалам разложения вещества располагаются в следующий ряд:



Разложение бис(2-бензоил-1,3-индандионато) кобальта (II) — [Co(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (рис. 3, а, кр. 1) начинается потерей воды при 115°C, сопровождающейся эндотермическим эффектом; при 275°C — первая стадия разложения, при 465°C — вторая и при 630°C — третья. Все три стадии не сопровождаются какими-либо выразительными тепловыми эффектами.

Бис(2-бензоил-1,3-индандионато) медь (II) — [Cu(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (рис. 3, а, кр. 2) в атмосфере воздуха характеризуется эндоэффектом плавления при 350°, затем двухступенчатой убылью массы при 440°C и 550°C. Кривая ДТА весьма невыразительна и напоминает кривые обычных β-дикетонатов.

При нагревании бис(2-бензоил-1,3-индандионато) марганец (II) — [Mn(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (рис. 3, а, кр. 3) теряет при 115°C воду. Об этом свидетельствует эндотермический эффект в конце процесса. Затем следует трехступенчатое разложение при 395°C, 490°C и 600°C, не сопровождающееся какими-либо тепловыми эффектами.

При термографировании трис(2-бензоил-1,3-индандионато) железа (III) — [Fe(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (рис. 3, а, кр. 4) происходит трехступенчатая

Эти особенности отличают 3-нитроацетилацетонаты от обычных незамещенных ацетилацетонатов [1]; их можно отнести за счет влияния нитрогруппы в молекуле.

В свете ранее высказанного предположения [1], наличие достаточно резких экзотермических эффектов дает основание полагать, что исследуемые соединения окажутся достаточно эффективными в качестве добавок, ускоряющих процесс термического разложения неорганических окислителей типа

убыль массы: при 175° — первая, сопровождающаяся эндоэффектом, при 420°C — вторая, а при 470°C — третья ступени разложения. Тепловые эффекты слабо выражены.

При термическом изучении вышеназванных соединений в атмосфере, обогащенной кислородом (рис. 3, б), наблюдается общая для всех четырех веществ картина — резкий экзотермический эффект, завершающий разложение вещества и связанный с большим тепловыделением при следующих температурах: Co<sup>2+</sup> — 505°C, Cu<sup>2+</sup> — 490°C, Mn<sup>2+</sup> — 510°C, Fe<sup>3+</sup> — 470°C. Наблюдаемая картина аналогична обнаруженной ранее при исследовании ацетилацетонатов этих же металлов [1].

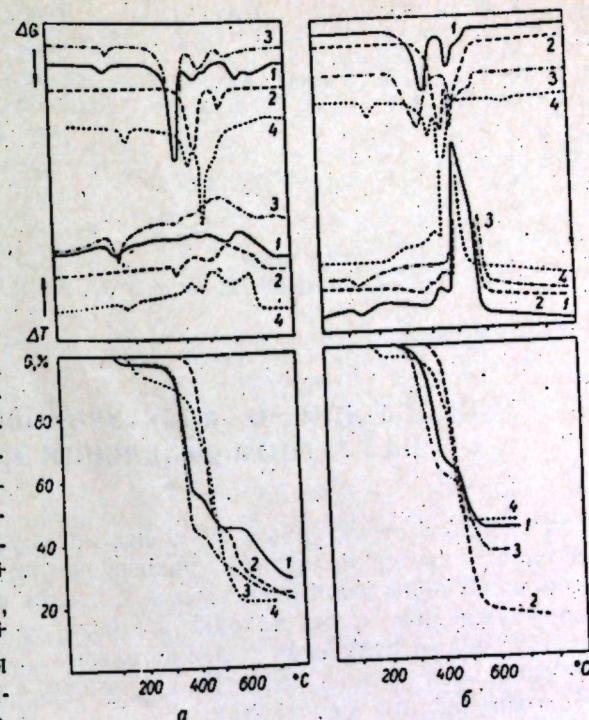


Рис. 3. Термограммы 2-бензоил-1,3-индандионатов, снятые: а — в атмосфере воздуха; б — в атмосфере, обогащенной кислородом:  
1 — [Co(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O; 2 — [Cu(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>];  
3 — [Mn(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O; 4 — [Fe(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

## Выводы

- Исследован процесс термического разложения ацетилацетонатов кобальта (III), содержащих координированные нитрогруппы; 3-нитроацетилацетонатов общей формулы [M<sup>n+</sup>{(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>CNO<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> (где M<sup>n+</sup> = Co<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), а также 2-бензоил-1,3-индандионатов — [M<sup>n+</sup>(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (где M<sup>n+</sup> = Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>).
- Установлено, что присутствие нитрогруппы оказывает влияние на термическое поведение хелата, заключающееся в появлении резкого экзотермического эффекта при нагревании в атмосфере воздуха, который отсутствует у аналогичных хелатов, не содержащих нитрогруппы. Указанная специфичность характерна как для координированных нитрогрупп (M—NO<sub>2</sub>), так и для нитрогрупп хелатного кольца. В атмосфере, обогащенной кислородом, характер термического распада не меняется.
- Показано, что для 2-бензоил-1,3-индандионатов характерно отсутствие выразительных термических эффектов, присущих β-дикетонатам, содержащих нитрогруппу.

## ЛИТЕРАТУРА

- Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Х. Ш. Харитон, Н. С. Мицул, Г. П. Погонин, С. Ф. Борисов. Сб.: Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969, стр. 24.

2. L. J. Boucher, J. C. Bailar, Jr. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1093 (1965).
3. F. P. Collman, W. L. Young. Inorganic Syntheses, vol. VII, McGraw-Hill, New-York, 1963, p. 205.
4. P. R. Singh, R. Sahai. Austr. J. Chem., 20, 647 (1967).
5. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Z. anal. Chem., 160, 241 (1958).

Н. И. СКРИПНИК, В. М. РОПОТ, М. П. ФИЛИППОВ

## ПОВЕДЕНИЕ D-ГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Основным структурным компонентом природных полисахаридов-пектинов является полигалактуроновая кислота, карбоксильные группы которой способны взаимодействовать с ионами металлов [1, 2]. Это свойство в последнее время находит все большее практическое применение [3, 4]. С целью получения более детальных характеристик активности карбоксильной группы представляет интерес изучение поведения галактуроновой кислоты в растворах.

Нами было изучено поведение D-галактуроновой кислоты на ртутном капельном электроде методами классической и осциллографической полярографии на фоне 0,1 н. KCl. Измерения проводились на полярографе LP-60. Характеристика капилляра  $m^{2/3} t^{1/3} = 2,95 m^{2/3} \text{сек}^{-1/3}$  чувствительность 1/100 и на осциллографическом полярографе ЦЛА модель 02А. Условия съемки осциллограмм: диапазон тока — 20, скорость изменения напряжения — 1 в/сек,  $E_{\text{нач.}} = -1$  в,  $E_{\text{кон.}} = -2$  в, период капания капилляра 14 сек. Величину pH измеряли pH-метром ЛПУ-01 с точностью 0,1. Все измерения проводились при температуре раствора  $22^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$ . Кислород удалялся из растворов пропусканием электролитического водорода в течение 20 минут. Растворы готовились из веществ высокой чистоты в дважды перегнанной воде и хранились в полиэтиленовой посуде над чистым серебром во избежание разрушения галактуроновой кислоты микроорганизмами.

При полярографировании раствора  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л галактуроновой кислоты (фон 0,1 н. KCl, pH 3,5) в области потенциалов от  $-1,47$  в до  $-1,79$  в получили хорошо выраженные осциллополярографическую и полярографическую волны с  $E_{\text{max.}} = -1,68$  в и  $E^{1/2} = 1,63$  в (рис. 1).

Добавление в исследуемый раствор минимальных количеств разбавленной соляной кислоты увеличивает волну и смещает потенциал разложения фона в сторону более положительных величин. За пределами интервала pH 3—5 полярографическая волна не обнаружена. В присутствии кислорода в растворе волна занижена, а после его удаления принимает постоянное значение после 20 минут продувки (рис. 1). Обратное насыщение раствора кислородом приводит к исчезновению волны. При одной и той же концентрации галактуроновой кислоты изменение pH от 5 до 3 приводит к пропорциональному росту волны до ее сливания с волной разложения фона. Температурный коэффициент волны в присутствии растворенного кислорода равен 1,8% на  $1^\circ \text{C}$ , а в отсутствие кислорода — 0,9% на  $1^\circ \text{C}$ .

Проведенные нами опыты позволяют заключить, что обнаруженная

волна является волной восстановления ионов водорода карбоксильных групп D-галактуроновой кислоты.

Исчезновение волны при насыщении раствора кислородом, заниженные ее значения в присутствии растворенного кислорода в полярографируемом растворе и приобретение ею постоянной величины только после полного удаления кислорода пропусканием инертного газа через раствор в течение постоянного времени (20 мин.) — все это является результатом реакции нейтрализации, которая протекает на электроде между ионами  $\text{OH}^-$  от восстановления кислорода и ионами  $\text{H}^+$  карбоксильных групп галактуроновой кислоты. Заниженные токи осциллополярографического восстановления ионов в присутствии растворенного кислорода были обнаружены и объяснены ранее [5].

Для подтверждения сделанного заключения было осуществлено метилирование галактуроновой кислоты диазометаном. Полное метилирование кислоты по карбоксильной группе приводит к исчезновению волны.

Полученный нами низкий температурный коэффициент объясняется тем, что галактуроновая кислота обладает поверхностноактивными свойствами. В результате адсорбции молекул кислоты на ртутной капле образуется пленка, которая препятствует проникновению к электроду некоторой части ионов водорода. Подтверждением этого является и тот факт, что при увеличении высоты ртутного столба высота волны также несколько увеличивается. В результате увеличения высоты ртутного столба уменьшается время образования капли, и галактуроновая кислота не успевает адсорбироваться на поверхности электрода и образовать плотную пленку.

Нами проводились полярографические измерения растворов галактуроновой кислоты с растущей концентрацией последней. Раствор концентрации  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л галактуроновой кислоты имеет значение pH 4,3. Увеличение концентрации галактуроновой кислоты в незабуференных растворах до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л приводит к изменению pH до 3,3. В этом интервале концентрации и pH высота волны пропорциональна концентрации кислоты. На рис. 2 приведен калибровочный график, построенный на основании осциллополярограмм в пределах концентрации галактуроновой кислоты от  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Известно, что при гидролизе пектина наряду с D-галактуроновой кислотой получают моносахара: D-ксилоза, L-арабиноза, D-галактоза, L-рамноза и др.

Мы исследовали полярографическое поведение этих моносахаров на



Рис. 1. Кривые D-галактуроновой кислоты ( $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, фон 0,1 н. KCl, pH 3,5): а — осциллополярограмма в присутствии растворенного кислорода; б — осциллополярограмма после удаления растворенного кислорода; в — полярограмма после удаления кислорода.

