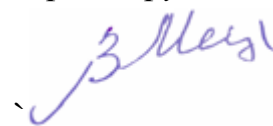


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Нижевартовский государственный университет»

На правах рукописи



МАВЛЕТОВА МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**РЕАКЦИЯ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА КАЗАЦКОГО *JUNIPERUS SABINA L.*
НА ГЕОХИМИЧЕСКУЮ МОЗАИЧНОСТЬ
ПОЧВ ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ**

Специальность: 03.02.08 – экология (биология)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата биологических наук

Научный руководитель:
кандидат биологических наук,
доцент А.В.Щербаков

Нижевартовск 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	8
1.1. Экологические ниши Южного (Башкирского) Зауралья: многомерность и флуктуирующие режимы.....	8
1.1.1. Уровни распределения в пространстве химических элементов в почвах Башкирского Зауралья.....	9
1.1.2. Эндемичность местообитаний Южного Зауралья.....	18
1.2. Можжевельник казацкий в условиях Южного Урала.....	20
1.3. Экологические механизмы регуляции метаболизма флавоноидов.....	22
1.3.1. Основные факторы, регулирующие накопление флавоноидов растениями.....	24
1.3.2. Зависимость накопления флавоноидов от оптимальности условий и от их сезонных изменений.....	31
1.4. Неспецифическая антиоксидантная роль флавоноидов.....	32
1.5. Участие флавоноидов в специфических защитных механизмах.....	39
1.6. Эволюционные изменения в составе флавоноидов растений.....	43
1.7. Физиологические аспекты регуляции накопления флавоноидов.....	47
1.7.1. Регуляция растениями количественного состава флавоноидов.....	48
1.7.2. Регуляция растениями качественного состава флавоноидов.....	58
Глава 2. Район, объекты и методики исследования	70
2.1 Характеристика объекта исследования.....	70
2.2. Характеристика района проведения исследований.....	71
2.3. Растительность исследуемой территории.....	73
2.4. Анализ химического состава почв	85
2.5. Морфологические и биохимические параметры растений.....	94
2.6. Определение спектров флавоноидов	95
2.7. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Постановка методики и условия проведения анализа.....	95
2.8. Статистическая обработка.....	100
Результаты	
Глава 3 Стохастическая вариабельность почвенных параметров	101

3.1. Изменчивость в опорных точках равнинного Зауралья (Пробная площадь 1).....	102
3.2. Зависимость почвенных характеристик от высоты над уровнем моря (западный склон хребта Ирендык, пробная площадь 3).....	112
3.3. Изменение кислотности и общего засоления почв по мере зарастания растениями <i>J. sabina</i> (пробная площадь 4).....	114
3.4. Оценка возможных комбинаций изменений физиологически значимых параметров почв.....	117
Глава 4. Вариабельность морфологических параметров и флавоноидного состава растений <i>Juniperus sabina</i> L.....	119
4.1. Динамика параметров куртин и накопления флавоноидов.....	119
4.2. Хроматографический анализ экстрактов хвои.....	125
Глава 5. Формирование спектров флавоноидов в условиях пульсирующих стохастических экологических ниш.....	127
5.1. Анализ полных хроматографических профилей для 4 разноудаленных ценопопуляций.....	128
5.2. Особенности экологической регуляции сети биосинтеза флавоноидов.....	140
Выводы.....	143
Список использованной литературы.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Выживание растений определяется их способностью адаптироваться к конкретным условиям того местообитания (экологической ниши), где данное растение укоренилось и функционирует.

В последние годы накопилось много фактов, указывающих на то, что разные факторы – оси экологических ниш – в реальных микроучастках почв могут меняться разнонаправленно в пространстве и в сложной временной динамике. Соли различных металлов мигрируют с разной скоростью в ходе процессов эрозии, выветривания и в результате биологического переноса (Федоровский, 1973; Кабата-Пендиас, 2005; Суюндуков, Семенова, 2010; Хазиев, 2011). Возможность перманентного поддержания пульсирующего независимого перераспределения химических элементов может являться причиной формирования микромозаичности почв. Размеры почвенных микромозаичных структур могут быть сопоставимы с корнеобитаемым объемом отдельного растения. Таким образом, «размываются» представления о наличии одного «главного» лимитирующего фактора в организации корнеобитаемой среды. Более того, в корнеобитаемой зоне в стохастическом режиме могут меняться концентрации факторов, требующие от растений формирования разных адаптивных реакций.

В этом аспекте требует дополнительного изучения сам принцип формирования адаптивного комплекса растений на стохастический режим воздействия множества факторов среды. Известно, что ответная реакция растения на стохастические изменения параметров почвы может реализовываться на морфологическом, физиологическом и биохимических уровнях. В последние годы усилился интерес к изучению адаптивных свойств флавоноидов, в т.ч. и у *Juniperus sabina* L., где флавоноиды также обнаружены в достаточном разнообразии (Emami et al., 2009; Asili et al., 2010; Щербаков, 2009, 2013; Загоскина, 2015; Jun Zhao et al., 2016; Tung Huyan, 2016). По данным этих и других авторов флавоноиды являются мощной составляющей комплекса

ответных адаптивных механизмов растений, в том числе и к неблагоприятным почвенным условиям. Установлено, что они могут играть как специфическую, так и неспецифическую антиоксидантную защитную роль, поэтому изучение механизмов их накопления растениями вызывает большой научный и практический интерес.

Поэтому для понимания принципов формирования адаптивного ответа растений потребовалось проведение параллельного анализа почвенных характеристик в точках произрастания и физиолого-биохимических и морфологических характеристик тех же самых растений. Изучение морфологических и биохимических реакций индивидуальных растений *J. sabina* в варьирующей микромозаичности условий корнеобитаемых объемах на Южном Зауралье ранее не проводилось.

Цель исследования – анализ формирования variability биохимических и морфологических параметров растений *Juniperus sabina* L. на фоне стохастически изменяющихся параметров корнеобитаемой среды.

Задачи исследования.

1. Проанализировать вариативность и взаимосвязанность изменений отдельных химических элементов в составе почв в пульсирующих экологических нишах.
2. Подтвердить изменчивость морфологических и биохимических параметров растений в зависимости от стохастических изменений почвенных характеристик корнеобитаемой среды.
3. Определить характер зависимости формирования спектров морфологических и биохимических признаков отдельных растений *Juniperus sabina* L. в условиях пульсирующей микромозаичности почв.

Научная новизна работы. Впервые в экосистемах Южного Зауралья выявлено многообразие комбинаций почвенных соединений и множественность комбинаций морфофизиологических реакций *Juniperus sabina* на почвенную мозаичность. Отмечен низкий уровень корреляций между массивами почвенных

данных и характеристиками растений. Получены доказательства поливариантного характера формирования адаптивного ответа растений на стохастическую мозаичность состава почвенных элементов.

Положения, выносимые на защиту.

1. В почвах Южного Зауралья под влиянием природных и антропогенных процессов происходит стохастическое перераспределение различных химических соединений. В результате формируется почвенная мозаичность, которая меняется во времени и пространстве и не зависит от взаимного влияния элементов. При этом в объемах, сопоставимых с объемом корнеобитаемой среды отдельного растения, могут формироваться режимы, различающиеся концентрациями физиологически активных и ингибирующих соединений.

2. Стохастические режимы изменения концентрации химических элементов в корнеобитаемых объемах почвы вызывают в растениях формирование процессов, которые слабо коррелируют как между собой, так и с почвенными характеристиками.

3. Формирование спектров растительных флавоноидов и родственных соединений весьма вариативно. Хроматографические спектры хвои отдельных растений практически не совпадают между собой и различаются как по числу пиков, их площади и времени выхода, так и по концентрациям регистрируемых соединений.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты расширяют представления об основных принципах формирования адаптивного ответа растений на различные сочетания факторов разной степени оптимальности, вносят вклад в изучение влияния внешних условий на морфологические и физиологические показатели растений. Результаты могут служить теоретической и методической базой для поиска уникальных фенольных соединений для нужд медицины и фармацевтики.

Личный вклад автора. Автор провел ряд экспедиционных выездов, в ходе которых собрал образцы почв и растений. Автором проведен весь цикл

подготовки и анализов образцов, а сложные анализы (хроматография хвойных экстрактов, анализ почв на атомно-абсорбционном спектрографе) выполнены с операторами оборудования. В статьях, опубликованных в соавторстве, участие соискателя пропорционально числу соавторов. Текст диссертации и автореферата автором подготовлен самостоятельно по плану, согласованному с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Химия и Медицина» (Уфа, 2009), VII Международный симпозиум по фенольным соединениям: фундаментальные и прикладные аспекты (Москва 2009), «Актуальные проблемы химии. Теория и практика» (Уфа, 2010), «Актуальные вопросы фундаментальной и экспериментальной биологии» (Уфа, 2016), «Экология и природопользование: прикладные аспекты» (Уфа, 2017)

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа общим объемом 162 стр. состоит из «Введения», 5 глав («Обзор литературы», «Материалы и методы исследования», 3 главы с изложением экспериментальных результатов) и «Выводов». Диссертация содержит 32 рисунка и 25 таблиц. Список использованной литературы составляет всего 151 наименование, в том числе 58 - на английском языке. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в т.ч. 8 в изданиях, рекомендованных ВАК.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Экологические ниши Южного (Башкирского) Зауралья: многомерность и флуктуирующие режимы

Разнообразная среда Южного Зауралья на территории Башкортостана была сформирована под влияние различных планетарных и региональных процессов. Геологическая структура хребтов Урала и Зауральского пенеплена образована горными породами возрастом образования от архея до неогена. Данная же структура обуславливает переходный характер ландшафта местности от горных структур к структурам равнинным. Этот факт, в свою очередь, обуславливает особенности таких процессов, как выветривание и вымывание, следовательно, задает режим горизонтального переноса частиц почв и подпочвенных пород.

Наличие нескольких геохимических провинций, в которых обнаружено богатое разнообразие химических элементов, климат, который во многом определяется «барьерной тенью» Уральских гор, особенности исторического формирования флоры – в целом сложно считать, что сложился уникальный регион, являющийся эндемичным по многим параметрам. Микромозаичность накопления химических элементов в почвах данного региона по элементам ландшафтов существенно увеличивает эндемичность. Таким образом, на территории Южного (Башкирского) Зауралья сформировано большое общее число местообитаний с практически не повторяющимися комбинациями почвенных условий и хаотичным соотношением концентраций различных химических элементов в них.

На территории Южного Зауралья можно выделить три уровня пространственной организации мозаичности почв.

К первому уровню относятся геохимические провинции с масштабом изменчивости химического состава почв на уровне сотен километров (Опекунов, Опекунова, 2013). Ко второму уровню относится перераспределение элементов в результате долгосрочных процессов выветривания и эрозии, таких как перемещение почвенных масс под влиянием ветровой и водной эрозий и их

последующее распределение по ландшафтным градиентам (Суюндуков и др., 2013). Единицей масштаба данной изменчивости являются километры (Семенова и др., 2012). К третьему уровню организации структуры почв относятся микрофлуктуации местообитаний на расстояниях в сотни и десятки метров. Иногда возникает ситуация, когда значительные вариации состава химических элементов в почвах могут происходить на расстояниях и в несколько метров и даже менее. Данный уровень до настоящего момента изучен особенно недостаточно.

Башкирское Зауралье - регион с многокомпонентным комплексом химических элементов в почвах, которые оказывают разнонаправленное действие на морфологические и физиолого-биохимические системы растительных организмов. Большая часть этих элементов относится к тяжелым металлам, которые присутствуют в почвах региона в разнообразных сочетаниях и зачастую их фон многократно превышает нормальный физиологический для большинства растений. В связи с этим, функциональные изменения растений в данном регионе зачастую носят адаптивный характер.

1.1.1. Уровни распределения в пространстве химических элементов в почвах Башкирского Зауралья

Геохимические провинции Южного Зауралья. Масштаб, на котором наблюдается изменчивость – от 10 км и более.

На основании анализа состава почвообразующих пород в Южном Зауралье принято выделять три геохимические провинции: Юлук-Тубинскую, Баймак-Бурибаевскую и Красноуральск-Сибай-Гайскую (Опекунов, Опекунова, 2013).

Оценка геохимической эндемичности данных территорий по качественно-количественному составу химических элементов производилась по методике, предложенной Головиным с соавторами (Golovin et al., 2004). По этой методике

степень эндемичности расценивается через показатель отклонения содержания отдельного элемента (совокупности элементов) по одному или нескольким позициям от неких для данного элемента средних показателей. К примеру, для каждого элемента геохимический эндемизм может быть выражен через отношение фактически обнаруженного среднего содержания элемента в образце, к Кларковому числу этого же элемента, то есть, к среднему содержанию этого элемента в литосфере.

Авторы методики высказывают мнение, что считать порогами эндемизма следует следующие величины:

$C_{elt}/C_{clarke} \geq 1.5$ как показатель, превышающий норму, $C_{elt}/C_{clarke} \leq 0.7$ - ниже нормы для отдельного элемента.

Расчет геохимического эндемизма производится согласно формуле:

$$G_{en} = (\sum K_{ce} + \sum (1/K_{cd})) \times (n_1 + n_2) / N,$$

где G_{en} - геохимическая эндемичность,

K – отнесенная к Кларку элемента недостаточность ($_{cd}$) или избыточность ($_{ce}$) элемента,

$N_{1,2}$ – число элементов, находящихся в дефиците или избытке,

N – общее число проанализированных веществ.

Для Юлук-Тубинской меднорудной провинции, располагающейся в пределах Уралтауского антиклинория, характерно широкое развитие медных, кобальтовых и никелевых геохимических аномалий. Некоторые данные о содержании элементов в почвах этой провинции приведены в таблице 1.

Таблица 1

Изменчивость содержания химических элементов в почвах Юлук-Тубинской
меднорудной провинции

Место взятия образцов	Диапазон валового содержания, мг/кг	Кларк, мг/кг	Степень эндемичности	Литературный источник
Cu				
Тубинское месторождение (рядом с карьером)	35 - 49	55		Кужина и др., 2014
Mn				
Поселок Мукасово-Туркменево, Баймакский район	324-10957	950	0,34 - 11,53	Семенова и др., 2011
Ni				
Поселок Мукасово-Туркменево, Баймакский район	16 - 74	75	0,22 - 0,99	Опекунов, Опекунова, 2013

Баймак-Бурибаевская провинция характеризуется смешанно-меднорудными месторождениями и располагается в западной части Магнитогорского мегасинклинория. Данные по содержанию элементов в почвах этой провинции приведены в таблице 2.

Изменчивость содержания химических элементов в почвах Баймак-
Бурибаевской провинции

Место взятия образцов	Диапазон валового содержания, мг/кг	Кларк, мг/кг	Степень эндемичности	Литературный источник
Cu				
Поселок Туркменево, Баймакский р-н	30 - 82	55	0,54 - 1,49	Опекунов, Опекунова, 2013; Усманов, Семенова, Щербаков, 2014
Поселок Бурибай	24 - 83		0,44 - 1,51	Семенова и др., 2011
Zn				
Поселок Бурибай	112 - 303	70	1,6 – 4,33	Семенова и др., 2011
Cd				
Поселок Бурибай	2,5 - 4,2	0,2	12,5 - 21,0	Опекунов, Опекунова, 2013
Mn				
Поселок Бурибай	911 - 1428	950	0,95 - 15,79	Опекунов, Опекунова, 2013
Co				
Поселок Бурибай	13,2 - 65,6	12,5	0,9 - 2,66	Семенова, Ильбулова, 2011

Таблица 3

Изменчивость содержания химических элементов в почвах Красноуральск-Сибай-Гайской провинции

Место взятия образцов	Диапазон валового содержания, мг/кг	Кларк, мг/кг	Степень эндемичности	Литературный источник
Cu				
г.Сибай, 0,5 – 15 км от СОФ	26 - 128	55	0,47 - 2,32	Семенова, Ильбулова, 2011
Поселок Калининский, 10 км от СОФ	97 - 205		1,76 - 3,73	Опекунов, Опекунова, 2013
Берег озера Культубан	125 - 520		2,27 - 9,45	Усманов, Семенова, Щербаков, 2014
Сибай, отд. районы города	83 - 632		1,51 - 11,49	Опекунов, Опекунова, 2013
Zn				
г.Сибай, 0,5 – 15 км от СОФ	104 - 583	70	1,48 - 8,33	Семенова, Ильбулова, 2011
п.Калининский, 10 км от СОФ	328 - 622		4,69 - 8,89	Опекунов, Опекунова, 2013
Берег озера Култубан	50 - 630		0,71 - 9,0	Опекунов, Опекунова, 2013
Сибай, отд. районы города	224 - 762		3,2 - 10,89	Опекунов, Опекунова, 2013
Cd				
г.Сибай, 0,5 – 15 км от СОФ	2,7 - 5,2	0,2	13,5 - 26,0	Семенова, Ильбулова, 2011
Mn				
г.Сибай, 0,5 – 15 км от СОФ	907 - 1354	950	0,95 - 1,43	Семенова и др., 2011
Поселок Калининский, 10 км от СОФ	681 - 736		0,72 - 0,77	Опекунов, Опекунова, 2013
Берег озера Культубан	900 - 15000		0,95 - 15,79	Опекунов, Опекунова, 2013
Co				
Сибай, 0,5 – 15 км от СОФ	9,8 ÷ 33,3	12,5	0,9 ÷ 2,66	Семенова, Ильбулова, 2011
Ni				
г.Сибай, 0,5 – 15 км от СОФ	28,3 - 41,6	75	0,37 - 0,56	Семенова, Ильбулова, 2011
Поселок Калининский, 10 км от СОФ	43 - 68		0,57 - 0,91	Опекунов, Опекунова, 2013
Берег озера Культубан	54 - 60		0,72 - 0,80	Опекунов, Опекунова, 2013
Сибай	38 - 99		0,51 - 1,32	Семенова и др., 2011

В Красноуральск-Сибай-Гайской провинции располагаются два крупнейших медно-колчеданных месторождения - Сибайское и Гайское, помимо них – множество мелких геохимических аномалий. Данные по почвам этой провинции приведены в таблице 3.

Таким образом, различия содержания элементов по отдельным провинциям могут достигать 10 – 20 раз, таким образом, почвы Башкирского Зауралья можно считать эндемичными по критериям геохимической эндемичности (Golovin et al., 2004). Концентрация элементов достаточно сильно различается как между провинциями, так и внутри них, что создает общий мозаичный фон в почвах, обусловленный процессами эрозии, выветривания, миграции комплексных почвенных масс, и в результате различной подвижности элементов.

Перераспределение химических элементов в результате выветривания, антропогенного воздействия и эрозии. (Изменения в почвах на расстояниях в несколько километров).

В Южном Зауралье почвы меняются от горных серых лесных, до, южных, обыкновенных, а кроме того, солонцеватых черноземов. (Усманов, Туровцев, 1964; Почвы..., 1973; Суюндуков и др., 2013).

Интенсивность водной и ветровой эрозии обуславливается климатом, в котором периодичность засушливых и нормальных лет во многом осуществляется во «флуктуирующем режиме», с преобладанием засухи ввиду наличия такого явления, как «барьерная тень» Урала. Уровень осадков на территории региона снижен и составляет 350 – 450 мм/год (Атлас Республики Башкортостан, 2005).

Другим отличительным свойством засушливого климата Южного Зауралья является формирование водного режима значительных по своей протяженности территорий, на которых практически отсутствует сток воды. Это обусловлено складчатой структурой самой системы Зауральского мегасинклинория, где по

причине нехватки осадков не смог сформироваться массовый сток воды и эрозионных масс. В отличие от расположенных на западе Башкортостана систем крупных рек, и их притоков (например, бассейн Белой в Восточном Предуралье, например) в Южном Зауралье сформирована цепь бессточных озер (содержащих соленую и пресную воду), а также имеются сухие бессточные понижения рельефа. Поэтому в них естественным путем образуются солончаки различного химического состава, занимающие на этих территориях до 4% от общей площади (Почвы..., 1973).

Второй уровень перераспределения химических элементов на изучаемой территории, таким образом, задан перемещение почвенных масс под влиянием водной и ветровой эрозии, а также рН почв, концентрацией солей азота, почвенной органики и другими факторами (Суюндуков и др., 2013). Масштаб, в котором происходит изменчивость состава химических веществ на этом уровне – километры (Семенова и др., 2012).

Изменчивость содержания химических элементов в почвах в масштабах нескольких километров (по Семеновой, 2012, табл. 4):

Таблица 4

Изменчивость содержания химических элементов в почвах Зауралья в масштабах несколько километров

	Сибай	Юбилейное	Бурибай
почвы	Чернозем обыкновенный	Чернозем выщелоченный	Чернозем южный
Cu	10- 380	5-35	15-1700
Zn	50-440	150-230	110-320
Cd	1,8-3,2	1,6-2,7	0,9-3,0
Mn	850-1400	---	550-760
Co	5-18	4-6	10-20
Ni	25-40	16-27	50-110

Микрофлуктуации состава химических элементов отдельных почвенных местообитаний. Масштаб, на котором происходит изменчивость - десятки и сотни метров.

Горизонтальная изменчивость почв.

Местообитания растений в Башкирском Зауралье могут сильно отличаться друг от друга уже на расстояниях в несколько метров. Это обуславливается особенностями рельефов и химического состава локальных почвенных участков в данной местности.

Например, бессточные системы у подножия холмистых местностей формируют очаговые солончаки. На самих солончаках переходы от визуально определяемого центра солончака до его краев можно проследить через изменение в растительном составе: в самом центре, где концентрация солей наибольшая, и куда эти соли большей частью и смываются, вообще может не оказаться ни одного растения. А в нескольких метрах, чуть дальше от самой низкой точки - обнаруживается солерос, потом он уступает место полыни, следом, им на замену, приходит многокомпонентный сомкнутый травостой, а все эти различия на местности сформированы в удалении друг от друга в несколько метров (Усманов, Мартынова, Янтурин, 1989; Щербаков, Усманов, 2010, 2012, 2013).

На скальных останцах перепады условий могут быть еще сильнее. Связано это с тем, что пластины выветренных пород формируют ячейки, заполненные почвами различного состава. Многоцветные яшмы, змеевики и иные минеральные комплексы, широко представленные в выходах скальных пород на территории Зауралья, формируют ячейки с различным химическим составом. Сам цвет пейзажных яшм обуславливается примесями солей разных металлов, при этом расстояния между слоями разного цвета могут составлять сантиметры и миллиметры. Выщелачивание солей с поверхности яшм осуществляется многообразными лишайниками, и перевод их в процессе отмирания в субстрат

корнеобитаемой среды других растений формирует микрочайки с высокой мозаичностью.

Вертикальная изменчивость почв.

В почвах Южного Зауралья существуют существенные и резкие различия между составами почвенных горизонтов. (Почвы ..., 1973). Пласты с нормальным уровнем засоленности могут располагаться на пластах, имеющих высокий уровень засоления (Усманов, Мартынова, Янтурин, 1989). Кроме того, из-за бессточного характера водного режима в понижениях у склонов гор, различия могут носить попеременный характер: на солончаках при наступлении засухи и начала процесса испарения воды в силу действия капиллярных явлений вверх поднимаются вместе с водой самые различные неорганические соединения. Причем этот процесс вполне можно наблюдать визуально: на вершинах микровозвышенностей почвы, высота которых обычно достигает нескольких сантиметров, образуются характерные белые разводы солей разной степени интенсивности. После дождей эти соли опускаются в нижние горизонты. Из-за резкой и часто непредсказуемой смены погоды, флуктуирующий режим вертикального перемещения почвенных солей также носит стохастический характер.

Показатели содержания элементов в почве конкретных местообитаний.

Физиологически значимые показатели содержания целого ряда химических элементов могут меняться в очень широком диапазоне, часто охватывающем все варианты концентраций, значимых для растений: от дефицита до многократно превышающего оптимум избытка.

Микрораспределение солей металлов на расстояниях 5 – 50 м.

В силу экологической индивидуальности каждого вида растений, эти границы специфичны, однако большое общее число видов, представленных в Южном Зауралье, приспособилось к данным условиям. Пример

микрораспределения ионов в почвах в границах участка такого масштаба приведен в таблице 5.

Таблица 5

Изменчивость содержания химических элементов в почвах Зауралья в отдельных участках Зауралья в масштабах 5-50 м

Тип почвы	Западный склон хр. Ирндык Выщелоченный горный чернозем	Восточные окраины Сибая Обыкновенный чернозем	Район д. Баишево - Татлыбаево Солонцеватые черноземы	Район д. Баишево - Татлыбаево Выщелоченные горные черноземы
Cu	10 - 280	11 - 47	15 - 1900	35 - 1500
Zn	50-440	150-230	110 - 420	90-220
Cd	1,8-3,2	1,6-2,7	1,9-4,0	0,9-3,0
Mn	750-1380	400- 780	560-750	660-780
Co	4-21	4-7	12-24	10-20
Ni	15-34	16-27	50-120	35-76

1.1.2. Эндемичность местообитаний Южного Зауралья.

Таким образом, территория Южного (Башкирского) Зауралья демонстрирует очень высокую мозаичность накопления многообразных химических элементов в почвах (Суюндуков и др., 2013).

Это является результатом действия трех основных факторов:

1) наличие нескольких геохимических провинций на сравнительно ограниченной территории Южного Зауралья, которые различаются по составу химических элементов в материнских горных породах, и, соответственно, в почвах, в которые они попадают в результате различных естественных и искусственных процессов;

2) перемещение почвенных частиц по элементам ландшафтов в результате естественных физических (водной и ветровой эрозии) эрозионных процессов;

3) распространение элементов в результате функционирования местных предприятий горнодобывающей промышленности при добыче сырья, его переработке и транспортировке, а также хранении отходов и продукции рудодобывающих и рудообогатительных предприятий.

Независимость формирования спектров элементов.

Концентрация различных химических элементов в почвах Зауралья находится под контролем всего комплекса процессов выветривания, эрозии, биогенной и антропогенной миграции почвенных частиц, как между слоями почв, так и внутри горизонтов. Общее число элементов в почвах изменяется вне зависимости друг от друга.

Определяется это взаимным наложением сразу нескольких факторов: концентрацией элементов в почвообразующих породах, химическими и физическими характеристиками почв в конкретных местообитаниях, подвижностью элементов в почвенном растворе, ионообменными процессами в почвенно-поглощающем комплексе, особенностями эрозии почвы на участках с различающимися исходными значениями концентраций, антропогенной нагрузкой на данной территории. Далекое не всегда можно отследить все причины, по которым на территории Башкирского Зауралья на том или ином участке почвенного пласта сформировался определенный элементный состав. Это позволяет воспринимать формирование распределения элементов в почвах как стохастические процессы.

Таким образом, в Башкирском Зауралье сформировалась система местообитаний, по своей природе эндемичных, по показателям содержания отдельных химических элементов.

1.2. Можжевельник казацкий в условиях Южного Урала.

Характеристика рода *Juniperus*, подсемейства *Juniperideae*. Род можжевельник (*Juniperus*) относится к подсемейству можжевельниковые (*Juniperoideae*), входящего в состав семейства кипарисовые (*Cupressaceae*) и насчитывает 19 родов и свыше 130 видов. Кипарисовые относятся к порядку хвойные (*Pinales*, или *Coniferales*, который включает в себя 7 семейств) в составе подкласса хвойные (*Pinidae*) – наиболее распространенный и многочисленный из всех голосеменных растений. К данному подклассу относятся: 7 семейств, (55 родов и около 600 видов) Подкласс хвойные входит в состав класса хвойные (пинопсиды). Хвойные, в свою очередь, включены в отдел голосеменные (*Pinofita*, или *Gymnospermae*) (Adams, 2000, 2003; Еленевский, 2004).

Можжевельники в большинстве своем представлены кустарниковыми формами, часто стелющимися, и небольшими деревьями, высотой не более 10-12 метров. Ареал распространения можжевельников охватывает различные территории, некоторые виды можжевельника встречаются в условиях высокогорья на высоте до 4500 м над уровнем моря. Благодаря мощно развитой корневой системе, способной углубляться и простирается в поверхностных горизонтах почв, можжевельники занимают горные склоны и скалистые отроги. Существуют виды можжевельников, произрастающих в арктической зоне.

Между собой все виды можжевельников объединяет светолюбивость, морозостойкость и медленный рост. В горах они доживают до восьмисот - тысячи лет. В горах Кавказа, на Крымском полуострове и в Средней Азии можжевельники формируют специфические леса – арчевники, возраст которых исчисляется сотнями лет. В силу особенностей метаболизма растений можжевельника, воздух над такими арчевниками буквально пропитан эфирными маслами, которые хорошо очищают и дезинфицируют его.

Можжевельниковые леса средиземноморского типа сохранились в Крыму и охраняются в небольшом заповеднике «Мыс Мартыан», который расположен

рядом с Никитским ботаническим садом. Есть сосново-можжевельновые леса и в Северной Америке (Миркин, 2002).

Растения можжевельника разнополы: мелкие мужские и женские шишечки обычно закладываются растениями осенью, а весной последующего года они начинают быстро развиваться. Женские шишки состоят из трех - восьми кроющих чешуек, срастающихся семенами. После оплодотворения кроющие чешуи срастаются, становятся мясистыми, образуя сочную шишку, напоминающую ягоду с семенами в количестве от 2 до 10 штук. В этом состоит отличительная особенность подсемейства можжевельновых. Женские шишки созревают по-разному, в зависимости от вида этот процесс может протекать в первый год, или же в 2-3 года.

Распространение шишкоягод можжевельника происходит чаще всего внутри желудочно-кишечного тракта птиц, реже – млекопитающих. При этом прочная семенная кожура надежно защищает семена от повреждения гастролитами при прохождении через желудочно-кишечный тракт птиц. Наиболее широкий ареал зарегистрирован у можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis* L.) (Еленевский, 2004; Adams, 2016).

В России в общей сложности распространены около 14 кустарниковых (*J. communis*, *J. sabina*, *J. sibirica* и др.) и древовидных (*J. excelsa*, *J. oxycedrus* и др.) видов (Миркин, 2002).

На территории РБ произрастают три вида *Juniperus communis* L., *Juniperus sabina* L. и *Juniperus sibirica* Burgsd.

На Южном Урале растения можжевельника принято относить к реликтовым элементам флоры, относящейся к доледниковой эпохе (Мулдашев, Кучеров, 2005). В частности, можжевельник казацкий включался во второе издание Красной Книги республики Башкортостан, однако в текущий момент имеется устойчивая тенденция к расселению можжевельника казацкого по территории Башкирского Зауралья с южных районов на север. Это может быть связано, по мнению ряда авторов, с достаточно высокой устойчивостью

Juniperus sabina L. к антропогенной нагрузке (Янбаев и др., 2007) и снижением общей пастбищной нагрузки на этой территории в 1990-е годы (Ямалов и др., 2015).

В Башкирском Зауралье местообитания можжевельника достаточно фрагментарны. Куртины расположены по склонам горных массивов на скалистых обнажениях, среди каменистых степей и лугов. Границы зарослей определяются, видимо, микрогетерогенностью среды (Путенихин, 2011, 2013). При изучении генетического состава можжевельника казацкого на территории Южного Урала, было установлено (Путенихин, 2011, 2013, 2014; Фарукшина, 2016), что они по своей сути представляют единую популяцию с двумя микропопуляциями в своем составе.

1.3. Экологические механизмы регуляции метаболизма флавоноидов.

Растительные фенольные метаболиты являются одним из самых активно изучаемых классов веществ, обеспечивающих протекторные свойства растениям. Не в последнюю очередь это связано с ухудшением экологической ситуации. Помимо того, что многие из этих веществ имеют для человечества чисто прикладное значение, изучение общей динамики и логики накопления флавоноидов вызывает у исследователей большой и теоретический интерес (Nijveldt, 2001; Winkel-Shirley, 2001 а,в; Grotewold, 2006; Buer, et. al., 2007.).

В литературных источниках имеются многочисленные сведения о том, что флавоноиды в растениях играют, в первую очередь, протекторную роль при отдельных самых различных видах стресса. Например, они способны усиленно накапливаться в растениях в ответ на повышение фона коротко- и длинноволновой ультрафиолетовой радиации дефицит минерального питания, избыточное освещение в видимой области света, внедрение различных фитопатогенов и т.д. Кроме того в отдельных работах приводится информация, что данные соединения способны играть очень важную антиоксидантную роль, то есть участвовать в защите растения от образования нежелательных АФК

(активных форм кислорода) и от индуцированной ультрафиолетовым излучением деградации молекул нуклеиновых кислот. Таким образом, исследователями обсуждается не только специфическая, но и неспецифическая протекторная роль флавоноидов. При этом авторами последних исследований, к сожалению, не уточняется, о каких конкретно нуклеиновых кислотах идет речь - входящих в кариотип или, к примеру, образующих плазмидный геном. (Yamasaki, 1997; Высочина, 2004; Huang et al., 2004).

В настоящее время принято выделять следующие общие принципы биосинтеза флавоноидов:

1) в основе синтеза всех флавоноидов лежит создание единой базовой молекулы 2(3)(4)-фенильного производного хромана (дифенилпропаноида). Синтезируется она в итоге функционирования двух путей - шикиматного и ацетатно-малонатного, каждый из которых берет свое начало в событиях основного метаболизма. В результате разнообразных структурных модификаций исходной молекулы могут образовываться не менее 7 классов близкородственных фенольных метаболитов. В свою очередь на основе базовой молекулы каждого из этих классов формируется большое число производных молекул. Происходит это путем замещения или присоединения одного, или нескольких гидроксильных радикалов в базовой молекуле. При этом большое разнообразие достигается при помощи работы ограниченного списка основных ферментов, которые способны осуществлять преобразования нескольких разных субстратов. Таким образом, у растений выстраивается целая иерархическая система с многочисленными ветвлениями от базовой молекулы к очень большому числу флавоноидов и их производных (Winkel-Shirley, 2001, 2001в; Wagner, 2016).

2) метаболизм флавоноидов представлен сложными разветвленными путями, с многочисленными местами переключений и шунтов. В итоге у растения имеется возможность одновременного осуществления процесса синтеза одного и того же соединения несколькими разными способами. При этом то или

иное распределение исходного продукта между конечными этапами синтеза веществ далеко не всегда позволяет проследить достоверные корреляционные связи между исходными, промежуточными и конечными продуктами (Grotewold, 2006) и объективно оценивать логику работы всей метаболической сети. К примеру, очевидно, что незначительное общее содержание исходного или промежуточного метаболита может свидетельствовать о двух прямо противоположных событиях:

1) о незначительной интенсивности биосинтеза данного класса флавоноидов;

2) наоборот, о высокой интенсивности биосинтеза, но и высокой его ликвидности, при которой исходные вещества и полупродукты не накапливаются, а сразу используются практически полностью.

Поэтому в данном случае приборными методами детектируются лишь фоновые составляющие от общего содержания таких метаболитов, концентрация которых никак не связана с общей интенсивностью ресурсного потока.

3) метаболизм флавоноидов обладает свойством высокой пластичности. На примере ценопопуляций нескольких видов растений было показано, что даже каждое индивидуальное растение способно формировать спектр флавоноидов, отличающийся от соседних (Щербаков, 2013; Щербаков, 2014; Щербаков, Усманов и др., 2013, 2014).

1.3.1. Основные факторы, регулирующие накопление флавоноидов растениями.

В настоящий момент механизмы воздействия факторов окружающей среды на синтез отдельных классов фенольных метаболитов изучены в крайне недостаточной степени. Часто это приводит к отсутствию понимания того, почему отдельно взятое растение в конкретных природно-климатических условиях на данном этапе своего онтогенеза синтезировало именно такой качественный и количественный состав биологически активных фенольных

веществ. В связи с этим, часто не имеется реальной возможности спрогнозировать ситуацию с составом синтезируемых растениями веществ в ответ на колебания внешних условий на территории обитания отдельно взятого растения, популяции или вида. Тем более данная ситуация обостряется, например, в случае интродукции в новые местообитания какого-либо ценного растения – источника биологически активных веществ (Усманов, 2000). В этом случае возможны самые различные варианты развития событий. Данная проблема вынуждает фитофизиологов и специалистов иных смежных областей активно разрабатывать проблему поиска путей именно гарантированного повышения количественного и качественного содержания биологически активных веществ в растениях.

Считается, что знание особенностей химического состава накапливаемых растениями в различных местообитаниях специализированных метаболитов кроме того при этом, может сыграть важную роль в изучении отдельных общебиологических проблем. В частности, особенности флавоноидного состава могут иметь важное значение для корректировки систематического положения какого – либо вида. Под этим подразумевается, что флавоноиды вполне могут использоваться в качестве маркеров для хемосистематики. Помимо того, этот же показатель может оказаться достаточно ценным для определения местоположения центра видообразования какого-либо вида покрытосеменных растений, а кроме того - возможных эволюционно сложившихся путей его распространения внутри сформировавшегося к настоящему ареала обитания. Помимо того, поливариантность состава синтезируемых метаболитов, в том числе и фенольной природы, может быть важным маркером межпопуляционной и внутривидовой изменчивости у конкретных таксонов растений (Gouyon, 1986; Полякова, 2000; Winkel-Shirley, 2001в).

Наиболее широко представленная группа фенольных метаболитов – флавоноиды, имеют важное прикладное значение для медицины и фармацевтики (Тюкавкина, 2008; Барабой, 2009; Dixon, 2010), в первую очередь - благодаря

своим антиоксидантным, антиатеросклеротическим, антитромбогенным, противовоспалительным и противоопухолевым свойствам (Nijveldt, 2001; Тюкавкина, 2008). Помимо того, раньше всех остальных было доказано сильное укрепляющее действие отдельных классов флавоноидов на мембраны клеток стенок капилляров, что было в свое время отражено в названии - биофлавоноиды или Р-витамины (Тюкавкина, 2008). Все вышеупомянутое объясняет широкое применение флавоноидов при изготовлении фиточаев, БАДов, консервантов, лекарственных и косметических средств на основе сырья лекарственных растений, а также постоянный поиск новых биологически активных соединений этой природы в растениях. При этом установлено, что среди флавоноидов встречаются как уникальные, так и повсеместно распространенные вещества. Однако, при этом содержание последних в растениях может варьировать от следовых до коммерчески значимых значений (1-2 % и более).

Роль флавоноидов в жизни самих растений кроме того активно изучается фитофизиологами, однако в целом единая концепция до сих пор отсутствует. Широко обсуждается участие этих соединений в специфической и неспецифической защите растений от различного рода стрессов, как биогенной, так и абиогенной природы, а кроме того - участие в межвидовых отношениях, с грибами, бактериями, а также и с насекомыми (Носов, 1994; Полякова, 2000; Winkel-Shirley, 2001в; Высочина, 2004; Тюкавкина, 2008; Dixon, 2010). Обсуждается участие этих соединений в работе фотосинтетического аппарата растений высокогорья в качестве дополнительных пигментов фотосинтеза. Хорошо описана роль этих веществ в качестве сигнальных при установлении растениями аллелопатических отношений, как с другими растениями, так и с грибами и микроорганизмами в процессе нодуляции (Будкевич, 2009). Помимо того, хорошо известно многоплановое участие (в том числе, и гормоноподобное) в формировании генеративных органов и в процессе опыления растений (Schijlen, 2007).