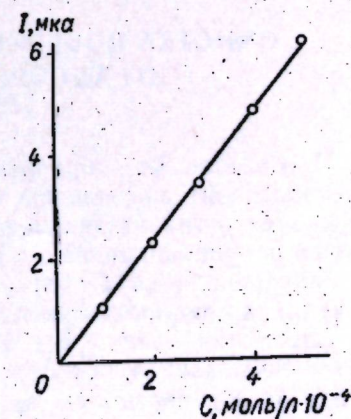


Рис. 2. Зависимость  $I_{\text{max}}$  от концентрации D-галактуроновой кислоты (фон 0,1 н. KCl)

ртутном капельном электроде на фоне 0,1 н. КСl каждый в отдельности, а также в смеси с галактурановой кислотой. Опыты показали, что эти моносахара в указанных условиях не восстанавливаются на ртутном капельном электроде и не влияют на форму волны и потенциал восстановления ионов водорода из раствора D-галактурановой кислоты.

### Выводы

Исследовано поведение D-галактурановой кислоты и моносахаров: D-ксилоза, L-арабиноза, D-галактоза и L-рамноза на ртутном капельном электроде на фоне 0,1 н. КСl полярографическим и осциллополярографическим методами. В области потенциалов от  $-1,47$  в, до  $-1,79$  в относительно насыщенного каломельного электрода обнаружена волна, высота которой пропорционально растет с увеличением концентрации галактурановой кислоты от  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Доказано, что обнаруженная волна является результатом восстановления ионов водорода карбоксильных групп галактурановой кислоты.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. К. Гапоненков. Коллоидн. ж., 4, 611 (1938).
2. G. Wunsch. Makromolek. Chem., 8, 124 (1952).
3. О. Г. Архипова. Токсикология новых промышленных химических веществ, вып. 2, 135 (1961).
4. О. Г. Архипова, А. Д. Беззубов, А. И. Хатина. Токсикология новых промышленных химических веществ, вып. 2, 148 (1961).
5. В. М. Ропот и Е. Г. Чикрызова. Ж. аналит. химии, 20, 1196 (1965).

Л. Г. КИРИЯК, К. Е. КОЛЧИНА, Л. Г. МАДАН

## ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕВЫХ ПЛАСТИН ОТ АДсорБИРОВАННЫХ Тl, Zn, Fe

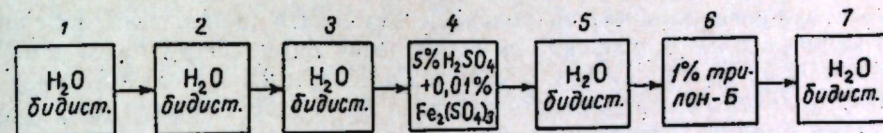
При химической обработке (травление кислотами) кремневых пластин происходит загрязнение их поверхности примесями, всегда присутствующими в травителях. А это ведет к изменению электрических параметров полупроводникового прибора, зависящих от свойств поверхности полупроводника. Поэтому необходимость очистки поверхности полупроводника приобретает большое значение.

Адсорбция ионов ряда металлов на пластинках германия, кремния, кварца исследована Белановским [1]. Была изучена десорбция Cu, Ag, In, Sb, Au с поверхности германия, кремния и кварца. Трилон-Б предложен им в качестве десорбента для Cu, Ag, In и Sb и применяется в настоящее время для очистки кремневых р-п переходов от адсорбированных примесей.

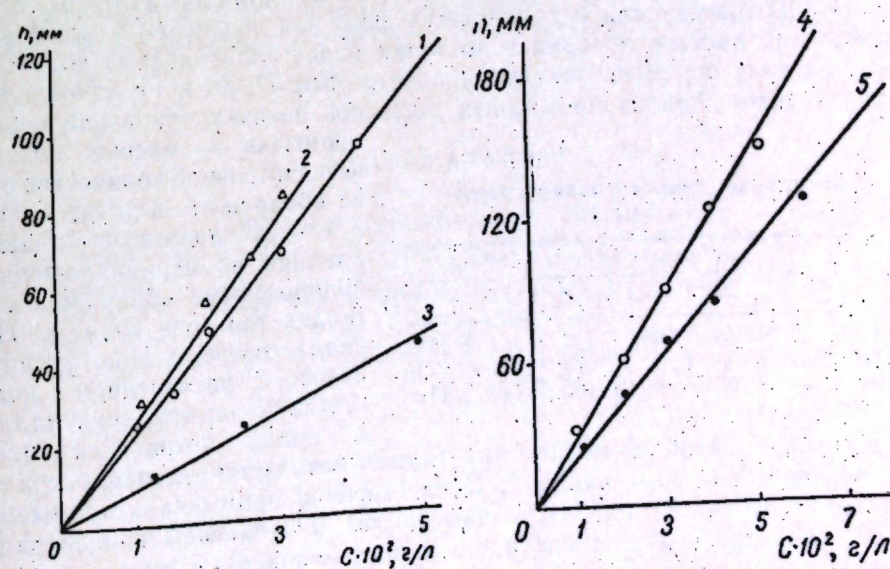
Целью настоящей работы было изучение возможности очистки поверхности кремневых пластин от адсорбированных Тl, Zn и Fe.

Работа проводилась на переменноточковом полярографе КАП-225у. В качестве катода применялся ртутный капельный электрод, в качестве анода — ртутное дно. Кислород удалялся пропусканьем через анализируемые растворы электролитического водорода.

Первый этап работы заключался в загрязнении пластин кремния адсорбированными Тl и Zn и последующей их очистке. Для этого определенное количество пластин (для Тl—18, для Zn—12) помещалось в кассету. Кассеты вносились в специальные ванны, содержащие 200 мл 2%-ного раствора Тl и 200 мл 1%-ного раствора Zn в  $H_2SO_4$  (1:1). Пластинки кремния выдерживались в этих растворах при помешивании в течение 10 минут. Первая стадия очистки пластин кремния состояла в ручной просушке их фильтровальной бумагой, а кассета промывалась бидистиллированной водой. Пластинки вновь вставлялись в кассету и дальнейшая их очистка проводилась промыванием в специальных ваннах по схеме:



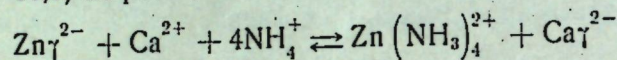
Промывание в ваннах 1, 2, 3 продолжалось 2 минуты; 4 и 6 — 5 мин; 5 и 7 — 1 мин. Раствор  $Fe_2(SO_4)_3$  предназначен для вытеснения с кремневых пластин не вымытых водой адсорбированных Тl и Zn и частичного удаления с пластин продуктов загрязнения, восстановленных на поверхности кремния. Ванны 5—7 служили для очистки пластин от адсорбированного железа. Поэтому еще одна кассета с 12-кремневыми пластинками подвергалась загрязнению в течение 5 минут в ванне 4. Пластинки кремния высушивались, как и для Тl и Zn, фильтровальной бумагой и промывались в ваннах 5—7.



Калибровочные графики для определения: Тl (1 — 5%,  $H_2SO_4$ ); Zn (2 — 1М Кl; 3 — 5М  $NH_4OH$  + 0,2М трилон-Б); Fe (4 — 0,25М лимоннокислый натрий + 1% трилон-Б; 5 — 0,5М лимоннокислый натрий + 0,5 лимонная кислота)

Для определения Tl, Zn и Fe в промывных растворах построены калибровочные графики (см. рисунок). Для определения таллия выбран фон 5%-ной серной кислоты. Для промывных ванн 4 и 6 в качестве фона использовалась 5%-ная  $H_2SO_4$  соответственно с добавками 0,01%  $Fe_2(SO_4)_3$  и 1%-ного трилона-Б. Переменно-токовые полярограммы таллия имели симметричный вид с потенциалом пика — 0,81 в. Для построения калибровочного графика растворы готовились следующим образом: в мерную колбу на 10 мл вносили 0,53 мл 95%-ной  $H_2SO_4$ , определенное количество стандартного раствора Tl (1 г/л), раствор доводился до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивался.

Для определения цинка в ваннах 1—5, 7 выбран фон 1 М KJ [2], а в ванне 6 — метод определения Zn в классической полярографии применен к переменноточковой полярографии [3]. Метод заключается в вытеснении Zn из комплексоата цинка ( $pK Zn\gamma^{2-} = 16,1$ ) ионом кальция ( $pK Ca\gamma^{2-} = 10,6$ ) по реакции:



и последующим полярографированием аммиаката цинка. Для построения калибровочного графика при определении Zn на фоне 1 М KJ в мерную колбу на 10 мл вносили 6 капель 2 н.  $H_2SO_4$ , 2,5 мл 5 М KJ, определенное количество стандартного раствора Zn (1 г/л). Раствор доводился до метки бидистиллированной водой. Во втором случае в мерную колбу на 25 мл вносили определенное количество стандартного раствора Zn, 1,2 мл раствора трилона-Б, 8 мл конц.  $NH_4OH$ , 1 мл 0,1 М  $Ca(NO_3)_2$ . Раствор доводился до метки бидистиллированной водой. Переменно-токовые полярограммы Zn имели симметричный вид, на фоне 1 М KJ  $\varphi_n = -0,65$  в, на аммиачном фоне в присутствии трилона-Б  $\varphi_n = -1,30$  в.

Для определения железа выбраны два фона — 1%-ный трилон-Б + 0,25 М лимоннокислый натрий и 0,5 М лимоннокислый натрий + 0,5 М лимонная кислота. На этих фонах получены достаточно четкие, воспроизводимые пики: в первом случае потенциал пика был — 0,14 в, во втором — 0,2 в. Для построения калибровочного графика в мерную колбу на 10 мл к определенному количеству стандартного раствора Fe (1 г/л) прибавляли сухую навеску фона для получения нужной концентрации, раствор доводился до метки бидистиллированной водой. Во всех случаях переменноточковые полярограммы Tl, Zn и Fe хорошо воспроизводимы. Анализ промывных растворов показал, что после первой промывки кремневых пластин

Таблица 1

Воспроизводимость полярограмм Tl, Zn и Fe

Элемент	Концентрация элемента С. $10^2$ г/л					
	2,0		5,0			
Te	47	46	49	127	134	131
Zn	32	33	32	70	71	72
Fe	63	63	67	160	150	151

значительное количество цинка обнаружено в ванне 1. После трех промывок пластин кремния на переменноточковой полярограмме обнаружен пик таллия только в ванне 1. Пик цинка соответственно увеличивался. С увеличением количества промывок пики таллия и цинка возрастали. После четвертой и пятой промывок пик таллия появляется на полярограмме промывного раствора ванны 2. После восьмой промывки в промывном растворе ванны 2 обнаружен пик таллия, отвечающий концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  г/л. При этой концентрации на чистых пластинках кремния адсорбируются вполне допустимые количества таллия. В промывном растворе ванны 2 на полярограмме пик цинка обнаружен после третьей

промывки, а ванны 3 — после восьмой промывки. Но даже после десяти промывок таллий и цинк не обнаружены в растворах ванн 4 и 6. В табл. 2 приведены результаты определения таллия и цинка в промывных растворах ванн 1 и 2.

Травление кремневых пластин железом проводили в ванне 4 с последующей промывкой в ваннах 5—7. Анализ промывных растворов показал, что даже после восьмой промывки железо в промывных растворах не обнаружено. В следующей серии обработки пластин в ванне 4 был взят раствор 2%-ного  $Fe_2(SO_4)_3$  в 5%-ной  $H_2SO_4$ . В этом случае контроль за содержанием железа проводили после I, III, V и X промывок. Оно было обнаружено только после III промывки в ванне 5 в количестве до  $4 \cdot 10^{-3}$  г/л. После V промывки количество железа осталось прежним и только после X промывки его содержание составило в ванне 5  $3 \cdot 10^{-2}$  г/л, а в ванне 6 —  $2 \cdot 10^{-3}$  г/л.

Для очистки промывных вод от десорбированных элементов проводилась обработка их катионитом КУ-2. На примере таллия показано, что даже после 10-минутной обработки раствора пик таллия уменьшается в 3 раза. Повторная обработка раствора катионитом КУ-2 приводит к дальнейшему уменьшению пика таллия. Аналогичные результаты получены и для других элементов.

### Выводы

Кремневые пластины, загрязненные таллием и цинком, почти полностью отмываются промывными растворами ванн 1 и 2, а кремневые пластины, загрязненные железом, — промывным раствором ванны 5.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Белановский. Автореферат диссертации. Киев, 1965.
2. Р. Г. Пац, Н. В. Лукашенко. Заводская лаборатория, 34, № 10, 1173, 1968.
3. Р. Прибл. Комплексоны в химическом анализе. М., Изд-во иностр. литер., 1955, стр. 89.

## СТРУКТУРНАЯ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

Поведение зелей и гелей пятиокиси ванадия при низком содержании дисперсной фазы [1], уже давно привлекало внимание исследователей. Фрейндлих и другие авторы [2—4] обнаружили склонность зелей  $V_2O_5$  к самопроизвольному структурообразованию. В исследованиях с применением электронномикроскопических методов [5—8] показан ориентированный рост палочек  $V_2O_5$ , выяснена зависимость средней длины их от времени. В работах Рабинерсона [10] при использовании методов капиллярной вискозиметрии наличие структурно-вязких свойств в гидрозолях  $V_2O_5$  однозначно связывалось со степенью отклонения вискозиметрической зависимости от закона Пуазейля. Однако проявление аномалии вязкости может быть вызвано ориентационным эффектом при течении анизометричных частиц дисперсной фазы, не связанным с возникновением единой пространственной сетки, охватывающей весь объем системы.

Более тонким и надежным методом исследования процессов структурообразования является изучение прочностных свойств и проявление структурной прочности системы. Поэтому в последнее время наибольшее распространение при изучении структурно-механических свойств получили методы, основанные на определении предела проч-

ности  $P_T$ , отвечающего максимуму зависимости  $P(\epsilon)_\epsilon$  (при  $\epsilon =$

$= \text{const}$ ), где  $\epsilon$  — относительная деформация сдвига [12]. Наиболее широкое применение получил данный метод при исследовании тиксотропных свойств [12, 13].

Как показали проведенные нами ранее исследования для родных систем пятиокиси ванадия, необходимо строго разграничивать процессы структурирования, связанные с формированием структуры и с тиксотропным структурированием [14]. В связи с этим представляет большой интерес подробное, детальное изучение процессов формирования структуры гидрогеля пятиокиси ванадия в зависимости от концентрации и коагулирующей способности вводимых в золь электролитов, что и явилось целью проведения представленной работы. Применяемые при исследовании золи пятиокиси ванадия изготавливались по методу пептизации [15]. Истинное содержание  $V_2O_5$  в золе определялось двумя независимыми методами: перманганатным методом и методом сухого остатка. Вводимый в гидрозоль пятиокиси ванадия электролит строго определенной концентрации тщательно перемешивался с исходным золем непосредственно перед проведением измерений.

Измерения прочностных характеристик исследуемых гидрогелей  $V_2O_5$  (0,5% по весу) проводились на приборе тангенциально-смещаемой пластинки [11] по максимуму кривой кинетики развития напряжения сдвига во времени при опускании крепежного столика с измерительной кюветкой и постоянной скоростью.

На рис. 1 а—в показаны кривые кинетики изменения прочностных свойств  $P_m$  во времени ( $\tau$ ) в процессе формирования гидрозоля пятиокиси ванадия в зависимости от концентрации вводимых в золь электролитов. Повышение содержания электролита в гидрозоле вне за-

висимости от вводимого катиона однозначно вызывает нарастание наибольшего предела прочности  $P_{\text{max}}$ , достижение которого отвечает полному, законченному формированию структуры гидрогеля пятиокиси ванадия.

Наименьшая концентрация электролита (в ммоль/л), соответствующая кривой 1 (рис. 1 а—в), вызывающая явное застудневание золя в течение 24 час, визуально легко определяемое по отсутствию стекания геля в перевернутой узкой трубке, условно принята нами за порог структурирования (п. с.). Однако необходимо иметь в виду, что такое чисто качественное определение окончания процесса застудневания гидрозоля  $V_2O_5$  не всегда совпадает с истинным, действительно прошедшим до конца превращением золя в гель. Так, при введении в 0,5%-ный золь  $V_2O_5$  раствора NaCl  $C \sim 16$  ммоль/л, что отвечает концентрации электролита, соответствующей принятому нами за условный порог структурирования — п. с. (кривая 1 рис. 1а), время полного формирования структуры гидрозоля  $V_2O_5$  (золь-гель переход)  $\sim 92$  час. Лишь по истечении 92 час ( $\sim 4$  суток) достигается наибольшее значение  $P_{\text{max}}$ , когда предел прочности структуры  $P_{\text{max}}$  перестает изменяться во времени, тогда как способность к стеканию в перевернутой узкой трубке была потеряна данным золем примерно за сутки.

Достижению наибольшей величины предела прочности полностью сформированного геля  $P_{\text{max}}$  соответствует определенное время формирования структуры  $\tau_m$ . Причем, как показывают полученные нами данные, в ряде случаев  $\tau_m$  значительно превышает время, принятое в качестве критерия полного застудневания золя на основании потери способности исследуемой системы стекать в перевернутой трубке, что необходимо учитывать при анализе проведенных экспериментов по золь-гель превращениям в более ранних работах ряда авторов.

Серии кривых  $P_m - \tau$ , представленных на рис. 1, а—в, отвечающие изменению предела прочности структурной сетки гидрогеля пятиокиси ванадия в процессе созревания структуры 0,5%-ного золя  $V_2O_5$  при строго определенном содержании электролита — солей одновалентных катионов:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  характеризуются заметным нарастанием прочностных свойств по мере увеличения концентрации вводимых в золь электролитов. Процесс структурирования при формировании золя в гель (золь-гель превращения) протекает тем интенсивнее, чем выше содержание электролита. С возрастанием концентрации раствора соли кривая кинетики нарастания прочности  $P_m$  до наибольшего значения  $P_{\text{max}}$  становится все более крутой вне зависимости от вводимого в золь иона.

Гель  $V_2O_5$  с полностью сформированной структурой представляет собой прозрачную, темно-бурую по окраске, однородную, макрогетерогенную, нерасслаивающуюся систему с явными признаками твердообразности и ярко выраженными прочностными свойствами, достигающими значительных величин при оптимальном содержании электролита. Формирование структуры гидрогеля пятиокиси ванадия непосредственно связано с ориентированным ростом частиц  $V_2O_5$ . Процесс созревания гидрогеля, как результат золь-гель перехода, включает образование удлиненных, сильно вытянутых, анизометрических, нитеобразных частиц, взаимное переплетение и прорастание которых способствует возникновению единой структурной сетки, пронизывающей весь объем золя, приводя к застудневанию и потере текучести. Присутствие электролитов является необходимым для создания определенных условий направленного роста частиц золя пятиокиси ванадия, вследствие чего повышение содержания электролита в гидрозоле  $V_2O_5$  приводит к ус-

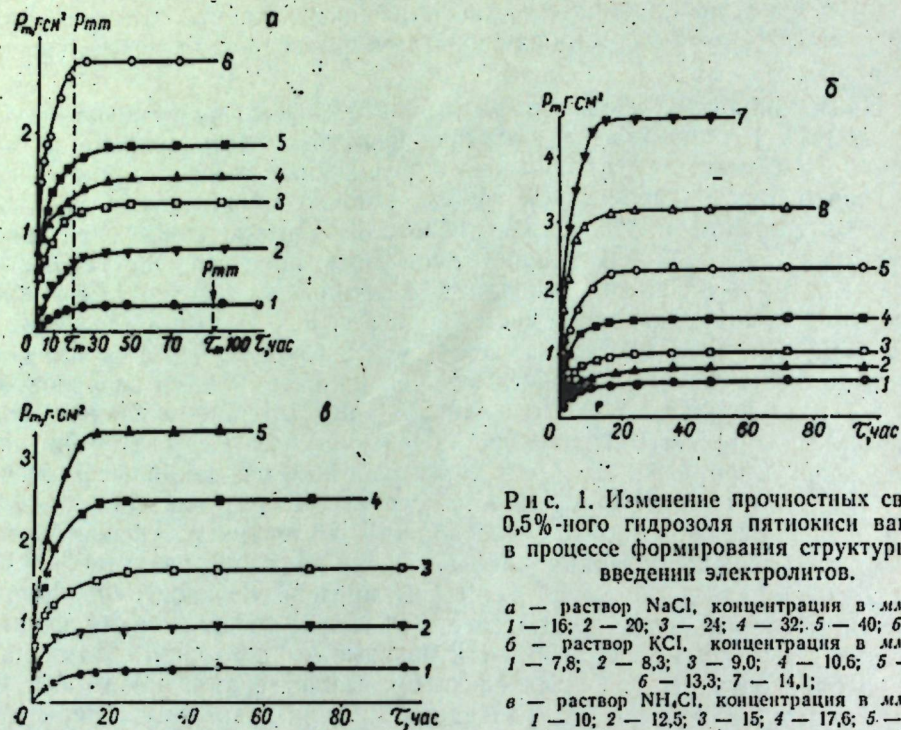


Рис. 1. Изменение прочностных свойств 0,5%-ного гидрозоля пятиоксида ванадия в процессе формирования структуры при введении электролитов.

а — раствор NaCl, концентрация в ммоль/л: 1 — 16; 2 — 20; 3 — 24; 4 — 32; 5 — 40; 6 — 48;  
 б — раствор KCl, концентрация в ммоль/л: 1 — 7,8; 2 — 8,3; 3 — 9,0; 4 — 10,6; 5 — 12,1; 6 — 13,3; 7 — 14,1;  
 в — раствор NH<sub>4</sub>Cl, концентрация в ммоль/л: 1 — 10; 2 — 12,5; 3 — 15; 4 — 17,6; 5 — 20,2

коренню процессов созревания (формирования) внутренней структуры геля. Одновременно с ускорением процессов золь-гель превращений под влиянием электролитов, как это следует из рис. 1 а—в, происходит возрастание предельной, наибольшей прочности ( $P_{mt}$ ) образовавшейся структурной сетки гидрогеля  $V_2O_5$ .