Имеет место мнение о том, что флавоноиды, совместно и с другими специализированными метаболитами, могут с успехом пригодиться в качестве маркеров для оценки внутри и межпопуляционных различий, уточнения адаптивного потенциала и норм реакции видов. При этом оценка эколого–физиологических особенностей отдельных групп растений может проводиться как по количественному, так и по качественному составу накапливаемых ими флавоноидов. Изучаются особенности накопления флавоноидов в растениях, демонстрирующих различные типы адаптивных стратегий в норме и при различных видах стресса (Усманов, 2000; Щербаков, 2013; Щербаков, 2014; Щербаков, Усманов и др., 2013, 2014). Однако в целом остается вопрос о том, насколько значимыми в случае стресса растений являются специализированные метаболиты, по сравнению, например, с углеводами или белками, без которых энергетическое и ресурсное обеспечение адаптаций в принципе невозможно.

Помимо этого, изучение списка накапливаемых растениями метаболитов может служить источником важной информации о ходе эволюционного процесса у отдельного вида. Речь в первую очередь идет именно о месте изначального возникновения вида (видообразования) и о путях его расселения (Полякова, 2000).

В целом, версии различных авторов о возможных причинах накопления растениями того или иного состава флавоноидов и им подобных метаболитов в тех или иных условиях можно свести к нескольким гипотезам:

1. По мнению ряда исследователей, накопление флавоноидов и их производных связано с их неспецифической антиоксидантной активностью, и, следовательно, защитной ролью при отдельных типах стресса. Предполагается, таким образом, что в ответ на стресс любой природы растения должны накапливать флавоноиды.

2. Существует и альтернативная точка зрения, утверждающая, что накопление фенольных метаболитов (куда входят и флавоноиды), зависит от степени оптимальности условий обитания или и (или) от сезонных изменений в

местообитаниях. В данном случае речь идет о ресурсном обеспечении процессов биосинтеза флавоноидов.

3. Имеются также данные, что флавоноиды являются компонентами механизмов специализированной защиты растений от конкретных видов стресса, например, от избытка ультрафиолета в условиях высокогорья, интоксикации растения повышенными концентрациями тяжелых металлов и т.д.

4. Качественный и количественный состав накапливаемых растениями флавоноидов зависит не столько от благоприятности внешних условий, а достаточно плотно связан с происхождением и дальнейшей эволюцией того или иного вида.

Различными авторами накопление флавоноидов изучалось на фоне следующих видов стрессов:

1) *Высокое содержание ионов тяжелых металлов в растениях.* Существуют сведения, что накопление ионов тяжелых металлов может по-разному сказываться на биосинтезе флавоноидов растениями и, помимо того, запускать различные защитные механизмы (Демидчик, 2001). В частности, было выявлено, что повышенные концентрации меди в почве негативно сказывается на продукции флавоноидов растениями тысячелистника в условиях Башкирского Зауралья (Щербаков, 2009с) Похожая ситуация обратной зависимости между содержанием такого тяжелого металла, как меди, и флавоноидов в тканях была отмечена и для другого характерного для этого региона вида растений – можжевельника казацкого (Щербаков, 2009а, в).

В то же время в лабораторных опытах было показано, что воздействие на каллус растительных тканей при помощи препаратов, содержащих кадмий, может вызвать и обратный эффект – увеличение содержания флавоноидов, что достаточно нетипично, учитывая высокую токсичность этого тяжелого металла. Такой эффект был выявлен на тканях каллуса льна-долгунца (Гончарук, 2009) и чая (Алявина, 2009). Полученный эффект авторами был объяснен с позиции защитной роли этих веществ. Обработка растений препаратами цинка, согласно

данным литературы, может самым различным образом сказаться на содержании в них флавоноидов. Различное содержание цинка может привести как к увеличению, так и к уменьшению концентрации этих веществ. Это было, в частности, показано на зверобое продырявленном (Баяндина, 2009).

2) *Техногенное загрязнение*. В результате анализа работ, в которых проводилось изучение воздействия различных видов техногенных загрязнений на синтез растениями фенольных веществ, можно сделать вывод о том, что в целом, наблюдаемая картина достаточно противоречива. Встречаются работы, в которых упоминается, что возрастание содержания отдельных флавоноидов или целых классов этих веществ может происходить в ответ на то или иное негативное техногенное воздействие (Серегин, 2006). В этих случаях авторы работ, как правило, объясняют полученную картину чаще всего защитной антиоксидантной ролью фенольных веществ. Тем самым исследователи проводят неявную параллель с протекторной ролью антиоксидантов у животных. Однако достаточно широко представлены и работы, в которых описываются и прямо противоположные явления – в ответ на техногенное воздействие концентрация тех или иных фенольных метаболитов может и снижаться. В этом случае авторы объясняют наблюдаемую картину угнетением накопления флавоноидов вредными экологическими факторами, возможной на фоне этого недостаточной ресурсной обеспеченностью растений в условиях стресса и т. д. (Храмова, 2009; Щербаков, 2009с; Гарифзянов, 2009; Гончарук, 2009; Алявина, 2009).

На этом фоне примечательной представляется работа ученых из Тулы, изучавших влияние на деревья выбросов в атмосферу металлургических предприятий (Гарифзянов и др., 2009). В этой работе утверждается, что в зависимости от вида, одно и то же техногенное воздействие может оказывать на накопление растениями флавоноидов диаметрально противоположный эффект. Так, было выявлено, что у липы, конского каштана, клена платанолистного, лиственницы, и рябины в зависимости от вида возрастание концентрации

флавоноидов в листьях достигло 12-51%, относительно контрольных растений этих же видов, растущих в незагрязненных условиях (Гарифзянов, 2009). Однако тот же самый автор в той же самой работе показал, что у других видов - березы бородавчатой и тополя черного при тех же самых условиях наблюдалась диаметрально противоположная ситуация. У этих видов содержание флавоноидов ощутимо снизилось относительно контроля на 30 - 60%.

3) *Экстремальная ветровая нагрузка*. Данная разновидность стресса, кроме модификационной изменчивости морфологических показателей растений, может вызывать и повышенное накопление флавоноидов, что было обнаружено, например, в растениях, обитателей Куршской косы в Калининградской области (Головкина, 2009). Однако механизм воздействия ветровой нагрузки на фенольный метаболизм остается до конца не ясным.

4) *Экстремальные значения температур*. Установлено, что увеличение содержания флавоноидов в надземной части в ответ на снижение температуры может иметь место у озимых сортов пшеницы (Олениченко, 2009) При повышении температуры до 40 и более градусов Цельсия похожая ситуация была зарегистрирована и для проростков пшеницы и тыквы (Олюнина, 2009). С другими же культурными растениями ситуация оказалась более сложная. Например, выращивание при низких значениях положительных температур не привело в корнях проростков гороха к появлению достоверно значимых различий, относительно контроля, в содержании общей суммы флавоноидов. Однако концентрация такого класса флавоноидов, как флаваны, на начальных этапах роста в этих же условиях было значимо ниже контроля. При этом авторы сообщают, что впоследствии данный показатель значительно увеличился и оказался выше аналогичного значения у контрольных растений на 40% (Рудиковская, 2008).

1.3.2. Зависимость накопления флавоноидов от оптимальности условий и от их сезонных изменений.

1) *Условия увлажнения.* Некоторыми авторами была выявлена существенная регулирующая роль уровня доступной для растений влаги в процессах накопления ими флавоноидов. Так, согласно данным Поляковой с соавторами (Полякова и др., 2002), которые исследовали особенности накопления флавоноидов у бобовых растений нескольких видов в градиенте увлажнения в разнообразных эколого-ценотических рядах, накопление флавоноидов было максимальным в условиях пойменных лугов. Режим в данных местообитаниях, по данным авторов, в наибольшей степени соответствует мезофитной предковой экологии исследуемых видов. Поэтому считается, что отклонение условий увлажненности в ту или иную сторону от исходных, наиболее полно соответствующих предковой экологии вида, должно растениями восприниматься, как нежелательное, которое может вызывать снижение содержания флавоноидов.

2) *Сезонная динамика и фазы онтогенеза.* Встречается много работ, в которых описывается сезонная динамика накопления самыми разными растениями фенольных метаболитов вообще и флавоноидов в частности. Например, есть данные, что для растений колосняка песчаного, чины приморской, песколюбца песчаного и осоки песчаной интенсивность накопления рутина возрастает в начале онтогенеза и в период достижения летнего температурного максимума (Головина и др., 2009), что может быть объяснено ресурсным обеспечением процессов метаболизма. В то же время для растений рода рододендрон максимальные значения показателя накопления рутина и других гликозилированных форм флавоноидов были зарегистрированы, наоборот, при переходе этих растений к зиме, а точнее - поздней осенью непосредственно перед первыми заморозками (Антонюк и др., 2009). Это обстоятельство авторы справедливо объясняют возможной криопротекторной функцией углеводов, входящих в состав гликозилированных форм флавоноидов.

Кроме того, имеются сведения и о других перспективных видах растений, в частности о сабельнике болотном (*Comarum palustre* L.), для которого была описана очень сложная сезонная динамика накопления фенольных веществ и транслокации их между отдельными органами (Борисова, 2009).

3) **Режим освещенности и спектральный состав света.** В ходе разнообразных исследований было обнаружено, что интенсивность и режим освещенности и спектральный состав света могут чрезвычайно сильно влиять на перечень накапливаемых растениями флавоноидов и их производных. Например, у растений ряски (*Spirodela intermedia*, клон 115) было выявлено, что изменение спектрального состава света – замена естественной фотосинтетически активной радиации, то есть, дальнего красного, красного и синего света на освещение белым светом привело к снижению в растениях содержания таких флавоноидов, как витексина, ориентина и цианидин-3 моногликозида (Mc Glur, 1968). В разделе 1.2.3. будет упомянуто, что содержание флавоноидов в тканях различных растений способно индуцироваться повышенными дозами ультрафиолетового излучения.

В целом можно справедливо утверждать, что экспрессия генов ферментов, которые осуществляют биосинтез флавоноидов, индуцируется светом (Buer et al., 2007). Однако есть сведения, что для накопления растениями важна именно оптимальность уровня освещенности. Например, у ценного лекарственного растения анектохилуса (*Anoectochilus formosanus*), было выявлено, что наибольшее накопление флавоноидов и биомассы растений в целом, происходит в условиях незначительной освещенности, являющейся оптимальной для данного тенелюбивого вида.

1.4. Неспецифическая антиоксидантная роль флавоноидов.

В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что при большинстве видов стресса внутри клеток в митохондриях в избытке генерируются активные формы кислорода, сокращенно называемые АФК. Эти молекулы содержат

неспаренные высокореактивные электроны. В группу АФК входят супероксид-анион, синглетный кислород, гидропероксид-радикал, перекись водорода и т.д. Кроме того, что эти вещества образуются в основном в митохондриях, в меньшей степени они способны образовываться кроме того и в хлоропластах. Причиной этого служит наличие в каждой из этих клеточных органелл схожих структур – электронтранспортных цепей, нарушение работы которых как раз и является причиной образования АФК.

Передавая по каскаду электроны из неорганических молекул, АФК в соответствии с окислительно-восстановительным потенциалом в конечном итоге передают электроны на органические вещества клетки, вызывая тем самым их нежелательную ионизацию. Это приводит к образованию различных перекисных форм органических метаболитов (липидов, протеинов и т.д.) и развитию клеточных патологий, вплоть до мутагенеза и смерти клеток. Молекулы флавоноидов обладают, по своей природе, способностью к обратимому окислению, что связано с достаточно развитой в них системой сопряженных одинарных и двойных связей. Поэтому эти вещества являются, наряду с каротиноидами, чрезвычайно эффективными природными антиоксидантами. Они, способны прерывать вышеупомянутый каскад реакций перекисного окисления органических клеточных метаболитов и, тем самым, предотвращать негативные последствия оксидативного стресса в клетках. Избыточные реактивные электроны впоследствии утилизируются в клетке через единую систему - глутатионовый цикл (Тюкавкина, 2008).

Такое действие антиоксидантов хорошо описано на организмах животных и человека (Усманов, 2000; О'Byrne et al., 2002; Тюкавкина, 2008). Поэтому по умолчанию аналогичная защитная антиоксидантная роль предполагается при стрессе, который наступает и в организмах растений.

По современным представлениям, считается, что флавоноиды способны демонстрировать свою антиоксидантную активность через 3 основных механизма (Тюкавкина, 2008):

1) **Ингибирование процесса появления активных форм кислорода (АФК)** – то есть непосредственно радикал-ингибирующая функция. Иногда только одну эту функцию ошибочно называют антиоксидантной. Флавоноиды (молекулы которых обладают системой чередующихся одинарных и двойных связей) являются идеальными ловушками электронов, передаваемых с АФК. Сами молекулы флавоноидов тоже становятся при этом радикалами, но гораздо менее агрессивными и гораздо более химически устойчивыми по своей природе. Основные структурные и группировки, и радикалы молекул, благодаря которым флавоноидные молекулы могут демонстрировать антирадикальные свойства, представлены на рисунке (рис. 1):

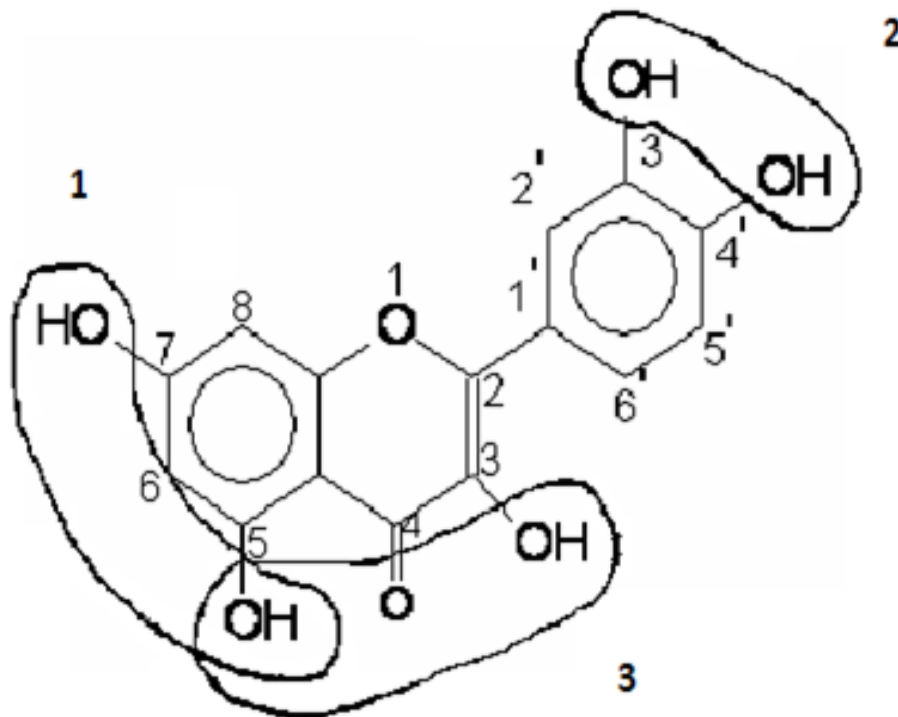


Рисунок 1. Структурные элементы молекул флавоноидов, обеспечивающие им антирадикальную активность

Примечания:

- 1 – 5,7 – дигидроксизамещение кольца А;
- 2 – 3'4' – дигидроксизамещение кольца В;
- 3 – сочетание 5-ОН-группы в кольце А, 3-ОН группы и 4-оксогруппы с наличием в кольце С двойной связи.

Антирадикальную активность веществ обычно оценивают в условных единицах ТЕАС (тролокс-эквивалентах, trolox equivalent antioxidant capacity, mM, миллимоль), или, иначе говоря, в теоретических единицах концентрации некоторого вещества, используемого в качестве стандарта, по аналогии с октановым числом у бензина. Они получаются при сравнении показателя антиоксидантной активности изучаемых веществ с активностью некоего антиоксиданта, используемого в качестве стандарта (Тюкавкина, 2008). Наиболее традиционным стандартом является вещество тролокс, который по своей сути является водорастворимым аналогом антиоксиданта витамина Е. Однако имеются методики, где в качестве стандарта могут использоваться и другие вещества, например, кверцетин.

Выявлено, что из всех базовых молекул флавонов всеми необходимыми вышеуказанными структурными элементами обладает кверцетин, и его антиоксидантная активность, выраженная в тролокс-эквивалентах, составляет 4,70 mM. Это для биологически активных веществ природного происхождения является одним из самых высоких показателей. Однако, для представителей другого класса - флаван-3-олов могут быть характерны и более высокие значения показателя антирадикальной активности. Например, это может иметь место у теафлавинов (флаван-3-олов, накапливаемых в черном чае). Справедливости ради следует упомянуть, что высокая антирадикальная активность у этих соединений непосредственно не связана с их бифенильными структурами. Причина в том, что эти вещества могут образовывать эфирные связи с одной или двумя молекулами галловой кислоты. Это вещество С6-С1 фенольной природы (фенольная кислота), у которой к бензольному кольцу присоединены 3 ОН-группы. Данная особенность молекулы способствует ее достаточно высокой антирадикальной активности, на уровне 3 единиц ТЕАС. Было выявлено, что по мере того, как растет общее число присоединенных молекул галловой кислоты, антирадикальная активность общей молекулы возрастает. В итоге у теафлавина 3,3'-дигаллата показатель антиоксидантной

активности достигает 6,18 мМ.

Таким образом, не вызывает сомнений тот факт, что антирадикальная активность молекул флавоноидов в ходе их биосинтеза может изменяться. Это происходит по мере появления или исчезновения соответствующих частей молекул и радикалов, главным образом, углеводов. К примеру, в результате образования двойной связи между атомами углерода $C2=C3$, что происходит при превращении дигидрокверцетина в кверцетин, антирадикальная активность итоговых соединений повышается с 1,9 до 4,7 мМ ТЕАС. Снижение же в ходе синтеза общего числа ОН-групп в кольце В, например, у антоцианов приводит к снижению этого же показателя.

Было выявлено кроме того, что на антирадикальной активности флавоноидов отрицательно сказывается и присоединение углеводов к молекулам (кверцетин – 4,7 мМ, глюкорамнозид кверцетина рутин – 2,9 мМ ТЕАС). Это связано с блокированием ОН-групп к которым присоединяются углеводы. При этом очевидно, что наиболее важным является сам факт присоединения первого углевода к гидроксилу, а его природа и присоединение к нему же последующих углеводов значимой роли уже не играет. Однако для разных классов флавоноидов степень снижения этого показателя в результате гликозилирования неодинакова (Тюкавкина, 2008).

Помимо того, следует упомянуть, что, к сожалению, на сегодняшний момент отсутствует единая методика определения антирадикальной активности веществ. Существуют десятки методик, различающихся по природе источника АФК, окисляемому субстрату, методу детектирования, условиям проведения анализа и т.д. Поэтому заявленные в литературе абсолютные численные значения показателей антирадикальной активности флавоноидов могут различаться, в зависимости от выбранной методики, хотя в целом зависимость этого показателя от природы антиоксиданта остается примерно одинаковой (Ильясов, 2009).

2) *Ингибирование ферментов, функционирование которых связано с продуцированием АФК* – фермент-ингибирующая функция. Известно что, флавоноиды могут с успехом ингибировать ферменты, при функционировании которых происходит синтез супероксид-аниона – ксантиноксидазу, протеинкиназу и др. Лучше всего изучены механизмы взаимодействия флавоноидов с ксантиноксидазой. Она представляет собой молибден-содержащий фермент, задействованный в реакциях катаболизма веществ пуриновой природы. Этот фермент утилизирует гипоксантин в ксантин и далее, ксантин - в мочевую кислоту. В результате этого и образуются АФК. Структурные элементы молекул флавоноидов, предположительно имеющие такое же сильное химическое средство к активному центру ксантиноксидазы, и поэтому способные конкурировать с молекулами ксантина, представлены на рисунке 2:

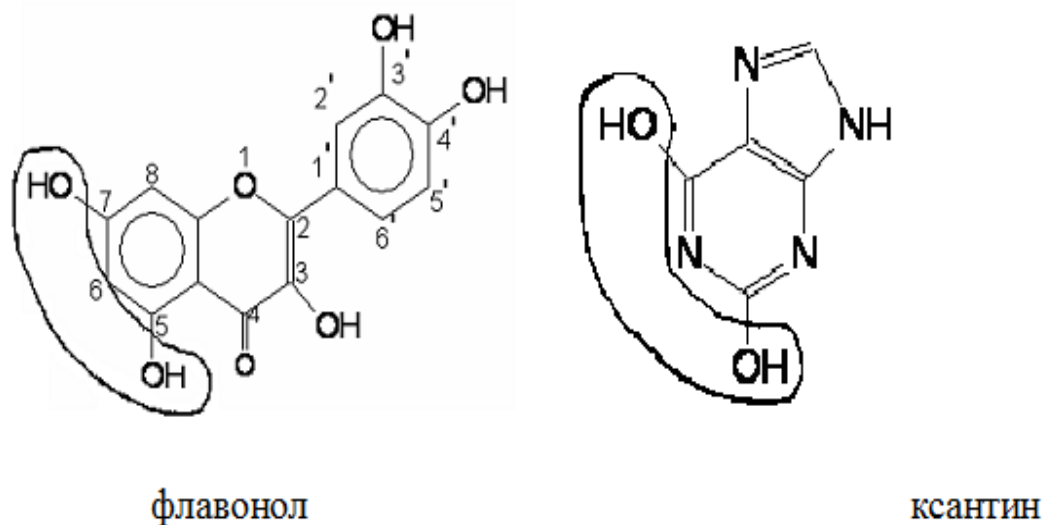


Рисунок 2. Структурные элементы флавоноидов, обеспечивающие им активность в качестве ингибиторов ксантиноксидазы.

Как можно заметить из этого рисунка, основные фермент-ингибирующие свойства молекулам флавоноидов вероятнее всего придает одна из тех же группировок, благодаря которым флавоноиды имеют и антирадикальную активность – это ОН-группы, присоединенные к кольцу А в положениях 5 и 3.

3) *Связывание в хелатные комплексы металлов, могущих вызвать процесс ферментативного продуцирования свободных радикалов* – хелатирующая функция. Имеются данные, что свободные ионы двухвалентных металлов, относимых к тяжелым (меди, железа, цинка и т.д.) могут запускать реакции генерирования активных форм кислорода (Демидчик, 2001). Данный эффект обычно принято относить к неспецифическому стрессовому воздействию этих элементов, которое происходит параллельно со специфическими токсическими механизмами, характерными для каждого отдельного тяжелого металла.

Поэтому хелатное связывание этих двухвалентных ионов гидроксильными группами флавоноидов кроме того может обеспечивать снижение скорости процессов появления и распределения в клетке свободных радикалов.

Участки молекул флавоноидов, осуществляющие, согласно современным представлениям (Тюкавкина, 2008), хелатное связывание ионов двухвалентных металлов, представлены на рисунке.

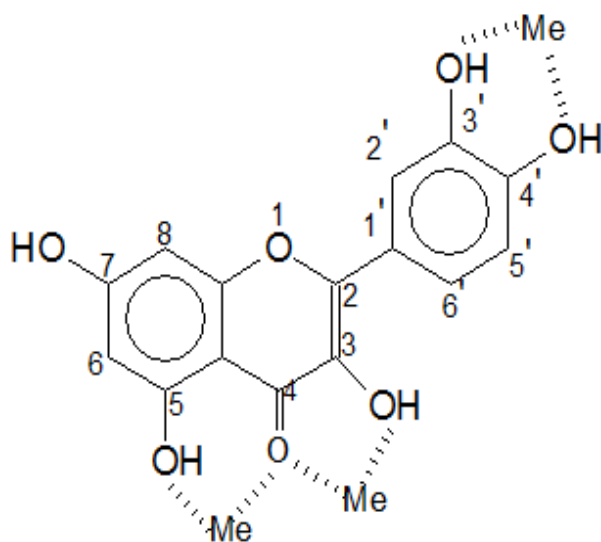


Рисунок 3. Структуры молекул флавоноидов, выступающие в качестве сайтов хелатирования ионов двухвалентных металлов.

Примечание: Me – Fe^{2+} , Cu^{2+} и др.

Как следует из представленной картины, в хелатировании ионов тяжелых

металлов участвуют такие же группировки молекул флавоноидов, благодаря которым обеспечивается и их высокая активность против свободных радикалов.

Подводя итог всему вышеперечисленному, есть возможность сделать следующие обобщения:

- 1) Антиоксидантная активность молекул возрастает по мере увеличения общего числа присоединенных к ним гидроксильных групп.
- 2) Молекулы, имеющие двойную связь между 2 и 3 атомами углерода, обладают более выраженной антиоксидантной активностью, чем флавоноиды, у которых эта связь насыщенная.
- 3) Гликозилированные формы флавоноидов, как правило, в качестве антиоксидантов менее активны, чем негликозилированные. Связано это с тем, что в ходе гликозилирования задействуются именно те гидроксильные группы, которые придают молекулам флавоноидов антиоксидантную активность.

Таким образом, можно ожидать, усиление стрессовых явлений в тканях будет усиливать оксидативный стресс, и растение будет активизировать синтез и накопление антиоксидантов – в том числе и флавоноидов. Помимо того, можно ожидать изменений в соотношении гликозилированных и негликозилированных форм флавоноидов. Фактически дегликозилирование флавоноидов может при этом дать два положительных эффекта – повышение антиоксидантной активности получившихся флавоноидов и высвобождение углеводов, которые впоследствии растение может использовать в качестве субстратов дыхания.

1.5. Участие флавоноидов в специфических защитных механизмах.

1) *Защита от избыточного ультрафиолетового излучения, особенно, на больших высотах произрастания.* Различными авторами было показано, что на относительно большой высоте произрастания, составляющей порядка 1-1,5 км, концентрация флавоноидов в надземных органах растений может достигать максимальных, не характерных для данного вида значений. По мнению авторов, это связано, с их фотопротекторной функцией, которая реализуется через защиту

растений от избыточного ультрафиолета. Так, установлено, что сумма флавоноидов и таннинов может возрастать по мере увеличения абсолютной высоты местообитания над уровнем моря вплоть до отметки в 1550 км в растениях шалфея мутовчатого (Вагабова и др., 2009). По данным других авторов, в растениях клевера лугового (в норме не накапливающих сколько-нибудь значимое общее число флавоноидов) концентрация изофлавоноидов в условиях высокогорья было выше, чем концентрация этих же метаболитов в растениях из предгорных популяций. Величина показателя содержания составила в условиях высокогорья 1,2 процента от сухой массы, что для растений является очень значительным и в принципе служит основанием для обсуждения рентабельности организации заготовок (Бекузарова, Беляева, 2009).

У других видов в аналогичных условиях наблюдается сходная ситуация. Установлено, что по мере увеличения высоты местообитания относительно уровня моря в растениях мяты длиннолистной увеличивается сумма флавоноидов в стеблях и уменьшается в листьях и соцветиях (Вагабова, Ибрагимова, 2009). Похожая ситуация ранее другими авторами наблюдалась на проростках нескольких популяций березы. Это было зарегистрировано в модельных опытах по изучению воздействия ультрафиолетового излучения на состав накапливаемых флавоноидов. Авторами было показано, что воздействие длинноволновым ультрафиолетовым излучением (280-320 нм) на надземную часть проростков привело к повышению в них содержания флавоноидов. Однако наблюдаемая картина накопления веществ значительно зависела как от дозы излучения, так и от местоположения конкретной популяции (Lavola, 1998). При проведении лабораторных опытов по изучению воздействия УФ-излучения на каллус растений табака были выявлены значительные изменения не только в общем содержании, но и в скорости накопления флавоноидов. Авторы сообщают, что по сравнению с контролем, максимум накопления этих веществ сместился по времени с 25 на 45 день эксперимента (Загоскина и др., 2005)

2) Участие во взаимодействиях растений с бактериями и грибами.

Считается, что помимо хорошо описанной и доказанной фитоиммунной активности, для фенольных метаболитов, которые корни выделяют в ризосферу, характерна кроме того и сигнальная, аллелопатическая активность. То есть эти вещества способны играть очень важную роль во взаимоотношениях растений с другими растениями и с различными почвенными организмами. Например, было открыто ингибирование ими процессов развития клубеньковых бактерий у бобовых трав в сложных травосмесях (Будкевич, 2009).

Интенсивно изучается кроме того стимуляция и ингибирование флавоноидами *nod*-генов бобовых (генов, отвечающих за нодуляцию) и угнетение сопутствующих событий (Cooper, 1992; Novak, 2002; Рудиковская, 2010; Макарова, 2010). К примеру, при изучении растений белого клевера было выявлено, что образующиеся в корнях растений в ходе процесса нодуляции флавоноиды участвуют в регуляции баланса в этих клетках ауксинов (Mathesius, 2001; Wasson et al., 2006). Показано участие в стимуляции *nod*-генов у симбиотических азотофиксаторов ризобий при установлении их взаимоотношений с люцерной (Eckardt, 2006). Но, согласно данным анализа литературы, особенно сложную динамику флавоноиды имеют в том случае, если растения инфицированы различными фитопатогенами. Данное явление было обнаружено на фенольных комплексах ржи, ячменя и пшеницы (Волынец, 2009). Выявлено, что в качестве источника флавоноидных гликозидов могут выступать как сами ткани растения – хозяина, так и внедрившийся в них фитопатоген.

При облигатном паразитизме на начальных стадиях развития отношения по своей природе скорее напоминают дружественные (синергизм). Однако, в дальнейшем, по мере их дальнейшего развития, между фенольными соединениями, синтезируемыми фитопатогеном и растением-хозяином, возникает явный дисбаланс, в результате чего у растения-хозяина активизируется защитная реакция. При этом показано, что облигатные фитопатогены как правило провоцируют более сильное и длительное накопление фенольных метаболитов, чем факультативные патогены (Волынец, 2009).

3) **Рострегулирующая активность.** Имеются работы, в которых приводится информация о функционировании флавоноидов в качестве метаболитов гормоноподобной природы (Николаева и др., 2009). При этом авторами, как правило, обсуждаются:

1) Непосредственная гормональная активность этих метаболитов в растениях. Некоторыми авторами указывается, что гликозилированные формы обладают способностью к рострегулирующей активности. Активность эта увеличивается в следующей последовательности: флавоны < флавонолы < оксикумарины < фенолкарбоновые кислоты. Авторы утверждают, что гликозиды флавонолов, флавонов и оксикумаринов уступают агликонам по своей сравнительной активности (Волынец, 2009).

2) Участие в изменении активности классических растительных гормонов. Так, было установлено, что флавоноиды могут регулировать, к примеру, подавлять метаболические системы, которые ответственны за процесс трансмембранного переноса ауксинов (auxin efflux carrier complex) у арабидопсиса сначала *in vitro*, а затем и *in vivo* (Brown et al., 2001). Кроме того, было выявлено воздействие флавоноидов и на процесс полярного транспорта ауксинов. Доказано, что в результате этого у различных растений может нарушаться механизм ориентации относительно вектора силы тяжести (гравитропизма) и снижается скорость роста корней, поскольку на ткани ауксины оказывают мощное аттрагирующее действие (Santelia et al., 2008).

3) Регуляция активности флавоноидов гормонами растений. В качестве примера можно упомянуть результаты экспериментов на развивающихся цветках петунии *Petunia hybrida*. В этих экспериментах было показано, что такие гормоны, как гиббереллины, способны усиливать активность фермента халкон-флаванон-изомеразы. Он является одним из наиболее значимых ферментов синтеза флавоноидов. При этом кроме того гиббереллинами активируется и синтез другого класса флавоноидов - антоцианов.

4) Участие флавоноидов в событиях морфогенеза и функционировании генеративных органов растений. В качестве примера можно привести данные о том, что у разных растений (например, у петунии и у кукурузы и томата) может иметь место активное участие флавоноидов в различных процессах, связанных с половым размножением – развитии пестика и пыльцы, привлечении насекомых-опылителей, прорастании пыльцевой трубки на рыльце пестика и т.д. В частности, в растениях томата (*Solanum lycopersicum*) было обнаружено, что активация РНК-зависимого блокирования гена халкон-синтазы. Функционирование данного фермента находится в основе всего метаболизма флавоноидов, а блокировка его генов способна привести к образованию специфических плодов партенокарпического типа, в которых отсутствуют семена (Schijlen et al., 2007).

1.6. Эволюционные изменения в составе флавоноидов растений.

Существует мнение, что эволюция растений и эволюция путей биосинтеза в них биологически активных веществ тесно между собой связаны (Winkel-Shirley, 2001в). Специалистам хорошо известно, что наиболее широкий список биологически активных соединений присущ самому эволюционно молодому отделу растений – Покрытосеменным (*Magnoliophyta*). В полной мере все вышесказанное относится и к флавоноидам. Обсуждается даже теория, согласно которой, возникнув в ходе эволюции, отдельный вид растений изначально синтезирует максимально широкий список флавоноидов, на всякий случай, поскольку еще изначально неизвестно, какие именно метаболиты могут этому виду пригодиться. Это и в настоящее время можно наблюдать в тех же местообитаниях, в которых в свое время произошел процесс видообразования – превращение отдельной изолированной популяции в новый вид. По своим условиям эти местообитания наиболее оптимально соответствуют «предковой экологии вида» (Полякова, 2000).

Показано, что в растениях семейства бобовых это в первую очередь тесно

связано с «оптимальностью» условий обеспечения растений доступной влагой. Впоследствии, по мере процесса расселения из мест с оптимальными условиями в менее благоприятные, список синтезируемых растениями метаболитов постепенно уменьшается, очевидно, в силу того, что отдельные соединения оказываются просто не востребованными. Это, таким образом, отражает эколого-эволюционное становление вида (Gouyon, 1986). Следовательно, можно ожидать, что на границах ареала изменчивость, количественное содержание и многообразие синтезируемых метаболитов будут минимальными.

В итоге можно сделать общий вывод, что влияние условий местообитания на количественный и качественный состав накапливаемых растениями флавоноидов велико, далеко не всегда предсказуемо и многообразно. В силу этого можно рассчитывать на то, что в тех местообитаниях, в которых наблюдается чрезвычайно высокое разнообразие и недостаточно предсказуемая динамика экологических условий, многообразие накапливаемых растениями флавоноидов будет также очень значительным. Южное Зауралье относится, по нашему мнению, именно к таким регионам.

С одной стороны, Южное Зауралье характеризуется очень большим разнообразием обитающих на данной территории перспективных лекарственных растений и растений традиционной народной медицины. С другой стороны, высокое многообразие и изменчивость условий произрастания в этом регионе сопровождается специфическим стохастическим погодным режимом - это режим непредсказуемого изменения (флуктуирования) различных неблагоприятных факторов (Усманов, 1998). Отдельные годы, в ходе которых имеет место устойчивое доминирование какого-либо одного режима погоды и действием какого-либо одного вида стресса (исключительно засуха, или исключительно переувлажнение) в этом регионе скорее являются исключением, чем правилом. В результате есть веские основания полагать, что растения Южного Урала могут характеризоваться более значительным, по сравнению с другими регионами, многообразием качественного и количественного состава накапливаемых

флавоноидов. Кроме того, не исключено, что у отдельных видов растений в локальных местообитаниях можно будет выявить некие даже уникальные и имеющие место исключительно на Южном Урале флавоноидные метаболиты либо различные их сочетания, то есть своеобразные «химические эндемики».

1.7. Физиологические аспекты регуляции накопления флавоноидов.

К концу 20 века стало очевидно, что большинство биологически активных веществ, продуцируемых растениями, образуются в результате специализированного обмена. Таким образом, изучение биологически активных метаболитов растений оказалось фактически на стыке интересов трех наук – фармацевтики, органической химии и несколько позже – фитофизиологии. Не сразу стали очевидны и критерии, с помощью которых специалисты могли бы справедливо распределить метаболиты на основные и вторичные (впоследствии - специализированные), которых к настоящему времени известно до 7.

В настоящее время принято полагать, что продукты специализированного (или по-другому, вторичного) метаболизма – это обширная группа метаболитов различной химической природы (фенольные соединения, иридоиды, алкалоиды, эфирные масла, терпены, дубильные вещества и т.д.).

Имеется целый ряд гипотез, выдвинутых для объяснения биологического смысла синтеза вторичных метаболитов растениями. Исторически введенный А. Косселем в конце 19 века термин «вторичные метаболиты» подразумевал под собой, что эти соединения являются своего рода растительной метаболической ошибкой.

Впоследствии выяснилось, что эти соединения отнюдь не являются ошибкой. Они играют важную роль в растительном метаболизме и основной природы, поэтому граница между основными и вторичными метаболитами оказалась размыта. В настоящее время большинством исследователей вторичные метаболиты рассматриваются в первую очередь как вещества, способствующие адаптации растений к различным биотическим и абиотическим, как правило,

неблагоприятным условиям среды (Носов, 1994). Однако хорошо известна их роль и в работе электронтранспортных цепей митохондрий и хлоропластов, гормональной регуляции, структурировании мембран и других событий основного метаболизма. Фактически даже такая важная для растений молекула, как хлорофилл, «вторична» по своей природе.

Как уже было упомянуто ранее, фенольные соединения, относящиеся к вторичным метаболитам, имеют очень сложную и малопредсказуемую логику перераспределения их биосинтеза в пользу тех или иных веществ (Высочина, 2004; Тюкавкина, 2008). При этом непосредственно сами пути метаболизма флавоноидов изучены достаточно подробно, вплоть до идентификации задействованных в биосинтезе ферментов и соответствующих им генов. В настоящее время научные исследования накопления фенольных метаболитов и повышения предсказуемости накопления их растениями проводятся в следующих направлениях:

1) отработка механизмов повышения концентрации фенольных метаболитов на образцах каллуса (Загоскина, 2009; Николаева и др., 2009).

2) изучение механизмов управления экспрессией генов ферментов, отвечающих за синтез флавоноидов (Eberhard, 1996; Burbulis, 1999; Adams, 2003; Griesser, 2008).

3) изучение конкретных эколого-физиологических механизмов управляющих накоплением растениями фенольных метаболитов (Носов, 1994; Lavola, 1998; Рудиковская, 2008).

4) внедрение в геном генетически чуждых для данного вида генов, ради получения растений - трансгенов – ценных источников биологически активных метаболитов, в частности – флавоноидов (Dixon, 2010);

5) Разработка биотехнологических методик создания трансгенных микроорганизмов - источников ценных флавоноидов, например - *Escherichia coli* (Effendi et al., 2007; Dixon, 2010).

Принято считать, что из вторичных метаболитов растений флавоноиды представлены в наибольшем разнообразии. По этому свойству они сходны с терпеноидами, хотя распространенность разных классов этих веществ может различаться. Однако, в отличие от терпеноидов (синтезируемых путем постадийной полимеризации изопрена - единого общего предшественника), общая схема метаболизма флавоноидов, по мнению многих авторов, скорее представляет собой сложную метаболическую сеть, чем некое общее метаболическое древо (Grotewold, 2006; Vogts, 2006). В частности, это связано, с большой долей гликозилированных форм фенольных соединений, и с тем, что эти формы достаточно легко могут превращаться в дегликозилированные. В результате синтез флавоноидов и их итоговое распределение по органам растений характеризуются чрезвычайно высокой изменчивостью. При этом изменчивость состава может проявляться как в ходе вегетации растений, так и при превращении биомассы растений в сырье. В этом смысле будет уместным применить хорошо известный пример с черным и зеленым чаем.

На фоне этого накопление отдельных метаболитов может иметь относительно независимый характер, на который может не влиять, например, общее число органов растения, участвующих в накоплении веществ (Щербаков, 2009а). Однако при этом, как правило, устойчиво сохраняются различия в химическом составе между представителями популяций с различными условиями обитания (Щербаков, 2009а, с).

Условно флавоноиды можно разделить на чрезвычайно редкие соединения, и на вещества, встречающиеся в растениях чуть ли не повсеместно, однако граница между редкими и повсеместно встречающимися веществами далеко не очевидна (Носов, 1994). В качестве примера такой чрезвычайно широко распространенной группы веществ можно упомянуть флавонолы группы кверцетина. Чрезвычайно широкое распространение данных соединений делает их достаточно удобным объектом для изучения поливариантности метаболизма

у различных видов растений и воздействия на данный процесс различных экологических факторов (Полякова, 2000; Щербаков, 2009).

Очевидно, что поливариантность метаболизма в растениях может осуществляться через изменение ими как количественного, так и качественного состава синтезируемых метаболитов. Гипотетически возможные, а кроме того выявленные механизмы регуляции растениями количественного и качественного состава флавоноидов представлены в таблице 6.

Таблица 6

Возможные механизмы регуляции растениями накопления
флавоноидов

Регуляция количественного состава	Регуляция качественного состава
Регуляция экспрессии генома	Регуляция экспрессии генома
Регуляция активности ферментных систем	Активация или ингибирование отдельных ферментных систем
Постсинтетическая регуляция	Постсинтетическая регуляция
Регуляция через общие метаболиты	Появление новых генов
Регуляция через низкомолекулярные ресурсы (вода, углекислота, ЭМП).	?

1.7.1. Регуляция растениями количественного состава флавоноидов.

Известные физиологические механизмы, с помощью которых растения способны регулировать количественный состав синтезируемых флавоноидов таковы:

1. **Регуляция процедуры экспрессии генома.** Имеются данные, что та часть генома у растений, которая отвечает за синтез фенольных метаболитов, изучена сейчас достаточно уже подробно (Dixon, 2010). Более того, различными авторами уже не один год обсуждаются возможные пути эволюции генов,

ответственных за синтез соответствующих ферментов метаболизма флавоноидов у различных систематических групп растений, в том числе - в связи с их выходом на сушу и дальнейшим расселением и эволюцией (Grotewold, 2006). Анализу возможности регуляции метаболизма через изменение экспрессии отдельных генов соответствующих ферментов в настоящее время уделяется внимание в подавляющем числе научных работ, и только в небольшом списке научных публикаций обсуждаются посттрансляционные механизмы их регуляции (Grotewold, 2006).

Интенсивно изучается регуляция работы регуляторных факторов экспрессии растительного генома у различных плодовых культур, в частности - у винограда (*Vitis Vinifera* L.). Это связано с тем, что высокое содержание флавоноидов в плодах винограда обеспечивает им ценные потребительские качества. У данного растения, в частности были выявлены генетические механизмы регуляции биосинтеза отдельных групп флавоноидов, а именно – проантоцианидинов и антоцианов (Nichri et al., 2010).

Обнаружено, что путем изменений экспрессии генома у винограда может управляться активность трех важных веществ – ферментов F3'H и F3'5'H (флавонон-3'-гидроксилазы и флавонон и 3'5' гидроксилазы) и цитохрома b5 (Bogs, 2006). В частности, было обнаружено, что ген, который отвечает за фермент F3'H, начинает экспрессироваться даже еще до начала цветения. После цветения у этого растения начинают функционировать уже все три гена. Существует мнение, что это как раз и необходимо растениям винограда для синтеза всего списка проантоцианидинов и далее антоцианов в их плодах (Bogs, 2006).

У других видов растений было обнаружено, что одним из основных генетических механизмов, благодаря которому синтез флавоноидов может идти достаточно гибко, является дупликация генов соответствующих ферментов. В частности, это касается генов такого важного для синтеза фермента, как халконсинтазу (наригненин-халкон-синтазу, CHS). Есть данные, что у многих

видов растений (в частности, у петунии и фасоли) имеется 8 и более генов, кодирующих халкон-синтазу (chs-генов), а у растений риса их общее число может достигать даже 20. Полученные данные позволили авторам данной работы разбить выявленные chs-гены на отдельные между собой различающиеся функционально ветви (семейства) и более того, провести на их основе исследования филогенетической природы (Хан и др., 2009).

Были получены, кроме того, сведения о том, что на экспрессию генов ключевых ферментов могут влиять как сами синтезируемые фенольные метаболиты, так и различные другие экзогенные и эндогенные факторы. Например, имеются данные, что активность генов, кодирующих первичную структуру ферментов фенольного метаболизма, может регулироваться условиями освещения (Buer et al., 2007). Однако, на отдельных культурах было выявлено участие в регуляции экспрессии данных генов и других факторов. Так, например, на растениях чая (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze) было установлено, что на активность гена флаванон-3'-гидроксилазы (этот ключевой фермент отвечает за превращение нарингенина в дигидрокемпферол) отрицательно могут влиять следующие факторы:

1) Снижение общего числа доступной для растений влаги. Данная информация в некотором смысле коррелирует с данными, полученными другими авторами (Gouyon, 1986; Полякова, 2000). В публикациях этих авторов для отдельных видов дикорастущих бобовых растений также была выявлена зависимость содержания флавоноидов от соответствия режима влажности местообитаний предковой экологии их видов.

2) обработка образцов растений фитогормонами - абсцизовой кислотой и гиббереллинами. В публикациях отдельных авторов кроме того можно встретить сведения, касающиеся сложного взаимного влияния фитогормонов и флавоноидов. Это связано с тем, что сами по себе флавоноиды тоже могут проявлять рострегулирующую активность. Эффекты от такого сложного взаимодействия гормонов и гормоноподобных метаболитов для растений могут

быть самые разные: синергизм, аддитивный эффект, а кроме того - взаимное ингибирование (Волынец, 2009).

3) возрастание концентрации экзогенных флавоноидов и в частности - катехинов. Катехины, как известно, синтезируются у бобовых в ходе поэтапного восстановления дигидрофлавонолов. В силу высокой физиологической и особенно – антиоксидантной активности этих метаболитов, изучение их метаболизма и взаимосвязи его с другими классами представляет большой научный и практический интерес (Тюкавкина, 2008).

Положительно же, по мнению отдельных авторов, на активность флаванон-3'-гидроксилазы могут сказываться механические повреждения тканей растений (Singh et al., 2008).

2. Регуляция активности ферментных систем. Сами структуры ферментов, осуществляющие синтез флавоноидов и предшествующих им фенольных метаболитов, в целом уже установлены и описаны в различных литературных источниках. Регуляция их активности различными экзогенными и эндогенными факторами активно изучается. Уже определены наиболее перспективные виды растений и их органы, на которых удобнее всего изучать регуляцию того или иного фермента (Winkel-Shirley, 2001в). Традиционно очень большой экспериментальный материал получен на арабидопсисе. При этом считается, что в целом список ферментов, задействованных в биосинтезе флавоноидов у разных видов, в целом одинаков. Активно изучаются также и сами механизмы регуляции активности ферментов различными факторами.

В частности, выявлена очень важная регуляторная роль в синтезе флавоноидов отдельных аминокислот, особенно имеющих фенольные радикалы – тирозина и фенилаланина. При этом речь не идет только о достаточно типичном подавлении работы флавоноидных метаболических путей этими аминокислотами, являющимися по своей сути на определенном этапе конечными продуктами биосинтеза.

Было обнаружено, к примеру, что такой фермент, как арогенат-дегидратаза, который превращает L- арогеновую кислоту в L-фенилаланин, активируется L-тирозином и ингибируется L-фенилаланином. Кроме того, было выявлено, что L-тирозин, L-фенилаланин и L-триптофан могут стимулировать или подавлять активность и других ферментов, участвующих в работе шикиматного пути (Eberhard et al., 1996). Установлена значимость для метаболизма флавоноидов ферментов, относящихся к цитохромам класса P450 (Dixon, 2010). Выявлено, что важнейшие ключевые ферменты (в частности - халкон-синтаза, дигидрофлаванол-4-редуктаза и халкон-изомераза) экспрессируются, функционируют и регулируются не каждый в отдельности, а совместно, в виде единого ассоциированного с эндоплазматическим ретикулумом макромолекулярного комплекса (Burbulis, 1999).

Кроме того, активно в настоящее время изучается и транспорт флавоноидов, в частности – соответствующие транспортные белки (Thompson et al., 2010).

3. Постсинтетическая модификация молекул.

pH-зависимое изменение цвета - К процессам модификации свойств флавоноидных молекул, которые непосредственно не связаны с изменением их базовой химической структуры, есть основания отнести регулирование растениями цвета антоцианов в лепестках цветков. Богатство цвета антоцианов, как известно, обусловлено возможностью их гликозилирования. По своей химической природе они являются O-гликозидами, достаточно по своей природе нестойкими. Разрушение их растениями возможно непосредственно в вакуолях, через простое снижение показателя кислотности вакуолярного сока примерно на 2 единицы (с 6 до 4).

Это явление было впервые описано у отдельных декоративных генмодифицированных цветковых растений, например, петунии. Суть его заключается в том, что сок вакуолей клеток лепестков петунии самим растением

принудительно поддерживается в более закисленном состоянии при помощи протонных насосов тонопласта, чем сама цитоплазма. В результате это приводит к появлению красной окраски антоцианов в лепестках. Нарушение же этого баланса в растениях (интенсивность работы которых была намеренно усилена методами генной инженерии) приводит к появлению более интенсивной синей составляющей в цвете лепестков (Maeshima, 2001; Grotewold, 2006). Аналогичные результаты были получены и на розах.

Гликозилирование и декликозилирование. Считается, что колоссальное многообразие флавоноидов есть результат того, что эти молекулы способны образовывать большое количество сравнительно легко образуемых и расщепляемых гликозидов. По своей гликозидной природе флавоноиды чаще всего образуют O-гликозилированные производные, биосинтез и обратное разложение которых для растений не является сложной задачей. Как уже было показано ранее, для разрушения O-гликозидной связи вовсе нет обязательной необходимости в использовании соответствующих ферментов – достаточно просто ощутимого закисления среды.

К примеру, для кверцетина, который является широко распространенным флавонолом, таковых гликозилированных форм известно уже около 200, а для других соединений – и большее их общее число (Тюкавкина, 2008). При этом хорошо известно, что процесс образования гликозидов может пойти и в обратную сторону. Это может иметь место в том случае, когда входящие в состав гликозидов углеводы оказываются востребованы для других более важных целей, например, как дополнительные субстраты дыхания, криопротекторы или осмолики. Это обнаружено, например, на таком растении, как рододендрон (Антонюк, 2009). В целом среди специалистов есть мнение о том, что поливариантность состава гликозидных метаболитов гораздо выше, чем состава агликонов у тех же видов, и она непосредственно зависит от объема вида, его ареала обитания, внутривидового полиморфизма. Важно упомянуть, что вариабельность отдельных классов гликозидов различна – С-гликозиды

флавоноидов обнаруживают меньшую консервативность, чем 3-О- гликозиды. При этом специалисты полагают, что межвидовое варьирование состава гликозидов превосходит их внутривидовую вариабельность (Высочина, 2007).

Ацилирование. По современным представлениям, чаще всего радикалы, ацилирующие базовые молекулы флавоноидов, являются остатками органических кислот: оксикоричных и оксибензойных кислот, малоновой, уксусной, янтарной и галловой. Ацилирование молекул галловой кислотой (которая сама по себе обладает высокими антирадикальными свойствами) и образование в итоге моно- и дигаллатов способно повышать антиоксидантные свойства молекул в 2-3 раза (Тюкавкина, 2008). Помимо того, у хвойных растений известны примеры ацилирования молекул флавоноидов также и неорганическими кислотами, например, серной кислотой. Известно, что в ходе этого процесса синтезируются их многочисленные сульфопроизводные (Корулькин, 2007).

Полимеризация. Имеются данные, что в растениях содержится большое общее число димерных форм флавоноидов, имеющих С-С и С-О-С связи между отдельными мономерными фрагментами.

Более сильно полимеризованные формы флавоноидов, называемые флаволанами или конденсированными дубильными веществами (таннинами), представлены, как правило, олиго- и полимерами катехиновой и флаван-3-4-диоловой природы. Известны кроме того и олигомерные формы антоцианов (аллунопазин).

Образование конъюгатов с другими специализированными метаболитами.

В литературе были описаны конъюгаты алкалоидов и флавоноидов. К данной категории веществ относятся: соединение флавона с пирролидином – фицин, флаванона с диазепином – аквиледин, изоаквиледин и катехина с фуранопиперидином (скитантином) – копсирахин из листьев копсии шерстистостоловой.

Общая схема функционирования наиболее важных ферментов и метаболитов в процессах синтеза основных классов флавоноидов представлена на рисунке 4 (цитируется по Schijlen, 2007, с дополнениями).

Кроме того, в литературе описаны терпеноидные формы флавоноидов - фистигматины и фенолов – хиноны (Корулькин, 2007). Последние, как известно, в основном состоят из бензольного кольца с оппозитно расположенными гидроксильными группировками и пренильного «якоря», состоящего из 3-5 остатков изопрена.

Эта схема молекул хинонов позволяет им с успехом выполнять функцию компонентов электронтранспортных цепей хлоропластов и митохондрий. Сами по себе фенольные соединения тоже довольно часто способны образовывать различные конъюгаты друг с другом: например, в состав флаван-3-олов черного чая (теафлавинов) входят моно – и диэфиры галловой кислоты. Они имеют, как было упомянуто выше, гораздо более высокую антирадикальную активность, чем флавоноиды.

Образование галогенированных форм. Этот вариант модификации базовой структуры, по всей видимости, для высших таксонов растений, не является типичным. Однако имеются данные, что из отдельных видов лишайников, грибов и микроорганизмов выделены хлорзамещенные производные фенольных соединений (Корулькин, 2007).

Антирадикальная активность некоторых дигаллатов может достигать 6,7 TEAC, что считается абсолютным рекордом среди природных антиоксидантов (Тюкавкина, 2008). Обычно такие вещества называются еще гидролизуемыми танинами.

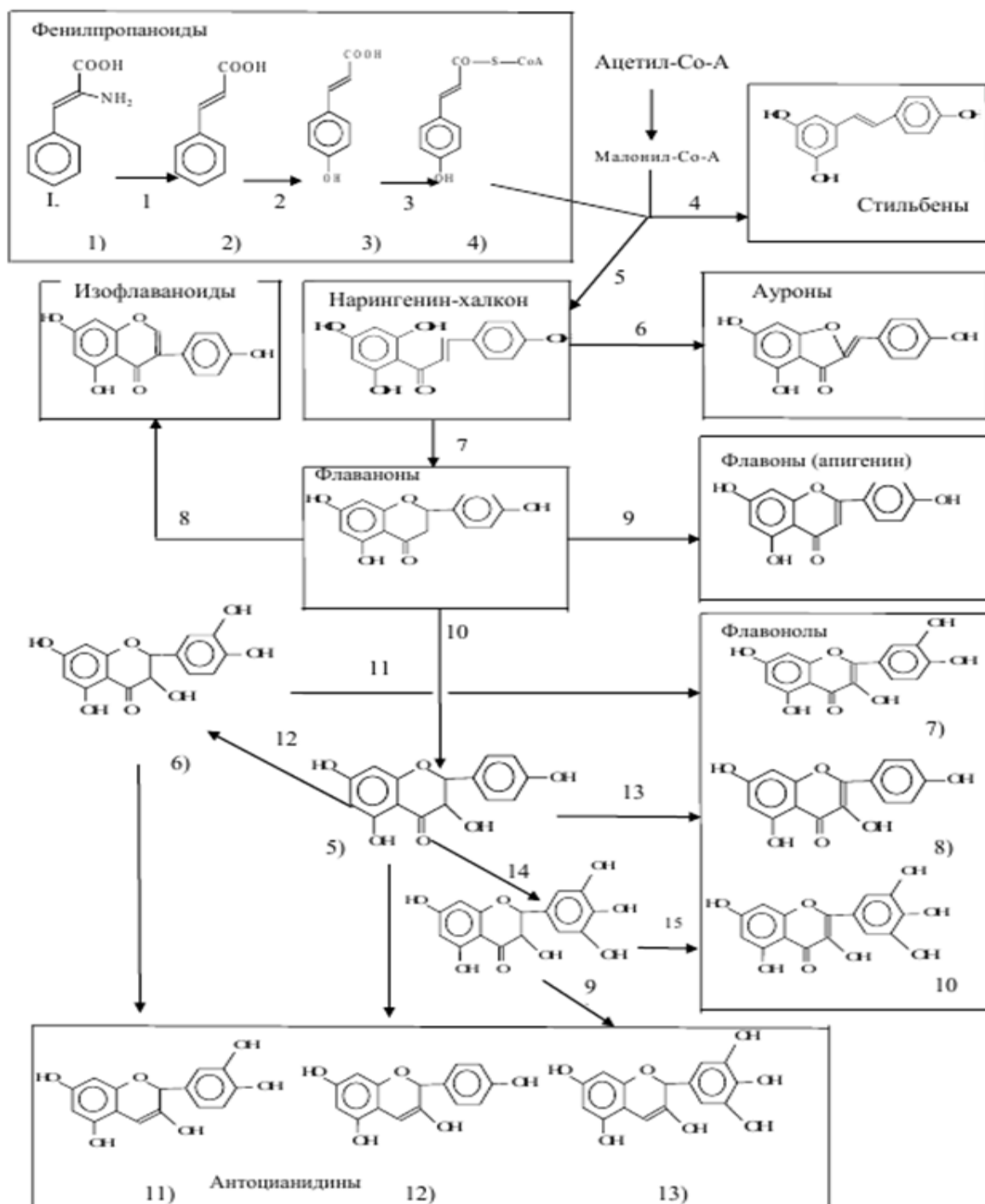


Рисунок 4. Наиболее важные ферменты и ключевые молекулы биосинтеза флавоноидов

Условные обозначения к рисунку 4:

Ферменты: **1** – ФАЛ (фенилаланин-аммоний-лиаза, 4.3.1.24), **2** -циннамат-4-гидроксилаза (1.14.13.11); **3**- 4-кумарат- коэнзим-А-лигаза (6.2.1.12); **4**- STS , стильбен-синтаза (2.3.1.146); **5** – CHS, нарингенин-халкон-синтаза (2.3.1.74); **6**-

халкон-3-гидроксилаза (1.14.13.-); **7** -халкон- изомеразы I, II и III (5.5.1.6) ; **8** – IFS, изофлавоно-синтазы - две альтернативные гипотетических группы ферментов, второй путь метаболизма; **9**- FNS (I и II), флавоно-синтаза, нарингенин,NADH:кислородная оксидоредуктаза (1.14.11.22); **10** – F3H, флаванон-3-β-гидроксилаза, нарингенин-2-оксиглутарат: кислородная оксидоредуктаза (1.14.11.9); **11** – дигидрокверцетин-диоксигеназа (1.14.11.23); **12** – F3'H, флавонон-3'-гидроксилаза (1.14.13.21); **13**- дигидрокемпферол-диоксигеназа (1.14.11.23); **14** –флавонон-3'-5' гидроксилаза, дигидрокемпферол, NADH:кислородная оксидоредуктаза (1.14.13.88); **15**- дигидромирицетин-диоксигеназа (1.14.11.23)

Метаболиты: **1)** L-фенилаланин; **2)** транс-коричная к-та; **3)** 4-кумаровая к-та **4)** P-кумароил-коэнзим-A; **5)** дигидрокемпферол; **6)** дигидрокверцетин; **7)** кверцетин; **8)** кемпфелол; **9)** дигидромирицетин; **10)** мирицетин и его производные; **11)**- цианидин; **12)**-пелларгонидин; **13)** дельфинидин

4. Регуляция через общие метаболиты. Принято считать, что пути метаболизма флавоноидов на всем своем протяжении очень тесно связаны с основными метаболитами через вещества, характерные и для основного метаболизма. И речь в данном случае идет не только и не столько о гликозилировании фенольных соединений или об общем ресурсном обеспечении метаболизма этих веществ макроэргическими молекулами.

Так, наиболее широкий перечень фенольных метаболитов образуется из эритрозо-4-фосфата, который в свою очередь, представляет собой промежуточный продукт пентозофосфатного пути и имеет отношение к метаболическому пути флавоноидов, называемому шикиматным. Данный путь, как известно, связывает воедино не только образование фенольных метаболитов, но и синтез ароматических аминокислот – фенилаланина, тирозина и триптофана (Lister, Lancaster, 1996; Медведев, 2004). Данный процесс катализируется ключевым ферментом вторичного метаболизма – фенилаланин-аммоний-лиазой

(ФАЛ). Именно ФАЛ представляет собой своеобразную «развилку» между первичным и вторичным метаболизмами.

Имеются достоверные данные, что синтез флавоноидов абсолютно не возможен без использования макроэргических метаболитов - АТФ и NADPH (Медведев, 2004; Winkel-Shirley, 2001a; Тюкавкина, 2008). Кроме того, Ацетил-СоА и его производные и продукты полимеризации играют главенствующую роль в синтезе широкого спектра молекул, имеющих систему сопряженных одинарных и двойных связей. Причем это касается молекул растений, относимых как к основным, так и к специализированным метаболитам. Применительно к синтезу флавоноидов, Ацетил-СоА является единственным строительным материалом при синтезе у флавоноидов кольца **В**. Помимо того, на последних стадиях синтеза отдельных флавонолов, например, кверцетина, в качестве вспомогательного метаболита используется α -кето-глутаровая кислота, являющаяся звеном цикла Кребса и метаболизма аминокислот (Lukacin, 2003). И наконец, связь между основным метаболизмом и метаболизмом становится наиболее тесной на последних этапах их синтеза. Речь идет об этапах образования соответствующих гликозидов, которые и обеспечивают наибольшее многообразие этих метаболитов (Тюкавкина, 2008).

1.7.2. Регуляция растениями качественного состава флавоноидов.

Изменения в качественном составе обычно означают появление или исчезновение отдельных метаболитов или целых их классов. По поводу способности растений управлять качественным составом накапливаемых метаболитов к настоящему времени известно следующее:

1) В принципе, теоретически возможных ограничений у перечня синтезируемых растениями метаболитов очень немного. Но считается, что для большинства классов метаболитов справедлив закон – возможное теоретическое общее число различных вариантов их молекул на много порядков превышает то, которое реально выявляется на практике (Winkel-Shirley, 2001; Wagner, 2016).

Причина этого, по всей видимости, кроется в ресурсном обеспечении синтеза веществ.

2) Это справедливо в полной мере и применительно ко вторичным метаболитам растений. Самыми многочисленными с точки зрения списка синтезируемых веществ классами соединений, очевидно, следует считать фенольные соединения, терпеноиды и гликозиды. Это обширные классы веществ, в которых насчитывается по несколько десятков тысяч метаболитов. Среди этих метаболитов встречаются как уникальные, так и повсеместно распространенные вещества.

Число обнаруженных к настоящему времени одних только флавоноидных метаболитов не поддается объективной оценке, но предположительно составляет как минимум несколько десятков тысяч веществ. Теоретически же возможное общее число этих фенольных метаболитов, исходя из возможных модификаций базовой молекулы, исчисляется несколькими миллионами (Тюкавкина, 2008). Имеются многочисленные примеры, когда у одних и тех же видов растений синтез фенольных метаболитов может кардинально изменяться. Причиной такого изменения состава накапливаемых метаболитов и одним из самых эффективных механизмов воздействия на эти изменения может быть серьезное вмешательство в экспрессию растительного генома.

3) Внутри каждого вида растений различия в составе флавоноидов могут быть достаточно велики, являясь следствием как индивидуальных генетических различий, так особенностей экологических условий их местообитания. Это вполне вероятно может привести к образованию своеобразных «химических таксонов и рас», различающихся между собой по химическому составу. (Высочина, 2007).

4) Синтезируя флавоноиды, а равно, как и другие протекторные соединения во всем их многообразии, растения, по всей видимости, в полной мере демонстрируют принцип множественности первичных адаптивных реакций. Суть его сводится к следующему – при возникновении необходимости

в адаптации растение запускает столько защитных механизмов, сколько может себе позволить с точки зрения достаточности ресурсного и энергетического обеспечения (Усманов, 1998). Однако общая логика взаимосвязи процессов синтеза отдельных соединений растениями до сих пор далека от понимания.

Таким образом, многоплановый процесс регуляции растениями в естественных условиях обитания качественного состава флавоноидов в принципе возможен и вполне успешно покрывает потребности растений в этих соединениях. При этом растительные организмы могут задействовать следующие основные регуляторные механизмы:

1. модификацию экспрессии генома,
2. кардинальную перестройку работы ферментных систем.

Модификация экспрессии генома.

Существуют работы, в которых авторами было доказано, что блокировка гена фермента НСТ (шикимат-О-гидроксициннамоил-трансферазы, 2.3.1.133), являющегося ключевым в синтезе лигнина в тех случаях, когда у трансгенных растений *Arabidopsis thaliana*, может привести к преимущественному распределению метаболических потоков в сторону синтеза флавоноидов. Это осуществляется путем усиления активности альтернативного фермента - халконсинтазы (CHS, 2.3.1.74). В результате этого в растениях может значительно возрасти концентрация отдельных антоцианов, флавонолов, а также их многочисленных производных различной природы (Besseau et al., 2007). Другими исследователями в ходе экспериментов над мутантными формами арабидопсиса было выявлено, что в ходе синтеза флавоноидов активность генов халконсинтазы и других ферментов может регулироваться следующими факторами: цитокининами, криптохромом -1, фитохромом-А, низкими температурами. При этом в работе было высказано предположение, что процесс регуляции происходит через гипотетический общий для этих ферментов механизм (Wade et al., 2003).

Подобным образом была показана возможность регулирования синтеза антоцианов в созревающих плодах клубники (Griesser et al., 2008). Японские коллеги (Kodan et al., 2002) изучили возможность регуляции фенольного метаболизма у густоцветной сосны (*Pinus densiflora*) путем воздействия на экспрессии генов, кодирующих ферменты стилибен-синтазу (STS) и халкон-синтазу (CHS), рис 5.

Таким образом, было выявлено, что синтез основных классов флаваноидов проходит через стадию образования молекулы Р-кумарои́ла-коэнзима А. Воздействие на эту молекулу различных ферментов инициирует в дальнейшем синтез самых разных классов фенольных веществ (рис. 1, 2):

1. Стилибен-синтазы (STS) – синтез резвератрола и далее –стильбенов;
2. Шикимат-О-гидроксициннамоил-трансферазы (НСТ) - биосинтез Р-кумарил-шикимата и далее - лигнина;
3. Халкон-синтазы (CHS) – биосинтез нарингенин-халкона и далее- всех последующих молекул;
4. Халкон-редуктазы (CHR1) – образование изолитиквиритигенина – непосредственного предшественника синтеза по первому пути (второй путь проходит через стадии образования нарингенин-халкона и нарингенина).

Интересным и перспективным и, возможно, ключевым для модификации метаболизма фенольных метаболитов ферментом является циннамоил-СоА-редуктаза (cinnamoyl-CoA reductase (CCR)).

Данный фермент участвует в начальных стадиях формирования мономеров лигнина. Было выявлено, что блокирование экспрессии соответствующих этому ферменту генов у мутантных форм растений томата привело к существенному возрастанию в листьях и стеблях содержания растворимых форм фенольных метаболитов, что в целом, позитивно сказалось на антиоксидантных свойствах и экстрактов из плодов.

Считается, что первый тип (халкон-изомеразы I) распространен в растениях повсеместно, а второй (халкон-изомеразы II) по всей видимости, характерен только для растений - представителей семейства бобовых (Ralston, 2005). Есть данные, что специфические особенности функционирования этого дополнительного фермента помогают ему превращать изоликвиритигенин в ликвиритигенин. В итоге у бобовых растений имеет место дополнительный вариант модификации базовой структуры молекул – флавоноид ликвиритигенин, который сам по себе является предшественником обширного списка флавоноидных метаболитов - изофлавоноидов.

Третий тип халкон-изомеразы был выделен пока только из одного вида бобовых растений - солодки щетинистой - *Glycyrrhiza echinata* (Kimura et al., 2001). Про эти ферменты имеются экспериментальные данные, что они могут воздействовать на оба типа вещества-субстрата (нарингенин-халкон и изоликвиритигенин). При этом данные ферменты характеризуются наименьшей активностью среди всех трех известных типов (Kimura et al., 2001).

Участие халкон-изомераз и других ферментов в синтезе отдельных классов представлено на рис.6 (цитируется по Ralston, 2005).

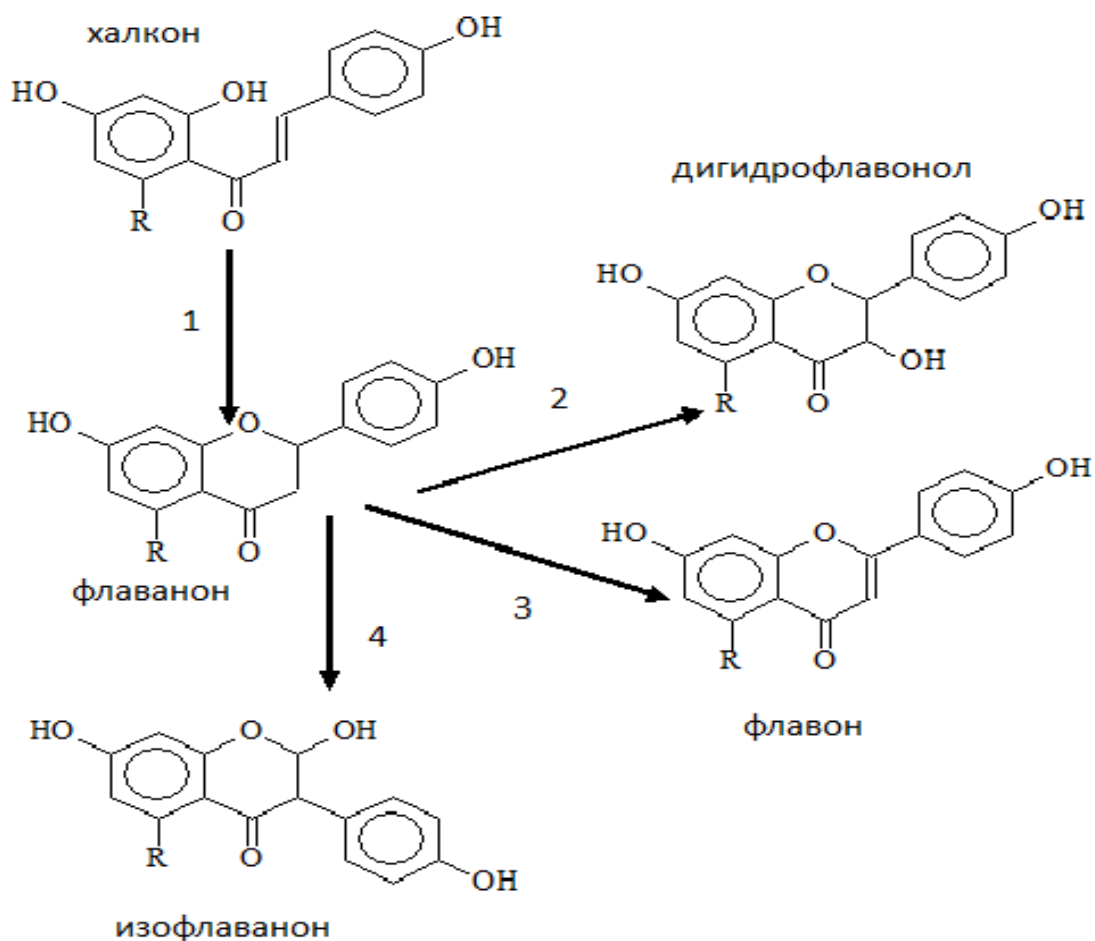


Рисунок 6. Участие основных ферментов
в биосинтезе ключевых классов флавоноидов

Примечание: СНІ – халкон-изомеразы, F3H – флаванон-3-В – гидроксилаза, FNSII – флавонон-синтаза (известны 2 типа), IFS – изофлавонон-синтазы.

Как следует из представленных данных, у большинства видов растений после образования единого общего предшественника – нарингенин-халкона, на последующих этапах схему процессов синтеза флавоноидов и родственных им метаболитов в целом можно представить в виде некоей метаболической сети. Общий принцип ее организации представлен на рисунке 7 (цитируется по Vogts, 2006, с дополнениями).

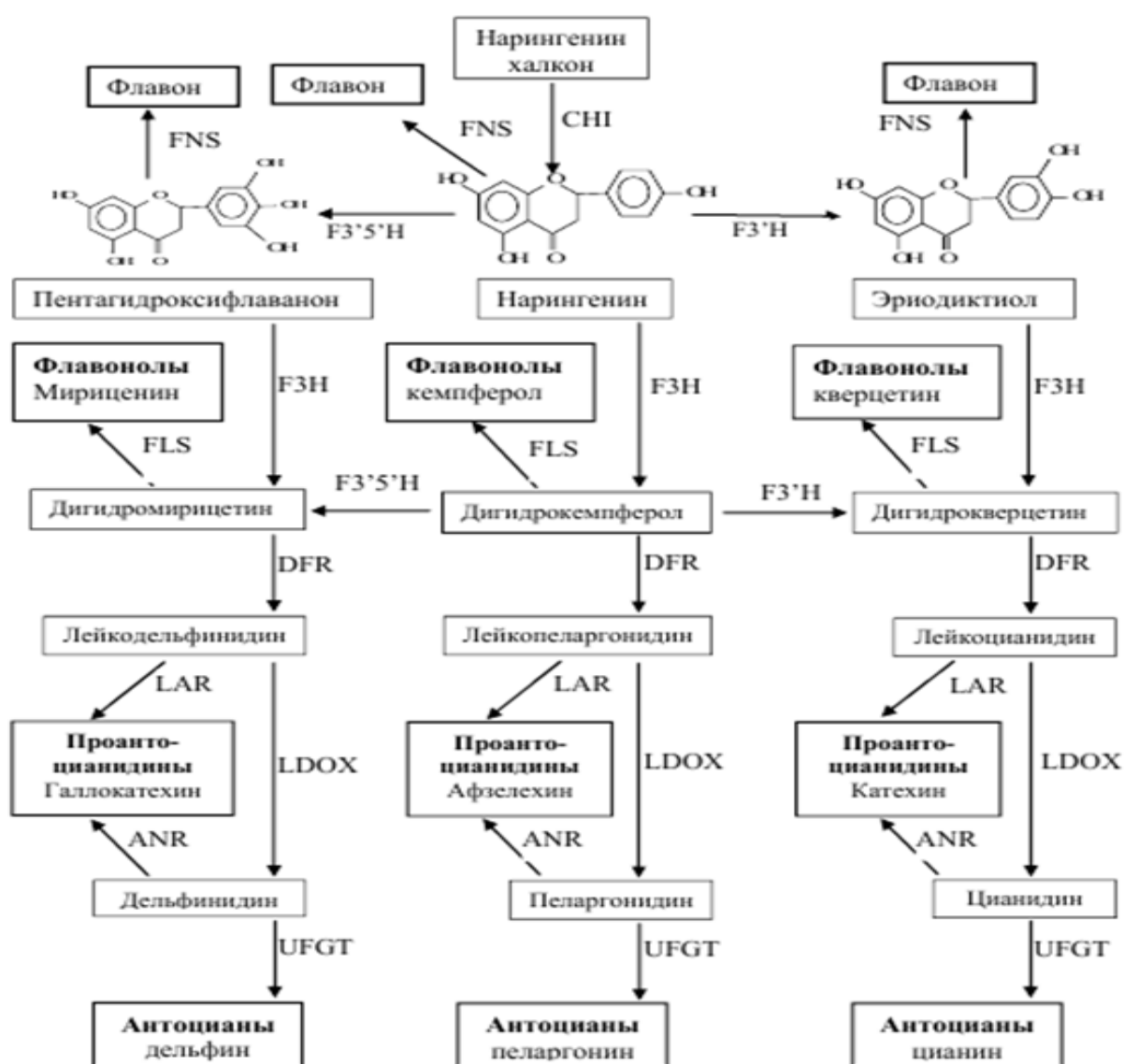


Рисунок 7. Участие отдельных ферментов в образовании отдельных классов флавоноидов (цит. по Vogs, 2006).

Примечание: **CHI** - халкон-изомеразы I, II и III; **FNS** – флавонон-синтазы I и II, **F3'5'H** - флавонон-3'-5' гидроксилаза; **F3'H**- флаванон-3'-гидроксилаза; **F3H** - флавонон-3-β гидроксилаза; **FLS**- флавонол-синтаза (дигидрофлавонол-диоксигеназа); **DFR** – дигидрофлавонол-4-редуктаза; **LDOX** – лейкоантоцианидин-синтаза; **LAR** – лейкоантоцианидин-редуктаза; **ANR**-антоцианидин-редуктаза; **UFGT** – UDP-флавонол-3-О-глюкозил-трансфераза (антоцианидин-3-О-глюкозил-трансферазы).

Выявлено, что одни и те же ферменты вполне способны функционировать с различными веществами, катализируя в целом некий стандартный набор биохимических реакций:

1) Флаван-синтазы (FNS) способны использовать в качестве субстратов различные типы флавононов – пентагидроксифлаванон, нарингенин и эриодиктиол, превращая их в соответствующие флавоны.

2) Флаванон 3'- и флаванон 3'-5' гидроксилазы (F3'Н и F3'5'Н соответственно) могут присоединять гидроксильные остатки к кольцу **В** у молекул флаванонов и дигидрофлаванолов.

3) Флаванон-3- β гидроксилаза (F3Н). Данный фермент может функционировать с несколькими типами флавононов, присоединяя к ним гидроксил в положении 3 и превращая их тем самым в дигидрофлавонолы.

4) Флавонол-синтаза (FLS) осуществляет синтез различных флавонолов из дигидрофлавонолов, образуя двойную связь между атомами углерода, находящимися в положении 2 и 3 и т.д.

Таким образом, синтез одного и того же флавоноида в растениях может осуществляться несколькими альтернативными путями, что, очевидно и может лежать в основе высокой пластичности их состава. При этом ферменты, осуществляющие метаболические преобразования, могут работать не с одной молекулой, а с несколькими близкородственными. В итоге многообразие исходных молекул достигается путем функционирования очень ограниченного списка ферментов. Кроме халкон-изомераз, группы близкородственных ферментов (изоэнзимов) нескольких типов известны и у такого класса, как флаван-синтазы. Фермент первого типа был выделен пока только из отдельных растений - представителей семейства сельдерейных (*Apiaceae*). Второй же фермент, по мнению авторов работы, имеет повсеместное распространение (Gerhardt et al., 2007). Помимо того, выявлено, что свойство образовывать изоэнзимы характерно и для ферментов, которые функционируют на начальных

этапах биосинтеза фенольных метаболитов, например, хоризмат-мутаза (Eberhard, 1996).

Современное понимание роли ферментов, осуществляющих синтез, с помощью которых растение может регулировать их качественный состав, приведены в таблице 7.