Однако, как можно видеть из сравнения рисунков 1 а, б, и в, эффективность воздействия, вводимого в золь  $V_2O_5$  электролита в сильнейшей степени зависит от коагулирующей способности последнего, что сказывается в первую очередь на содержании электролита в золе, отвечающего достижению п.с. (условного предела структурирования). Исходя из данных  $P_t - \tau$ , приведенных на рис. 1 для 0,5%-ного золя  $V_2O_5$ , следует, что наименьшему содержанию электролита, необходимому для достижения п.с., отвечает введение раствора KCl,  $C \approx 7,8$  ммоль/л (кр. 1, рис. 1 б). Для достижения п.с. в случае введения в золь раствора NaCl необходимо добавить электролит  $C \sim 16$  ммоль/л, что соответствует примерно вдвое большей концентрации по сравнению с KCl. Причем, как можно видеть из таблицы, где приведены значения  $P_{mt}$  для полностью сформированного гидрогеля пятиоксида ванадия в зависимости от концентрации электролита, отвечающего порогу структурирования (графа I, табл. 1) при введении KCl ( $C \sim 7,8$  ммоль/л) также превышает более чем в 2 раза  $P_{mt}$ , при введении в золь раствора NaCl ( $C \sim 16$  ммоль/л). Графа II табл. 1 позволяет сравнить значения предельной структурной прочности  $P_{mt}$  в примерно одинаковом содержании электролитов в исследуемом гидрозоле пятиоксида ванадия.

При примерно равном содержании электролита (растворы NaCl и KCl,  $C \sim 14-16$  ммоль/л) введение в золь  $V_2O_5$  KCl приводит к изменению  $P_{mt}$  более чем на порядок.

Изменение предельной структурной прочности ( $P_{mt}$ ) полностью сформированного гидрогеля  $V_2O_5$  в зависимости от введенного в золь электролита

Электролит	I		II	
	C ммоль/л соответств. п. с.	$P_{mt} \cdot 10^2$ г·см <sup>-2</sup> соответств. п. с.	C ммоль/л	$P_{mt} \cdot 10^2$ г·см <sup>-2</sup>
NaCl ...	16	26	16	26
KCl ....	7,8	58	14	453
NH <sub>4</sub> Cl ...	10	42	15	170

Наблюдаемое возрастание прочностных свойств гидрогелей пятиоксида ванадия с ростом концентрации вводимых растворов солей происходит до тех пор, пока содержание электролита в гидрозоле не превысит оптимальной концентрации.

Кривые  $P_m - \tau$ , показанные на рис. 2, характеризуют кинетику процесса формирования структуры 0,5%-ного гидрогеля пятиоксида ванадия в зависимости от концентрации LiBr. Введение в золь пятиоксида ванадия растворов LiBr сравнительно малой и средней концентрации приводит, как и следовало ожидать, к нарастанию прочностных свойств с увеличением концентрации LiBr. Оптимальное содержание LiBr в гидрозоле способствует достижению наибольшего значения величины предела прочности  $P_{mt}$  для сформированной структуры геля. Для изучаемого нами 0,5%-ного гидрозоля пятиоксида ванадия такой оптимальной концентрацией раствора LiBr является  $C \approx 166,4$  ммоль/л. Именно этому содержанию LiBr в гидрозоле соответствует на рис. 2 верхняя кривая (кр. 5)  $P_m - \tau$ .

Последующее возрастание концентрации LiBr в золе вызывает снижение прочностных свойств исследуемого гидрогеля  $V_2O_5$ . Зависимость  $P_m - \tau$ , соответственно представленная кривой 6 на рис. 2, отражает кинетику изменения структурной прочности  $P_m$  в процессе образования объемной структуры гидрогеля при постепенном формировании во времени, начиная с момента введения в золь раствора LiBr, концентрации  $\infty 233$  ммоль/л. Как видно из рис. 2, превышение оптимальной концентрации электролита приводит к резкому спаду прочностных свойств сформированного геля.

Особенно наглядное представление об изменении структурно-механических свойств в зависимости от концентрации раствора LiBr дает график, приведенный на рис. 3. Предельная структурная прочность  $P_{mt}$  гидрогеля пятиоксида ванадия, структурная сетка которого полностью сформировалась к моменту определения прочностных свойств, заметно изменяется от вводимого в золь электролита, достигая наибольшего значения при оптимальном содержании LiBr, с последующим значительным снижением величины  $P_{mt}$  при продолжающемся возрастании содержания LiBr в исследуемом гидрозоле  $V_2O_5$ . Превышение оптимального содержания электролита в гидрозоле сказывается не только в снижении прочностных свойств сформированной объемной струк-

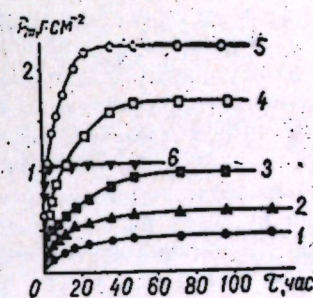


Рис. 2. Изменение прочностных свойств 0,5%-ного гидрозоля  $V_2O_5$  в процессе формирования структуры при введении LiBr (концентрация в ммоль/л):

1 — 66,6; 2 — 85; 3 — 100;  
 4 — 133,2; 5 — 166,4; 6 — 233

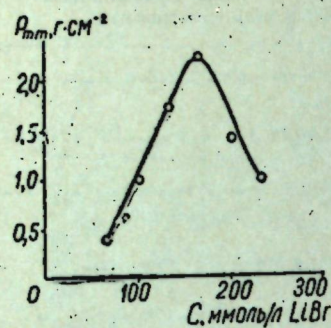
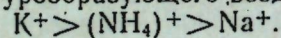


Рис. 3. Зависимость величины предельной прочности  $P_{mm}$  0,5%-ного золя пятиокси ванадия от концентрации LiBг

туры геля, но приводит к ярко выраженному изменению внешнего вида застудневшего геля  $V_2O_5$ . Прозрачный ранее гель мутнеет. Помутнение становится тем явственнее, чем сильнее концентрация раствора LiBг превышает оптимальное значение электролита, вводимого в гидрозоль, и тем резче спад прочностных свойств. Далее наступает стадия быстротечного синерезиса и явное расслоение системы с визуальным легко обнаруживаемым выделением крупных хлопьеобразных агрегатов. Как показывают электронномикроскопические исследования [6—8], происходит произвольное слипание анизометричных нитей по всей длине с образованием жгутов и последующим распадом их на множество отдельных, почти сферических по форме сростков — конгломератов амикроскопических частиц пятиокси ванадия.

Вследствие слабо выраженной коагулирующей способности ионов оптимальному содержанию LiBг в 0,5%-ном золе пятиокси ванадия отвечает сравнительно высокая концентрация раствора электролита ( $C = 166,4$  ммоль/л, рис. 3). При введении более эффективно действующих электролитов значение оптимальной концентрации, соответствующей достижению наибольшего  $P_{mm}$ , может быть сдвинута примерно на порядок в сторону ее снижения. Причем, как позволяют предположить полученные нами данные, эффективность, воздействия катиона (при  $Cl^-$ -анионе) возрастает от  $Na^+$  к  $K^+$ , через  $(NH_4)^+$ , располагаясь в ряд согласно усилению структурообразующего воздействия:



В заключение считаем приятным долгом выразить глубокую благодарность академику П. А. Ребиндеру — руководителю работ — за ряд ценных советов и указаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Рабинерсон. Kolloid. Z. 68, 305, 1934; Труды ЛКХТИ 2, 68 (1935).
2. Freundlich u. Leonhard. Kolloid. Z., 7, 172 (1915). Freundlich u. Rosenthal. Z. physik. Chem., 121, 463 (1926).
3. Gessner. Kolloid. Beih., 19, 213 (1924).
4. Iochims. Kolloid. Z., 41, 215 (1927).
5. З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин. Докл. АН СССР, 59, 1121 (1948).
6. В. М. Лукьянович. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 138.
7. А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радущкевич, Н. В. Чмутов. Ж. физ. химии, 27, 379 (1953).
8. А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радущкевич, К. В. Чмутов. Докл. АН СССР, 79, 281, 827 (1951); 80, 615 (1951); 81, 369 (1952).
9. Freundlich, Stapelfeld, Zocher. Z. physik. Chem., 114, 161, (1925). Zocher, Z. physik. Chem., 98, 293 (1921); Z. anorg. Chem. 147, 91 (1925); Freundlich, Dannenberg. Z. physik. Chem., 119, 87, (1926); Szegvary, Physik. Z., 24, 91 (1923); Z. Physik. Chem., 112, 227, 295 (1925).
10. А. И. Рабинерсон. Проблемы колл. химии. Л., ОНТИ, 1937; Труды ЛОБИУАЛ, 2, 88 (1935); Успехи химии, 7, 1433 (1938).
11. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер. Докл. АН СССР, 49, 354 (1945).
12. Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер. Коллоиды, ж., 10, 223 (1948).
13. П. А. Ребиндер. В сб.: Новые методы физико-химич. исследований поверхностных явлений. I (1950), стр. 5. Disc. Faraday, Soc., 18, 151 (1954).
14. П. А. Ребиндер, В. А. Федотова, П. И. Параска. Докл. АН СССР, 189, 1306 (1969).
15. Biltz. Ber. Deutch. Chem. Ges., 73, 1095 (1904).

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. М. НОВИК

### УСКОРЕННЫЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ 2-МЕТИЛ-4,6-ДИНИТРОФЕНОЛА

2-метил-4,6-динитрофенол — динитро-*o*-крезол (ДНОК) в виде его натриевых и аммонийных солей используется в сельском хозяйстве как препарат для защиты растений от вредителей.

Для микроопределений, а также анализа препарата ДНОК и его технических продуктов в литературе описано несколько методов [1—3]. Для этих целей могут быть использованы и полярографические методы [4, 5].

Нами предлагается весьма простой, быстрый и удобный метод определения 2-метил-4,6-динитрофенола с применением переменного тока полярографа КАП-225у. Электролизер — обычная полярографическая ячейка с ртутным каплевым катодом и ртутным анодом в качестве анода. Фон — 0,5 М водный раствор  $Na_2SO_4$  (рН 9,0—9,2).

Установлено, что присутствие исследованных солей (до 50 мг/л) и разбавление дистиллированной водой втрое практически не оказывает влияния на рН раствора.