Таблица 7 (начало)

Основные ферменты биосинтеза флавоноидов и их функции


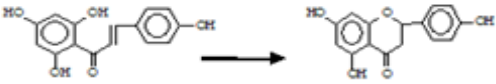
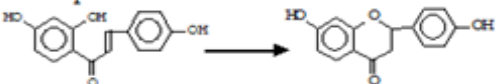
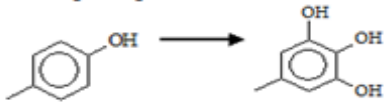
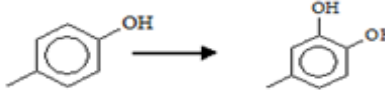
№	Название фермента, синонимы	Шифр	Осуществляемые реакции	Особенности реакции, регуляция
1	CHS, нарингенин-халкон-синтаза, 2 формы	2.3.1.74	<p>P-кумарил-CoA \rightarrow нарингенин-халкон:</p> 	Для реакции необходимы 3 H ⁺ , выделяется 3 молекулы CO ₂ . Сродство к различным типам субстратов зависит от pH
2	CHI, халкон-изомеразы I, II и III. II и III характерны только для бобовых	5.5.1.6	<p>Халкон-изомераза I: нарингенин-халкон \rightarrow нарингенин:</p>  <p>Халкон-изомераза II: изоликвиригенин-ликвиригенин \rightarrow ликвиригенин:</p> 	Оптимальными для реакции являются значения pH 8-8,5. Реакция ингибируется многими флавоноидами
3	F3'5'H- флаванон-3'-5' гидроксилаза	1.14.13.88	<p>Добавление 2 гидроксильных групп к В-кольцу. Результат: превращение нарингенина в пентагидроксифла-вон, а дигидрокемпферола в дигидромирицетин:</p> 	Необходимы NADPH и кислород
4	F3'H- флаванон-3'-гидроксилаза	1.14.13.21	<p>Добавление 1 гидроксильной группы к В-кольцу. Результат: превращение нарингенина в эриодиктиол, дигидрокемпферола в дигидро-кверцетин.:</p> 	Необходимы NADPH, кислород и H ⁺

Таблица 7 (продолжение)

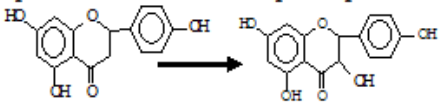
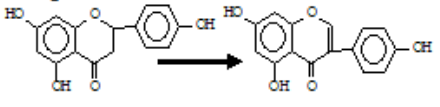
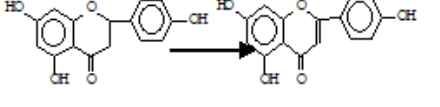
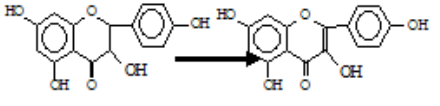
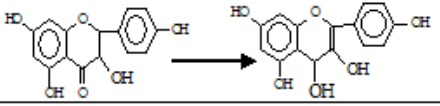
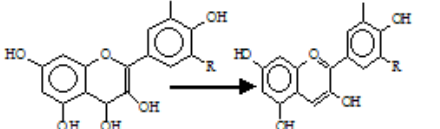
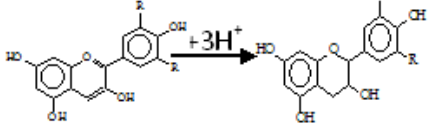
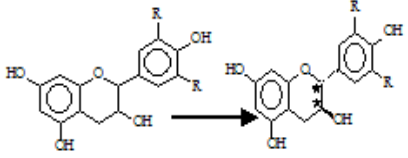
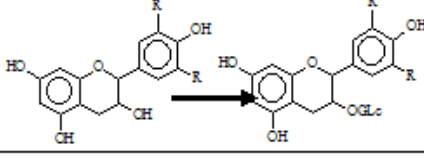
№	Название фермента, синонимы	Шифр	Осуществляемые реакции	Особенности реакции, регуляция
5	F3H, флаванон-3-β-гидроксилаза, нарингенин-2-оксиглутарат: кислородная оксидоредуктаза	1.14.11.9	<p>Превращение флаванонов во флаванолы (дигидрофлавонолы): нарингенина в дигидрокемпферол, эриодиктиола в дигидрокверцетин и т.д.:</p> 	Необходимы кислород и α-кетоглутаровая кислота
6	IFS, изофлавоно-синтазы, 2 альтернативных пути, не все ферменты выявлены		<p>Превращение нарингенина в изофлавоноиды</p> 	
7	FNS, флавоно-синтазы I и II, нарингенин, NADH: кислородные оксидоредуктазы	1.14.11.22	<p>Превращение флаванонов во флавоны: эриодиктиола в лютеолин, нарингенина в апигенин и т.д.:</p> 	Необходимы кислород и α-кетоглутаровая кислота
8	FLS- флавонол-синтазы, дигидрофлавонол-диоксигеназы	1.14.11.23	<p>Превращение дигидрофлавонолов во флавонолы:</p> 	Необходимы кислород и α-кетоглутаровая кислота
9	DFR – дигидрофлавонол-4-редуктазы, транс-дигидрофлавонол-редуктазы	1.1.1.2.19	<p>Превращение дигидрофлавонолов во флаван 3-4 диолы:</p> 	Необходим NADPH
10	LDOX-антоцианидин-синтазы, лейкопеларгонидин-диоксигеназы	1.14.11.-	<p>Превращение флаван 3-4 диолов в антоцианидины:</p> 	Необходимы кислород, H ⁺ и α-кетоглутаровая кислота
11	LAR– лейкоантоцианидин-редуктазы, флаван 3,4 диол-редуктаза	1.3.1.7.7	<p>Восстановление лейкоантоцианидинов до катехинов:</p> 	Необходим NADPH

Таблица 7 (окончание)

№	Название фермента, синонимы	Шифр	Осуществляемые реакции	Особенности реакции, регуляция
12	ANR-антоцианидин-редуктазы		Превращение антоцианидинов в катехины 	Гипотетические ферменты
13	UFGT – UDP-флавонол-3-О-глюкозил-трансферазы	2.4.1.15	Превращение антоцианидинов в антоцианы, гликозилирование. 	Источником глюкозы служит уридилдифосфат
14	Флавонол-3-О-глюкозил-L-трансферазы	2.4.1.91	Перенос глюкозы с уридилдифосфата на агликоны флавонолов. Механизм действия аналогичен UFGT	Источником глюкозы служит уридилдифосфат
15	Флавонол-3-О-глюкозил-L-рамнозил-трансферазы	2.4.1.159	Перенос рамнозы с уридилдифосфата на глюкозиды флавонолов. Механизм действия аналогичен UFGT	Источником рамнозы служит уридилдифосфат

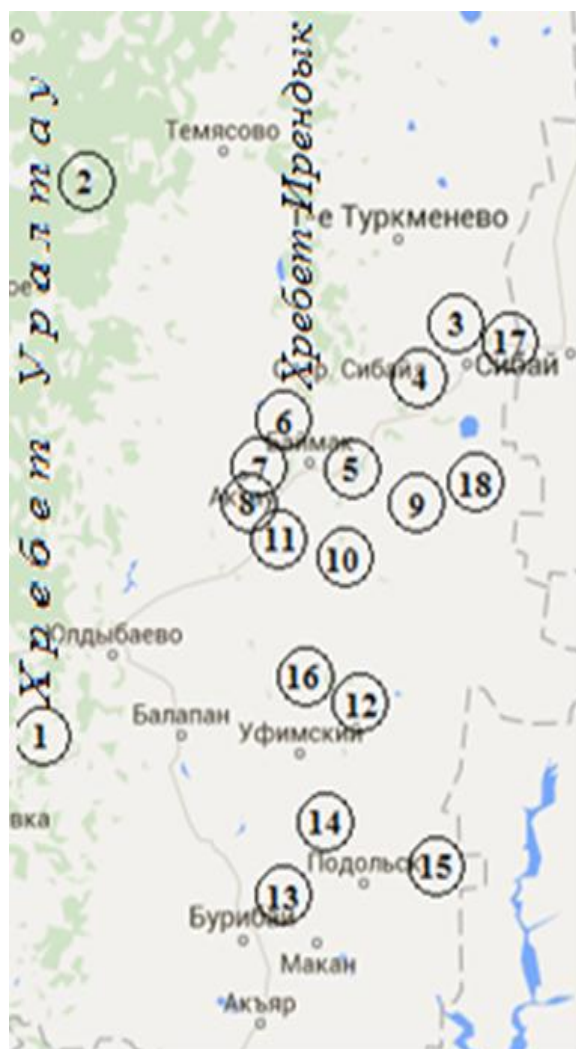
Таким образом, можно утверждать, что чрезвычайно большое разнообразие синтезируемых базовых агликонов флавоноидов является закономерным итогом действия на начальных этапах сравнительно небольшой группы ферментов. Они осуществляют одни и те же стандартные биохимические операции с похожими субстратами. В ходе дальнейшего метаболизма список возможных метаболитов расширяется по мере последующей модификации этих молекул: гликозилирования, димеризации, образование эфиров (например, галлатов), присоединения гетероатомов и т.д.

ГЛАВА 2. РАЙОН, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика объекта исследования.

Исследовали растения, произрастающие в Южном (Башкирском) Зауралье. На физической карте указано примерное месторасположение опорных точек, на которых располагались изученные нами ценопопуляции можжевельника казацкого и опорные точки сбора почвенных образцов.

Территория, на которой находились объекты исследования, располагается в нескольких районах РБ: Кугарчинском, Зилаирском, Баймакском и Хайбуллинском (рис. 8).



Образцы почв:

опорные точки 4,9,10,12,13,14,15, 16,17,18 -
пробная площадь 1,
опорная точка 13 - пробная площадь 2,
опорная точка 7 - пробная площадь 3,
опорная точка 11 - пробная площадь 4,
опорная точка 9 - пробная площадка 5;

Образцы растений *Juniperus sabina* L.:

опорные точки 1, 2, 6, 7, 8, 11 - 2007 год сбора,
опорная точка 11 - 2008 год сбора,
опорные точки 3, 5, 9, 11 - 2009 год сбора,
опорные точки 5, 9, 11 - 2016 год сбора.

Рисунок 8. Нумерация и местоположение точек сбора образцов почвы и растений.

Почвы с территорий опорных точек, согласно карте почвенного районирования, представлены горно-лесными серыми и темно-серыми для опорных точек 1 и 2, черноземами южного типа для точек 3, 4, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 с выходами скальных пород и пятнами солончаков, горно-лесными дерново-подзолистыми типами почв 5, 9, 10, 11.

Ландшафт для первой опорной точки сформирован известняково-доломитовыми отложениями карбона, для второй – песчаниками и глинистыми сланцами, а также их эффузивами ордовика, силура и нижнего девона. Для точек 3, 4, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15 типичны известняки, глинистые сланцы, песчаники, а также, туфо-песчаники, туфы и яшмы на восточном склоне периода среднего и верхнего девона, для точек 5, 9, 10, 11 наблюдается аналогичная ситуация, но кроме того имеются включения кремнистых пород нижнего и среднего девона. (Япаров, 2005).

2.2. Характеристика района проведения исследований.

В соответствии с ботанико-географическим районированием Европейской части СССР (Исаченко, 1980) территория проведения исследований имеет отношение к следующим подразделениям: Евразийская степная область (Западносибирская лесостепная провинция).

Согласно схеме природного районирования, разработанной А.А. Мулдашевым (Мулдашев, 2006), территория, на которой проводились исследования, относится к трем районам (рис. 9):

12. Лесостепной район восточного склона Южного Урала (рис. 1). Охватывает такие хребты, как Куркак, Крыкты, Ирендык и прилегающую к ним предгорную полосу местности. Рельеф в данном районе - хребтовый и грядово-мелкосопочный. В понижениях рельефа широко представлена сеть озерных котловин. Из почв в данном районе преобладают горные серые лесные почвы, выщелоченные и обыкновенные черноземы. Климат теплый, слабоувлажненный.

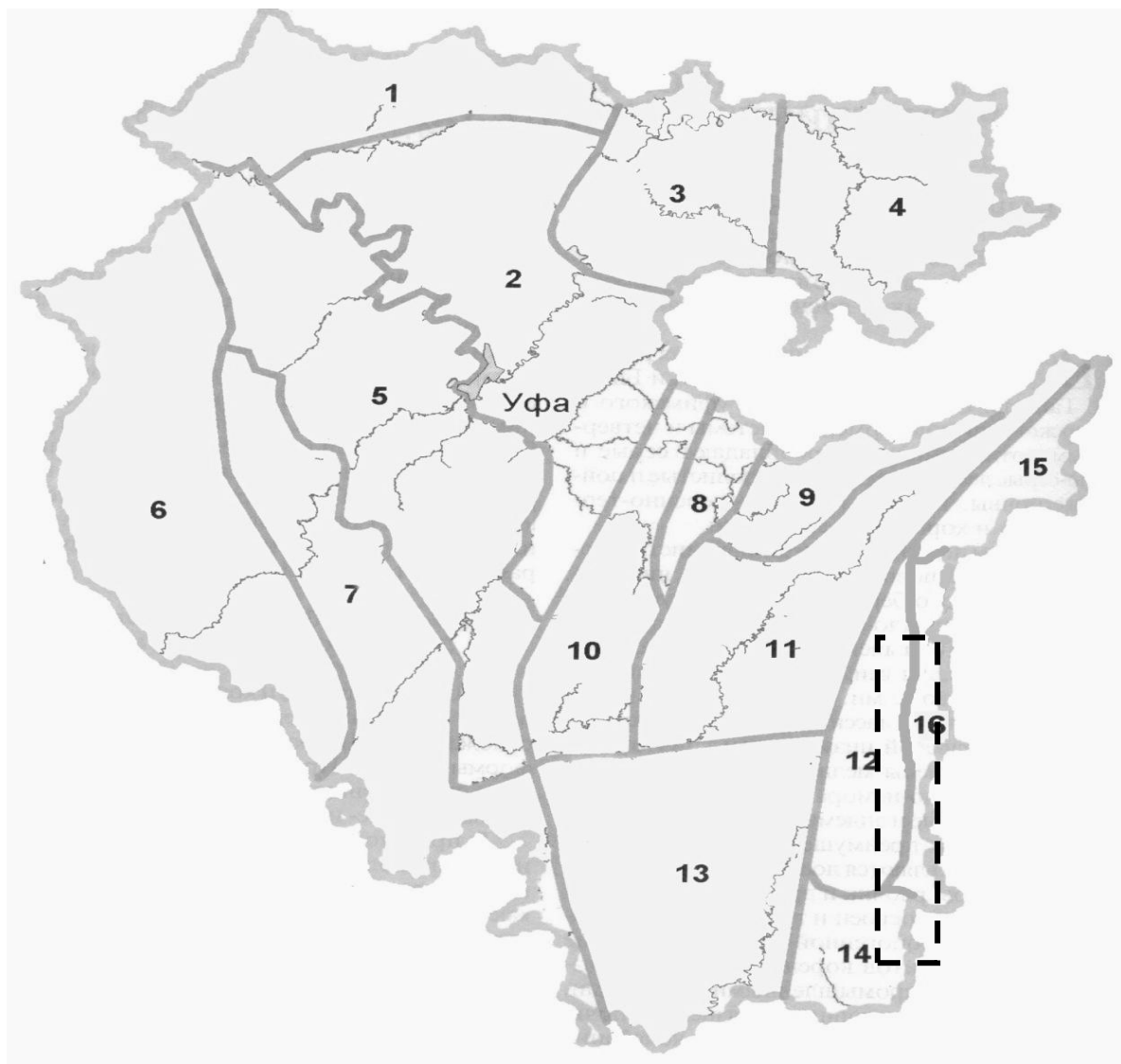



Рис. 9. Природное районирование РБ.

Примечание:  границы района исследований.

На рисунке 9 цифрами обозначены:

- 1-** Камско-Таныпский район широколиственных, широколиственно-темнохвойных и сосновых лесов;
- 2-** Забельский район широколиственных лесов;
- 3-** Район широколиственно-темнохвойных лесов Уфимского плато;
- 4-** Северо-восточный лесостепной и лесной район;
- 5-** Предбельский лесостепной район;
- 6-** Лесной и лесостепной район Белебеевской возвышенности;
- 7-** Предуральский степной район;
- 8-** Зильмердакский район широколиственно-темнохвойных лесов среднегорной части Южного Урала.
- 9-** Ямантауский район темнохвойных лесов и высокогорной растительности;
- 10-** Район горных широколиственных лесов западного макросклона Южного Урала;
- 11-** Район светлохвойных лесов

центральной части Южного Урала; **12-** Лесостепной район восточного склона Южного Урала. **13-** Лесной и лесостепной район Зилаирского плато; **14-** Акъярский степной район; **15-**Учалинский лесостепной район **16-** Сибайский степной район.

14. Акъярский степной район (рис. 9). Рельеф представляет собой пониженные увалисто-мелкосопочные равнины. Среднегодовое общее число осадков - 270-300 мм. Среднегодовая температура воздуха 1,8 °С. Сумма активных температур составляет 2300 °С. Климат теплый, засушливый. ГТК 0,70. Высота снежного покрова по данным на 10 марта - 30 см. Ранее более высокие уровни хребтов были заселены преимущественно, лиственничными, сосновыми и березовыми лесами. В настоящее время доминирующая растительность представлена преимущественно березовой лесостепью.

16. Сибайский степной район (рис. 1). Рельеф – широковолнисто-увалистые равнины. Климат теплый, засушливый. Среднегодовое общее число осадков - 350-270 мм. Среднегодовая температура воздуха 1,8 °С. Сумма активных температур составляет 2000-2200 °С. ГТК 0,85. Высота снежного покрова на 10 марта - 30 см. Преобладают обыкновенные черноземы. Район хорошо освоен и густо заселен.

2.3. Растительность исследуемой территории.

12. Лесостепной район восточного склона Южного Урала (рис. 9). В нижних частях хребтов представлены березовые колки, а также овражные осиново-березовые лесные островки в сочетании с настоящими разнотравно-ковыльными степями (класс *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, порядок *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969). В основном они представлены зональными богато разнотравными настоящими степями с преобладанием *Stipa zalesskii* (ассоциация *Amorio montani – Stipetum zalesskii* Yamalov ass. nova prov. (Ямалов, 2011). Кроме того, встречаются и ее петрофитные аналоги (ассоциация *Diantho*

acicularis – *Orostachietum spinosae* Schubert et al., 1981). Они расположены на щебнистых почвах, занимают верхние части холмов, небольших грив и увалов (Ямалов и др., 2013). Кроме того, также встречается растительность послелесных лугов (класс *Molinio-Arrhenatheretea* R.Тх. 1937 em. R.Тх. 1970).

14. Акъярский степной район (рис. 9). Растительность представлена в основном сухими ковыльными степями (класс *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Тх. ex Soó 1947, порядок *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969). Эти сухие ковыльные степи в настоящее время, большей частью распаханы или подверглись дигрессии в результате усиленного выпаса скота. Зональная растительность представлена лессинговоковыльными степями, относимыми к ассоциации *Scorzonero austriacae* – *Stipetum lessingianaе* Yamalov ass. nova prov. (Ямалов и др., 2013), которая объединяет бедные настоящие степи с преобладанием *Stipa lessingiana*. Кроме того, иногда встречаются и галофитные сообщества засоленных местообитаний класса *Festuco-Puccinellietea* Soó ex Vicherek 1973. Почвенный покров формирует южный подтип чернозема. Район освоен и относительно слабо заселен.

16. Сибайский степной район (рис. 9). Растительность представлена преимущественно настоящими разнотравно-ковыльными степями (класс *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Тх. ex Soó 1947, порядок *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969) и их различными антропогенными вариантами (класс *Polygono-Artemisietea austriacae*, Mirkin et al. in Ishbirdin et al. 1988). Наиболее широко представленными зональными степями в районе являются залесско-ковыльные степи ассоциации *Amorio montanae-Stipetum zaleskii* Yamalov ass. nova prov. (Ямалов, 2011).

Характеристика точек сбора можжевельника казацкого на территории Башкирского Зауралья.

Juniperus sabina L. (можжевельник казацкий) семейства *Cupressaceae* является широко распространенным древесным видом, обычно

распространенным на высоте 1000-3300 м над уровнем моря. Двудомный диплоидный ($2n=22$, имеются анеуплоиды с 23 и 24 хромосомами) стелющийся кустарник высотой 1-1,5 м, реже до 4 м (Мулдашев, Кучеров, 2005). Из-за способности к интенсивному вегетативному размножению быстро разрастается в ширину и образует плотные заросли. Типичное растение можжевельника казацкого представлено на рисунке 10.



Рисунок 10. Типичное растение *Juniperus sabina* L.

Объектами исследования служили образцы почвы и хвоя можжевельника казацкого (*Juniperus sabina*, подсемейство *Juniperoideae*, род *Juniperus*), собранные с опорных точек на территории Башкирского Зауралья в течение нескольких вегетационных сезонов (2007-2010 гг.).

Поскольку сбор образцов осуществляли несколько лет, нумерация ценопопуляций, в которых производился сбор образцов в каждом полевом сезоне, начинается с 1.

Летний полевой сезон 2007 года**Ценопопуляция 1-2007 (ОТ 1)****Рисунок 11. Ценопопуляция 1.**

Координаты: 52° 10' 10" С.Ш , 56° 43' 30" В.Д.

Расположена в 3-х км к востоку от д. Тазларово Зианчуринского района. Склон южной экспозиции. Антропогенное воздействие отсутствует. Ветошь 0 %. Подстилка 0 %. Средняя высота 30 см. Максимальная высота 50 см. Закаменность грунта 90 %.

Ценопопуляция 2-2007 (ОТ 6)

Координаты: +52° 38' 10" +58° 20' 30" Расположена в 3 км к северу от г. Баймак на западном и юго-западном склоне г. Ирендык.



Рисунок 12. Ценопопуляция 2.

Западная экспозиция склона. Антропогенное действие: выпас КРС, ценопопуляция находится рядом с дорогой. Закамненность 50%. Проективное покрытие 75%. Зеленые растения 50%. Ветошь 10%. Подстилка 10%. Средняя высота 25 см. Максимальная высота 59 см.

Ценопопуляция 3-2007 (ОТ 2)

Координаты: +53° +57° 30'

Расположена на г. Ташморон на правом берегу р. Кана в 2 км к востоку от д. Атик Бурзянского района.



Рисунок 13. Ценопопуляция 3.

Южная и юго-восточная экспозиция склона. Антропогенное действие отсутствует. Биоморфология: кусты можжевельника казацкого крупные и расположены очень кучно. Отличить отдельные особи невозможно.

Ценопопуляция 4-2007 (ОТ 7)

Координаты: +52° 38' 20" +58° 22' 50". Расположена 5,5 км к северо-востоку от г. Баймак. Северная экспозиция склона. Антропогенное воздействие: слабый выпас КРС.



Рисунок 14. Ценопопуляция 4.

Закаменность грунта 60%. Проективное покрытие 75 %. Зеленое растение 40%, ветошь 20 %, подстилка 15 %, средняя высота 30 см, максимальная высота 100 см.

Ценопопуляция 5-2007 (ОТ 8)

Координаты +51° 51' 35", +58° 25' 20.00"

Расположена в 300-700 м к западу и к северо-западу от д. Мамбетово. Северная экспозиция склона. Антропогенное воздействие: слабый выпас скота. Закаменность 20 - 30%.

Ценопопуляция 6-2007 (1-2008/1-2009, 2016) (ОТ 11)

Координаты - +51° 51' 30.00", +58° 25' 20.00"

Местоположение - Исследуемая популяция располагается в 40 км.к юго-западу от Баймака на горе в 300-700м к западу и северо-западу от деревни Мамбетово.

Экспозиция склона – юго-восточная. Антропогенное воздействие: умеренный выпас КРС. Абсолютная высота - 715 м. н.у.м.

1. Нижняя часть склона: закаменность 30%, процент зеленых растений – 60 %, подстилка – 15 % ветошь – 5 % .

2. Средняя и верхняя части склона: закаменность 90%, процент зеленых растений - 20 % ,подстилка 5 %, ветошь 10%.

Летний полевой сезон 2008 года (ОТ 11)

Популяция можжевельника располагалась на местности неподалеку от г. Баймак. Отдельные опорные точки были расположены по градиенту высоты, начиная с вершины горы по направлению к подножью на склоне юго-восточной экспозиции с интервалом около 10 м. по вертикали.

Популяция 1-2008 (6-2007, 2009, 2016) (ОТ 11)

Координаты - +51° 51' 30.00", +58° 25' 20.00". Местоположение - исследуемая популяция располагается в 40 км к юго-западу от Баймака на горе в

300-700 м к западу и северо-западу от деревни Мамбетово. Экспозиция склона – юго-восточная. Антропогенное воздействие: умеренный выпас КРС. Абсолютная высота - 715 м. н.у.м.

1. Нижняя часть склона: закамненность 30%, процент зеленых растений – 60 %, подстилка – 15 % ветошь – 5 % , крутизна склона - 10° - 25°.

2. Средняя и верхняя части склона: закамненность 90%, процент зеленых растений - 20 % ,подстилка 5 %, ветошь 10%, крутизна склона 25° - 35°.

Образцы хвои отбирали с одних и тех же растений можжевельников ежегодно.

Летний полевой сезон 2009 года.

Ценопопуляция 1-2009(1-2008/6-2007, 1-2016) (ОТ 11) – окрестности с. Верхнее Мамбетово. Местоположение - склон горы восточной экспозиции.

Координаты - 51° 51' северной широты, 58° 25' восточной долготы, абсолютная высота 715 м над уровнем моря).

Место сбора характеризовалось по типу закамненности грунта от средней до сильной, и следами смыва.



Рисунок 15. Ценопопуляция 1.

Ценопопуляция 2-2009 (2-2016) (ОТ 7) – 5,5 км к северу от Баймака.

Местоположение - склон холма, западная экспозиция. Общее число полевых сезонов - 3 (2007, 2009, 2016 г).

Координаты - $52^{\circ} 39'$ северной широты, $58^{\circ} 20'$ восточной долготы, абсолютная высота 582 м над уровнем моря).

Место сбора характеризовалось сильной степенью закамненностью грунта. Наблюдались множественные выходы скальной породы на поверхность. Следов смыва не наблюдалось.



Рисунок 16. Ценопопуляция 2.

Ценопопуляция 3-2009, (3-2016)(ОТ 9) – г. Кынгыртау.

Местоположение - 2,5 км до с. Баишево, восточная экспозиция.

Общее число полевых сезонов, проведенных на местоположении данной популяции – 2 (2009 , 2016г).

Координаты - $52^{\circ}30'$ северной широты, $58^{\circ}32'$ восточной долготы, абсолютная высота 510 м над уровнем моря.

Место сбора характеризовалось сильной закамненностью грунта и многочисленными следами смыва.



Рисунок 17. Ценопопуляция 3.

Ценопопуляция 4-2009 (ОТ 3) – 1 км от д. Мукасово.

Местоположение – подножие юго-западного склона, вблизи от сезонно-заболачиваемого участка.

Общее число полевых сезонов - 1 (2010 г).

Координаты - 52⁰46' северной широты, 58⁰ 34' восточной долготы, абсолютная высота 450 м. Закамененность грунта в точках сбора образцов была слабая.

Растения располагались вблизи заболачиваемого участка, у подножия холма.



Рисунок 18. Ценопопуляция 4.

Диаметр куртин исследуемых растений в среднем не превышал 5,5 м \pm 0,5 м, образцы с отдельных популяций отбирали в 6-10 биологических повторах.

Летний полевой сезон 2016 года.

Ценопопуляция 1-2016 (1-2009/1-2008/6-2007) (ОТ 11) – окрестности с. Верхнее Мамбетово. Местоположение - склон горы восточной экспозиции.

Координаты - $51^{\circ}51'$ северной широты, $58^{\circ} 25'$ восточной долготы, абсолютная высота - 715 м над уровнем моря).

Место сбора характеризовалось по типу закамненности грунта от средней до сильной, и следами смыва.



Рисунок 19. Ценопопуляция 1.

Ценопопуляция 2-2016 (2-2009) (ОТ 7) – 5,5 км к северу от Баймака.

Местоположение - склон холма, западная экспозиция. Общее число полевых сезонов - 1 (2007, 2009, 2016 г).

Координаты - $52^{\circ} 39'$ северной широты, $58^{\circ} 20'$ восточной долготы, абсолютная высота 582 м над уровнем моря).



Рисунок 20. Ценопопуляция 2.

Место сбора в верхней трети склона и в его середине характеризовалось сильной степенью закамненностью грунта. Наблюдались множественные выходы скальной породы на поверхность, со следами смыва.

В нижней трети, у подножия склона протекал ручей. Возле воды грунт был рыхлый, глубина залегания материнской породы составляла 30-45 см.

Ценопопуляция 3-2016, (3-2009) (ОТ 9) – г. Кынгыртау.

Местоположение - 2,5 км до с. Баишево, восточная экспозиция. Общее число полевых сезонов - 2 (2009, 2016 гг). Координаты - 52⁰30' северной широты, 58⁰32' восточной долготы, абсолютная высота 510 м над уровнем моря.

Место сбора характеризовалось сильной закамненностью грунта и многочисленными следами смыва.

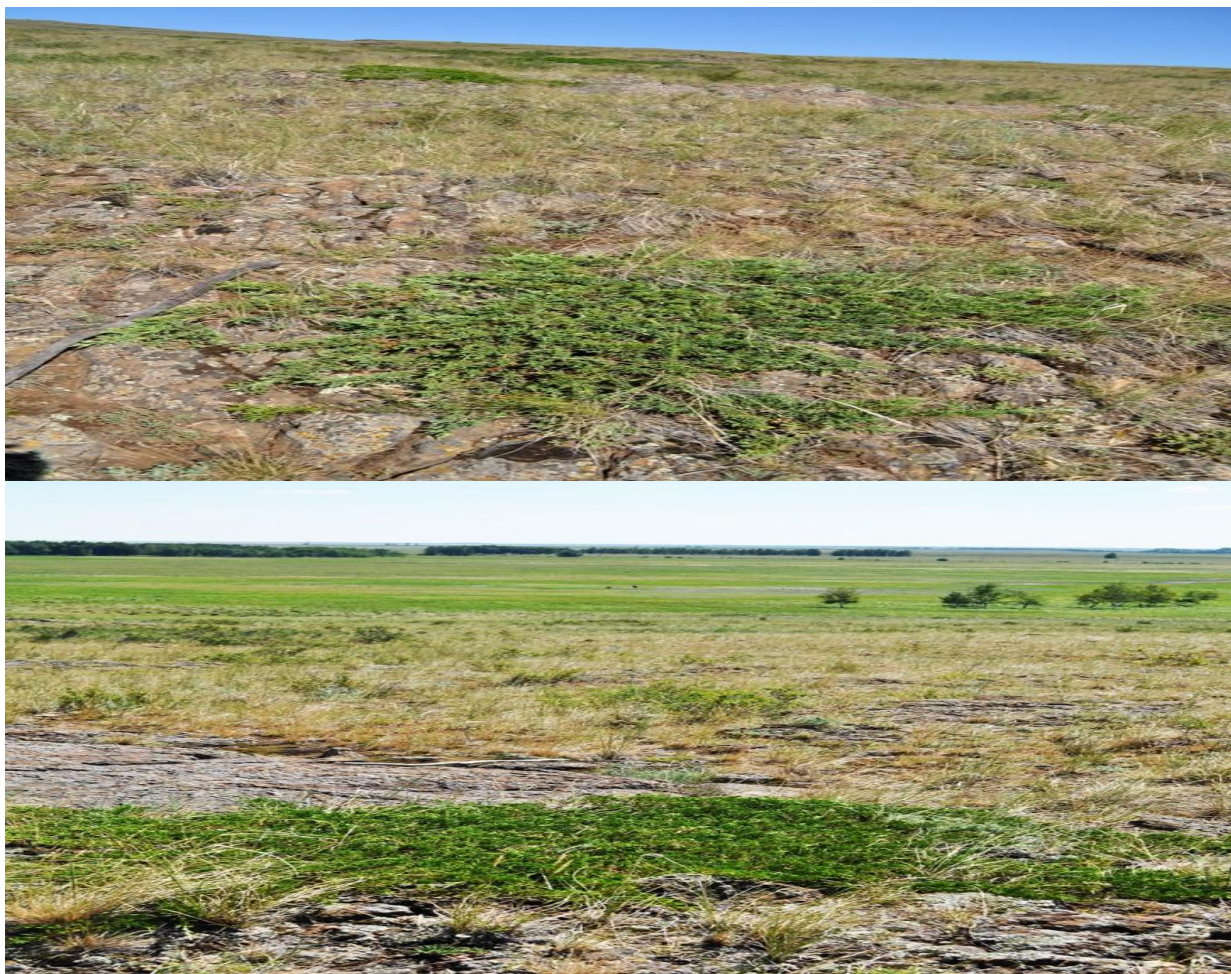


Рисунок 21. Ценопопуляция 3.

2.4. Анализ химического состава почв.

Отбор проб проводили на равнинной территории Южного Зауралья в зоне зауральского пеноплена. Почвенный покров представлен южный подтипом чернозема (Хазиев и др., 1995). Растительность представлена сухими ковыльными степями (класс *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, порядок *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969). Иногда встречаются галофитные сообщества засоленных местообитаний класса *Festuco-Puccinellietea* Soó ex Vicherek 1973 (Миркин, Наумова, 2012; Карпов, Юрицына, 2006).

Отбор проб проводили в 3 масштабных градациях, с характерными расстояниями 10 – 100 км, 100 м – 4 км и 1 – 14 м.

Меньшие по размерам пробные площади расположены внутри более крупной. Отбор проб проводили методом конверта. Минимальная анализируемая площадь составила 1 кв. м.

- 1) Пробная площадь 1. Расстояние между местоположением крайних опорных точек составляет около 120 км. Пробы отбирали в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84.
- 2) Пробная площадь 2. Почва в окрестностях Бурибаевского медно-колчеданного карьера. Образцы отбирали с шагом 0,1, 0,75 и 2 км от карьера по направлению 4 стран света. Итоговая площадь представляла собой квадрат 4*4 км. Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84.
- 3) Пробная площадь 3. Трансекта через поверхностный хлоридно-сульфатный солончак, проведенная от его центра до уровня замкнутого травостоя с шагом в 2 метра. Общая длина участка составила 12 м. Пробы почв отбирали в трехкратной повторности для каждой точки.
- 4) Пробы почв непосредственно из-под куртин можжевельника. Ввиду сильной закамненности грунта в местах обитания можжевельника казацкого, пробы почв удалось собрать только с поверхностного слоя (1 см). Пробы почв отбирались методом конверта. Из пяти точечных проб из-под растений можжевельника составлялась единая усредненная проба. (Муравьев и др., 2008).

Определение содержания элементов в пробах почв.

Определение рН солевой вытяжки.

Пробу почвы (в воздушно-сухом состоянии, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1-2 мм) массой 4г взвешивали на весах и пересыпали в коническую колбу. Дозатором приливали 100 мл раствора КСl 1N. Одновременно проводили холостой опыт без пробы почвы. Перемешивание производили в течение 3 минут. рН –метр настраивали по буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18. Считывание показателей рН проводили после погружения в

электрода в анализируемую суспензию не менее чем на 1 минуту (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение гидролитической кислотности почв по Каппену

Метод основан на титровании фильтрата с фенолфталеином 0,1н раствором КОН.

Форма кислотности, обусловленная ионами водорода, более прочно связанными в ППК и способными обмениваться только в нейтральной или щелочной среде. Эти ионы водорода труднее замещаются на основания и вытесняются только в растворы гидролитически щелочными солями. В качестве такой соли используется уксуснокислый натрий, образующий в растворе слабо диссоциирующую уксусную кислоту и сильное основание. рН раствора 8,2.

Гидролитически щелочная соль взаимодействует с ППК и почвенным раствором, поэтому в этом случае определяется общая кислотность почвы, которая включает актуальную и потенциальную кислотность, как обменную, так и собственно гидролитическую. Гидролитическую кислотность выражают в мг*экв на 100 г почвы, с введением поправочного коэффициента на полноту вытеснения водорода, $P=1,75$ (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Сумма подвижных оснований (СПО) мг/экв на 100 г. Общее содержание в ППК катионов кроме Н, Al, Fe выражается м-экв/100 г почвы. Определение проводилось по методу, основанному на извлечении катионов из ППК раствором кислоты и титровании его щелочью при нагревании (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение валового содержания валового фосфора и калия. Стандартный метод определения валового фосфора и валового калия в почвах естественного и нарушенного сложения, во вскрышных и вмещающих породах. Применяется при выполнении почвенных, агрохимических и мелиоративных обследований.

Метод основан на определении элементов в почвах, предварительно подвергнутых разложению различными методами (спекание, фтористоводородной кислотой и др.).

Определение фосфора производили по молибденовофосфорной сини в присутствии аскорбиновой кислоты, оптическую плотность окрашенного раствора определяли при длине волны в 650 нм и выше относительно нулевого раствора. Определение калия проводили на пламенном фотометре после осаждения гидроксидов. Для расчета валового фосфора в почве строили градуировочные графики. По графику находили массовые концентрации пятиоксида фосфора во взятом для анализа растворе и вычисляли валовый фосфор в почве (P_2O_5) в процентах по формуле:

$$P_2O_5 = (C * V1 * V3) / (10000 * V2 * m),$$

где с - массовая концентрация пятиоксида фосфора, найденная по графику, мкг/мл;

V1 - объем раствора после разложения почвы, мл;

V3 - вместимость мерной колбы, мл;

V2 - объем раствора, взятый на анализ, мл;

т - масса сухой почвы, г;

100 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;

1000000 - коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Расчет валового содержания калия.

Для расчета валового калия в почве строили градуировочный график. По графику находили массовую концентрацию калия в мкг/мл анализируемого раствора и вычисляли валовый калий в почве (K_2O) в процентах по формуле:

$$K_2O = (c \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 1,203) / (V_2 \cdot 10000 \cdot m),$$

где с - массовая концентрация калия, найденная по графику, мкг/мл;

V1 - объем раствора после разложения почвы, мл;

V3 - вместимость мерной колбы, мл;

V2 - объем раствора после разложения почвы, мл;

m- масса сухой почвы, г;

100 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;

1000000 - коэффициент пересчета микрограммов в граммы;

1,203 - коэффициент пересчета на окись калия.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа. (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение фосфора и калия по Мачигину.

Стандартный метод определения подвижных соединений фосфора и калия в сероземах, серо-бурых, бурых, каштановых, черноземах и других почвах пустынной, полупустынной, сухостепной и степной зон, карбонатных почвах других зон. Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы раствором углекислого аммония концентрации 10 г/дм³ при отношении почвы к раствору 1 : 20 и последующем определении фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия - на пламенном фотометре.

Содержание P₂O₅ и K₂O в почве определяли непосредственно по градуировочному графику (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение процентного содержания гумуса в почвах с хромовой смесью.

Применяли метод, основанный на определении гумуса методом фотоколориметрирования на ФЭК вытяжек почв, обработанных хромовой смесью.

Калибровочный график строили по результатам фотоколориметрирования растворов шкалы сравнения. Содержание гумуса (в %) рассчитывают по формуле:

$$Г = М * К * 100 / m,$$

где М - масса гумуса в анализируемой почве по градуировочному графику, мг; К - поправка на концентрацию восстановителя;

100 - коэффициент пересчета в, проценты;

m - масса пробы почвы, мг. (Минеев, 2001, Муха, 2010).

Гидролитическая кислотность. Определялась по методу Каппена в модификации ЦИНАО в разведении 1:150 для органических горизонтов почв.

Метод основывается на определении гидролитической кислотности по значению рН суспензии согласно таблицам, указанным в ГОСТ 26212 (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение водорастворимого бора по Бергеру и Труогу.

Метод основан на процессе получения окрашенных соединений бора с разными органическими реагентами - оксипроизводными антрихинона. Степень изменения окраски определяли колориметрически. (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Mo (определение валового молибдена по Добрицкой).

Метод основан на определении молибдена в форме молибден-роданидного комплекса оранжево-желтого цвета, который образуется в кислой среде с роданистым калием и двухлористым оловом. Определение производили в экстракте после извлечения комплекса органическим растворителем. Конечное определение производили на фотоэлектроколориметре (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Сu, Со (Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО).

Представляет собой стандартный метод определения подвижных соединений меди и кобальта в черноземах, каштановых и других почвах

степной, полупустынной и пустынной зон, в карбонатных почвах других зон. Метод основан на извлечении подвижных соединений меди и кобальта из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом: меди - с диэтилдитиокарбаматом свинца, кобальта - с 1-(2-пиридилазо)-2-нафталом.

По данным, полученным для растворов сравнения, строили градуировочный график. Массовую долю подвижных соединений меди (кобальта) в почве (X), млн-1, вычисляли по формуле:

$$X = K c - c_1,$$

где K - коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки K = 1, разбавленной в пять раз K = 5 и т.д.);

c - массовая концентрация меди (кобальта) в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн-1;

c₁ - массовая концентрация меди (кобальта) в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн-1 (Минеев, 2001, Муха, 2010).

Zn (Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО).

Метод основан на извлечении подвижных соединений цинка из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с дитизоном.

По результатам фотометрирования растворов сравнения строили градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации цинка в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, а по оси ординат - соответствующие им показания прибора. Массовые концентрации цинка в вытяжках почв и контрольном растворе

определяли по графику в пересчете на массовую долю в почве (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение Mn окислением его соединений перекисью свинца и азотной кислотой.

Метод основан на окислении соединений марганца помощью перекиси свинца и азотной кислоты в марганцовую кислоту колориметрическим методом.

SiO₂ Определение оксида кремния желатиновым методом.

Метод основан на выделении кремниевой кислоты из солянокислого раствора в присутствии желатина и определении диоксида кремния по разнице в массе до и после обработки фтористоводородной кислотой. Для анализа используются растворы почв, из которых предварительно удалены ионы железа.

Содержание кремния в виде кремнезема SiO₂ вычисляли по формуле:

$$\text{SiO}_2 \% = a \times 100 \times K_w / c,$$

где a – вес прокаленного осадка кремнезема, г; c – навеска почвы, взятая для сплавления, г; K_w – коэффициент для пересчета на сухую почву (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Al₂O₃ (Определение обменного (подвижного) алюминия по методу ЦИНАО).

Метод определения обменного (подвижного) алюминия в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного обследований угодий, контроля за состоянием почв и других изыскательских и исследовательских работ. Заключается в извлечении обменного (подвижного) алюминия из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного комплекса алюминия с хромазуолом С или ксиленоловым оранжевым в слабокислой среде и последующем фотометрировании окрашенного раствора. Влияние железа предотвращается восстановлением его до двухвалентного состояния аскорбиновой кислотой (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Метод определения Fe₂O₃ FeO в почвах.

При определении в почве двух- и трехвалентного железа готовили вытяжку из свежевзятых образцов почвы. Трехвалентное железо определяли в почвенной вытяжке титрованием трилоном Б. Двухвалентное железо определяли колориметрически с α-дипиридиллом с индикатором тимол фотоколориметрически (Минеев, 2001; Муха, 2010).

Определение валового содержания оксида титана.

Определение диоксида титана проводили с пероксидом водорода, с которым он образует желто-оранжевый комплекс. Для определения используется фильтрат, из которого предварительно удален диоксид кремния и устранено влияние трехвалентного железа.

Окраска устойчива при определенной кислотности (5 % раствор H₂SO₄) и при достаточном избытке H₂O₂, понижающей диссоциацию окрашенного комплекса. Концентрацию определяли с помощью фотоколориметра при длине волны λ=436 нм.

Расчет производили по формуле:

$$\text{TiO}_2 \% = \text{Дисп} \times \text{с} \times \text{V0} \times 100 / (\text{Дэт} \times \text{Val} \times \text{m} \times 1000),$$

где с – концентрация анализируемого раствора, найденная по калибровочному графику в мг Ti(TiO₂) на 100 мл;

m – навеска сухой почвы, г;

V0 – объем фильтрата после осаждения SiO₂, мл;

Val – аликвота, мл, Дисп – оптическая плотность испытуемого раствора;

Дэт – оптическая плотность эталонного раствора, близкого по окраске к испытуемому раствору (Минеев, 2001, Муха, 2010).

Определение кальция и магния комплексонометрически.

Определение производили в растворе, полученном после удаления полуторных оксидов и их аммиатов (Минеев, 2001; Муха, 2010). Метод основан на определении суммарного содержания кальция и магния в растворе при помощи титрования последовательно суммы кальция с магния и отдельно кальция по формулам:

$$\text{CaO \%} = (b \times n \times K \times 100 \times 0.028) / p,$$

$$\text{MgO \%} = ((a - b) \times n \times K \times 100 \times 0.020) / p$$

где, а – общее число трилона Б, пошедшее на титрование суммы кальция и магния, мл;

b – общее число трилона Б, пошедшее на титрование кальция, мл;

n – концентрация трилона Б;

K – поправка к титру трилона Б;

p – навеска почвы, соответствующая объему аликвотной части фильтрата из под R₂O₃;

0.028 – граммовое значение 1 мг-экв оксида кальция;

0.020 - граммовое значение 1 мг-экв оксида магния (Минеев, 2001, Муха, 2010).

2.5. Морфологические и биохимические параметры растений.

У *Juniperus sabina* L. был зарегистрирован ряд морфологических показателей: прирост с начала сезона вегетации, параметры отдельных куртин (площадь покрытия, средняя высота куртины, степень насыщенности окраски, наличие и местоположение некротических участков).

Биохимические параметры растений определяли в спиртовых экстрактах хвои, для отдельных популяций в шишкоягодах и стеблях. Анализировали валовые хроматограммы, в которых, также, были определены концентрации некоторых флавоноидов. Кроме того, определяли общую сумму флавоноидов в пересчете на рутин.

2.6. Определение спектров флавоноидов.

Анализ образцов можжевельника казацкого производился для шишкочягод, хвой и стеблей, собранных в период массового вызревания шишкочягод.

Всё растительное сырьё было высушено до воздушно-сухого состояния, измельчено до размеров частиц не более 2 мм.

Экстракцию производили из сырья, из навески в 20 мг поэтапно: гексаном (в три приема общим объемом растворителя 100 мл), после выпаривания гексана растительное волокно экстрагировали 70% этанолом (в три приема, объединяя отфильтрованные с помощью фильтров Шотта экстракты). Применение гексана в качестве предварительного экстрагента было вызвано необходимостью избавить образцы от различного рода неполярных органических веществ, не имеющих отношение к фенольным метаболитам. В дальнейшем при анализе образцов методом ВЭЖХ данные экстракты не анализировались.

2.7. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Постановка методики и условия проведения анализа.

Определение веществ в спиртовых экстрактах происходило в несколько этапов, каждый из которых является достаточно важным для получения конечного результата – определения состава экстракта или пробы. К сожалению, в настоящий момент не существует единой унифицированной методики хроматографического определения фенольных соединений в растительных экстрактах, поэтому отработка методики являлась очень важной практической задачей.

Первый этап включал в себя пробоподготовку. Здесь ключевую роль для дальнейшего определения играет состав растворителя и степень экстракции. Согласно рекомендациям ряда авторов, для очистки сырья от стиролов, каротиноидов, хлорофилла и других липофильных примесей растительный материал предварительно обрабатывают петролейным эфиром или гексаном (Клышев и др., 1978; Корулькин, 2007). В нашем случае использовали гексан.

Из свежего или сухого материала обязательно сначала принято выделять с помощью неполярного органического растворителя (например, петролейного эфира, гексана, бензола, хлороформа или эфира) нефенольные, неполярные вещества. Кроме просто избавления образцов от балластных веществ, в нашей ситуации решалась и другая задача - защита колонки от осаждения в ней этих соединений, поскольку при переходе с гексана в подвижную фазу из смеси воды и ацетонитрила выпадение этих веществ в осадок было более чем вероятным.

Фенольные соединения затем рекомендуется выделять путем экстракции ацетоном, этанолом, метанолом или водой, причем выбор растворителя определяется числом гидроксильных групп и остатков сахара в молекуле. В отдельных случаях растительные материалы подвергаются непосредственной экстракции щелочью, но это не всегда приводит к хорошим результатам (Харборн, 1968; Patsias, Papadopoulou-Mourkidou, 2000). В нашем случае в ходе сравнения разных растворителей, был выбран этанол как оптимальный по выходу интересующих нас веществ.

Второй этап заключался в подборе состава подвижной фазы элюирующего раствора для применения в выбранной системе и выборе длины волны идентификации (определяется оптимумами хроматографических пиков для веществ).

Третий этап – определение веществ. Здесь важен выбор типа стандартов и метода детектирования веществ (Hennion, 1999).

При выборе экстрагента испытывали водно-этанольные смеси 40, 70 и 90%. Для оценки степени экстракции параллельно спектрофотометрически определяли общую сумму флавоноидов в пересчете на рутин. Таким образом, отслеживались как общая сумма флавоноидов, так и содержание отдельных соединений, причем разными приборными методами.

Было обнаружено, что оптимальная экстракция флавоноидов из измельченного растительного сырья происходила при концентрации этилового спирта 70% и двухнедельной инкубации сырья, что согласуется с

общепринятыми стандартными методиками (Тюкавкина и др., 2008). Кроме того, этиловый спирт является полярным растворителем и в случае обращено-фазовой системы не вносит серьезных изменений в хроматографическую картину.

На следующем этапе работы было необходимо подобрать такое соотношение веществ в подвижной фазе и тот режим элюирования, которые позволяли бы при оптимальном времени проведения отдельного опыта максимально разделить вещества на фракции.

Были протестированы несколько вариантов состава элюента:

Вода:ацетонитрил:трифторуксусная кислота(ТФА) = 35:64,9:01

Вода:ацетонитрил (без ТФА) = 35:65

Вода:ацетонитрил (без ТФА) = 40:60

Вода:ацетонитрил:трифторуксусная кислота = 39.9:60:0.1

Вода:ацетонитрил = градиент (5-20 минут – 90:10=>40:60, 30-45 минут - 0:100=>90:10) (ТФА, здесь и далее – трифторуксусная кислота)

При анализе хроматограммы (рис. 22) становится заметным, что хроматографические пики «слипаются», а максимальное число соединений имеет время выхода, близкое к начальному этапу, то есть ко времени ввода образца в инжектор. В этом варианте требуется более четкое разделение пиков за счет увеличения времени удержания (Davankov et al., 2002). Частично время удерживания можно увеличить путем удаления из элюирующего состава ТФА (Сычов, 2006).

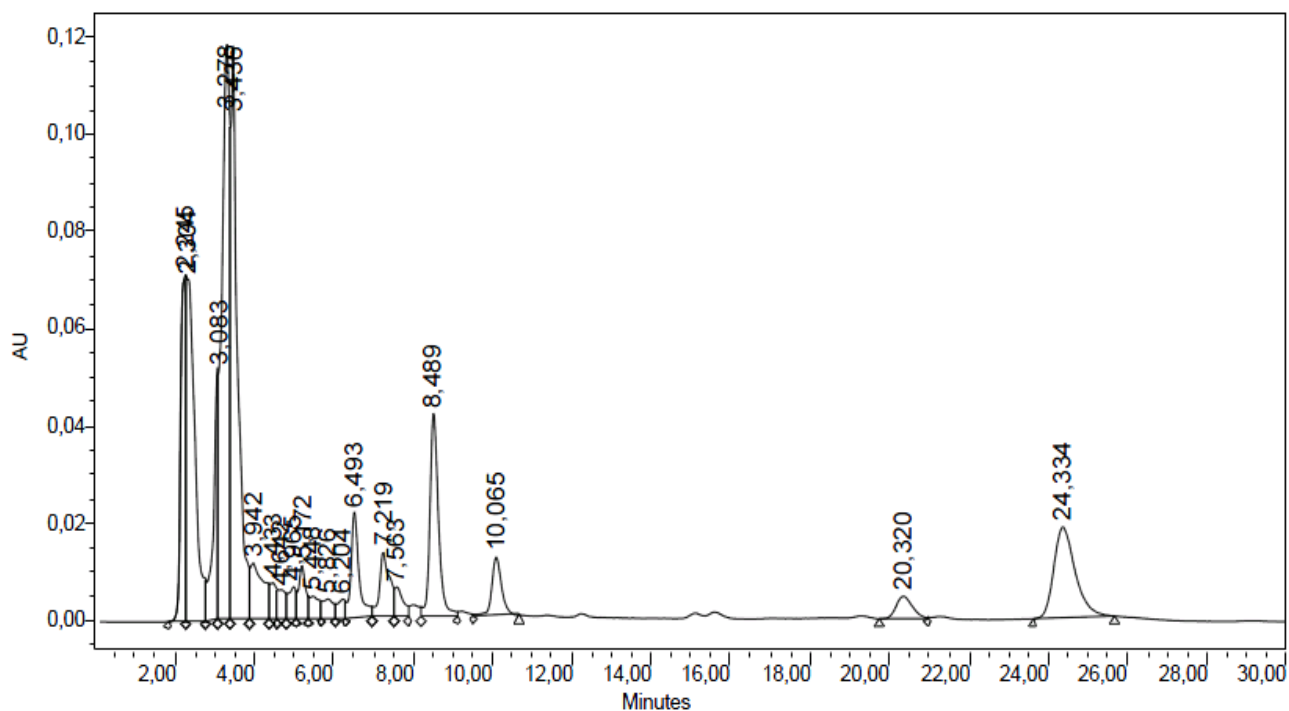


Рисунок 22. Хроматограмма экстракта можжевельника казацкого при соотношении растворителей: вода: ацетонитрил: трифторуксусная кислота (ТФА) = 35:64,9:01.

При отсутствии ТФА в элюенте пики имели размытый, менее четкий вид, поэтому было предложено изменить соотношение элюата в сторону уменьшения процентного содержания ацетонитрила и увеличения воды, что должно было привести к увеличению времени удержания веществ в колонке (Рис. 23).

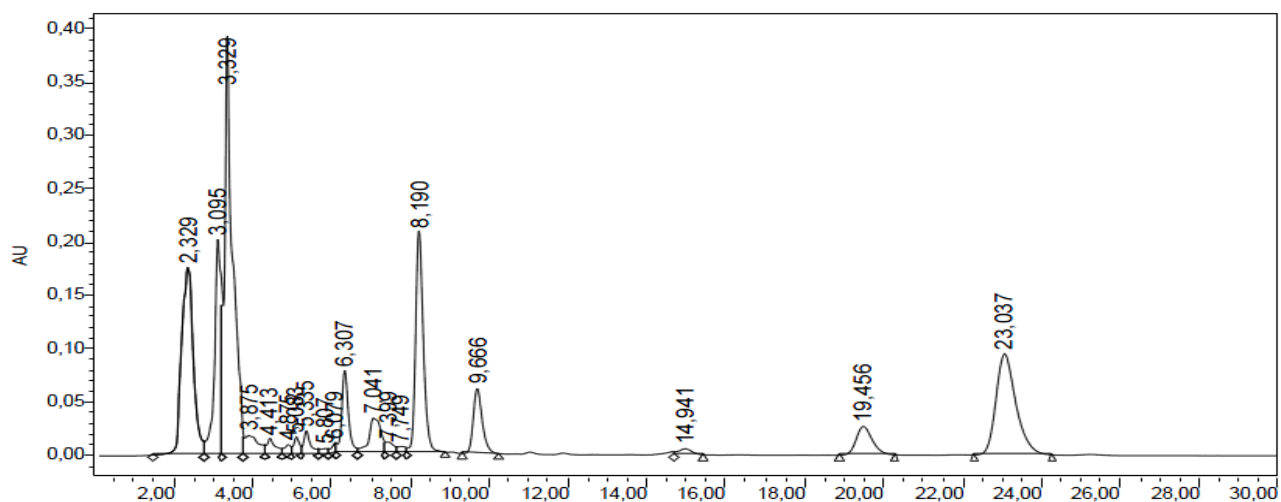


Рисунок 23. Хроматограмма экстракта можжевельника казацкого при составе элюента вода:ацетонитрил:трифторуксусная кислота = 39.9:60:0.1

Однако в этом варианте опытов при прочих равных условиях невозможным оказалось определение в пробе нарингина, который имеет время выхода в этом режиме рядом с рутином.

Поэтому была разработана методика определения флавоноидов в пробе можжевельника казацкого с использованием градиентного режима элюирования, который позволил разделить и идентифицировать как два разных вещества рутин и нарингин в пробе (рис. 24).

В опытах был использован метод детекции с внешним стандартом. Данный метод позволяет определить более точную концентрацию исследуемого вещества в пробе (образце), является хорошо воспроизводимым и требует малого общего числа анализируемого вещества (Тюкавкина и др., 2008). При этом детектируемое вещество не добавляется к элюирующему раствору, а его идентификация происходит по времени удержания стандартного вещества в той же хроматографической системе при прочих равных условиях.

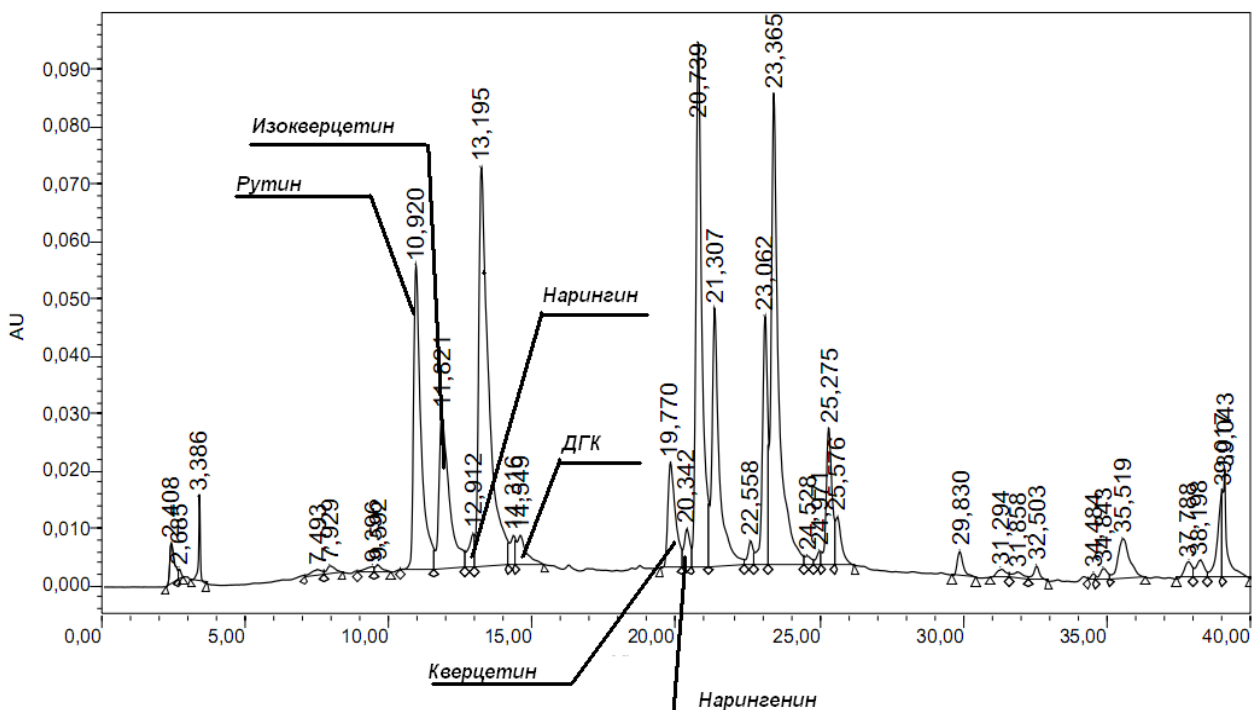


Рисунок 24. Хроматограмма экстракта можжевельника казацкого.

Градиентный режим.

В итоге, хроматографирование спиртовых экстрактов образцов для определения производили по отработанной и описанной выше методике в обратно-фазовом режиме на колонке Luna C18 250x4.6 мм, 5 мкм. Стандарты (Уфа, УНЦ ИОХ РАН, с.н.с., к.х.н. Иванов С.П.) и вещества в образцах детектировали при длине волны 275 и 360 нм. Режим изменения растворителей в подвижной фазе был использован градиентный.

2.8. Статистическая обработка. Применяли программные пакеты “Statistica 8.0” и MS Excel.

Сходство и различия между хроматограммами оценивали по коэффициенту Коха:

$$Jd=100 \cdot (T-S)/(n-1) \cdot S,$$

где T - сумма веществ в списках ($S_1+S_2+S_3+\dots+S_n$); S - общее число веществ ; n - число списков.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ГЛАВА 3. СТОХАСТИЧЕСКАЯ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ ПОЧВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ.

Механизмы перемещения и трансформации почвенных соединений различных элементов – неорганических и органических – известны достаточно давно (Пейве, 1961; Федоровский, 1979; Бульчук, 1973; Хазиев и др., 1995; Хазиев, 2005, 2011). Эти формы и механизмы перемещения между почвенными горизонтами и материнскими породами по вертикали и по горизонтали многочисленны, разнообразны и часто описаны фрагментарно (Кабата-Пендиас, 2005). Отметим два аспекта перемещений почвенных субстратов. Во-первых, отмечается сам факт относительно независимого перераспределения соединений в связи с их растворимостью, рН среды, общего засоления, общего числа органики, микробиологической и энзиматической активности почв и т.п. (Бульчук, 1973). В результате взаимного наложения этих процессов различия физико-химических свойств почв могут формироваться в соседних объемах, сопоставимых с объемом корнеобитаемой среды (Усманов и др., 1989).

Во-вторых, подвижность любого соединения в почвах определяется как свойствами самого соединения, так и особенностями среды. Подвижность и направление перемещения одних соединений не зависит от подвижности и распределения других соединений. В силу этого в почвах могут складываться практически любые комбинации соединений, имеющих в данном ландшафте или биогеоценозе (Усманов, Семенова, Щербаков и др., 2014; Щербаков, Мавлетова и др., 2016).

Ранее (Усманов и др., 2016) было высказано предположение, что для описания эффективных адаптаций растений *in situ* необходимо описание условий в корнеобитаемом объеме данного конкретного растения. Были приведены общие соображения и некоторые данные в пользу того, что корнеобитаемые объемы почвы даже для соседних растений могут различаться кардинально. Высказано предположение, что корнеобитаемые объемы могут меняться сразу

по многим параметрам, и эти изменения протекают в стохастическом режиме. На основании всего вышеизложенного было предложено расширить понятие «многомерная экологическая ниша растений» и ввести формулировку «индивидуальные пульсирующие многомерные ниши растений». Проверку устойчивости этого предложения удобно проводить в почвах Южного Зауралья, где отмечается высокая геохимическая, так и ландшафтная мозаичность. На этих почвах были получены следующие результаты:

3.1. Изменчивость в опорных точках равнинного Зауралья (пробная площадь 1).

Расстояние между площадками – 120 км с севера на юг и 15 км с запада на восток. Отбор почв осуществляли в 10 различных точках на территории Башкирского Зауралья в ареале распространения кл. *Festuca brometea* Вг.-Вл. Значения почвенных показателей представлены в таблице 8.

Таблица 8

Общие результаты статистического анализа данных показателей почв

Параметр	Статистика					
	Среднее	Стандартное отклонение	Мин.	Макс.	Уравнение	r^2
pH	6,19	0,55	5,01	6,99	$Y=0.09x+5.67$	0.27
СПО	25,49	14,55	9,68	49,46	$Y= 0.46x+22.95$	0.01
P_2O_5	94,62	13,00	73,38	111,90	$Y=-0.58x+97.8$	0.02
K_2O	106,82	16,99	75,90	121,40	$Y= 1,18x+100$	0.04
Hg	6,49	2,61	3,25	10,20	$Y=0,07x+6.1$	0.01
P	26,97	10,28	14,38	47,40	$Y= 0.87+22.17$	0.07
K	21,73	5,04	14,25	27,64	$Y= -0,37x+23,76$	0.05
Гумус	5,96	0,76	4,18	6,79	$Y= -0.1x+6.05$	0.15
ОН	5,72	2,62	1,40	10,10	$Y=-0.16x+6.59$	0.03
B	1,45	0,56	0,33	2,21	$Y= 0.05x+1.17$	0.07
Mo	0,03	0,01	0,02	0,06	$Y=0.001x+0.03$	0.03
Co	1,04	0,32	0,67	1,49	$Y= 0.003x+1.02$	0.001
Zn	0,20	0,12	0,04	0,43	$Y= 0.003x+0.188$	0.006
Cu	1,23	0,12	1,07	1,45	$Y= 0.01x+1.17$	0.07
Mn	56,62	13,40	33,60	78,10	$Y= -0.03x+56.79$	0.00
SiO_2	550,52	14,50	34,07	88,87	$Y= 2.4x+540.28$	0.25
Al_2O_3	132,20	3,14	9,64	19,52	$Y= 0.41x+132.94$	0.16
Fe_2O_3	3,85	1,62	1,53	6,12	$Y= -0.09x+4.36$	0.03
FeO	0,69	0,41	0,05	1,43	$Y= -0.03x+0.86$	0.06
TiO_2	1,34	0,40	0,94	1,90	$Y= 0.05x+1.07$	0.14
CaO	15,34	10,18	2,70	34,30	$Y= 0.9x+10.37$	0.07
MgO	3,37	1,28	2,30	6,61	$Y= 0.137x+2.62$	0,105

Примечание: СПО – сумма подвижных оснований

Пробы отбирали с территорий, расположенных в границах двух геохимических провинций: Баймак-Бурибаевской и Юлукско-Тубинской.

Показатели содержания веществ даны в мг/кг почвы. Уравнения описывают изменения соответствующих параметров в градиенте широты местности.

Как видно из таблицы 8, разброс значений концентраций очень велик и достигает 10-кратной разницы: см. Zn, FeO, CaO.

Таблица 9

Результаты статистического анализа данных «северной» группы

Параметр	Статистика					
	Среднее	Стандартное отклонение	Мин.	Макс.	Уравнение	r^2
pH	6,01	0,56	5,01	6,51	$Y = 0.19x + 5.33$	0.41
СПО	27,57	15,61	10,20	49,46	$Y = -0.41x + 28.99$	0.00
P ₂ O ₅	97,35	13,93	78,14	111,90	$Y = 4.08x + 83.08$	0.3
K ₂ O	106,50	16,67	75,90	120,80	$Y = -1.71x + 11.25$	0.04
Hg	5,93	2,70	3,25	10,20	$Y = -0.17x + 6.5$	0.01
P	23,07	8,83	14,38	33,92	$Y = 0.42x + 21.61$	0.01
K	22,38	5,40	14,25	27,64	$Y = 0.43x + 20.88$	0.02
Гумус	6,24	0,57	5,43	6,79	$Y = 0.13x + 5.78$	0.19
ОН	6,05	2,56	3,23	10,10	$Y = -0.77x + 8.75$	0.32
B	1,50	0,47	0,87	2,21	$Y = 0.11x + 1.11$	0.19
Mo	0,03	0,01	0,02	0,04	$Y = -0.001x + 0.32$	0.03
Co	1,01	0,34	0,67	1,49	$Y = -0.014x + 1.05$	0.01
Zn	0,20	0,10	0,04	0,30	$Y = -0.004x + 0.21$	0.01
Cu	1,20	0,12	1,07	1,32	$Y = -0.03x + 1.31$	0.22
Mn	53,40	13,08	33,60	70,32	$Y = 0.67x + 55.8$	0.01
SiO ₂	517.3	10,50	34,07	62,94	$Y = 5.2x + 334.11$	0.87
Al ₂ O ₃	124.5	2,28	9,64	15,76	$Y = 0.52x + 106.21$	0.19
Fe ₂ O ₃	3,96	1,84	1,53	6,12	$Y = 0.07x + 3.71$	0.05
FeO	0,80	0,50	0,05	1,43	$Y = -0.09x + 1.11$	0.1
TiO ₂	1,22	0,38	0,94	1,74	$Y = 0.04x + 1.06$	0.05
CaO	13,47	8,79	2,70	25,14	$Y = -4.2x + 28.05$	0.78
MgO	2,88	0,37	2,30	3,29	$Y = -0.02x + 2.97$	0.01

В то же время показатели распределения соединений в разной степени зависят от точки сбора образцов: значимые коэффициенты при переменных

членах уравнений регрессии выявляются только для суммы оснований, содержания подвижного К и общего фосфора. Во всех остальных случаях графические решения уравнений регрессии представляют собой линии, параллельные оси «х», что следует понимать, как нечувствительность содержания отдельного элемента к номеру (и соответственно - к местоположению) точки сбора образцов. Имеются лишь отдельные экстремальные значения.

Таблица 10

Результаты статистического анализа данных «южной» группы

Параметр	Статистика					
	Среднее	Стандартное отклонение	Мин.	Макс.	Уравнение	r^2
рН	6,4	0,4	6,0	7,0	$Y = 0.06x + 6.24$	0.07
СПО	21,8	12,9	9,7	42,9	$Y = 2.99x + 11.3$	0.19
P ₂ O ₅	93,8	12,9	73,4	111,9	$Y = -1.5x + 99.03$	0.05
K ₂ O	103,9	21,1	75,9	121,4	$Y = 6.96x + 79.48$	0.38
Hg	6,9	2,5	3,6	9,2	$Y = -0.23x + 7.69$	0.03
P	30,3	10,5	16,8	47,4	$Y = -0.97x + 33.72$	0.03
K	21,4	5,1	15,2	27,6	$Y = -0.003x + 21.41$	0.00
Гумус	5,8	0,9	4,2	6,6	$Y = -0.15x + 6.36$	0.1
ОН	5,0	2,5	1,4	8,7	$Y = 0.39x + 3.58$	0,09
B	1,5	0,6	0,3	2,0	$Y = 0.09x + 1.13$	0.08
Mo	0,0	0,0	0,0	0,1	$Y = 0.033$	0.00
Co	1,1	0,3	0,7	1,5	$Y = -0.04x + 1.2$	0.05
Zn	0,2	0,1	0,0	0,4	$Y = 0.01x + 0.16$	0.02
Cu	1,2	0,1	1,1	1,5	$Y = 0.016x + 1.19$	0.05
Mn	59,6	12,7	47,0	78,1	$Y = -1.13x + 63.55$	0.03
SiO ₂	607,3	151,5	458,7	888,7	$Y = 0.49x + 605.6$	0.00
Al ₂ O ₃	141,0	35,6	104,2	195,2	$Y = -1.46x + 1.46$	0.01
Fe ₂ O ₃	3,8	1,8	1,5	6,1	$Y = -0.02x + 3.86$	0.00
FeO	0,5	0,3	0,1	0,9	$Y = 0.05x + 0.34$	0.1
TiO ₂	1,5	0,4	1,0	1,9	$Y = -0.03x + 1.56$	0.02
CaO	13,5	12,3	2,7	34,3	$Y = 2.97x + 0.11$	0.2
MgO	3,7	1,6	2,3	6,6	$Y = 0.08x + 3.4$	0,01

Для дополнительной проверки достоверности различий между показателями и корреляционных связей массивы данных были поделены на две

группы: «северную» и «южную». В каждую из них было взято по шесть точек отбора (табл. 9 и 10). На рисунке 22 исследованные опорные точки представлены в градиенте север (1) - юг (10).

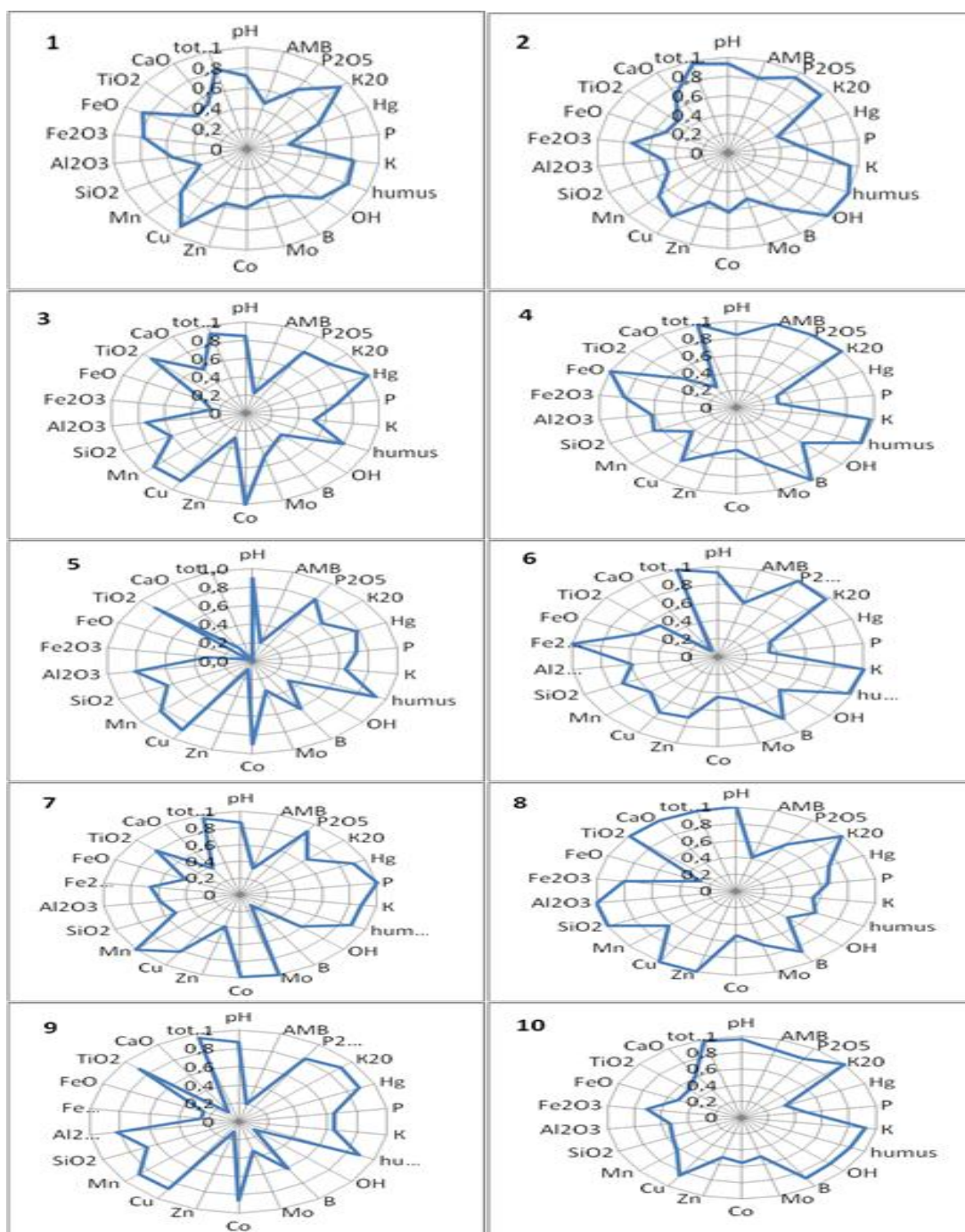


Рисунок 22. Содержание химических элементов в образцах почвы.

При переходе к круговым гистограммам относительной изменчивости содержания элементов (рис. 22) становится очевидной мозаичность распределения элементов в каждом отдельном местообитании. Практически нет одинаковых комбинаций исследованных элементов. На круговых диаграммах

для каждого показателя применено ранжирование по переменным - за 1 принято максимальное зарегистрированное его значение из таблицы 8. Остальные значения показателей представлены в долях от максимума.

Таблицы 11-13 показывают слабую связь между распределениями элементов.

Таблица 11

Общие реализованные корреляции внутрипочвенных показателей

1	1																					
2	-	1																				
3	-	-	1																			
4	-	0,7	-	1																		
5	-	-0,8	-	-0,8	1																	
6	-	-0,7	-	-0,7	0,8	1																
7	-	0,7	0,8	-	-0,7	-0,6	1															
8	-	-	0,8	-	-	-	0,8	1														
9	-	0,8	-	-	-0,6	-	-	-	1													
10	-	0,7	-	0,8	-0,8	-	-	-	-	1												
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1											
12	-	-0,7	-	-0,8	0,8	0,7	-	-	-	-0,8	-	1										
13	-	0,6	-	0,	-	-	-	-	-	-	-	-0,8	1									
14	-	-	-0,9	-	-	-	-0,8	-0,8	-	-	-	-	-	1								
15	-	-0,7	-	-0,8	0,9	0,8	-	-	-	-0,8	-	0,9	-0,7	-	1							
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1						
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,8	-	-	-	-	-	-	0,7	1					
18	-	0,7	-	0,6	-0,7	-0,6	0,6	-	-	0,6	-	-0,9	0,9	-	-0,8	-	-	1				
19	-	0,8	-	-	-0,7	-0,8	0,7	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-0,6	0,7	1			
20	-	-0,6	-	-	0,6	0,6	-0,7	-	-0,8	-	-	-	-	-	-	0,6	0,8	-	-0,7	1		
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22

Примечание: 1- рН , 2- СПО, 3 - P₂O₅, 4 - K₂O, 5-Нг, 6 - P, 7 - К, 8 – Гумус, 9 – ОН, 10- В, 11- Мо, 12 – Со, 13 - Zn, 14 – Сu, 15 - Mn, 16 - SiO₂, 17 - Al₂O₃, 18 - Fe₂O₃, 19 – FeO, 20 - TiO₂, 21 – СаО, 22 – MgO. Примечание: знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Для оценки особенностей прераспределения почвенных показателей весь массив данных был разделен на две половины: северную и южную, в соответствии с географическим месторасположением точек, а также

проанализирован целиком. Таким образом, общее число реализованных корреляций составило 62. При этом число возможных корреляций составило 231 $(22*21):2 = 231$. То есть было реализовано 26,8 % корреляций $(62/231*100\%)$ (табл. 11).

Таблица 12

Результаты корреляционного анализа северной группы опорных точек

1	1																						
2		1																					
3			1																				
4		0,8		1																			
5		-0,9		-0,9	1																		
6				-0,9		1																	
7				0,8	-0,9		1																
8								1															
9									1														
10					-0,9		0,9	0,8		1													
11		0,8		0,8		-0,8					1												
12				-0,9	0,9		-0,9					1											
13				0,9		-0,8	0,8					-0,9	1										
14			-1,0							-0,8				1									
15				-0,9	0,9	0,9	-0,9			-0,8		0,9	-0,8		1								
16																1							
17									-0,9								1						
18				0,9	-0,9		0,9						0,9	-0,9				1					
19				0,9						0,8		0,8	-0,9						1				
20									-0,9							0,8					1		
21																						1	
22																							1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	

Примечание: 1- рН , 2- СПО, 3 - P₂O₅, 4 - K₂O, 5-Нг, 6 - P, 7 - К, 8 – Гумус, 9 – ОН, 10- В, 11- Мо, 12 – Со, 13 - Zn, 14 – Cu, 15 - Mn, 16 - SiO₂, 17 - Al₂O₃, 18 - Fe₂O₃, 19 – FeO, 20 - TiO₂, 21 – CaO, 22 – MgO. Примечание: знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Общее число реализованных корреляций составило 24. При этом число возможных корреляций составляет $231 (22*21):2 = 231$. То есть всего было реализовано 10,4 % корреляций $(24/231*100\%)$ (табл. 12).