На фоне этого индифферентного электролита в присутствии натриевых и аммонийных солей на вольтамперной кривой регистрируются два четких, устойчивых во времени и хорошо воспроизводимых пика (рис. 1) при потенциалах  $-0,35$  в и  $-0,65$  в, соответствующих электровосстановлению ДНОК. Между высотами пиков и концентрацией деполаризатора в электролите примерно до 25 мг/л ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  моля) наблюдается пря-

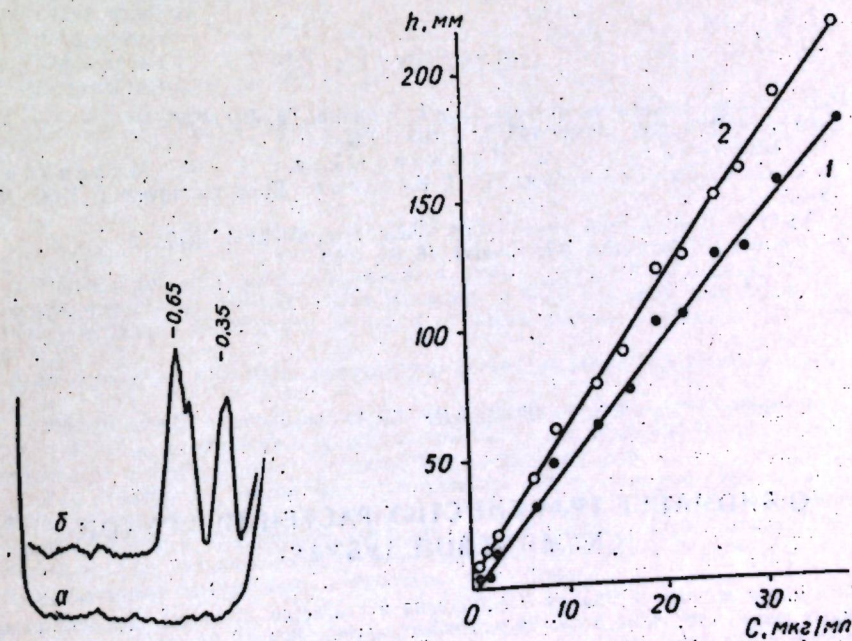


Рис. 1. Вольтамперные кривые: а — фон; б — ДНОК

Рис. 2. Калибровочные графики: 1 — для первого пика; 2 — для второго пика

## Анализ чистых и технических солей на содержание в них ДНОК

Дано ДНОК, мг/л	Пик	Найдено (ср.) ДНОК, мг/л	Относит. ошибка, %	S <sup>2</sup> (мг/л) <sup>2</sup>	S, мг/л	с.д., мг/л	V, %
-----------------	-----	--------------------------	--------------------	------------------------------------	---------	------------	------

## Химически чистая соль

1,3	I	1,2	-7,7	0,010	0,10	0,25	21,0
	II	1,3	0,0	0,015	0,12	0,30	23,0
3,2	I	2,9	-9,0	0,005	0,07	0,17	6,0
	II	3,2	0,0	0,015	0,12	0,30	9,4
12,8	I	14,1	+10,2	0,130	0,36	0,89	6,3
	II	10,8	+8,0	0,070	0,26	0,64	5,0
29,4	I	33,3	+12,3	0,009	0,00	0,00	0,0
	II	33,0	+12,2	0,030	0,17	0,42	1,3

## Техническая соль (препарат ДНОК)

6,1	I	6,1	0,0	0,055	0,23	0,57	9,3
	II	6,6	+8,0	0,025	0,16	0,40	6,0
12,2	I	12,2	0,0	0,830	0,91	2,3	18,5
	II	13,5	+10,6	1,24	1,11	2,7	20,0
24,2	I	23,4	+3,3	1,055	1,027	2,5	10,7
	II	24,7	+2,1	1,005	1,002	2,48	10,0

ки. Переносят раствор в ячейку и полярографируют. По калибровочному графику определяют содержание ДНОК в пробе. Калибровочный график строят по стандартному раствору соли ДНОК (х.ч.), титр которого пересчитан на чистый ДНОК.

Метод может быть рекомендован для анализа чистых и технических солей, а также препарата ДНОК, применяемого в качестве ядохимиката.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Petrascu, E. Grau. An. Inst. Cercet. agronom., 22, 509, 1955.
2. H. Zeumer. Z. analyt. chem., 148, N 6, 403, 1956.
3. И. П. Барченко, Е. С. Крыжановская, Е. М. Малеванная, А. С. Скоропостижная, Т. П. Козлова. Вопросы питания, 1960, № 2, 72—75.
4. M. J. Astle, W. P. Cropper. J. Am. Chem. Soc., 65, 2395, 1943.
5. P. Nangnot, Parasitica (Gembloux), 16, 85, 1960.

В. А. КИРТОКА

## О БИОМАССЕ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ В СУХОЙ СКУМПИЕВОЙ ДУБРАВЕ

Фитомасса лесных сообществ неоднородна и складывается из массы растений разных жизненных форм, входящих в состав различных ярусов. Вся эта масса в конечном итоге поступает в биологический круговорот веществ.

В данном сообщении приведены результаты исследования биологической продуктивности травяного покрова в сообществе сухой скумпиевой дубравы из дуба скального *Quercus petraea* Liebl.

молинейная зависимость. При более высоких концентрациях угол наклона калибровочного графика, хотя и незначительно, но изменяется (рис. 2). Чувствительность метода ~ 0,5 мг/л (2 · 10<sup>-6</sup> моль). В таблице приведены результаты некоторых анализов. Каждый результат получен для чистой соли из трех последовательных съежек, а для технической — из трех измерений, сделанных в разные дни. Статистические расчеты проведены при доверительной вероятности 0,95.

Из результатов анализов видно, что предложенный метод дает воспроизводимые результаты и позволяет с удовлетворительной точностью определять содержание ДНОК в исследуемых объектах.

Методика сводится к следующему: навеску исследуемой соли или препарата растворяют в воде в мерной колбе. Аликвотную часть этого раствора помещают в мерную колбочку на 2,5 или 10 мл, доводят свежеприготовленным фоном до мет-

Пробная площадь заложена в фитоценозе ассоциации — сухой скумпиевой дубняк — *Quercetum petraeae cotinosum* на водораздельной выравненной возвышенности между реками Бык и Ишновец в квартале 21 Кожушянского лесничества Страшенского лесхоза. Почва — серая лесная. Материнская почвообразующая порода — супесь. Состав древостоя — 10 Дс. Сомкнутость крон — 0,5 — 0,7. Высота первого яруса — 12—15 м. Возраст — 50 лет. Сомкнутость подлеска — 0,2—0,4; в нем господствует скумпия *Cotinus coggygria* Scop. Проективное покрытие трав 60—90%. Всего в травяном покрове ассоциации отмечено около 120 видов, среди которых преобладают *Carex brevicollis* DC. и *C. pilosa* Scop. На пробной площади отмечено 72 вида.

В сухой скумпиевой дубраве (так же как и в фитоценозах буковой и свежей липово-ясеновой дубрав) травянистые растения группируются в три синузны: зимнезеленых многолетников, летнезеленых многолетников и эфемерондов. Кроме того, представлены некоторые однолетние растения.

Роль травянистых растений в сообществах сухой скумпиевой дубравы по сравнению со свежими типами леса возрастает в связи с тем, что освещенность под пологом менее сомкнутого древостоя и подлеска на 2,5 тысяч люкс в 1967 г. и на 7 тысяч люкс в 1968 г. больше, чем, например, в свежей липово-ясеновой дубраве.

Укосы с пробных площадок, периодически проведенные с мая по сентябрь, показали, что в течение вегетационного сезона накопление зеленой массы зимнезеленых и летнезеленых многолетников достигает максимума в июне—июле. Эфемеронды же, развивающиеся весной, дают максимальную продукцию массы в марте—апреле. Биомасса эфемерондов в сообществах сухой скумпиевой дубравы меньше, чем в свежей липово-ясеновой. Биомасса однолетних растений, наоборот, больше, и их развитие почти совпадает с развитием надземных органов летнезеленых многолетников.

В таблице приведены данные укосов, сделанных в период максимального накопления зеленой массы по синузным, а также средние величины за три года наблюдений в пересчете на 1 га леса.

## Биомасса травяного покрова в сухой скумпиевой дубраве (кг/га абсолютно сухого вещества)

Синузия или группа растений	1967 г.		1968 г.		1979 г.		Среднее	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Зимнезеленые многолетники	206,7	53,7	261,9	45,7	126,5	40,3	198,6	41,3
Летнезеленые многолетники	173,6	45,1	283,2	49,4	170,7	54,4	265,0	55,1
Эфемеронды	1,6	0,4	2,4	0,4	7,3	2,3	4,1	0,9
Однолетники	2,9	0,8	25,4	4,5	9,4	3,0	12,7	2,7
Всего	384,4	100	572,9	100	313,9	100	480,4	100

## Выводы

1. Надземная масса травяного покрова в сухой скумпиевой дубраве из дуба скального в среднем составляет 480,4 кг/га абсолютно сухого вещества, или 0,31% от всей надземной биомассы в возрасте 50 лет, а от массы листьев деревьев и кустарников — 9,5%.
2. Основную зеленую массу продуцируют летнезеленые многолетники — 265,0 кг/га, или 55,1%.
3. Максимальное накопление массы эфемерондов происходит с конца марта до середины апреля; у зимнезеленых многолетников — в июне—июле, у летнезеленых многолетников и однолетников — с конца мая до начала июля.
4. При сравнении с массой травостоя в свежей липово-ясеновой дубраве необходимо отметить следующие различия: ведущая роль переходит от зимнезеленых многолетников к летнезеленым. Значительно уменьшается масса эфемерондов и возрастает доля однолетников. Эти различия зависят от структурных особенностей исследованных типов леса, связанных с различиями лесорастительных условий.



С. Н. ЛАЗУ

## НАДЗЕМНАЯ БИОМАССА ТРАВЯНОГО ПОКРОВА В СУБАРИДНОЙ ГЫРНЕЦОВОЙ ДУБРАВЕ

Травяной покров является одним из основных компонентов лесного фитоценоза, изучение фитомассы которого способствует выявлению его фитоценотической роли и участия в круговороте веществ.

Наши исследования проводились в фитоценозе гырнецовой дубравы [1, 2, 7]. Пробная площадь заложена в фитоценозе ассоциации «остепненный куртинный дубняк» — *Quercetum pubescentis stepposum*. Описание растительности на пробной площади сделано нами ранее [3].

Травянистые растения в субаридной гырнецовой дубраве неоднородны по ритму развития и фитоценотической роли. По продолжительности сезонного развития их можно подразделить на четыре группы. Самым коротким периодом наземного развития (2—3 весенних месяца) характеризуются эфемериды. Летнезеленые многолетники начинают вегетировать весной, когда появляются первые зеленые побеги из перезимованных подземных органов (корни, корневища) и развиваются в течение всего вегетационного сезона. Отмирание листьев и надземных побегов происходит в конце лета или осенью. У озимых многолетников период наземного развития побегов охватывает более длинный период, так как молодые побеги этих растений появляются из подземных органов ранней или поздней осенью. Весной дальнейшее развитие происходит аналогично растениям предыдущей группы. Самым продолжительным периодом развития обладают зимнезеленые многолетники, надземные органы которых развиваются около двух лет.

Кроме многолетних травянистых растений, в покрове встречается незначительное число полукустарничков и однолетников.