Таблица 13

Результаты корреляционного анализа южной группы опорных точек

1	1																					
2	-	1																				
3	-		1																			
4	-	-		1																		
5	-0,8	-0,8	-		1																	
6	-	-	-	-		1																
7	-	-	0,9	-	-		1															
8	-	-	-	-	-	-		1														
9	-	0,8	-	-	-	-	-		1													
10	0,9	-		0,8	-0,9	-	-	-		1												
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-		1											
12	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-		1										
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		1									
14	-	-	-	-	-	-	-0,9	-	-	-	-	-	-		1							
15	-	-	-	-	0,9	0,8	-	-	-	-0,8	-	0,8	-	-		1						
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		1					
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,8	-	-	-	-	-	-	-		1				
18	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-		1			
19	-	0,8	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		1		
20	-	-	-0,8	-	-	-	-0,9	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	0,9	-	-		1	
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		1	
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22

Примечание: 1- рН , 2-СПО, 3 - P₂O₅, 4 - K₂O, 5-Нг, 6 - P, 7 - К, 8 – Гумус, 9 – ОН, 10- В, 11- Мо, 12 – Со, 13 - Zn, 14 – Cu, 15 - Mn, 16 - SiO₂, 17 - Al₂O₃, 18 - Fe₂O₃, 19 – FeO, 20 - TiO₂, 21 – CaO, 22 – MgO. Знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Общее число реализованных корреляций составило 40. При этом число возможных корреляций составляет 231 ($(22 \cdot 21) : 2 = 231$). То есть всего было реализовано 17,3 % корреляций ($(40/231 \cdot 100\%)$). Корреляционная картина во всех случаях не повторялась (см. табл. 11, 12 и 13). Эта проверка еще раз показала взаимную независимость изменений концентраций исследованных соединений.

Пробная площадь 2. Содержание элементов в почвах окрестностей Бурибаевского карьера.

Участок равнинный, растительность класса *Festuca -brometea Br.-Bl.*, что указывает на мезоксероморфность условий. Масштаб участка 4x4 км (трансекты «север-юг» и «восток-запад»). Отбор проб проводили на расстоянии 0,1; 0,75 и 2,0 км от границ карьера в каждом из направлений: в целом каждая ось была длиной 4 км. Абсолютные значения этих почвенных показателей представлены в таблице 14. Показатели содержания веществ даны в мг/кг почвы.

Таблица 14

Содержание металлов в районе Бурибаевского карьера

Параметр	Статистика				
	Среднее	Стандартное отклонение	Мин.	Макс.	Уравнение
Cu	8,28	19,94	1,60	71,50	$Y = -8,21x + 16,08$
Zn	13,43	2,73	8,80	18,80	$Y = 0,09x + 13,34$
Ni	1,48	1,14	0,30	4,40	$Y = -0,47x + 1,92$
Fe	14,25	20,87	2,40	76,50	$Y = -10,26x + 24,57$
Co	7,50	5,33	0,00	17,50	$Y = -4,06x + 11,35$
Pb	0,47	0,94	0,00	3,20	$Y = 0,47x + 0,02$
Cd	0,03	0,07	0,00	0,20	$Y = -0,05x + 0,08$

Поскольку пробная площадь находится в зоне интенсивного антропогенного распространения солей металлов изменчивость их концентраций ожидаемо велика: Cu различается в 45 раз, Fe – в 32 раза, Ni – в 15 раз. Независимые изменения напряженностей факторов проявляются в низкой общей доле значимых корреляций между ними. Кроме того, корреляции между отдельными параметрами могут проявляться или не проявляться, либо менять

знак с (+) на (-) и, наоборот, в зависимости от особенностей местообитания и в динамике. (Щербаков, Мавлетова и др., 2016 а,б). Для дополнительной проверки достоверности корреляционных связей массивы данных по пробным площадям были поделены на фрагменты: отделили трансекты «север-юг» и «запад-восток», где было по 6 точек отбора. Выборки существенно уменьшились, но были достаточными для расчета корреляций. Для каждой пробной площади было сформировано по три группы данных. Корреляционная картина в общих чертах повторяет данные по пробной площади 1: корреляций мало, и эти корреляции не повторяются (табл. 15, 16, 17).

Таблица 15

Реализованные корреляции внутрипочвенных показателей, представленных в градиенте Север - Юг

Cu	1						
Zn	-	1					
Ni	-	-	1				
Fe	-	-	0,6	1			
Co	-	-	-	-	1		
Pb	-	0.8	-	-	-	1	
Cd	-	-	-	0.8	0.9	-	1
	Cu	Zn	Ni	Fe	Co	Pb	Cd

Примечание: знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Так, если в градиенте «Север-Юг» медь не имеет значимых корреляций, то «Запад – Восток» связывает Cu с Co и Pb со знаком (-).

Таблица 16

Реализованные корреляции внутрипочвенных показателей, представленных в градиенте Запад - Восток

Cu	1						
Zn	-	1					
Ni	-	-	1				
Fe	-	-	-	1			
Co	-0,84	-	-	--	1		
Pb	-0,97	-	-	-	0.84	1	
Cd	-	-	-	-	-	-	1
	Cu	Zn	Ni	Fe	Co	Pb	Cd

Примечание: знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Отметим, что Cu в табл. 15 не образует корреляций с указанными соединениями, но коррелирует с P, K и гумусом. В случае, когда корреляции рассчитаны для всей матрицы пробной площади 2 появляются корреляции с Zn и Fe, но со знаком (+) (табл. 17).

Таблица 17

Общая картина реализованных корреляций внутрипочвенных показателей

Cu	1						
Zn	0,65	1					
Ni	-	-	1				
Fe	0,77	-	-	1			
Co	-	-	-	0.72	1		
Pb	-	-	-	-	-	1	
Cd	-	-	-	-	0.82	-	1
	Cu	Zn	Ni	Fe	Co	Pb	Cd

Примечание: знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Таким образом, устойчивые корреляционные связи не образуются, что еще раз указывает на независимое перераспределение элементов и в условиях выраженных концентрационных градиентов. Возможное число корреляций во всех случаях составило 42 ($7*6=42$). При этом в обоих случаях представления данных в виде градиентов было реализовано 3 значимые корреляции, что составило 7,1 % от возможного общего числа.

Круговые диаграммы, представленные на рисунке 23, демонстрируют распределение тяжелых металлов вокруг карьера, с различным удалением от его центра.

При этом картина не повторяется для равноудаленных точек, и в целом напоминает аналогичную для первой пробной площади.

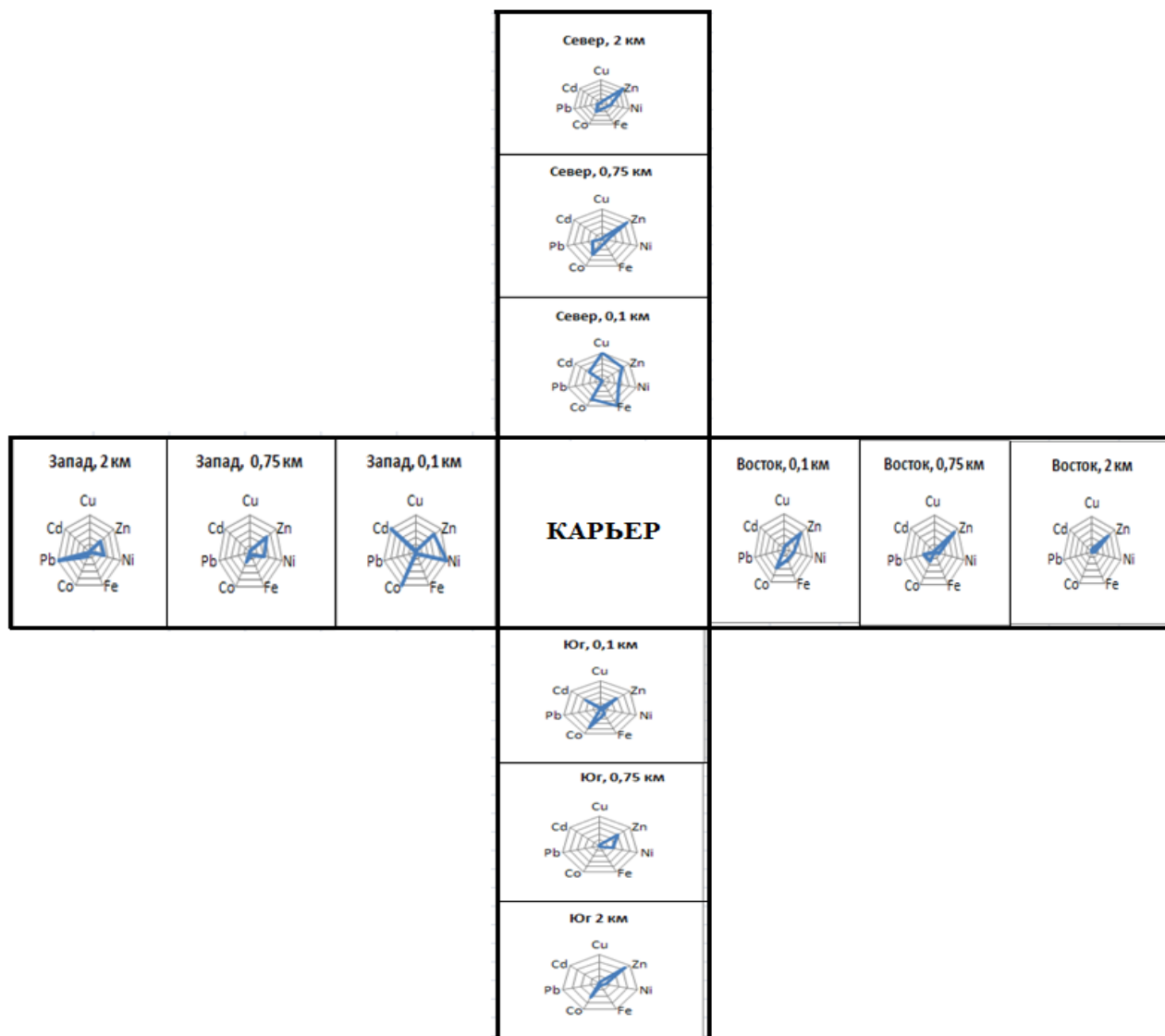


Рисунок 23. Содержание тяжелых металлов в окрестностях Бурибаевского карьера (круговые диаграммы построены по такому же принципу, как на рис.22).

3.2. Зависимость почвенных характеристик от высоты над уровнем моря (западный склон хребта Ирендык, пробная площадь 3).

Проанализировано 3 ряда местоположений растений *J. sabina* у подошвы горы, в середине и верхней трети склона. В каждой горизонтали было проанализировано по 10 точек под растениями *J. sabina*. Тип растительности – горная степь с очагово расположенными растениями *J. sabina*.

Как следует из представленных данных, по мере изменения высоты расположения опорных точек, почвенные показатели могут варьировать в

широких пределах. При этом показатель рН почвы более консервативен, по сравнению с показателем почвенной засоленности (рис. 24).

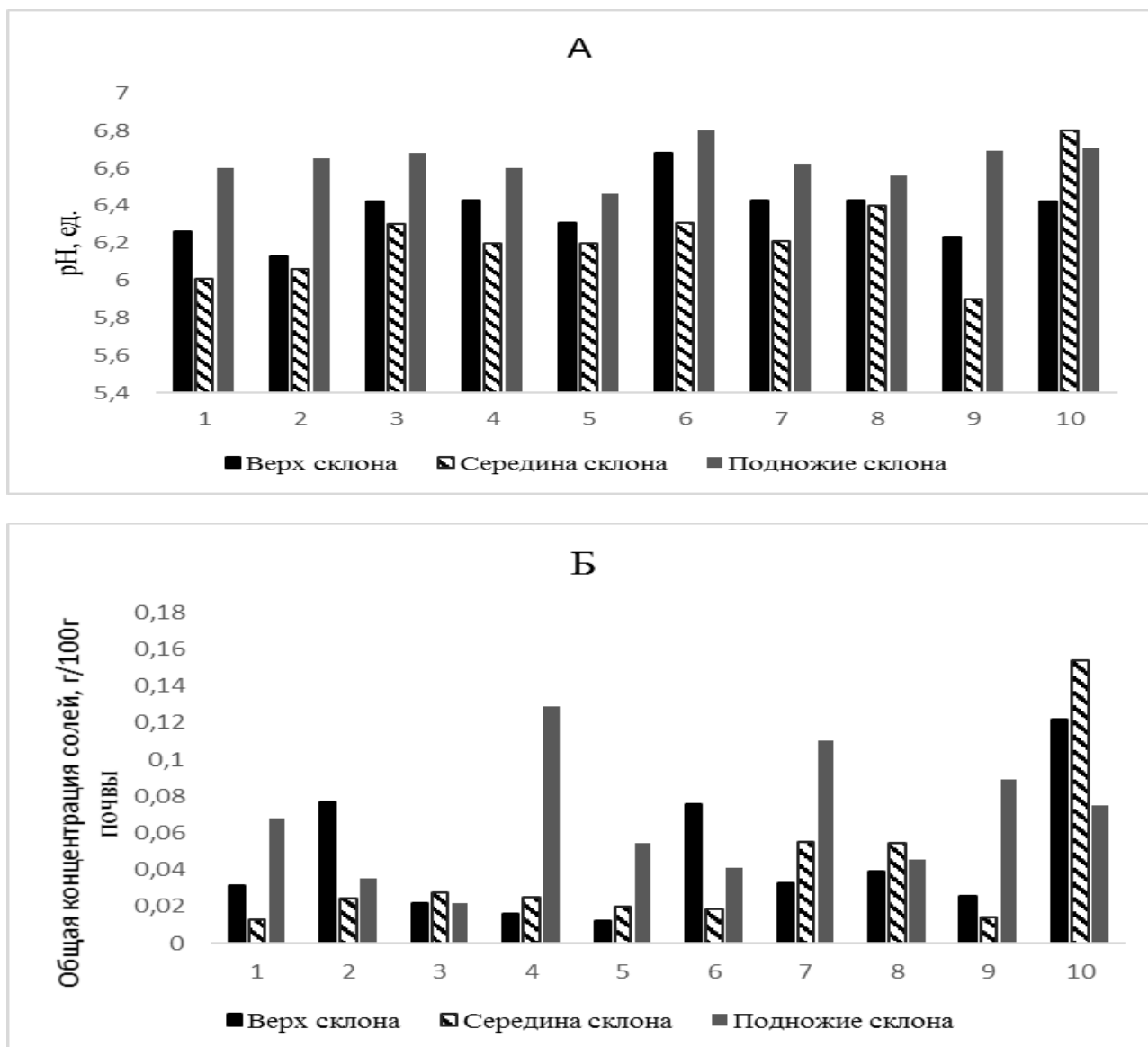


Рисунок 24. Изменчивость почвенных условий в местобитаниях *J. sabina*.

Примечание: А – изменение показателя рН почвы по градиенту склона, Б – изменение общей засоленности почвы по градиенту склона. По оси абсцисс: 1-10 – ряды отбора проб почв под куртинами можжевельника.

Как следует из представленных данных, по мере изменения высоты расположения опорных точек, почвенные показатели могут варьировать по-разному.

Таблица 18

Значения почвенных характеристик и ростовых показателей растений *J. sabina* в градиенте склона

Параметр	рН, ед.		Общая засоленность, г/100 г почвы		Годичный прирост, мм		Площадь, м ²		Высота растения, м		Количество хроматографических пиков, ед.		
	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	
Положение на склоне	Верх	6,13	6,68	0,01	0,12	0,25	0,63	12,01	87,92	0,22	0,67	15	22
	Середина	5,90	6,80	0,01	0,15	0,21	0,61	22,13	98,91	0,24	0,47	15	22
	Подножие	6,46	6,81	0,02	0,13	0,22	0,42	6,59	94,20	0,17	0,48	16	21

При этом показатель рН почвы более консервативен по сравнению с показателем почвенной засоленности. Установлено, что на фоне высокой изменчивости почвенных условий у растений *J. sabina* слабо и недостоверно меняются ростовые показатели и характеристики хроматограмм, однако сохраняется достаточно сильный разброс в показателях максимум-минимум (таблица 18).

3.3. Изменения почв по мере зарастания растениями *J. sabina* (пробная площадь 4).

Отбор проб производили с мест обитания можжевельника казацкого в течение двух полевых сезонов с разницей между двумя отборами в 7 лет. На рисунке 25 представлены графики динамики рН и показателя общего засоления за 2009 и 2016 годы для ценопопуляции с территории Верхнемамбетово.

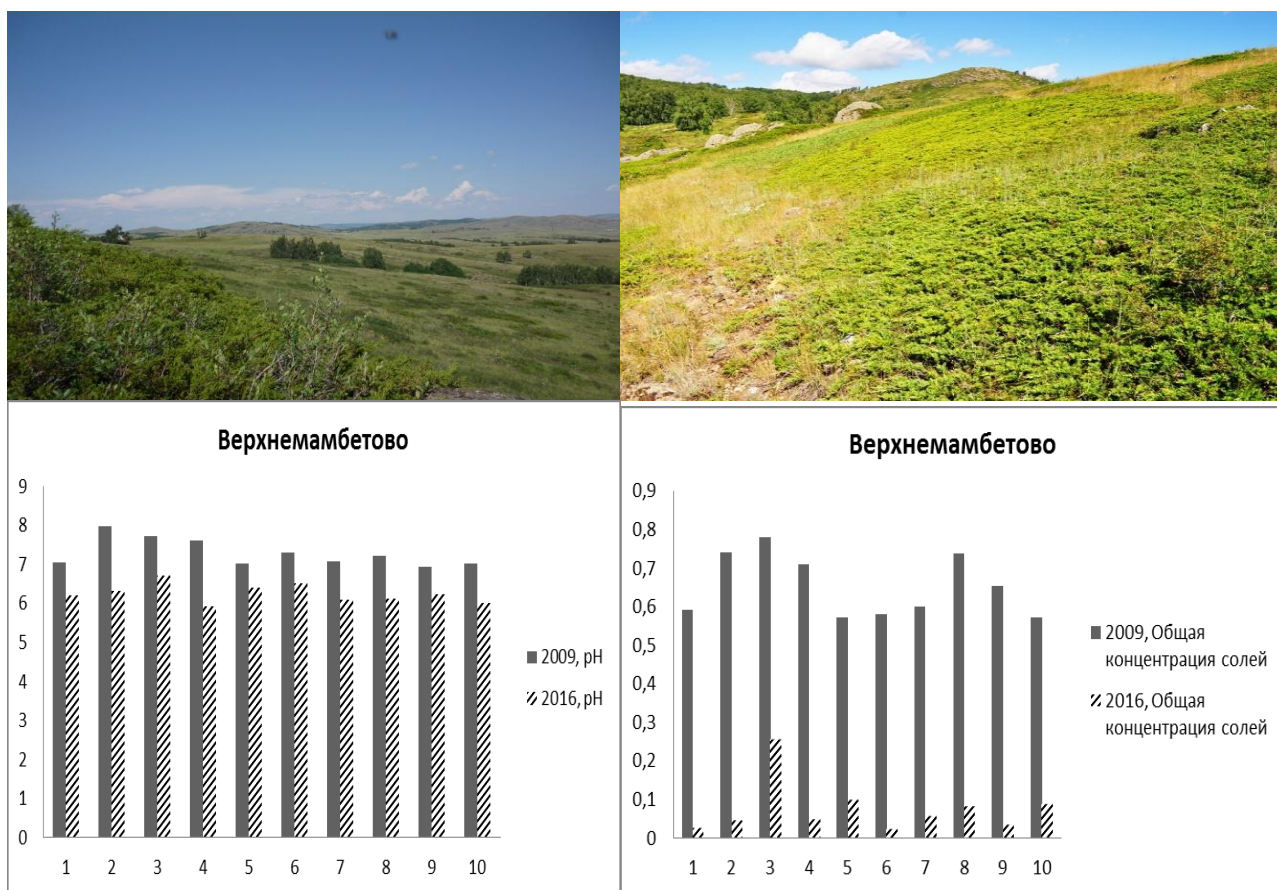


Рисунок 25. Колебания концентрации почвенных соединений в отдельных местообитаниях и в годичной динамике.

Как следует из представленных данных, за период, прошедший между двумя сборами образцов на этой территории, уровень рН сместился в более кислую сторону, при этом общая концентрация солей уменьшилась в 6 – 8 раз.

Этот эффект объясняется тем, что на момент отбора проб в 2009 году почвенный слой не превышал нескольких миллиметров над уровнем материнской породы, к 2016 году опавшая хвоя и растительные остатки сформировали местами слои толщиной до нескольких сантиметров.

Пробная площадь 5. Динамика параметров почвы в связи с погодными условиями (период измерений во времени – трое суток)

Трансекта «солончак – травостой». Масштаб участка – 12 м, от солевого пятна с шагом 1 м. Солевое пятно неправильной формы. Растения: одиночные в

пятне и по краям. Динамика концентрации солей приведена на рис 26.

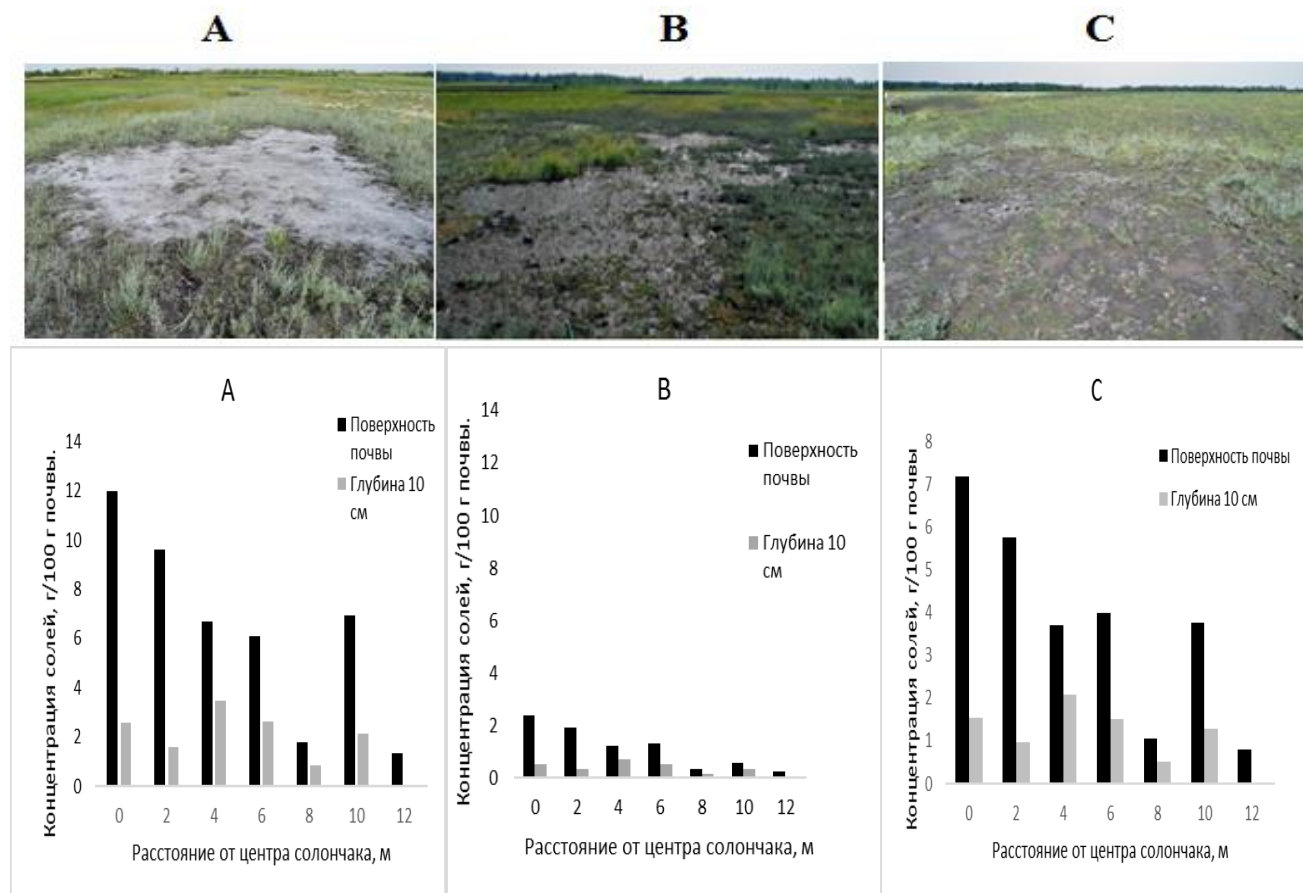


Рисунок 26. Изменения концентрации солей в почве хлоридно-сульфатного солончака

Комментарии к рисунку 26:

А – Хлоридно - сульфатный бессточный солончак на солонцеватых черноземах Баймакского района РБ.

Белое пятно – соль на поверхности. Виден микрорельеф поверхности почвы. По границе пятна – *Suaeda prostrate*, следующий круг – *Artemisia glauca*, далее – злаки с инвазивным *Hordeum jubatum* (светло-желтые вкрапления).

В – После дождя поверхностной соли не видно. Соли опустились вниз вместе с гравитационной водой и переместились по горизонтали по ходу формирования границ луж. На фото блестит поверхность воды.

С – Через двое суток после дождей видны точечные высолы на поверхности (мелкие белые пятна). Подъем солей проходит в составе

капиллярного раствора, который подтягивается вверх по мере просыхания поверхности.

Дополнительно были проверены корреляции между показателями рН и концентрации солей в каждом случае. Для всех пар значений показателей концентрации солей и рН значимых корреляционных связей не выявлено.

3.4. Оценка возможных комбинаций изменений физиологически значимых параметров почв.

Смена лимитов происходит под влиянием различных климатических, погодных процессов, по-разному влияющих на физико-химические свойства почв. Совокупность разнонаправленных механизмов перераспределения почвенных элементов в реальных условиях проявляет все признаки стохастического процесса. Перекомбинации почвенных лимитов слабо коррелируют между собой, т.е. анализируемые соединения в почве могут составлять любые комбинации. Ранее мы приводили расчеты (Усманов и др., 2014), показывающие, что общее число вариантов сочетаний лимитов возрастает в геометрической прогрессии от числа проанализированных параметров.

1. Таким образом, приведенные данные подтверждают, что в реальных почвенных условиях постоянно происходят изменения напряженности сразу многих параметров, что позволяет констатировать непрерывный процесс смены соотношения физиологически значимых факторов.

2. Перечисленные свойства (независимость перераспределения соединений, стохастический, пульсирующий характер смены лимитов – осей многомерной экологической ниши) в условиях Южного Зауралья реализуются в широком спектре почв и ландшафтов. В относительно однородных условиях параметры складываются на стохастической основе; в условиях резкого возрастания напряженности одного из факторов (антропогенное загрязнение,

сульфатно-хлоридное засоление) другие параметры по-прежнему слабо связаны между собой.

3. При шаге 1 м по горизонтали и 10 см по вертикали между почвенными пробками выявляются существенные различия, как в концентрациях отдельных соединений, так и в их соотношениях. В почвенных объемах, сопоставимых с объемом корневой системы степного травянистого многолетника формируются условия, различающиеся физико-химическими свойствами и, следовательно, влиянием на растения.

4. Изменчивость (пульсация) во времени. Особенности гидрологического режим, ландшафтов и комплексы физико-химических свойств почв влияют на подвижность соединений. В результате картина распределения соединений постоянно меняется, что позволяет использовать определение «пульсирующая» по отношению к индивидуальным многомерным нишам растений.

5. Учитывая стохастический, пульсирующий характер смены лимитов – осей многомерной экологической ниши, растения должны для каждой индивидуальной ниши реализовать соответствующий набор адаптаций. В связи с прикрепленным образом жизни в условиях пульсирующей смены лимитов целесообразно ввести понятие индивидуальной ниши растения. Полученные данные делают необходимым дополнительное изучение такой организации адаптивного потенциала растений, которая обеспечивала бы выживание растений в пульсирующих многомерных экологических нишах.

ГЛАВА 4. ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ФЛАВОНОИДНОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ *JUNIPERUS SABINA L.*

4.1. Динамика параметров куртин и накопления флавоноидов.

На Южном Урале можжевельники относятся к реликтовым элементам флоры доледниковой эпохи (Мулдашев, Кучеров, 2005). В частности, можжевельник казацкий включался во второе издание Красной Книги Республики Башкортостан, однако в текущий момент имеется устойчивая тенденция к расселению можжевельника казацкого по территории Башкирского Зауралья. Это может быть связано, по мнению ряда авторов, с достаточно высокой устойчивостью *Juniperus sabina L.* к антропогенной нагрузке (Янбаев и др., 2007) и снижением общей пастбищной нагрузки на этой территории в 1990-е годы (Ямалов и др., 2015).

Изучение образцов почв, в том числе и с мест обитания можжевельника казацкого в различных ценопопуляциях, выявило высокую мозаичность почвенных условий. Причем установлено, что почвенные показатели характеризуются не только мозаичностью, но и вариативностью во времени (рис. 27).

По современным представлениям, формирование адаптаций у растений происходит иначе, чем у животных в связи с тем, что растения ведут прикрепленный образ жизни. Поэтому такая стратегия адаптаций, как адаптивное поведение (миграция) для них практически не доступна (за исключением перехода к эндемизму) При этом, как было показано раньше, окружающая среда воздействует на растения всегда поливариантно, причем количество отдельных комбинаций, которые могут воздействовать на растения, чрезвычайно велико. В таких условиях растения вынуждены искать пути адаптации к изменяющимся условиям среды, в которой они существуют. Изменения эти должны заведомо быть адекватны по скорости и по эффективности обеспечения выживания для вида. Соответственно, адаптивные

изменения у растений должны отражаться на разных уровнях – от уровня морфологического до биохимического.

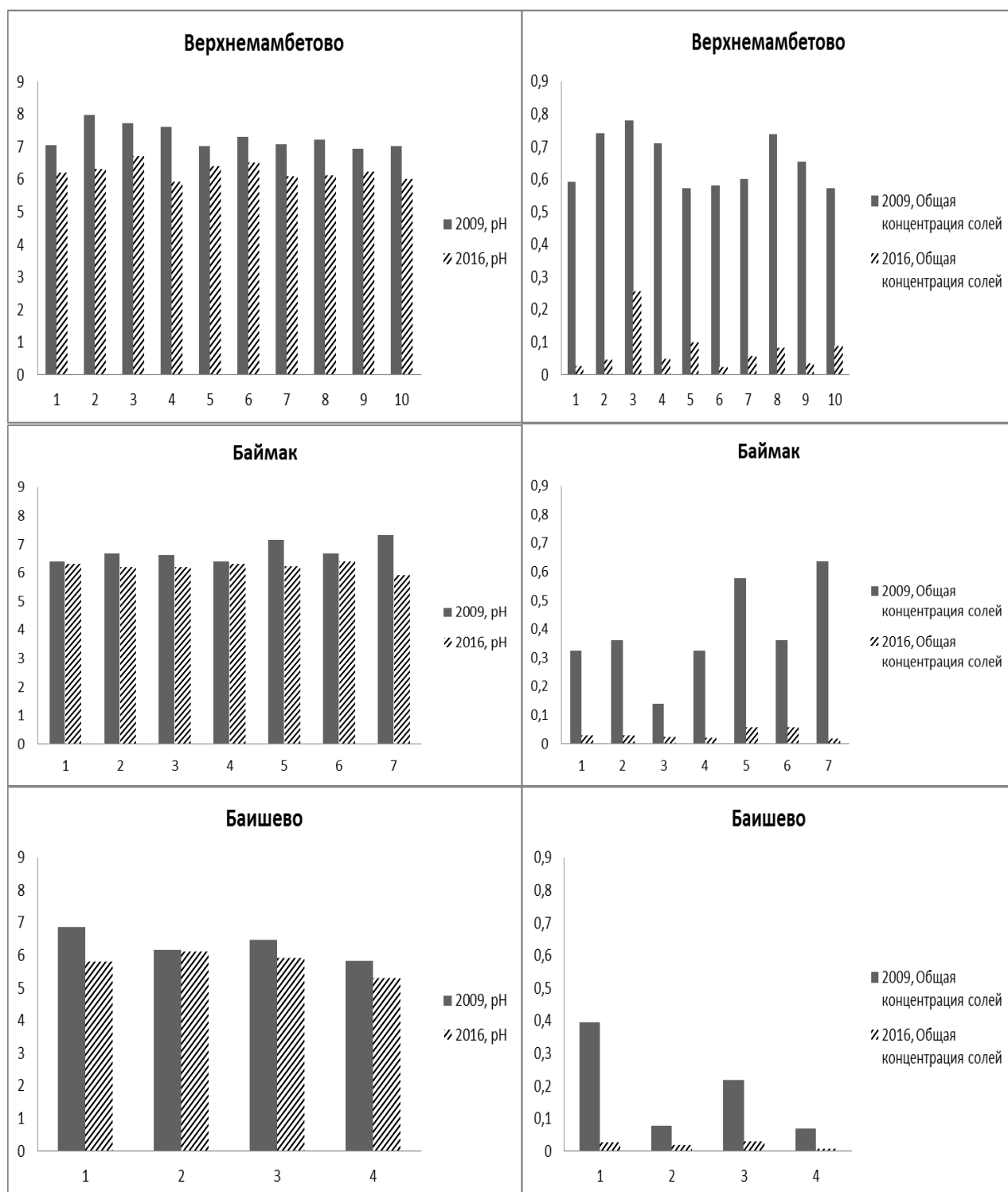


Рисунок 27. Вариации параметров почв на территории популяций можжевельника казацкого за 2009 и 2016 годы.

В последние годы в зарубежной литературе усилился интерес к изучению антиоксидантных свойств масел и экстрактов различных можжевельников, включая *Juniperus sabina* L. Изучается их цитотоксичность в отношении клеток рака кожи различных линий, а также антибактериальная активность. В рамках этих исследований уделяется внимание, в том числе, флавоноидам, как антиоксидантным агентам (Emami et al., 2009; Asili et al., 2010; Jun Zhao et al., 2016; Tung Hуuan, 2016).

Показано, что флавоноиды и в растении могут играть адаптивную роль к разным типам стрессовой нагрузки, а регуляция их выработки часто зависит от внешних факторов среды, таких как освещенность, увлажненности и т.д.

Таким образом, при изменении условий среды растение может изменять и профиль синтезируемых веществ, включая и флавоноиды. Очень хорошо это наблюдается на примере многолетних исследований морфологических и биохимических параметров можжевельников – многолетних кустарников, формирующих арчевники на территории Башкирского Зауралья.

Специфика местообитаний можжевельника в Башкирском Зауралье заключается, прежде всего, во фрагментарности его распространения. Куртины располагаются среди горных степей, лугов и скалистых обнажений в целом мозаично. Границы зарослей определяются, по мнению В.П. Путенихина, микрогетерогенностью среды (Путенихин, 2011, 2013).

Нами было зафиксировано, что растения можжевельника казацкого изменяют свой хроматографический профиль, а также количественный состав флавоноидов от популяции к популяции, в рамках одной популяции в течение нескольких лет, и в пределах растений одной популяции в рамках одного сезона в градиенте склона.

Для одной и той же ценопопуляции можжевельника казацкого в течение четырех лет изучали разные морфологические и биохимические параметры. Содержание флавоноидов в ряду: кверцетин → изокверцетин → рутин менялось

как в сторону увеличения концентрации отдельных флавоноидов, так и в сторону изменения их соотношения (рис. 28).

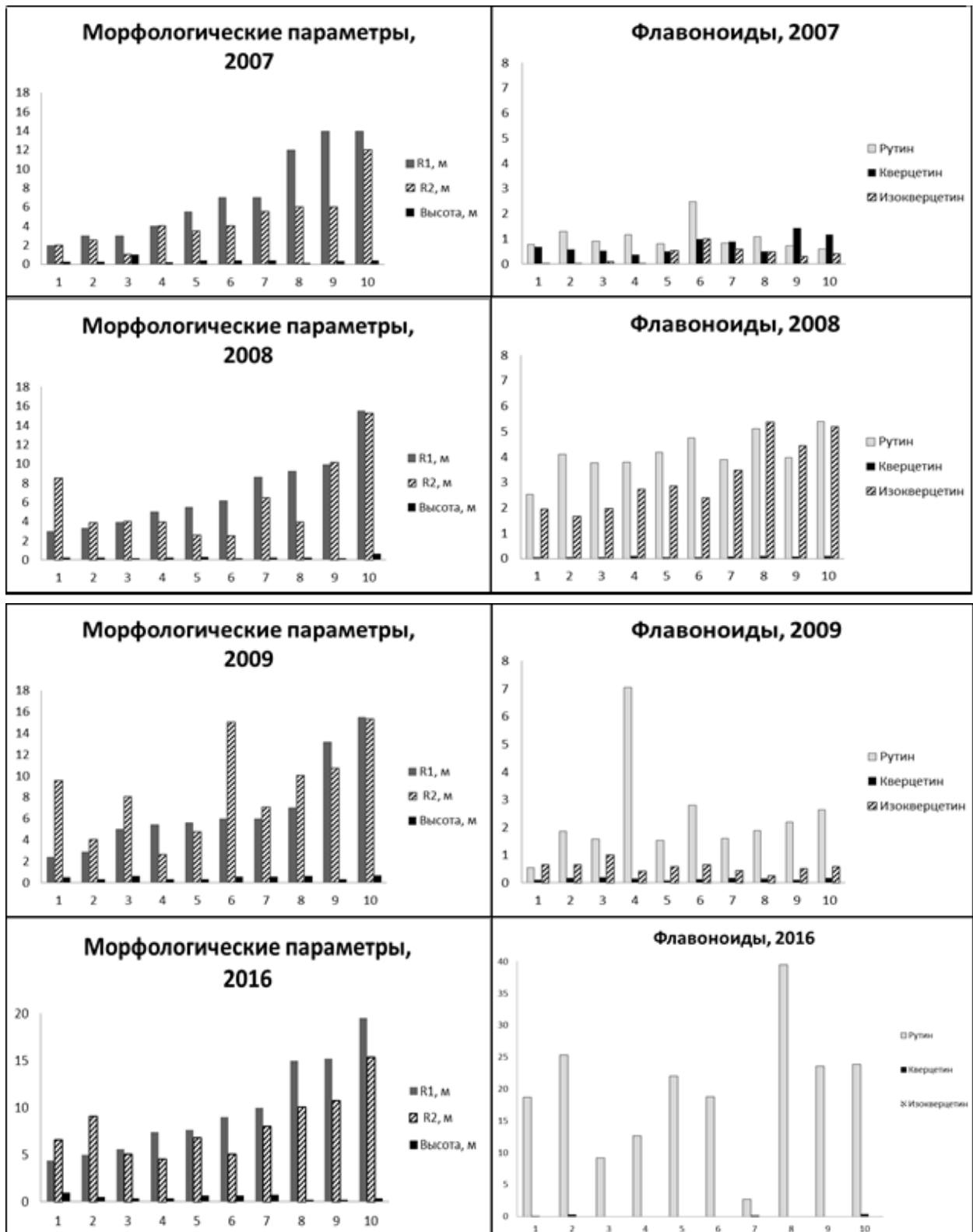


Рисунок 28. R1- большой радиус куртины, R2 – малый радиус куртин.

На представленных диаграммах заметно, что морфологические параметры для одной и той же популяции из года в год имели нестабильную динамику. Растения внутри одной популяции с течением лет изменяли параметры не только в сторону увеличения размеров куртин, но и в сторону отмирания и дробления куртин на две и более. Это происходило за счет отделения частей побегов, усыхания центрального корня и прочих процессов, связанных, в том числе, и с изменением ландшафта склона, на котором обитают эти можжевельники.

При сравнении корреляционных картин заметно, что зависимости между накоплением веществ и морфологическими параметрами, установленные внутри одной популяции для разных лет, не повторяются полностью, а в последнем случае и вовсе исчезают (таблицы 19-22).

Таблица 19

Реализованные корреляции у *Juniperus sabina* L. для морфологических и биохимических параметров, 2007 год

	Рутин	Изокверцетин	Кверцетин	Сумма флавоноидов	R1, м	R2, м	Н, м
Рутин							
Изокверцетин	0,4						
Кверцетин	0,5	0,4					
Сумма флавоноидов	0,4	0,4	-				
R1, м	-	0,7	-	-			
R2, м	-	-	-	0,7	-		
Н, м	-	-	-	-	-	-	

Таблица 20

Реализованные корреляции для морфологических и биохимических параметров, 2008 год

	Рутин	Изокверцетин	Кверцетин	Сумма флавоноидов	R1, м	R2, м	Н, м
Рутин							
Изокверцетин	0,8						
Кверцетин	0,6	0,5					
Сумма флавоноидов	0,4	-	-				
R1, м	-	0,8	-	-			
R2, м	-	0,5	-	-	-		
Н, м	-	-	-	-	-	-	

Таблица 21

Реализованные корреляции для морфологических и биохимических параметров, 2009 год

	Рутин	Изокверцетин	Кверцетин	Сумма флавоноидов	R1,м	R2, м	Н, м
Рутин							
Изокверцетин	-						
Кверцетин	-	-					
Сумма флаваноидов	-	-	-				
R1,м	-	-	-	-			
R2, м	-	-	-	-	0,65		
Н, м	-	-	-	-	-	-	

Таблица 22

Реализованные корреляции для морфологических и биохимических параметров, 2016 год

	Рутин	Изокверцетин	Кверцетин	Сумма флавоноидов	R1,м	R2, м	Н, м
Рутин							
Изокверцетин	-						
Кверцетин	-	-					
Сумма флаваноидов	-	-	-				
R1,м	0,68	-	-	-			
R2, м	-	-	-	-	0,65		
Н, м	-	-	-	-	-	-	

Примечание к таблицам 19-22: R1- большой радиус куртины, R2 – малый радиус куртины, Н – высота куртины. Знаком «-» в таблице указаны незначимые корреляции.

Установлено, что доля реализованных корреляционных связей между морфологическими и биохимическими параметрами растений за 2007 год составила 33,3%. Доля реализованных корреляционных связей для морфологических и биохимических параметров растений за 2008 год составила 28%. Доля реализованных корреляций между биохимическими и морфологическими параметрами за 2009 год составила 4,7%, в 2016 году – 9,5%.

Таким образом, имеются значительные различия не только в том, какие именно корреляции были реализованы, но и в том, какую долю составили реализованные корреляции от их общего возможного количества.

4.2. Хроматографический анализ экстрактов хвои.

Более детальное рассмотрение хроматографических профилей экстрактов по идентифицированным соединениям показало, что растения в каждом индивидуальном случае также имеют собственное сочетание также и состава флавоноидов, различающееся для каждого года исследования уровнем накопления и балансом содержания отдельных метаболитов внутри исследованной группы (рис. 29).

Juniperus sabina L. Хроматограммы спиртовых экстрактов из отдельных растений четырех различных популяций.

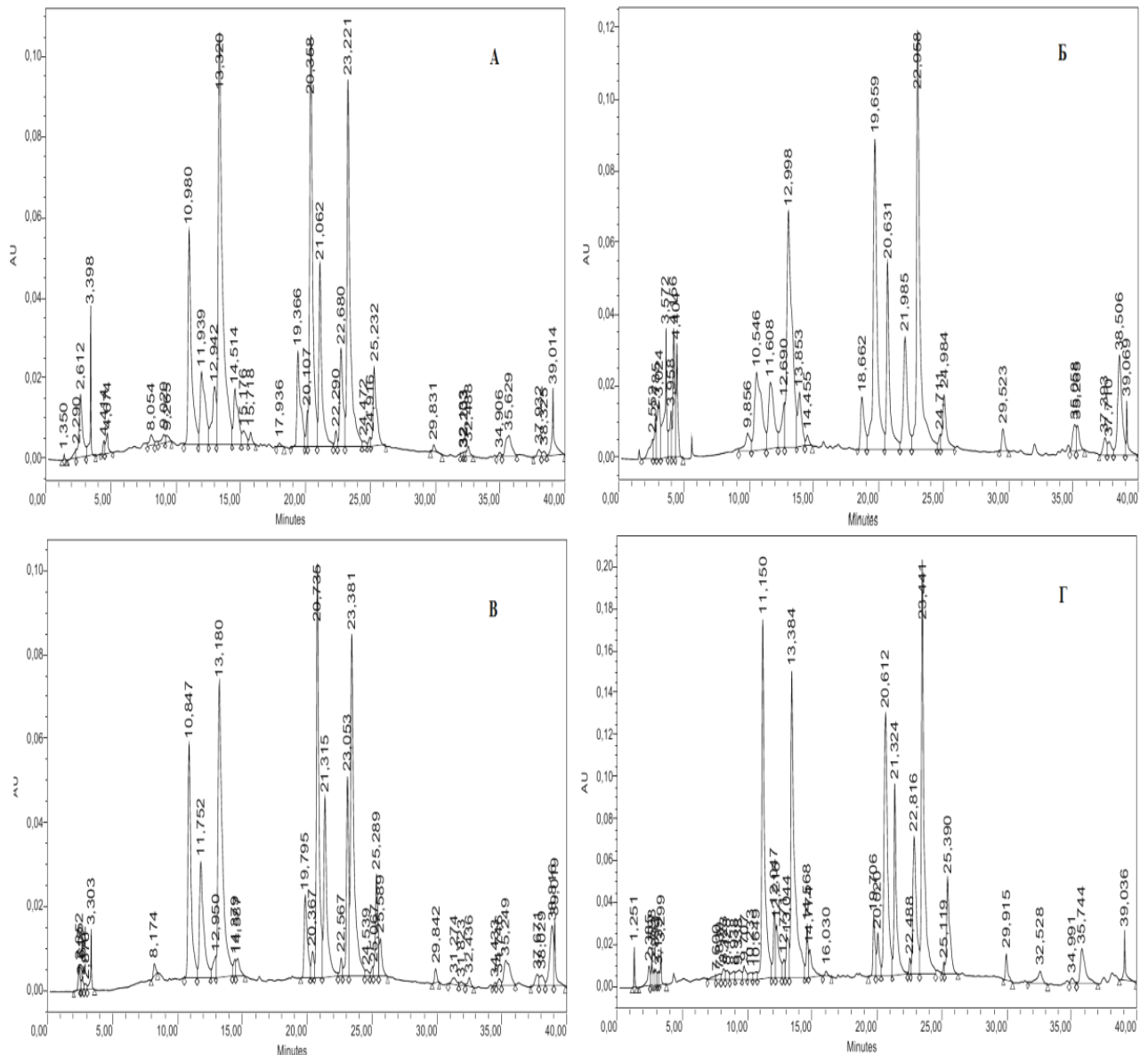


Рисунок 29. А, Б, В, Г – хроматограммы экстрактов из растений разных популяций.

Анализ 267 отдельных хроматограмм экстрактов *J. sabina* из четырех пространственно изолированных ценопопуляций показал, что во всех случаях сохраняются существенные различия по всем параметрам: числу пиков, их размеров (площади) и времени выхода. Таким образом, на основании нескольких независимых наблюдений на разных местообитаниях можно утверждать, что три основных параметра хроматограмм – число пиков, их площадь и время выхода слабо связаны между собой и с почвенными условиями местообитания данного растения. В 5 главе рассмотрен характер связи между стохастическими пульсирующими свойствами химического состава почв и особенностями формирования хроматографического профиля.

ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФЛАВОНОИДОВ В УСЛОВИЯХ СТОХАСТИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НИШ

В главе 3 показано, что практически во всех исследованных ситуациях свойства почв связаны с двумя независимыми процессами: 1) концентрация каждого элемента меняется в широких пределах; 2) изменения концентрации каждого элемента происходит независимо от изменений других элементов. В целом получается, что физиологически значимые изменения среды происходят хаотично сразу по нескольким параметрам. Это дало основание для обсуждения двух альтернативных моделей (рис. 30).

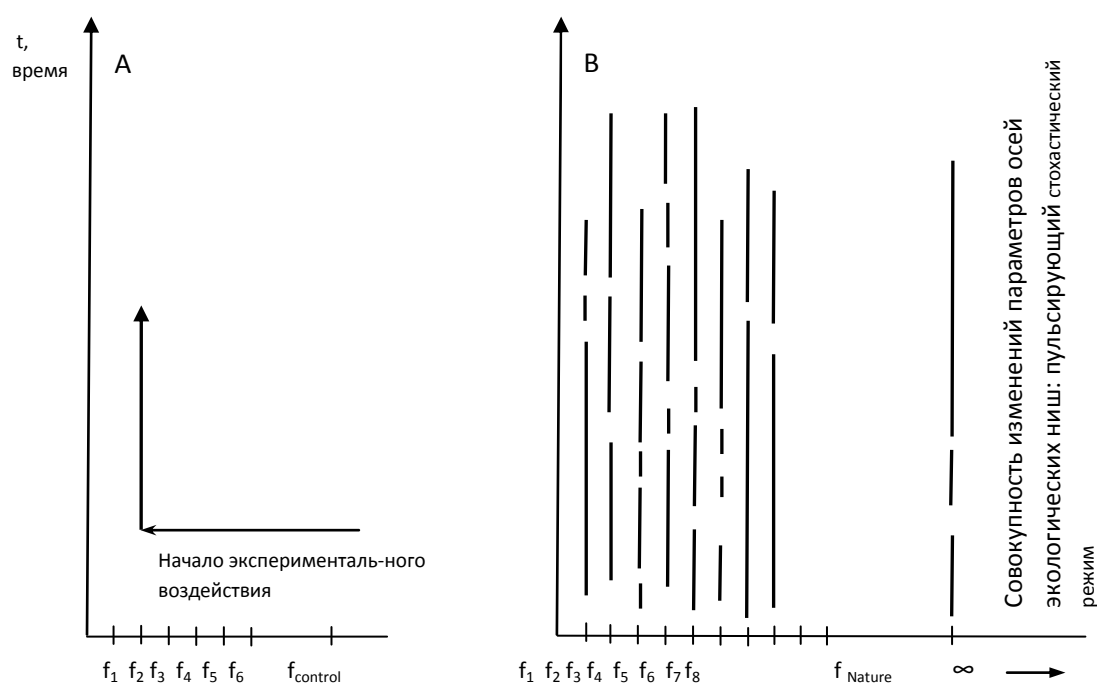


Рисунок 30. Эколого - физиологически значимые изменения факторов среды.

Примечание: А-условия контролируемого эксперимента по схеме принципа единственного различия. В- наблюдаемая в природе пульсирующие стохастические независимые изменения широкого спектра факторов. f_1-f_8 – отдельные факторы среды. $f_{control}$ - конечное число факторов, определяемых и контролируемых экспериментатором. f_{nature} - множество факторов среды, изменения которых может вызывать эколого-биохимические последствия

5.1. Анализ полных хроматографических профилей для 4 разноудаленных ценопопуляций.

Исследование проводили в рамках одного сезона. Анализ хроматограмм позволил получить информацию не только об идентифицированных веществах, но и обо всем списке соединений, которые в экстрактах были зарегистрированы аппаратурой (табл. 23).

Таблица 23

Хроматографический профиль индивидуальных образцов четырех ценопопуляций 2009 года сбора

начало таблицы, часть 1

	t_r , min	1,2	2,4	2,6	2,7	3	3,2	3,4	3,5	4,2	4,3	4,7	5,2	5,6	5,9	6,1	6,2	6,3	6,7	6,8	7	7,2	7,4	
1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	2	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	6	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	
	7	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	8	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
	9	-	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	10	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
2	11	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
	12	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	
	13	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	14	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	15	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	16	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	17	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	18	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	19	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	20	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	21	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	23	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	24	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	25	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
№	n/n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	

Разрыв таблицы

продолжение таблицы, часть 2

	t, min	7,6	7,9	8,1	8,3	8,6	8,8	9,1	9,3	9,5	9,7	10	10,3	10,8	11	11,1	11,6	11,8	12	12,4	12,6	12,8	13,2
1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	+
	2	-	-	+	-	+	+	-	+	+		+	+	-	+	-	-	+	+	+	-	+	+
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+
	4	-	+	-	-	-	-	-	+		+		+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+
	5	-	+	-	+	+	-	+	+	+			+	+	-	-	-	+	-	+	+	+	+
	6	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+
	7	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+
	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+
	9	+	-	+	-	-	-	+	+		+	-	-	-	-	+	-	+		+	+	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+
2	11	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+
	12	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
	13	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+
	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	-	-	-	+
	16	-	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+
	17	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+
	18	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+
3	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
	20	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
	21	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+
	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+
4	23	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+
	24	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+
	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+
№	n/n	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

Разрыв таблицы

	t, min	13	13	14	14	14	14	16	16	16	17	18	18	18	19	19	20	20	20	21	21	22	22	22	22	2
		,3	,9	,2	,3	,5	,7	,1	,4	,6	,7	,1	,5	,9	,4	,8	,3	,6	,9	,3	,7	,3	,5	,7	,9	3
1	1	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-
	2	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-
	3	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-
	4	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-
	5	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+
	6	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	+	-
	7	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+
	8	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+
	9	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+
	10	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+
2	11	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+		+	-	-	+	-	-	+	
	12	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	
	13	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	
	14	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	
	15	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	
	16	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	
	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	+	-	-	
	18	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
3	19	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-		
	20	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+		
	21	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+		
	22	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+		
4	23	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-		
	24	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+		
	25	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+		
№	n/n	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70

	t, min	23,3	23,7	24,5	24,9	25,2	25,5	25,6	28,5	29,3	29,7	31,1	31,6	31,9	32,3	32,6	32,8	34	34,4	34,6	34,9
1	1	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+
	3	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+
	5	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-
	6	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+
	7	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	+	-
	8	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-
	9	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
	10	+	-	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+
2	11	+	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+
	12	+	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+
	13	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	14	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-
	15	+	-	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+
	16	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	17	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	18	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	19	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	20	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
	21	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
	22	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	
4	23	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
	24	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	
	25	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	
№	n/n	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90

Разрыв таблицы

	t , min	35,2	35,3	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	37,6	37,8	38	38,2	38,4	38,6	38,8	39	39,6	Количество хроматографи- ческих пиков	
1	1	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	19	
	2	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	40	
	3	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	19	
	4	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	35	
	5	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	45	
	6	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	42	
	7	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	37	
	8	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	37	
	9	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	38
	10	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	41
2	11	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-	34	
	12	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	33	
	13	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	25	
	14	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	32	
	15	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	-	36	
	16	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	23	
	17	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	-	27	
	18	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	-	24	
3	19	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	21	
	20	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	22	
	21	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	22	
	22	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	25	
4	23	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	21	
	24	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	42	
	25	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	21	
№	п/п	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	Номер индивидуального пика	

Пояснения к таблице 23: Графа t , min содержит данные о времени выхода отдельных веществ. Знаки + и – обозначают наличие или отсутствие пика данного соединения в соответствующей хроматограмме. Цифры 1-25 соответствуют номерам хроматограмм отдельных растений в популяциях, 1-4 цп – соответствуют удаленным друг от друга ценопопуляциям можжевельника. Желтым цветом выделены вещества, зарегистрированные у всех растений в ценопопуляции.

Это стало возможным потому, что время выхода соединения при одинаковых условиях анализа и одинаковом состоянии хроматографической колонки определяется в первую очередь его химической природой. Поэтому на разных хроматограммах пики соединений с одинаковым временем выхода с очень высокой степенью вероятности соответствуют одному и тому же соединению. Аналогично можно получить представление и о содержании зарегистрированных соединений. Дело в том, что площадь каждого пика (мВ) линейно зависит от концентрации соответствующего соединения, хотя конечно, для точного количественного определения каждого вещества необходимо построение калибровочного графика с использованием соответствующего стандарта. Анализ полных хроматографических профилей показал, что они различаются числом пиков отдельных соединений, их площадью (концентрацией веществ) и временем выхода. Разное время выхода означает, что были детектированы разные вещества. В таблице 23 сведены в единое целое данные хроматограмм экстрактов растений *J. sabina*, собранных в четырех популяциях за 2009 год.

Как следует из таблицы 23, ни у одного из растений не синтезируются все возможные соединения – число пиков варьирует от 19 до 45. При этом для всех изученных растений всего было зарегистрировано 107 пиков, соответствующих времени выхода того или иного соединения. С другой стороны, было выявлено всего 6 соединений, которые обнаружены во всех растениях всех популяций. Это доказывает высокую пластичность накопления веществ растениями можжевельника казацкого. Анализ данных, представленных в таблице 23, по индексу разнообразия Коха выявил, что значения этого показателя варьировали от 300 до 600 и выше. Это указывает на низкое сходство, как между индивидуальными образцами, так и между отдельными ценопопуляциями. Аналогичная картина наблюдается и на внутрипопуляционном уровне.

Особенности хроматографических профилей и корреляционной картины у растений одной ценопопуляции в градиенте склона.

Исследования проводили в рамках одного сезона. Было обследовано тридцать растений можжевельника, расположенных друг под другом по склону горы в три ряда по десять растений в каждом ряду (верхняя треть склона, середина и нижняя треть склона) (табл. 24).

Таблица 24

Результаты корреляционного анализа показателей выявленных флавоноидов

	1	2	3	4	5	6	7	8
Верхняя треть склона								
1								
2	-							
3	-	-						
4	-	-	-					
5	0,76	-	-	-				
6	-	-	-	-	-			
7	-	-	-	-	-	-		
8	-	-	-	-	-	-	0,7	
9	-	-	-	-	-	-	-	-
Середина склона								
1								
2	0,75							
3	-	-						
4	-	-	0,82					
5	-	-	-	-				
6	-	-	-	-	-			
7	-	-	-	-	0,64	-		
8	-	-	-	-	-	-	-	
9	-	-	-	-	-	-	-	0,7
Нижняя треть склона								
1								
2	0,75							
3	-	-						
4	-	-	-					
5	-	-	-	-				
6	-	-	-	-	-			
7	-	-	-	-	-	-		
8	-	-	-	-	-	-0,6	-	
9	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечания: 1 - рутин, 2 – нарингин, 3 – физетин, 4 – кверцетин, 5 – нарингенин, 6 – гесперетин, 7 - байкалеин, 8 - рН, 9 - концентрация солей, г/100г почвы.

В таблице 24 приведены данные корреляционного анализа показателей содержания идентифицированных веществ.

Анализ хроматографических профилей показал, что в этих трех группах растения обладают высокой вариативностью состава экстрактов по всем, в том числе и по не идентифицированным соединениям. Корреляционный анализ выявил различия в корреляционной картине у данных трех групп (табл. 24). Растения верхней трети склона реагировали на защелачивание почвы повышением содержания байкалеина, а увеличение концентрации нарингенина сопровождалось повышением концентрации рутина. У растений середины склона положительная корреляционная связь наблюдалась уже по 3м параметрам, отличным от растений верхней трети склона, кроме того, наблюдалась корреляционная связь между засолением и величиной рН. В третьей группе растений наблюдалась одна положительная корреляционная связь в паре нарингин – рутин, при этом растения снижали выработку гесперетина в ответ на повышение концентрации рН.

Особенности хроматографических профилей и корреляционной картины в рамках исследования изменений в системе почва-растение.

Было проведено сравнение хроматографических профилей для одной и той же популяции с промежутком между взятием образцов в семь лет. Популяция расположена в окрестностях Верхнемамбетово. При сравнении хроматографических профилей было выявлено, что они претерпели существенные изменения: сократился список веществ, изменились концентрации идентифицированных соединений (рис. 30).

Так, в 2009 году для данной ценопопуляции можжевельника было зарегистрировано 101 соединение, из которых 8 веществ были общими для всех растений. В 2016 году же зарегистрировано 38 индивидуальных соединений, из которых общих веществ было выявлено 7. Таким образом, спектр синтезированных соединений сократился практически в 3 раза.

При этом идентифицированное вещество, которое имелось бы у всех растений, зарегистрировано только одно, и это - рутин. При этом речь идет об одних и тех же растениях.

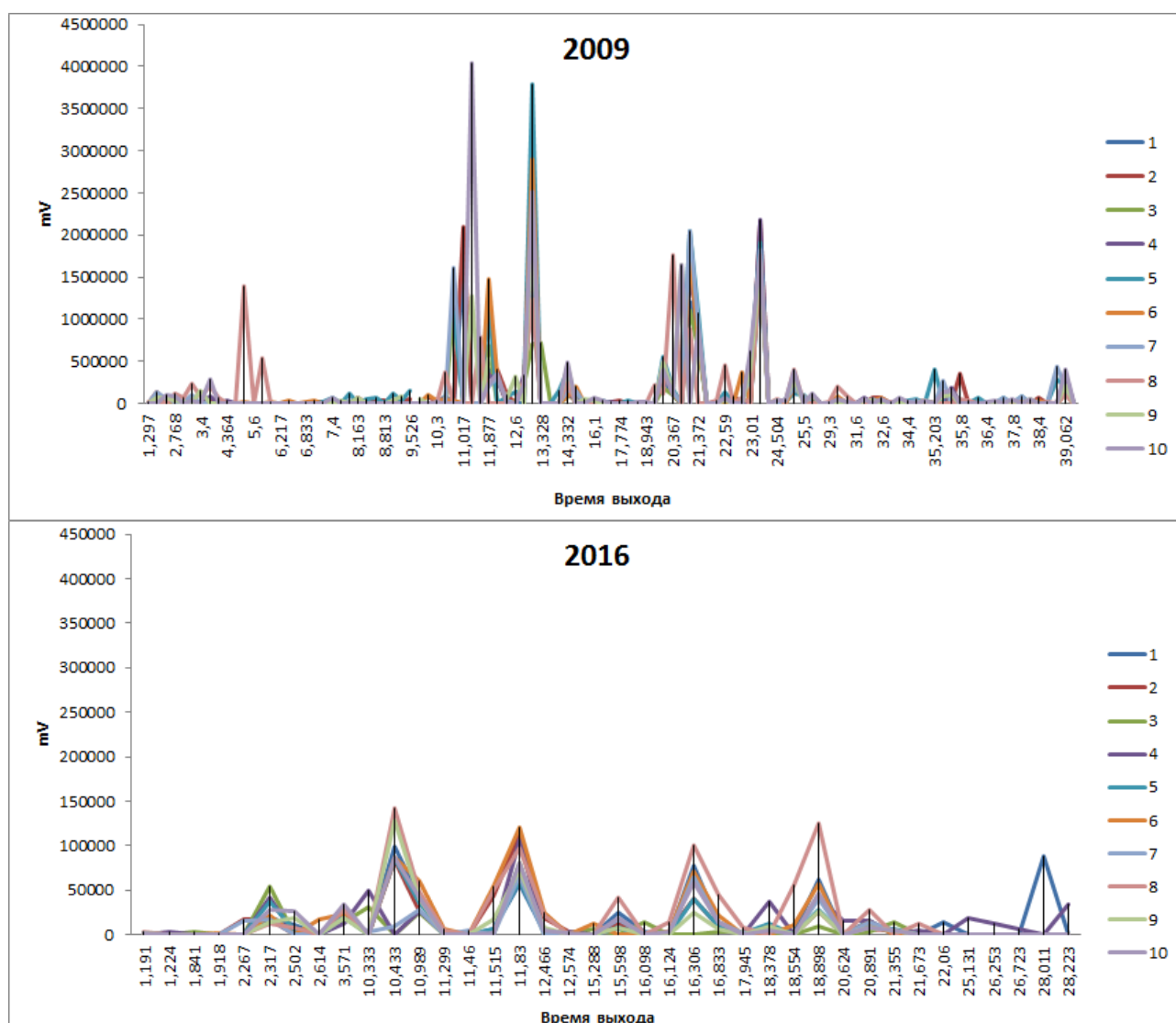


Рисунок 30. Сравнение хроматографических профилей образцов растений можжевельника, собранных в 2009 и 2016 годах

Примечание: 1-10- номера индивидуальных растений.

Корреляционная картина между параметрами 2016 года также существенно изменилась. Во-первых, исчезла корреляция между почвенными показателями рН и концентрацией солей. Во-вторых, отрицательная корреляция рН почвы и рутин сменилась аналогичной между нарингенином и рН (табл. 25).

Таблица 25

Показатели корреляции между содержанием идентифицированных флавоноидов в 2009 и 2016 годах

2009	Statistica, p <0,05						
	Рутин	Нарингин	Дигидрокверцетин	Кверцетин	Нарингени	pH	концентрация солей
Рутин							
Нарингин							
Дигидрокверцетин							
Кверцетин							
Нарингенин				0,86			
pH	-0,63						
концентрация солей						0,69	
2016	Statistica, p <0,05						
	Рутин	Нарингин	Дигидрокверцетин	Кверцетин	Нарингени	pH	концентрация солей
Рутин							
Нарингин	0,8						
Дигидрокверцетин							
Кверцетин			0,89				
Нарингенин							
pH					-0,64		
концентрация солей							

Выявленная в исследованиях 2009 года корреляция между кверцетином и нарингенином исчезла, вместо нее появились две новые: между рутином и нарингином, и кверцетином и дигидрокверцетином.

В последнее время исследователи все чаще склоняются к идее о том, что выявление и осмысление сходства - различий химического состава растений на основе отслеживания узкого перечня метаболитов – это, по своей сути, путь в никуда. В зарубежной литературе, посвященной хроматографическому анализу растений, появилось понятие «chromatographic fingerprint» (Wagner et al., 2016). Данный термин подразумевает, что растительные образцы (индивидуальные, или из разных местообитаний) способны образовывать непохожие на других хроматографические профили, уникальность которых авторы и предлагают сравнивать с отпечатком пальца человека - «fingerprint». Другими авторами (Смоликова, Медведев и др., 2015) обсуждается введенный в 1998 г Оливером термин «метаболом». Он представляет собой совокупность низкомолекулярных метаболитов, выработанных обладателем того или иного генотипа при попадании в то или иное местообитание и адаптации к тем или иным условиям. При этом оценивать сходство или различия метаболомов растений (на примере

семян *Brassica napus* L.) авторы предлагают с помощью метода главных компонент.

Флавоноиды являются низкомолекулярными метаболитами, состав которых также является частью фенотипа растений. Поэтому метаболомный подход вполне может быть применим и к анализу их накопления. Поэтому было принято решение проверить данные индивидуальных хроматограмм, изображенных на рисунке 30 (2009 и 2016 года) методом главных компонент.

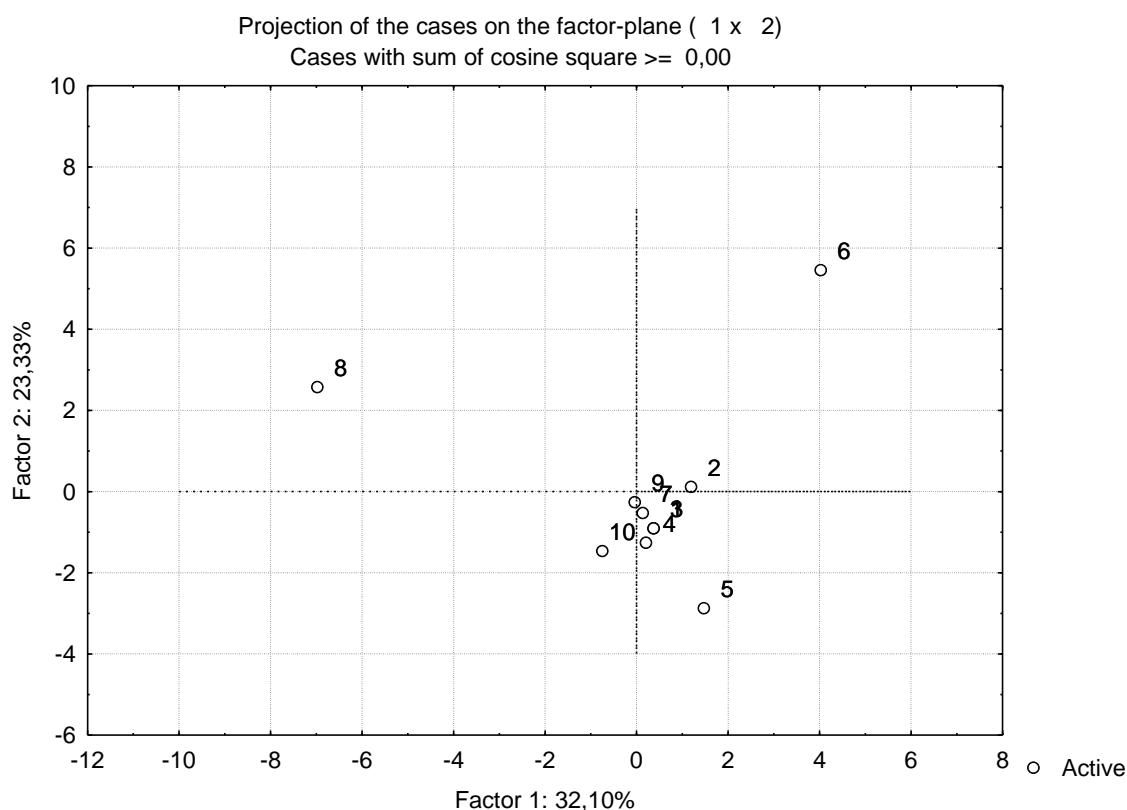


Рисунок 31. Результаты анализа хроматографических профилей образцов растений, собранных в 2009 методом главных компонент.

Примечание: 1-10- номера индивидуальных хроматограмм.

Основной целью исследований ставилось определить сходства – различия индивидуальных образцов за эти два года.

Результаты анализа хроматограмм методом главных компонент представлены на рисунках 31 и 32. Особо следует подчеркнуть, что анализировали хроматограммы образцов одних и тех же растений, только собранных с интервалом в 7 лет.

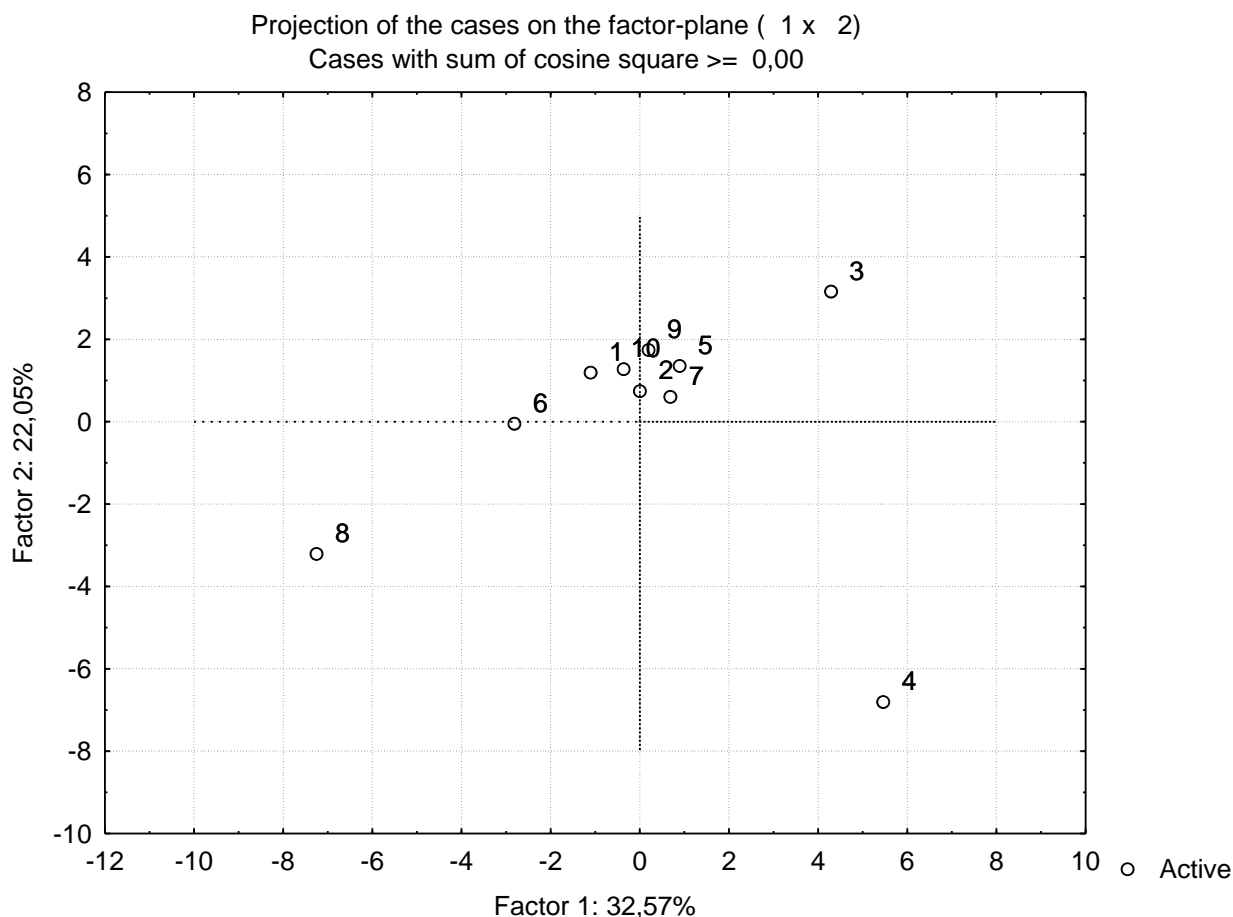


Рисунок 32. Результаты анализа хроматографических профилей образцов растений, собранных в 2016 методом главных компонент.

Примечание: 1-10- номера индивидуальных хроматограмм.

Как следует из полученных данных, исследованные образцы 10 растений с точки зрения особенностей их хроматографического профиля можно разделить на 3 категории. Образцы 1, 2, 7, 9 и 10 образуют некий общий метаболический класс, сохраняющийся неизменным, поскольку в системе из двух координат каждый раз точки, соответствующие этим образцам, находятся в непосредственной близости. Образцы 3, 4, 5, 6 в зависимости от года исследований, демонстрируют либо совпадение с общим метаболомным классом, либо значительные с ним расхождения. Образец 8 в обоих случаях в системе координат расположен далеко от остальных, что позволяет считать его отдельным независимым метаболическим классом.

Таким образом, метод главных компонент вполне применим для анализа качественного и количественного состава флавоноидов и распределения изучаемых растений на отдельные метаболомные классы.

5.2. Особенности экологической регуляции сети биосинтеза флавоноидов.

Флавоноиды традиционно рассматриваются с точки зрения их эффективной антиоксидантной активности и специфической защиты растений при различных типах стресса. Они являются одним из важных классов вторичных метаболитов и имеют весьма разветвленную метаболическую сеть биосинтеза.

Сейчас биосинтез флавоноидов рассматривается исходя из следующих позиций:

1) система флавоноидов построена на основе базовой молекулы 2(3)(4)-фенильного производного хромана (дифенилпропаноида), модификации которой образуют семь или более классов соединений. В свою очередь, на основе каждого класса соединений формируется множество молекул, которые появляются в результате подстановки или замены одного или нескольких радикалов. В итоге формируется иерархическая структура, разветвляющаяся от базовой молекулы к многочисленным флавоноидам (Тюкавкина, 2008).

2) метаболические цепи образуют сложные разветвленные сети с многочисленными шунтами и переключениями, что не позволяет проследить достоверные корреляционные связи между исходными и конечными продуктами (Grotewold, 2006).

3) метаболизм флавоноидов весьма пластичен: ранее было показано, что в ценопопуляциях по крайней мере нескольких видов каждое растение формирует индивидуальный, отличающийся от соседних спектр флавоноидов (Щербаков, 2013; Щербаков, 2014; Щербаков, Усманов и др., 2013, 2014). Этому в большой степени способствует способность основных ферментов метаболизма

флавоноидов осуществлять одни и те же преобразования с различными базовыми молекулами.

В условиях Южного Зауралья накопление флавоноидов растениями очень дифференцировано: из таблицы 24 видно, что спектры флавоноидов и близких к ним не идентифицированных веществ сильно различаются по числу выявленных соединений и концентрациям идентифицированных соединений.

Приведенные данные позволяют в первом приближении обозначить особенности экологических ниш и реакции на них у растений Южного Зауралья.

В реальных почвенных условиях постоянно происходят изменения напряженности сразу многих факторов, что позволяет констатировать непрерывный процесс смены параметров корнеобитаемой среды.

Совокупность разнонаправленных механизмов перераспределения почвенных элементов в реальных условиях проявляет все признаки стохастического процесса, т.е. анализируемые параметры почвы независимо меняются в широких пределах и могут составлять любые комбинации высоких и низких концентраций разных факторов. Это значит, что количество возможных комбинаций факторов в отдельных местообитаниях возрастает в геометрической прогрессии от числа проанализированных параметров.

Учитывая стохастический характер смены лимитов – осей многомерной экологической ниши, растения должны для каждой индивидуальной ниши реализовать соответствующий набор морфологических, физиологических и биохимических адаптаций.

Участие флавоноидов и соединений с близкими физико-химическими свойствами в формировании адаптивного ответа растений к таким условиям тоже поливариантно (табл. 23). Так, сумма веществ (пиков) в ценопопуляции всегда в разы больше, чем в отдельной хроматограмме, и сходство между хроматограммами очень низкое (индекс разнообразия Коха варьировал от 300 до 600 и выше): можно предположить, что каждый отдельный пик случайным образом выбирается из генеральной совокупности заложенных в геноме веществ

данного класса. Метаболическая сеть биосинтеза флавоноидов организована таким образом, что имеется возможность получения одного и того же соединения несколькими альтернативными путями, что позволяет растению в любых условиях иметь в наличии достаточно широкий их спектр, вне зависимости от того, какую защитную функцию они обеспечивают – специфическую или неспецифическую.

Полученные данные ставят вопрос об организации адаптивного потенциала растений, который обеспечивал бы выживание растений в пульсирующих многомерных экологических нишах. В дальнейшем предстоит определить, каков характер связи между регулируемыми сигналами со стороны индивидуальной экологической ниши и ответом растения. Особенно важным представляется установление принципов формирования адаптивного ответа растений: является ли этот ответ строго детерминированным некими управляющими сигналами, или у растений всегда имеется возможность выбора из нескольких равновероятных вариантов.