Методика учета надземной массы травяного покрова была принята та же, что и при исследовании продуктивности свежей грабовой дубравы из дуба черешчатого [6], за исключением того, что пробы были взяты не только под пологом лесных куртин, но и на открытых полянах. Последнее дополнение диктовалось особенностями структуры фитоценозов гырнецовой дубравы.

Под пологом куртин в составе покрова исследовано 78 видов. Степень покрытия колеблется от 5 до 20%. Высота растений 15—20 см. На поляне было изучено 107 видов; степень покрытия гораздо больше — от 70 до 100%; высота растений 15—100 см, вследствие чего хорошо разграничиваются два подъяруса. Для изучаемой ассоциации характерно сильное остепнение травяного покрова полян, в котором довольно большую роль играют степные элементы — *Stipa capillata* L., *Festuca sulcata* Hack., *Salvia nutans* L. и др.

Биомасса травяного покрова в субаридной гырнецовой дубраве (кг/га абсолютно сухого вещества; % от общей массы травяного покрова)

Группы растений	В куртине		На поляне		Среднее	
	кг	%	кг	%	кг	%
I. Полукустарнички	9,3	1,4	93,7	9,5	51,5	6,1
П. Травянистые растения						
A. Многолетники						
1. Эфемериды	10,0	1,5	14,7	1,5	12,4	1,5
2. Летнезеленые	398,0	59,8	443,0	44,8	420,5	49,5
3. Озимые	105,3	15,8	313,3	31,7	209,3	24,6
4. Зимнезеленые	57,3	8,6	27,7	2,8	42,5	5,0
Б. Однолетники	21,3	3,2	27,7	2,8	28,5	3,3
III. Мхи	—	—	36,3	3,7	35,3	4,3
Итого	601,2	90,3	955,4	95,8	701,0	94,3

Площадь, занимаемая полянами, составляет одну треть от общей площади фитоценоза, что было учтено при расчете фитомассы покрова на гектар леса. Полученные данные приведены в таблице.

Средние данные по фитомассе травяного покрова показывают, что на полянах она в два раза больше, чем в куртинах (см. таблицу). Фитомасса летнезеленых многолетников в среднем занимает около 50% всей массы покрова. Интересно отметить, что в свежих типах дубовых лесов она составляет в грабовой дубраве из дуба черешчатого — 41,9% [6], в липово-ясеневой дубраве из дуба скального — 35,4% [5]. Зимнезеленые многолетники почти не

представлены в покрове гырнеца (только 5% от массы покрова), тогда как в свежих типах эта группа очень значительна: в грабовой дубраве — 42%, в липово-ясеневой — 58%. Эфемериды рассеяны равномерно по всему лесу, масса их невелика — 1,5%, тогда как в свежих типах соответственно 14,6 и 5,4%. В дубравах более северных широт, например в лесном массиве «Лес на Ворскле», эфемериды составляют почти половину всей фитомассы покрова [4].

В целом в перерасчете на абсолютно сухое вещество надземная часть покрова в фитоценозах субаридной гырнецовой дубравы из дуба пушистого равна в куртинах 6,6 ц/га, на полянах — около 10 ц/га. В среднем за год образуется 849,0 кг/га абсолютно сухого вещества, или 1,63% от общей фитомассы надземной части сообщества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Витко К. Р. Экология гырнецовой дубравы в южной Молдавии. Кишинев, изд-во «Карта Молдовеняскэ», 1966.
2. Гейдеман Т. С. и др. Типы леса и лесные ассоциации Молдавской ССР. Кишинев, изд-во «Карта Молдовеняскэ», 1964.
3. Гейдеман Т. С., Лазу С. Н. Фитомасса надземной части кустарников подлеска в дубравах центральной Молдавии. Сб.: Биологическая продуктивность дубрав центральной Молдавии. Кишинев, РИО АН МССР, 1970.
4. Горышина Т. К. Ранневесенние эфемериды лесостепных дубрав, Л., Изд-во Ленинградского гос. университета, 1969.
5. Киртока В. А. Известия АН МССР, серия биолог. и хим. наук, № 3, 1970.
6. Лазу С. Н. Известия АН МССР, серия биолог. и хим. наук, № 3, 1970, стр. 83.
7. Николаева Л. П. Дубравы из пушистого дуба Молдавской ССР. Кишинев, изд-во «Карта Молдовеняскэ», 1963.

А. В. НИКОЛАЕВА

## СКОРОСТЬ РОСТА *MICROCOCOCCUS GLUTAMICUS* В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНОЙ АЭРАЦИИ

Изучая физиологию мутантов, продуцирующих аминокислоту L-лизин, исследователи отмечали факт влияния аэрации на биосинтез лизина [1]. Установлено [2], что для максимального образования биомассы нужна более слабая аэрация, чем для максимального биосинтеза лизина.

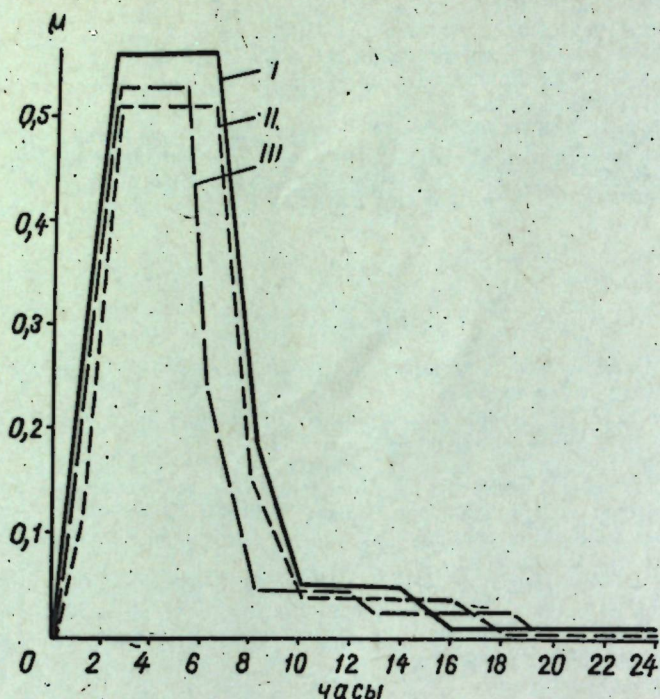
Целью нашей работы являлось уточнение вопроса о влиянии аэрации на скорость роста *M. glutamicus*, синтезирующего лизин.

## Результаты и обсуждение

*M. glutamicus* культивировали при трех интенсивностях аэрации — 1,9; 3,2 и 4,3 г/л/час кислорода. Инкулятом служила культура, выращенная при интенсивности аэрации 1,9 г/л/час кислорода. Интенсивность аэрации определяли сульфитным методом [5]. Для выращивания использовали среду, описанную ранее [3]. Начальное содержание глюкозы — 7% и гидролизата казеина — 8% по объему устанавливалось с тем, чтобы эти компоненты не лимитировали рост.

Из представленных на рисунке данных видно, что в изучаемых пределах аэрация не оказывала большого влияния на удельную скорость роста *M. glutamicus*. Наибольшая скорость роста  $\mu = 0,56 \text{ час}^{-1}$  наблюдалась при наименьшей интенсивности аэрации — 1,9 г/л/час кислорода. С увеличением интенсивности аэрации скорость роста не много снижалась.

При бактериальном накоплении аминокислот характерным является тот факт, что большая часть аминокислот накапливается после достижения мутантом максимального роста [4], т. е. процесс носит двухфазный характер. Двухфазность процесса требует зна-



Кривые скорости роста при различных интенсивностях аэрации:

I — 1,9 г/л/час кислорода; II — 3,2 г/л/час кислорода; III — 4,3 г/л/час кислорода

ния как условий, определяющих рост и развитие микроорганизма, так и условий перехода процесса во вторую фазу, когда образуется лизин, являющийся целью производства.

Наши данные совпадают с той точкой зрения, что для максимального образования биомассы не нужна высокая интенсивность аэрации — увеличение аэрации не вызывает увеличение скорости роста. По мнению Зайцевой [2], синтез лизина связан с образованием цикла трикарбованных кислот, для которого необходим высокий уровень содержания кислорода в культуральной жидкости. Очевидно, при периодическом культивировании или получении лизина в ферментерах оптимальный режим аэрации надо устанавливать и для роста продуцента, а при переходе во вторую фазу и для синтеза лизина, увеличивая уровень содержания кислорода в питательной среде.

### Выводы

1. При увеличении интенсивности аэрации с 1,9 до 4,3 г/л/час кислорода скорость роста *M. glutamicus* не увеличивается.
2. Наиболее благоприятной для роста *M. glutamicus* является интенсивность аэрации 1,9 г/л/час кислорода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Арешкина Л. Я., Бекер М. Е., Букин В. Н., Карклиньш Р. Я., Клюева Н. М., Куцева Л. С., Лнепиньш Г. К. Прикладная биохимия и микробиология, 1, вып. 4, 1965, с. 396.
2. Зайцева З. М. Микробиологический синтез, № 11, 1966.
3. Николаева А. В. Известия АН МССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1968, с. 17—19.
4. Хуанг Х. Микробиологический синтез, № 3, 1966.
5. Cooper C. M., Fernstrom G. A., Miller S. A. Industr. and Eng. Chem., 36, 1944, 504.

### РЕФЕРАТЫ

УДК 581.1

Некоторые вопросы фотоэнергетики растений. Балаур Н. С. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 3—9.

Научная область биоэнергетики — фотоэнергетика растений — изучает процессы жизнедеятельности растений в зависимости от энергии участков оптического спектра. Освещаются предмет исследования, задачи и методы фотоэнергетики растений с наиболее важным разделом — фотиндуцированным мутагенезом.

Показана светопульсовая стимуляция биосинтеза мембран. Выдвинута гипотеза мембранного мутагенеза.

Рисунков 2, библиографий 31.

УДК 581.132

Концентрация пигментов и интенсивность фотосинтеза листьев сливы в пределах побега. Шишкану Г. В., Питушкан С. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР. Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 10—14.

Полученные данные показывают, что фотосинтетическая деятельность листьев сливы по длине побега является неодинаковой.

Наибольшая интенсивность фотосинтеза в первой половине вегетации отмечается у листьев средней части побега, наименьшая — у верхушечных. Во второй половине вегетационного периода уменьшение интенсивности ассимиляции происходит от верхушки к его основанию.

Изменение концентрации зеленых и желтых пигментов на протяжении вегетационного периода у листьев, расположенных в различных частях побега, носит неодинаковый характер. В листьях средней и верхней частей побегов содержание зеленых пигментов возрастает до конца июня, а затем снижается. У листьев основания побегов до июня концентрация пигментов увеличивается, а в дальнейшем — снижается.

Рисунков 5, библиографий 7.

УДК 547.962

Исследование белков семян некоторых видов вики градиентной экстракцией на колонке. Клименко В. Г., Соловьева Л. Е. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 14—20.

Методом градиентной экстракции на колонке были разделены белки семян шести видов вики. Во фракциях, экстрагируемых различными концентрациями сернистого аммония, было изучено электрофоретическое поведение белков.

Установлено, что на количество фракций, экстрагируемых различными концентрациями сернистого аммония, природа вида оказывает существенное влияние. Четко обнаружены межвидовые различия белков фракций по их электрофоретическому поведению.

Таблиц 1, рисунков 3, библиографий 6.

УДК 581.19

О содержании нуклеиновых кислот и белков в солерастворимых экстрактах семян фасоли. Саянова В. В., Взуздаева Т. С., Суменкова В. В. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 20—23.

Определено содержание белка и нуклеиновых кислот в хроматографических пиках суммарных солерастворимых экстрактов семян шести видов фасоли. Показано, что белки и нуклеиновые кислоты находятся в неодинаковых соотношениях, а это и обуславливает различную природу пиков. Установлено, что видовой признак растений определенным образом влияет на соотношение белок — нуклеиновая кислота в элюатах.

Таблиц 1, рисунков 1, библиографий 3.

УДК 577.1 : 578

Изучение пектинов виноградных выжимок. Лапскер З. И., Балтага С. В., Трофименко Н. М. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 23—28.

Для изучения активности пектолитических ферментов получены три фракции пектина из виноградных выжимок последовательным извлечением водой, цитратом аммония и соляной кислотой и дана характеристика их основных физико-химических свойств. Таблиц 2, рисунков 1, библиографий 15.

УДК 576.3 : 633.1

Цитологическое изучение мейоза у некоторых форм *Triticale* и их гибридов: Кравченко А. Н., Сулима Ю. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 29—35.

Приведены результаты изучения микроспорогенеза у амфидиплоидов и их гибридов. Показано наличие нарушений на предмейотической стадии. Все изученные амфидиплоиды характеризуются значительным процентом нарушений, особенно в А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub>. Стерильность пыльцы обусловлена гибелью микроспор и дегенерацией мужского гаметофита. При гибридизации амфидиплоидов с пшеницей и друг с другом получают формы с добавочными хромосомами ржи и с новым сочетанием хромосом. Таблиц 3, рисунков 2, библиографий 43.

УДК 576.8

Электронномикроскопическое исследование локализации дегидрогеназ в клубеньках бобовых. Васильева Т. А., Сабельникова В. И., Тодорова Е. А. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 36—37.

Изучалась локализация эндогенных дегидрогеназ как фермента азотфиксации в ткани клубенька бобовых.

Выявлено, что дегидрогеназы локализуются в бактероидных клетках клубеньков и связаны с симбиотической фиксацией азота.

Рисунков 4, библиографий 11.

УДК 576.8

Влияние некоторых фракций из мицелия *Act. griseus* 15 на темп деления парамеций. Якимова Г. И., Разумовский П. Н., Борисова Т. А. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 37—40.

Приводятся данные по действию на темп деления инфузорий водных вытяжек из мицелия *Act. griseus* 15, препарата ПЭФАГ, его неомыляемой фракции и отдельных веществ, полученных при хроматографическом разделении.

В процессе роста культуры *Act. griseus* 15 в мицелии накапливаются ростстимулирующие вещества.

ПЭФАГ стимулирует деление инфузорий по сравнению с контролем в концентрациях 200—6,25 мкг/мл и тормозит деление в более высоких концентрациях. Накопление стимулирующих веществ в мицелии и активность ПЭФАГ не зависят от антибиотической активности актиномицета. Вещества, полученные при хроматографическом разделении неомыляемой фракции, обладают стимулирующим действием в различных и довольно ограниченных концентрациях. Неомыляемая фракция, являясь комплексом веществ, усиливает темп деления инфузорий в широком диапазоне разведений от 5 мкг/мл до 0,02 мкг/мл.

Таблиц 1, рисунков 5, библиографий 6.

УДК 577.150.4

Исследование пектинметилэстеразы глубинной культуры гриба *Aspergillus niger*. Смирнов В. И. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 40—43.

Изучены свойства пектинметилэстеразы в комплексе пектолитических ферментов из глубинной культуры гриба *Aspergillus niger*. Установлено, что оптимальное действие фермента проявляется при значении рН 5,1—6,1 и температуре 40°C. В этих же условиях фермент стабилен.

Гидролиз метил-эфирных групп пектинметилэстеразой идет тем медленнее, чем выше степень этерификации пектиновых веществ, причем ни один субстрат не дезэтерифицируется до конца. Незначительный гидролиз ацетил-эфирных групп у полиацетильного эфира пектовой кислоты свидетельствует о строгой специфичности пектинметилэстеразы.

Тот факт, что дезэтерификация пектиновых субстратов пектинметилэстеразой идет с различной скоростью и не до конца, объясняется неравномерным метакселированием карбоксильных групп пектиновых веществ, а также наличием сопутствующих полигалактуроназ.

Рисунков 5, библиографий 24.

УДК 576.8954

Влияние дрожжевого автолизата и пептона на рост и протеолитическую активность *Micromonospora vulgaris* 42. Негру-Водэ В. В. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 44—46.

Изучено влияние дрожжевого автолизата и пептона на рост и протеолитическую активность *Micromonospora vulgaris* 42.

Установлено, что добавление к среде Космачева № 3 30%-ного дрожжевого автолизата и пептона раздельно ведет к значительному увеличению сухого веса мицелия и протеолитической активности.

Совместное внесение в субстрат дрожжевого автолизата и пептона способствует еще большему увеличению сухой массы мицелия и повышению протеолитической активности *Micromonospora vulgaris* 42.

Таблиц 3, библиографий 6.

УДК 598.412

Об экологии гусей в Молдавии. Мунтяну А. И. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 47—50.

Воздействие антропогенных факторов привело к сокращению гусей в Молдавии. В последние годы серый гусь гнездится в небольшом количестве (60—70 пар) только в плавнях низовой Прута и несколько пар на лесных озерах в пойме Днестра в районе Кучурганского лимана.

Массовая кладка яиц в годы с ранним наступлением весны происходит во второй половине марта, а обычно — в первой половине апреля. Первые выводки были встречены 5—7 апреля.

Пролет серых гусей через МССР происходит в основном небольшими стаями в конце сентября—октябре. Зимуют гуси иногда в небольшом количестве на Кучурганском лимане.

Белолобый гусь — многочисленный пролетный вид. Весной пролетает со второй половины февраля и в марте. Осенний пролет более растянут: начинается обычно в сентябре и заканчивается в ноябре.

Пискулька — пролетный вид. В основном летит в совместных стаях с белолобым гусем и составляет обычно 1—2% от общего их числа.

Рисунков 1, библиографий 13.

УДК 577.472(28)

Влияние температуры на общую численность бактерий в Кучурганском лимане-охладителе Молдавской ГРЭС. Кривенцова Т. Д. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 51—53.

Приведены результаты двухлетних сезонных наблюдений за распределением общей численности бактерий в Кучурганском лимане-охладителе ГРЭС в зависимости от степени обогрева водных масс, т. е. от температуры.

Таблиц 1, рисунков 2, библиографий 3.

УДК 616.33—002.44

Функциональное состояние коры надпочечников у животных с экспериментальной язвой желудка. Марин Л. П. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 54—57.

Изучалось функциональное состояние коры надпочечников в процессе развития экспериментальной атофановой язвы желудка у собак путем определения П-кортикостероидов с помощью осаждения белков плазмы сульфатом цинка в сочетании с флуориметрией. Выявлено, что при длительном введении животным атофана, в результате рометрической. Выявлено, что при глубокие язвы желудка, наблюдается увеличение содержания образуются обширные и глубокие язвы желудка, наблюдается увеличение содержания

жания кортикостероидов, причем оно обусловлено в основном за счет связанных форм. Биологически активная форма повышается незначительно. Увеличение связанных форм II ОКС у животных с атофановой язвой имеет, по-видимому, вторичный характер. Таблиц 1, библиографий 37.

УДК 617.089.843

Рентгенологические данные о восстановлении плечевого сустава при гомотрансплантации проксимального конца плечевой кости. Спасский Ю. А., Дмитриенко В. Д. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 58—59.

Приведены рентгенологические данные о восстановлении плечевого сустава при гомотрансплантации проксимального конца плечевой кости в экспериментальных условиях (43 опыта, 31 операция на собаках и 12—на кроликах, консервация трансплантатов производилась раствором формалина низкой концентрации).

Показано, что при таких гомопластических операциях через 1—2 месяца функция конечности восстанавливается, головка плечевой кости сохраняет присущую ей форму и положение.

Предлагается использовать при гомопластике проксимального конца плечевой кости трансплантаты, консервированные в растворах формалина низких концентраций.

Рисунков 6, библиографий 5.

УДК 541.49 : 546.73

О строении *транс*-диоксиминнов кобальта (III) с сульфаниламидами. Шафранский В. Н., Проскина Н. Н., Фусу И. Л. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 60—63.

Взаимодействием *n*-аминобензолсульфотиакарбамида и *n*-аминобензолсульфокарбамида с *транс*-хлоро-бис-диметилглиоксиматоаквокобальтом (III) получены соединения типа [CoGal (ДН)<sub>2</sub>Лиганд]. В ИК-спектрах этих соединений νNH-остатка карбамида или тиакарбамида при координации остаются почти без изменений, в то время как полосы νNH-аминогруппы бензольного кольца смещаются в низкочастотную область. Полосы ν(C=O) и (C=S) также не претерпевают изменений. Показано, что исследуемые сульфаниламиды образуют координационную связь с кобальтом посредством атома азота аминогруппы бензольного кольца.

Таблиц 2, библиографий 14.

УДК 543.253 : 543.80

Полярографическое и пульсполярографическое определение каптана. Ляликов Ю. С., Солонар А. С., Киларь П. Ф. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 63—65.

Изучено полярографическое и пульсполярографическое поведение каптана (I) в различных условиях. Установлено, что (I) в нейтральных средах дает одну волну, зависящую от pH раствора с потенциалом полуволны  $E'_{1/2} = -0,12$  в. В кислых растворах на полярограмме восстановления (I), помимо вышеупомянутой волны, наблюдается вторая волна, потенциал которой зависит от pH раствора. При pH 3,4  $E'_{1/2} = -1,10$  в. Рассмотрен механизм восстановления (I). Сделан вывод о том, что поведение (I) по первой волне близко к поведению хлорофоса.

Установлено, что при пульсполярографическом определении (I) чувствительность определения достигает  $1 \cdot 10^{-6}$  М.

Библиографий 4.

УДК 546. (562+712+723+73+763) : 547.442 : 541.49 : 543.227

Термическое разложение некоторых хелатных соединений на основе β-дикетон-ов. Батыр Д. Г., Марченко Г. Н., Мицул Н. С., Харитон Х. Ш. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 65—72.

Изучено термическое поведение ацетилацетонатов кобальта (III), содержащих координированные нитрогруппы; 3-нитроацетилацетонатов общей формулы  $[M^{n+} \{ (CH_3CO)_2CNO_2 \}_n]$ , где  $M^{n+} = Co^{3+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}$ , а также 2-бензол-1, 3-индандионат-ов  $[M^{n+} (C_{16}H_5O_3)_n]$ , где  $M^{n+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ . Показано, что наличие нитрогруппы как в координированном положении, так и замещенном в хелатном кольце, оказывает влияние на термическое поведение хелата, сказывающееся в появле-

нии резкого экзотермического эффекта при разложении в атмосфере воздуха. Надо отметить, что у аналогичных хелатов, не содержащих нитрогруппы, этого не наблюдалось. Показано, что при термическом разложении 2-бензил-1,3-индандионат-ов выразительных термических эффектов, присущих β-дикетонатам, содержащим нитрогруппу, не наблюдается.

Таблиц 3, рисунков 6, библиографий 5.

УДК 543.253;547.458.88

Поведение D-галактуронозойной кислоты на ртутном капельном электроде. Скрипник Н. И., Ропот В. М., Филиппов М. П. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 72—74.

Изучено поведение D-галактуронозойной кислоты и моносахаров: D-ксилоза, L-арабиноза, D-галактоза и L-рамноза на ртутном капельном электроде на фоне 0,1 н. KCl полярографическим и осциллополярографическим методами. В области потенциалов от  $-1,47$  в до  $-1,79$  в относительно насыщенного каломельного электрода обнаружена волна, высота которой пропорционально растет с увеличением концентрации D-галактуронозойной кислоты от  $1,6 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Исследован характер обнаруженной волны в зависимости от температуры, высоты ртутного столба, присутствия кислорода в растворе. Доказано, что обнаруженная волна является результатом восстановления ионов водорода из карбоксильной группы D-галактуронозойной кислоты.

Рисунков 2, библиографий 5.

УДК 543.253 : 621.315.592

Очистка поверхности кремневых пластин от адсорбированных Ti, Zn, Fe. Кирик Л. Г., Колчина К. Е., Мадан Л. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 74—77.

Исследована возможность очистки кремневых пластин, загрязненных Ti, Zn и Fe. Промывка пластин от адсорбированных Ti и Zn проводилась в ваннах, содержащих очищенную воду, 5%-ный  $H_2SO_4 + 0,01\%$   $Fe_2(SO_4)_3$  1%-ный раствор трилона-Б, а от железа в воде и 1%-ный раствор трилона-Б.

Количество перешедших в раствор Ti, Zn и Fe определяли методом переменноточковой полярографии.

Таблиц 2, рисунков 1, библиографий 3.

УДК 541.182.

Структурная прочность и структурообразование гидрогелей пятиокиси ванадия. Федотова В. А., Параска П. И., Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 78—82. Изучение структурно-механических свойств систем в зависимости от их внутреннего строения дает возможность установить характерные особенности данной системы. Исследование процесса формирования гидрогеля пятиокиси ванадия в присутствии электролитов показало, что повышение содержания электролита в независимости от катиона вызывает нарастание наибольшего процесса прочности.

Таблица 1, рисунков 3, библиографий 16.

УДК 543.253 : 543.8 : 632.95

Ускоренный полярографический метод определения 2-метил-4,6-динитрофенола. Новик Р. М. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 83—84.

Предложен быстрый полярографический метод определения 2-метил-4,6-динитрофенола (ДНОК) на фоне 0,5 М  $Na_2SO_3$  с помощью переменноточкового полярографа. Метод рекомендуется для анализа чистых и технических солей, а также для препарата ДНОК, применяемого в сельском хозяйстве в качестве пестицида.

Таблиц 1, рисунков 2, библиографий 5.

УДК 634.948

О биомассе травянистых растений в сухой скумпиевой дубраве. Киртока В. А. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 84—85.

Приводятся данные о биологической продуктивности травяного покрова под пологом сухой скумпиевой дубравы из дуба скального *Quercus petraea* Liebl., типе леса, широко распространенного в Молдавии. Травянистые растения группируются в три си-

пузии: зимнезеленые многолетники, летнезеленые многолетники и эфемероиды. Кроме того, выделяются однолетние растения.

Надземная масса травяного покрова в среднем составляет 480,4 кг/га абсолютно сухого вещества, или 0,31% от всей биомассы фитоценоза в возрасте 50 лет, а от массы листьев и кустарничков — 9,5%.

Основную зеленую массу продуцируют летнезеленые многолетники — 265,0 кг/га, или 55,1%. Максимальное накопление массы эфемероидов отмечено в марте—апреле; у зимнезеленых — в июне—июле, летнезеленых многолетников и однолетников — с конца мая до начала июля.

Таблиц 1.

УДК 634.948

Надземная биомасса травяного покрова в субаридной гырнецовой дубраве. Лазу С. Н. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 86—87.

Изучалась продуктивность травяного покрова в субаридной гырнецовой дубраве из дуба пушистого в 1967—1969 гг. методом скашивания с пробных площадок размером в 1 м<sup>2</sup>. Под пологом куртины и на полянах учитывалась фитомасса следующих групп растений: полукустарничков, многолетников (в том числе: летнезеленых, озимых, зимнезеленых, эфемероидов) и однолетников, а также мхов.

Летнезеленые многолетники производят наибольшую массу: на поляне 443,0 кг/га абсолютно сухого вещества, или 44,8% от всей фитомассы покрова, в куртине — 398,0 кг/га, или 59,8%.

Фитомасса озимых многолетников на поляне равна 313,3 кг/га, или 31,7%, в куртине — 105,3 кг/га, или 15,8%. Зимнезеленые многолетники и эфемероиды производят незначительную массу.

Общая биомасса травянистых растений на полянах равна 10,0 ц/га, тогда как в куртинах — 6,6 ц/га абсолютно сухого вещества.

В среднем за год образуется 849,0 кг/га, что составляет 1,63% от общей фитомассы надземной части сообщества.

Таблиц 1, библиографий 7.

УДК 576.851.25

Скорость роста *Micrococcus glutamicus* в условиях различной аэрации. Николаева А. В. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 87—88.

Приводятся результаты исследований влияния различной интенсивности аэрации на скорость роста продуцента лигнина при периодическом культивировании.

Выявлено, что изменение интенсивности аэрации от 1,9 до 4,3 г/л/час кислорода не оказывает большого влияния на скорость роста *M. glutamicus*. Наибольшая скорость роста  $\mu = 0,56 \text{ час}^{-1}$  наблюдается при наименьшей интенсивности аэрации 1,9 г/л/час кислорода, и, следовательно, эта концентрация кислорода является наиболее благоприятной для роста продуцента.

Рисунков 1, библиографий 5.

## СОДЕРЖАНИЕ

### БОТАНИКА

- Н. С. Балаур. Некоторые вопросы фотоэнергетики растений . . . . . 3

### ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

- Г. В. Шишкану, С. Г. Питушкан. Концентрация пигментов и интенсивность фотосинтеза листьев сливы в пределах побега . . . . . 10  
В. Г. Клименко, Л. Е. Соловьева. Исследование белков семян некоторых видов вики градиентной экстракцией на колонке . . . . . 14  
В. В. Саянова, Т. С. Взуздаева, В. В. Суменкова. О содержании нуклеиновых кислот и белков в солерастворимых экстрактах семян фасоли . . . . . 20  
З. И. Лапскер, С. В. Балтага, Н. М. Трофименко. Изучение пектинов виноградных выжимок . . . . . 23

### ГЕНЕТИКА РАСТЕНИЙ

- А. Н. Кравченко, Ю. Г. Сулима. Цитологическое изучение мейоза у некоторых форм *Triticale* и их гибридов . . . . . 29

### МИКРОБИОЛОГИЯ

- Т. А. Васильева, В. И. Сабельникова, Е. А. Тодорова. Электронномикроскопическое исследование локализации дегидрогеназ в клубеньках бобовых . . . . . 36  
Г. И. Якимова, П. Н. Разумовский, Т. А. Борисова. Влияние некоторых фракций из мицелия *Actinomyces griseus* 15 на темп деления парамеций . . . . . 37  
В. И. Смирнов. Исследование пектинметилэстеразы глубинной культуры гриба *Aspergillus niger* . . . . . 40  
В. В. Негру-Водэ. Влияние дрожжевого автолизата и пептона на рост и протеолитическую активность *Micromonospora vulgaris* 42 . . . . . 44

### ЗООЛОГИЯ

- А. И. Мунтяну. Об экологии гусей в Молдавии . . . . . 47

### ГИДРОБИОЛОГИЯ

- Т. Д. Кривенцова. Влияние температуры на общую численность бактерий в Кучурганском лимане-охладителе Молдавской ГРЭС . . . . . 51

### ФИЗИОЛОГИЯ ЖИВОТНЫХ

- Л. П. Марин. Функциональное состояние коры надпочечников у животных с экспериментальной язвой желудка . . . . . 54  
Ю. А. Спасский, В. Д. Дмитриенко. Рентгенологические данные о восстановлении плечевого сустава при гомотрансплантации проксимального конца плечевой кости . . . . . 58

## ХИМИЯ

- В. Н. Шафранский, Н. Н. Проскина, И. Л. Фусу. О строении транс-диоксиминов кобальта (III) с сульфаниламидами . . . . . 60
- Ю. С. Ляликов, А. С. Солонарь, П. Ф. Киларь. Полярографическое и пульсполярографическое определение каптана. . . . . 63
- Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Н. С. Мицул, X. Ш. Харитон. Термическое разложение некоторых хелатных соединений на основе  $\beta$ -дикетонов . . . . . 65
- Н. И. Скрипник, В. М. Ропот, М. П. Филиппов. Поведение D-галактуроновой кислоты на ртутном капельном электроде . . . . . 72
- Л. Г. Кирияк, К. Е. Колчина, Л. Г. Мадан. Очистка поверхности кремневых пластин от адсорбированных Ti, Zn, Fe . . . . . 74
- В. А. Федотова, П. И. Параска. Структурная прочность и структурообразование гидрогелей пентаоксида ванадия . . . . . 78

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Р. М. Новик. Ускоренный полярографический метод определения 2-метил-4,6-динитрофенола . . . . . 83
- В. А. Киртока. О биомассе травянистых растений в сухой скумпиевой дубраве . . . . . 84
- С. Н. Лазу. Надземная биомасса травяного покрова в субаридной гырнецово-дубраве . . . . . 86
- А. В. Николаева. Скорость роста *Micrococcus glutamicus* в условиях различной аэрации . . . . . 87
- Рефераты . . . . . 89

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
78	19 сверху	$P_r$	$P_m$
79	17 снизу	$P_{mr}$	$P_{mm}$
80	—	$P_{mr}$	$P_{mm}$

Известия № 5, Серия биологических и химических наук.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

Серия биологических и химических наук № 5, 1970 г.

Редактор И. И. Карякина. Художественный редактор С. Пашенцев.

Технический редактор Н. Попеску. Корректор М. Олейник.

Редакционно-издательский отдел Академии наук МССР.

г. Кишинев, просп. Ленина 1.

Сдано в набор 5/VIII 1970 г. Подписано к печати 2/XI 1970 г. Формат бумаги 70x103<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печатных листов 6,0+4 вкл. Уч.-изд. листов 8,56. Услов. печ. л. 9,1. Тираж 500 АБ 08811. Цена 45 коп. Зак. 600.

Типография АН МССР, ул. Берзарина, 10.