Отсутствие устойчивых корреляций между рядами изменчивости почвенных параметров и характеристиками растений позволяет предположить, что механизм нейтрального выбора одного из многих возможных ответов у растений *J. sabina* реализуется в условиях многомерных варьирующих индивидуальных экологических ниш, как в условиях Южного Зауралья, так, возможно, и в других местообитаниях.

ВЫВОДЫ

1. В экологически эквивалентных местообитаниях *Juniperus sabina* L. в Южном Зауралье наблюдается стохастическое независимое перераспределение соединений металлов и основных макроэлементов. Во всех исследованных выборках независимость проявляется в том, что: а) концентрация каждого из исследованных соединений (в наших опытах 21) меняется в широком интервале, иногда достигая 10-кратных различий; б) изменения отдельных элементов протекают независимо одного от другого. Во всех выборках отмечена низкая доля достоверных корреляций между рядами концентраций. Высокая изменчивость отдельных элементов и их низкая взаимозависимость позволили рассматривать почвенный режим как пульсирующие стохастические многомерные экологические ниши, где в отдельных точках могут формироваться значительно различающиеся комбинации почвенных условий.

2. В условиях стохастической неопределенности почвенных условий выявлена множественность морфофизиологических комбинаций признаков растений *Juniperus sabina*, обеспечивающих приспособление растений к условиям стохастически изменяющихся многомерных экологических ниш.

3. Накопление флавоноидов и соединений со сходными физико-химическими свойствами проявило ряд стохастически формируемых характеристик: а) в каждой отдельной хроматограмме разное число пиков; б) суммарное число пиков, регистрируемых для совокупности хроматограмм всех исследуемых ценопопуляций всегда в 2 – 3 раза больше, чем в любой отдельной хроматограмме; в) время выходов соединений (пиков) в разных хроматограммах не совпадает; г) размеры пиков (площадь) индивидуальны для каждой хроматограммы. В результате сравнение хроматограмм при расчётах коэффициента Коха показало чрезвычайно низкое сходство между хроматограммами.

4. Низкий уровень зависимости выхода флавоноидов и веществ со сходными физико-химическими свойствами от конкретной комбинации почвенных

соединений позволяет предположить, что выбор (биосинтез) того или иного вещества носит нейтральный характер и определяется всей совокупностью стимулирующих и ингибирующих воздействий среды на систему биосинтеза веществ. Слабая взаимозависимость между совокупностью показателей среды и совокупностью ответных реакций растений указывает на возможность стохастического формирования ответа в результате случайного выбора из нескольких альтернативных вариантов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алявина А.К. Изменения в локализации фенольных соединений при действии абиотических стрессовых факторов на каллусные культуры чайного растения/ А.К. Алявина, Н.В. Загоскина// Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 15-16.
2. Антонюк Т.М. Флавоноиды как биомаркеры абиотического стресса на примере представителей рода *Rhododendron* L. / Т.М. Антонюк, А.М. Косян, Н.Ю. Таран // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 20-21.
3. Барабой В.А. Фармакология флавоноидов/ В.А. Барабой // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 26-27.
4. Баширова Р.М. Вещества специализированного обмена растений (классификация, функции). Учебное пособие / Р.М. Баширова, И.Ю. Усманов, Н.В. Ломаченко. -Уфа, Изд-во БашГУ 1998. -160 с.
5. Баяндина И.И. Влияние сернокислого цинка на содержание гиперацинов и флавоноидов зверобоя продырявленного/И.И.Баяндина//Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. -М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 30-31.
6. Бекузарова С.А., Изменение качественных показателей клевера лугового в естественном фитоценозе с учетом вертикальной зональности / С.А. Бекузарова, В.А. Беляева // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 33.
7. Борисова П.И. Изучение фенольного метаболизма сабельника болотного (*Comarum palustre* L.) в условиях Вологодской области/П.И. Борисова, С.В. Булатова, Е.Ю. Бахтенко, Н.В. Загоскина, П.В. Лапшин //Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 35-36.

8. Будкевич Т.А. Фенольный статус и аллелопатическая активность почвы в ризосфере агроценозов многолетних трав различного видового состава и режима использования. /Т.А. Будкевич, А.И. Заболотный, А.С. Мееровский, А.Л. Бирюкович, Н.В. Марченко //Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 38-39.
9. Бульчук П.Я. Солонцы, солонцеватые и солончаковые почвы/ П.Я. Бульчук // в кн.: Почвы Башкирии. Том 1. - Уфа, 1973. - С. 350-383.
- 10.Быков Б.А. Экологический словарь /Б.А.Быков. - Алма-Ата: Наука, 1983. - 216 с.
11. Вагабова Ф.А Исследование некоторых видов *Achillea* L, встречающихся во флоре Дагестана на содержание фенольных соединений. / Ф.А. Вагабова, А.Н. Алибегова, Г.К. Раджабов, З.А. Гусейнова // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 50-51.
12. Вагабова Ф.А, Алибегова А.Н., Раджабов Г.К. Изменчивость содержания суммы флавоноидов в дагестанских популяциях *Salvia verticillata* / Ф.А. Вагабова, А.Н. Алибегова, Г.К. Раджабов// Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 49-50.
13. Вагабова Ф.А, Изучение содержания суммы флавоноидов и дубильных веществ в дагестанских популяциях *Menta longifolia* L. / Ф.А. Вагабова, Ш.Г. Ибрагимова// Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С 51-52.
14. Волынец А.П. Образование защитных фенольных соединений при инфекционном стрессе/А.П. Волынец // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С.60-61.
15. Волынец А.П. Росторегулирующая активность фенольных конъюгатов/ А.П. Волынец // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 61-62.

16. Высочина Г.И. Проблемы изменчивости в хемотаксономических исследованиях растений/Г.И. Высочина// Сибирский ботанический вестник, 2007, Т. 2, Вып.1. - С 101-110.
17. Высочина Г.И. Фенольные соединения в систематика и филогении семейства гречишных/ Г.И. Высочина. - Новосибирск: Наука, 2004. - 240 с.
18. Гарифзянов А.Р. Фенольные соединения и устойчивость древесных растений к промышленному загрязнению. / А.Р. Гарифзянов, С.В. Горелова, Н.В. Загоскина// Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 67-68.
19. Гелашвили Д.Б. Фракталы и мультифракталы в биоэкологии/Д.Б. Гелашвили, Д.И. Иудин, Г.С. Розенберг с соавт. - Нижний Новгород, Изд-во. ННГУ, 2013. - 370 с.
20. Гирфанов, В.К. Микроэлементы в почвах Башкирии и эффективность микроудобрений/В.К.Гирфанов, Н.Н. Ряховская. - М.: Наука, 1975. - 155 с.
21. Головина Е.Ю. Динамика накопления рутина, антоцианов и каротиноидов в листьях некоторых растений Куршской косы/ Е.Ю. Головина, Н.Ю. Бороненкова, Е.А. Струговец // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С.70-71.
22. Гончарук Е.А., Изучение действия кадмия на каллусные культуры льна-долгунца и образование в них фенольных соединений. / Е.А. Гончарук Е.А., Н.В. Загоскина // Материалы УП междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С.74-75.
23. Демидчик В.В., Соколик А.И., Юрин В.М. Токсичность избытка меди и толерантность к нему растений/ В.В. Демидчик, А.И. Соколик, В.М. Юрин // Успехи современной биологии. 2001, Т.1, №5. - С. 511-525.
24. Еленевский, М.П.Соловьева, В.Н.Тихомиров. Ботаника: Систематика высших, или наземных, растений. М.: Академия, 2004. -431 с.: ил.
25. Загоскина Н.В. Образование фенольных соединений и фотосинтетический электронный транспорт в каллусных культурах чайного растения, подвергнутых

действию УФ-В радиации. / Н.В.Загоскина, А.К. Алявина, Т.О. Гладышко, П.В. Лапшин, Е.А. Егорова, Н.Г. Бухов //Материалы VI междуна. симп. «Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования». - 2005. Москва – Пущино, т. 3. - С. 293-297.

26. Ильясов И.Р. Исследование антирадикальной активности композиций на базе диквертина. Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата фарм. наук. Москва, ВИЛАР, 2009. - 31 с.

27. Иудин Д.И, Биологические и экологические аспекты теории перколяции/ Д. И. Иудин, Д. Б. Гелашвили, Г. С. Розенберг, Л. А. Солнцев, В. Н. Якимов. //Успехи современной биологии, 2010, Т. 130, № 5. - С. 446-460.

28. Кабата-Пендиас А. Проблемы современной биохимии микроэлементов/ А. Кабата-Пендиас // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. общ-ва им Д.И. Менделеева) 2005, Т. XLIX, № 3. - С. 15.

29. Карпов Д.Н. Растительность засоленных почв Южного Урала и сопредельных территорий/Д.Н.Карпов, Н.А.Юрицына. - Тольятти, 2006. - 124 с.

30. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. Флавоноиды растений (распространение, физико–химические свойства, методы исследования). Алма-Ата. 1978.- С. 47-51.

31. Корулькин Д.Ю. Природные флавоноиды/Д.Ю. Корулькин. - Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2007. - 232 с.,

32. Кох Л.Ф. Индекс биотической дисперсии/Л.Ф. Кох //Самарская Лука: проблемы глобальной экологии. 2013. – Т. 22, № 2. С. 181-188.

33. Либих Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии. С вводной статьей Д.Н.Прянишникова/Ю.Либих. - ОГИЗ-СЕЛЬХОЗГИЗ, М., Л., 1936. - 406 с.

34. Лобанова А.А, Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья/ А.А. Лобанова, В.В. Будаева, Г.В. Сакович. // Химия растительного сырья. 2004. №1. - С. 47–52.

35. Макарова Л.Е. Физиологическое значение фенольных соединений при формировании бобово-ризобияльного симбиоза в неблагоприятных условиях. Автореферат дисс. на соискание ученой степени доктора биол. наук. /Л.Е. Макарова. -Иркутск. Изд-во Сибирского ин-та физиологии и биохимии растений СО РАН. - 2010. - 38 с.
36. Мартынова А.В., Усманов И.Ю. Адаптивные стратегии растений на солончаках Южного Урала. Распределение ресурсов в ценопопуляциях/ А.В. Мартынова, И.Ю. Усманов // Экология, 1991, № 1. - С. 9-16.
37. Мартынова А.В., Усманов И.Ю. Formation of the absorbing roots system in plants of different types of adaptive strategies depending on the mineral nutritive regime/ А.В. Мартынова, И.Ю. Усманов // Украинский ботанический журнал, 1991, №.4, Р. 79-83.
38. Медведев С.С. Физиология растений. Изд-во СПбГУ. СПб. 2004. 335 с.
39. Миркин Б.М., Наумова Л.Г. Современное состояние основных концепций науки о растительности. Уфа.: Гилем. 2012.-488 с.
40. Миркин Б.М., Усманов И. Ю. Аллелопатия. Состояние теории и методы изучения. / Б.М. Миркин, И.Ю. Усманов//Журнал общей биологии, 1991, Т.52. - С. 646-655.
41. Мулдашев А.А., Древовидный можжевельник/ А.А. Мулдашев, С.Е. Кучеров // Табигат. № 1 (36). 2005.- С. 24-25.
42. Муха, В. Д. Практикум по агропочвоведению / В. Д. Муха, Д. В. Муха, А. Л. Ачкасов; под ред. В. Д. Мухи. — М.: КолосС, 2010. — 367 с
43. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп./Под ред. академика РАСХН В.Г.Минеева. – М: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
44. Николаева Т.Н., Загоскина Н.В., Запрометов М.Н. Образование фенольных соединений в каллусных культурах чайного растения под действием 2,4-Д и НУК/ Т.Н. Николаева, Н.В. Загоскина, М.Н. Запрометов// Физиология растений, Т.56, № 1, 2009. - С.53-58.

45. Носов А.М. Функции вторичных метаболитов растений *in vivo* и *in vitro*/ А.М.Носов // Физиология растений, 1994. - Т.41, №6. - С.873-878.
46. Олениченко Н.А. Участие фенольных соединений в формировании морозостойкости озимой пшеницы/ Н.А. Олениченко, Д.Королькова, С.В. Климов, Г.П. Алиева, Н.В. Загоскина// Материалы VIII междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С. 199-200.
47. Олюнина Л.Н. Изменение содержания фенольных соединений у проростков пшеницы и тыквы в ответ на гипертермическое воздействие/ Л.Н.Олюнина, В. П. Французова, М. В. Томилин, А.П. Веселов // Материалы VIII междунар. симп. по фенольным соединениям. - М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С 200-201.
48. Опекунов А. Ю. Геохимия техногенеза в районе разработки Сибайского медно-колчеданного месторождения/ А. Ю. Опекунов, М.Г. Опекунова // Записки горного института, 2013. - т. 203. - С.196 – 204.
49. Пейве Я.В. Биохимия почв. М., Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, журналов и плакатов, 1961. - 422 с.
50. Полякова Л.В. Изменчивость фенольных соединений у некоторых травянистых и древесных растений от межпопуляционного до внутрииндивидуального (эндогенного) уровня/ Л.В.Полякова, Э.А. Ершова // Химия растительного сырья, 2000, № 1. - С. 121–129.
51. Путенихин В. П. Выделение генетических резерватов *Juniperus communis* L. и *Juniperus sabina* L. на Южном Урале/ В.П. Путенихин, Г.Г. Фарукшина// Бюллетень Ботанического сада Саратовского государственного университета. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2013, Вып. 11. – С. 22-27.
52. Путенихин В.П. Распространение *Juniperus sabina* L. (*Cupressaceae*) на Южном Урале / В.П. Путенихин, Г.Г. Фарукшина // Ботан. журн. 2014. Т. 99. № 9. С. 961 – 976.
53. Рахманкулова З.Ф. Оценка дыхательных затрат на адаптацию у растений с разной устойчивостью к дефициту и избытку элементов минерального питания/ З.Ф. Рахманкулова, Г.А. Рамазанова, А.Р. Мустафина, И.Ю. Усманов //

Физиология растений. 2001. Т. 48. № 5. - С. 75.

54. Рахманкулова З.Ф., Рост и дыхание растений разных адаптивных групп при дефиците элементов минерального питания/ З.Ф. Рахманкулова, Г.А. Рамазанова, И.Ю. Усманов // Физиология растений. 2001. Т. 48. № 1. С. 75.

55. Розенберг Г.С. Введение в теоретическую экологию. В 2-х томах/Г.С.Розенберг. - Тольятти: «Кассандра», 2013. - т.1 – 564 с., т.2 – 445 с.

56. Рудиковская Е.Г. Динамика накопления фенольных соединений в корнях гороха при взаимодействии с симбиотическими бактериями *Rhizobium leguminosarum*/ Е. Г. Рудиковская, Г. П. Акимова, Г. А. Федорова, М. Г. Соколова, Л. В. Дударева, А. В. Рудиковский // Физиология растений. - 2010. - Т.57, №2. - С. 266-272.

57. Семенова И. Н. Биологическая активность почв как индикатор их экологического состояния в условиях техногенного загрязнения тяжелыми металлами/И.Н.Семенова, Я.Т. Суюндуков, Г.Р. Ильбулова. – Уфа: Гилем, 2012. - 196 с.

58. Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р. Оценка загрязнения почвенного покрова г. Сибай Республики Башкортостан тяжелыми металлами/ И.Н. Семенова, Г.Р. Ильбулова// Фундаментальные исследования, № 8 (Часть 3). - 2011. - С 491-495.

59. Семенова И.Н. Экологическая оценка почв в зоне размещения отвалов карьеров медно-колчеданных месторождений (на примере города Сибай)/И.Н.Семенова, Я.Т. Суюндуков, О.А. Севрякова. – Уфа: Гилем, 2013. - 128 с.

60. Серегин И.В., Иванов В.Б. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения/ И.В. Серегин, В.Б. Иванов// Физиология растений. - 2006, т. 53, С. 285-308.

61. Смоликова Г.Н., Метаболомный подход к оценке сортовой специфичности семян *Brassica napus* L./ Г.Н. Смоликова, А.Л. Шаварда, И.В. Алексейчук, В.В.Чанцева, С.С. Медведев// Вавиловский журнал генетики и селекции. 2015;19(1):121-127.

62. Суяндукоев Я.Т. Накопление и миграция тяжелых металлов в основных компонентах антропогенных экосистем Башкирского Зауралья в зоне влияния объектов горнорудного комплекса/Я.Т.Суяндукоев, С.И. Янтурин, Г.Ш. Сингизова. - Уфа: Гилем, 2013. - 155 с.
63. Усманов И.Ю. Аутэкологические адаптации растений к изменениям азотного питания/И.Ю.Усманов. – Уфа, 1987: БФАН СССР. - 148 с.
64. Усманов И. Ю. Новые лекарственные вещества растительного происхождения: биология и перспектива поиска на Южном Урале/ И.Ю. Усманов, Р.М. Баширова, С.И. Янтурин// Вестник АН РБ 2000. Т 5 № 4, С. 33-39.
65. Усманов И.Ю. Формирование неравноценности особей в ценопопуляциях с разными типами адаптивных стратегий/ И.Ю. Усманов, А.В. Мартынова //Экология, 1988, № 5, С.21-27.
66. Усманов И.Ю., Распространение влияния нефтяного шлама/ И.Ю. Усманов, Е. С. Овечкина, Р.И. Шаяхметова // Вестник Нижневартонского государственного университета. 2015. №3. - С84-94.
67. Усманов И.Ю. Адаптивные стратегии растений Южного Урала. Скальные местообитания/ И.Ю. Усманов, Ф.Р. Ильясов, Л.Г. Наумова // Экология. 1995. № 1. - С. 3.
68. Усманов И.Ю., Адаптивные стратегии растений на солончаках Южного Урала. Реакция на абиотический стресс/ И.Ю. Усманов, А.В. Мартынова, С.И.Янтурин // Экология. 1989. № 4. - С. 20.
69. Усманов И.Ю. Экологические аспекты устойчивости растений в Башкортостане/И.Ю. Усманов, З.Ф. Рахманкулова, Д.М. Янбухтина// Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 1998. - Т. 3. - N 4. - С. 41-49.
70. Усманов И.Ю., Эндемичные экологические ниши Южного (Башкирского) Зауралья: многомерность и флуктуирующие режимы/ И.Ю. Усманов, И.Н. Семенова, А.В. Щербаков, Я.Т. Суяндукоев, Ю. И. Усманов //Вестник БГАУ – 2014. - №1. С.16 – 22.

71. Усманов И. Ю. Пульсирующая многомерная экологическая ниша растений: расширение объема понятия/ И. Ю. Усманов, А. В. Щербаков, М. В. Мавлетова, Э. Р. Юмагулова, В. Б. Иванов, В. В. Александрова. // Известия Самарского научного центра российской академии наук. Том 18, №2(2), 2016. - С. 525-529.
72. Фабр Ж.А. Инстинкт и нравы насекомых. В двух томах/Ж.А. Фабр. - М.: «Терра»-«Terra», 1993 г.
73. Фарукшина Г.Г. Популяционная структура *Juniperus sabina* L. на Южном Урале/ Г.Г. Фарукшина // Успехи современной науки, 2016, №7, Том 4. - С. 103-106.
74. Федоровский Д.Б. Микрораспределение питательных веществ в почвах/Д.Б. Федоровский. - М.: Наука, 1979. - 191 с.
75. Хазиев Ф. Х. Почвы Республики Башкортостан и регулирование их плодородия/ Ф.Х. Хазиев. - Уфа: Гилем, 2007. - 288 с.
76. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии/Ф.Х. Хазиев. - Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт биологии. - Москва, 2005. - 252 с.
77. Хазиев Ф.Х. Почва и биоразнообразии/ Ф.Х. Хазиев // Экология. 2011. №3.- С.184-190.
78. Хазиев Ф.Х. Почвы Башкортостана. Том 1. Эколого-генетическая и агропроизводственная характеристика/Ф.Х. Хазиев, Ф.Х. Мукатанов, И.К. Хабиров. - Уфа: Изд-во Гилем, 1995. - 384 с. ил.
79. Хан И.И. Дупликация и дивергенция генов халконсинтазы риса/ И. И. Хан, И. В. Вань, Н. Хан, Ц. Ю. Лиу, Т. М. Лиу, Ф. М. Гуан, Ф. Минь // Физиология растений. - 2009. - Т.56, № 3.- С.460-465.
80. Харборн Дж. Биохимия фенольных соединений/Дж. Харборн. - М.: Мир, 1968. - 451 с.
81. Храмова Е.П. Флавоноиды в адаптации растений к условиям среды (на примере *Potentilla fruticosa*) (Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, Новосибирск)/ Е. П. Храмова// Материалы УП международного

симпозиума по фенольным соединениям, Москва, 19-23 октября 2009 г., М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С.276-277.

82. Щербаков А. В., Вариабельность содержания вторичных метаболитов у *Achillea nobilis* L. в условиях Южного Урала/ А.В. Щербаков, Г. Г. Бускунова, А.А. Аминова, С.П. Иванов, И.Ю. Усманов// Известия Самарского научного центра РАН, 2009, Т 11, № 1. - С. 198-204(С).

83. Щербаков А.В. Вариабельность содержания вторичных метаболитов у *Juniperus sabina* L. в условиях Южного Урала. / А.В. Щербаков, М. В. Чистякова, Г. Х. Аминев, С.П. Иванов, И.Ю. Усманов // Уфа, Башкирский химический журнал, 2009.Том 16 №2. - С. 132-138 (А).

84. Щербаков А.В. Влияние меди на накопление флавонолов группы кверцетина растениями можжевельника казацкого в условиях Башкирского Зауралья/ А.В. Щербаков, М. В. Чистякова, З. Ф. Рахманкулова, С. П. Иванов, И. Ю. Усманов // Материалы VII международного симпозиума по фенольным соединениям, Москва, 19-23 октября 2009 г., М.: Изд-во ИФР РАН, 2009. - С.288-289 (В).

85. Щербаков А.В. Пластичность корреляционных связей между показателями основного и специализированного метаболизма растений как ответная реакция на непредсказуемость среды обитания/А.В. Щербаков// Изв. Самарского научного центра РАН, 2013, т.15, № 3(1). - С.366-371.

86. Щербаков А.В. Корреляционные связи параметров почвенной мозаичности и признаков адаптивности растений Южного Зауралья. I *Glycyrrhiza korshinskyi* / А.В.Щербаков, М.В. Мавлетова, И.Ю. Усманов, Г.Я. Биктимерова// Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2016. – Т. 25, № 4. – С. 71-78

87. Щербаков А.В. Корреляционные связи параметров почвенной мозаичности и признаков адаптивности растений Южного Зауралья. II. *Juniperus sabina* L./ А.В.Щербаков, М.В. Мавлетова, И.Ю. Усманов, Г.Я. Биктимерова // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2016. – Т. 25, № 4. – С. 79-88

88. Якимов В.Н. Методология анализа скейлинга таксономического, филогенетического и функционального разнообразия биотических сообществ. Автореф. дисс... докт. Биол. наук, Нижний Новгород, ННГУ, <http://vak.ed.gov.ru/dis-list/>
89. Ямалов С.М. Экологические факторы дифференциации сообществ степных кустарников Зауралья Республики Башкортостан/ С.М. Ямалов, М.В. Лебедева, Р.Т. Муллагулов, А.Ф. Аминев // Вестник Удмуртского университета, сер. Биология. Науки о земле, 2015. Т. 25. - С. 81-87.
90. Янбаев Ю.А., Аллозимная изменчивость можжевельника казацкого *Juniperus sabina* L. на Южном Урале / Ю. А. Янбаев, Н.Н. Редькина, Р. Ю. Муллагулов. // Хвойные бореальной зоны, 2007. – т. XXIV, № 2–3. – С. 325–328.
91. Фарукшина Г.Г. Структура ценопопуляций *Juniperus sabina* (*Cupressaceae*) на Южном Урале/ Г. Г. Фарукшина, В.П. Путенихин // Ботанический журнал, 2011. Т. 96. №8. - С. 1108 – 1121.
92. Янбухтина Д. М. Опыт выделения параметров адаптивности однолетников на примере рода *Triticum* в условиях Южного Урала. Уфа, Изд-во БГУ, 1996. - 21 с.
93. Япаров И.М и др. Атлас Республики Башкортостан. Уфа: Китап, 2005. — 419 с.
94. Adams, R. P. Systematics of *Juniperus* section *Juniperus* based on leaf essential oils and RAPD DNA fingerprinting/R.P. Adams//Biochem. Syst. Ecol. 2000 b, Vol. 28: P. 515-528.
95. Adams, R. P. Pan-Arctic variation in *Juniperus communis*/R.P. Adams, Ram N. Pandey, Jerry W. Leverenz, Norman Dignard, Kenneth Hoegh and Thor Thorfinnsson//Historical Biogeography based on DNA fingerprinting. BSE. 2003. Vol.31: P.181-192.
96. Adams R.P. Comparison of volatile oils of *Juniperus coahuilensis* in fresh seed cones vs. cones in fresh gray fox scat/ R.P. Adams, S. Powell, A. M. Powell// Phytologia. – 2016. – Vol.98(2). – P. 119-127.

97. Andreson A.N. Soil Aggregates as mass fractals/A.N. Andreson, A.B. McBrantey//Australian J. Soil Research. 1995, Vol. 33.- P. 757-772.
98. Asilii J. Chemical and Antimicrobial Studies of *Juniperus sabina* L. and *Juniperus foetidissima* Willd. Essential Oils/ J. Asili, S.A. Emami, M. Rahimizadeh, B.S. Fazly-Bazzaz, M.K. Hassanzadeh// Journal of essential oil-bearing plants. – 2010. – Vol.13(1). – P. 25 – 36.
99. Besseau S. Flavonoid Accumulation in *Arabidopsis* Repressed in Lignin Synthesis Affects Auxin Transport and Plant Growth /S. Besseau, L. Hoffmann, P. Geoffroy, C. Lapierre, B. Pollet, M. Legrand//The Plant Cell, January 2007., Vol. 19.- P.148–162
100. Bogs J. Identification of the Flavonoid Hydroxylases from Grapevine and Their Regulation during Fruit Development/J. Bogs //Plant Physiology, January 2006, Vol. 140.- P. 279–291
101. Brown D.E. Flavonoids Act as a Negative Regulators of Auxin Transport in Vivo in *Arabidopsis* /D.E. Brown, A.M. Rashotte, A.S. Murphy, J. Normanly, B.W. Tague, W.A. Peer, L. Taiz, G.K. Muday// Plant Physiology, June 2001, Vol. 126.- P. 524–535.
102. Buer C.S. Flavonoids are differentially taken up and transported long distances in *Arabidopsis*./C.S.Buer, G.K. Muday, M.A. Djordjevic// Plant Physiology, October 2007, Vol. 145.- P. 478–490.
103. Burbulis I. E. Interactions among enzymes of the *Arabidopsis*/I.E. Burbulis, B. Winkel-Shirley//PNAS, October 26, 1999, vol. 96 № 22.- P. 12929–12934.
104. Caniego F.J. Multifractal scaling of soil spatial variability/F.J.Caniego, R. Espejo, M.A. Martin, F. San Jose// Ecol. Model. 2005. V.182.- P. 291-303.
105. Cooper J.E. Localized Changes in Flavonoid Biosynthesis in Roots of *Lotus pedunculatus* after Infection by *Rhizobium loti*/J.E. Cooper, J. Raghavendra Rao// Plant Physiol. 1992, 100.- P. 444-450.
106. Dixon R.A. Flavonoids and Isoflavonoids: From Plant Biology to Agriculture and Neuroscience / R.A. Dixon, G.M. Pasinetti// Plant Physiol., October 2010, Vol. 154.- P. 453–457.

107. Eberhard J. Cytosolic and plastidic chorismate mutase isozymes from *Arabidopsis thaliana*: molecular characterization and enzymatic properties/ J. Eberhard, T.T Ehrler, P. Epple, G. Felix, H.R. Raesecke, N. Amrhein, J. Schmid//Plant J. 1996, Nov; 10, Vol. (5). - P. 815-821.
108. Eckardt N.A. The Role of Flavonoids in Root Nodule Development and AuxinTransport in *Medicago truncatula* / N.A. Eckardt //The Plant Cell, 2006, Vol. 18.- P. 1539–1540.
109. Effendi L. Engineering Central Metabolic Pathways for High-Level Flavonoid Production in *Escherichia coli*/L.Effendi, K.-H. Lim, P.-N. Saw, M.A.G. Koffas//Applied and Environmental Microbiology, June 2007, Vol. 73, No. 12.- P. 3877-3886.
110. Emami S. A. Antioxidant activity of the essential oils of different parts of *Juniperus sabina* L. and *Juniperus foetidissima* Willd. (Cupressaceae)/S. A. Emami, N. H. Shahidi, M. Hassanzadeh-Khayyat// International Journal of Essential Oil Therapeutics. – 2009. – Vol. 3. – P. 163-170.
111. Gerbhardt Y. Evolution of Flavone Synthase I from Parsley Flavanone 3b-Hydroxylase by Site-Directed Mutagenesis/ Y. Gerbhardt, S. Witte, H. Steuber, U. Matern, S. Martens//Plant Physiology. - 2007. - Vol. 144.- P. 1442–1454.
112. Golovin A., Krinochkin L., Pevzner V. Geochemical specialization of bedrock and soil as indicator of regional geochemical endemicity/A. Golovin, L. Krinochkin, V. Pevzner//Geologija. - 2004.- Vol. 48.- P. 22-28.
113. Gouyon P.H. Polymorphisms and environment: the adaptive value of the oil polymorphisms in *Thymus vulgaris* L. /P.H. Gouyon, Ph. Vernet, J.L. Guillerm, G. Valdeyron// Heredity. 1986. Vol. 57. Part 1.- P. 59-66.
114. Griesser M. Redirection of Flavonoid Biosynthesis through the down regulation of an antocyanidin Glucosyl transferase in ripening strawberry fruit/ M. Griesser, Th. Hoffmann, M. L. Bellido, C. RosatiB. Fink, R. Kurtzer, A. Aharoni, J. M. Blanco, W. Schwab// Plant Physiology, April 2008, Vol. 146.- P. 1528–1539.

115. Grotewold E. The science of flavonoids/E. Grotewold. - USA, Springer Science+Business Media, 2006.- 274 p.
116. Hichri I. The Basic Helix-Loop-Helix Transcription Factor MYC1 Is Involved in the Regulation of the Flavonoid Biosynthesis Pathway in Grapevine/ Hichri I., S.C. Heppel, J. Pillet, C. Léon, S. Czemplin, S. Delrot, V. Lauvergeat, J. Bogs// J. Mol Plant, May 2010; Vol. 3.- P. 509 – 523.
117. Hoult J.R. Actions of flavonoids and coumarins on lipoxygenase and cyclooxygenase/J.R. Hoult, M.A. Moroney, M. Paya// Methods Enzymol, 1994; Vol. 234.- P. 443–454.
118. Kimura Y. Chalcone isomerase isozymes with different substrate specificities towards 6'-hydroxy- and 6'-deoxychalcones in cultured cells of *Glycyrrhiza echinata*, a leguminous plant producing 5-deoxyflavonoids/Y. Kimura, T. Aoki, S. Ayabe// Plant Cell Physiol, 2001, Oct; Vol. 42(10). - P.1169-1173.
119. Kodan A. A stilbene synthase from Japanese red pine (*Pinus densiflora*): Implications for phytoalexin accumulation and down-regulation of flavonoid biosynthesis/A. Kodan, K. Hiroyuki, S. Fikumi// PNAS publishers, March, 2002. Vol. 99, № 5.- P. 3335–3339.
120. Kudoyarova G. R. Common and specific responses to availability of mineral nutrients and water /G.R. Kudoyarova, I.C. Dodd, D. S. Veselov, A. Rothwell Sh. A., S.Yu. Veselov//Journal of Experimental Botany, Vol. 66, № 8.- P. 2133–2144, 2015.
121. Kudoyarova G.R. Interaction Of Electrical And Hormonal Signals/G.R. Kudoyarova, I. Yu. Usmanov, V.Z. Gyuli-Zade, E.G. Fattakhutdinov, S.Yu. Veselov// Доклады Академии наук - 1990. Т. 310. № 6.- С. 1511.
122. Kudoyarova G.R. Hormonal Regulation Of Shoot/ Root Biomass Rate Under Stress Condition / Kudoyarova G.R., Usmanov I.Yu. S.Yu. Veselov//Журнал общей биологии. 1999. Т. 60. № 6.- С. 633-641.
123. Lambers H. Plant physiological ecology / H. Lambers, F.S.III Chapin, T.L. Pons. – Springer, 2008. - 605 p.

124. Lavola A. Accumulation of flavonoids and related compounds in birch induced by UV-B irradiance/A. Lavola// *Tree Physiology*. – 1998. –V. 18.- P.53-58.
125. Lister C.A. Phenylalanine Ammonia-lyase (PAL) Activity and its Relationship to Anthocyanin and Flavonoid Levels in New Zealand-grown Apple Cultivars/C.A. Lister, J.A. Lancaster// *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* – 1996. - Vol. 121.- P. 281-285.
126. Lukacin R. Flavonol synthase from *Citrus unshiu* is a bifunctional dioxygenase/R. Lukacin, F. Wellmann, L. Britsch, S. Martens, U. Matern//*Phytochemistry*. – 2003. - Vol. 62(3). - P.287 – 292.
127. Maeshima M. Tonoplast transporters: organization and function/M. Maeshima//*Annu. Rev. Plant Physiol. Plant. Mol Biol*, 2001. - Vol. 52.- P. 469-497.
128. Martin M.A., Pachepsky Y.A., Perfect E. Scaling, fractals and diversity in soils and ecophysiology/M.A. Martin, Y.A. Pachepsky, E. Perfect// *Ecol. Model.* - 2005. - Vol .182.- P. 217-220.
129. Mathesius U. Flavonoids induced in cells undergoing nodule organogenesis in white clover are regulators of auxin breakdown by peroxidase/U. Mathesius// *J. Exp. Bot.* – 2001. - Vol. 52.- P. 419-426.
130. McGlure J.W. Photocontrol of *Spirodela intermedia* flavonoids/J.W. McGlure// *Plant Physiol.* - 1968. - Vol. 43.- P.193-200.
131. Milne B.T. The utility of fractal geometry in landscape design /B.T. Milne// *Landscape Ecol.* – 1991. - V. 21. - P.81-90
132. Nijveldt R.J. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications/R.J. Nijveldt, E. van Nood, D.E. van Hoorn, P.G. Boelens, K. van Norren, P.A. van Leeuwen// *Am .J. Clin. Nutr.* – 2001. - Vol. 74.- P.418–425.
133. Novak, K. Effect of exogenous flavonoids on nodulation of pea (*Pisum sativum*)/ K. Novak // *Journal of Experimental Botany*. – 2002. – Vol.53. – №375. – P. 1735-1745.
134. O’Byrne D.J. Comparison of the antioxidant effects of Concord grape juice flavonoids α -tocopherol on markers of oxidative stress in healthy adults/ D.J. O’Byrne,

S. Devaraj, S.M. Grundy, I. Jialal// American Journal of Clinical Nutrition. – 2002. - Vol. 76. - № 6.- P. 1367-1374.

135. Patsias J., Papadopoulou-Mourkidou E. Development of an automated on-line solid-phase extraction high-performance liquid chromatographic method for the analysis of aniline, phenol, caffeine and various selected substituted aniline and phenol compounds in aqueous matrices//J. Patsias, E. Papadopoulou-Mourkidou// J. Chromat. A. – 2000. - Vol. 904. - P. 171-188.

136. Ralston L. Partial reconstruction of flavanoid and isoflavanoid biosynthesis in yeast using soybean type I and type II chalcone isomerases/L. Ralston, S. Subramanian, M. Matsuno, O. Yu// Plant physiology. – 2005. - Vol. 137.- P.1375-1388.

137. Santelia D. Flavonoids Redirect PIN-mediated Polar Auxin Fluxes during Root Gravitropic Responses / D. Santelia, S. Henrichs, V. Vincenzetti, M. Sauer, L. Bigler, M. Klein, A. Bailly, Y. Lee, J. Friml, M. Geisler, E. Martinoia// J. of biological chemistry. – 2008. - Vol. 283. - № 45.- P. 31218–31226.

138. Schijlen E.G. RNA Interference Silencing of Chalcone Synthase, the First Step in the Flavonoid Biosynthesis Pathway, Leads to Parthenocarpic Tomato Fruits/E.G. Schijlen, C.H de Vos, S. Martens, H.H. Jonker, F.M. Rosin, J.W. Molthoff, Y.M. Tikunov, G.C. Angenent, A.J. van Tunen, A.G. Bovy//Plant Physiology. – 2007. - Vol. 144.- P. 1520–1530.

139. Singh K. An early gene of the flavonoid pathway, flavanone 3-hydroxylase, exhibits a positive relationship with the concentration of catechins in tea (*Camellia sinensis*)/K. Singh, A. Rani, S. Kumar, P. Sood, M. Mahajan, S.K. Yadav, B.Singh, P.S. Ahuja//Tree Physiology. - 2008. - Vol. 28.- P. 1349–1356.

140. Thompson P.E. An Arabidopsis flavonoid transporter is required for anther dehiscence and pollen development/P.E. Thompson, Ch. Wilkins, V. Demidchik, J.M. Davies, B.J. Glover// Journal of Experimental Botany. – 2010. - Vol. 61(2). - P. 439–451.

141. Ting Huyan. Anti-tumor effect of hot aqueous extracts from *Sonchus oleraceus* (L.) L. and *Juniperus sabina* L – Two traditional medicinal plants in China/Ting Huyan, Qi Li, Yi-Lin Wang, Jing Li, Jian-Yang Zhang, Ya-Xiong Liu, Muhammad Riaz Shahid, Hui Yang, Huan-Qing Li// Elsevier: Journal of Ethnopharmacology. - Vol. 185. – 2016. - P. 289–299.
142. Usmanov I., Girfanova R., Janbuchtina D. Ontogenetic fundamentals of *Triticum aestivum* L. stability/I. Usmanov, R. Girfanova, D. Janbuchtina// Plant physiology and biochemistry. – 2000. - Vol. 38. - P. 217-225.
143. Usmanov I.Yu. Fractal Analysis of Morpho-Physiological Parameters of *Oxycoccus Polustris* Pers in oligotrophic Swamps of Western Siberia. [электронный ресурс]/ I.Yu. Usmanov, E.R. Yumagulova, E.S. Ovechkina, V.B. Ivanov, A.B. Shcherbakov, V.V. Aleksandrova, N.A. Ivanov//Vegetos 2016. - Vol. 29:1. - Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.4172/2229-4473.1000101>
144. Van der Rest B. Down-regulation of cinnamoyl-CoA reductase in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) induces dramatic changes in soluble phenolic pools/ Van der Rest B., et. al.// J. of Experimental Botany. - 2006. - Vol. 57(6). - P.1399–1411.
145. Wade H.K. Arabidopsis ICX1 Is a Negative Regulator of Several Pathways Regulating Flavonoid Biosynthesis Genes/Wade H.K., et al.//Plant Physiology. - 2003. - Vol. 131. - P. 707–715
146. Wagner H. Chromatographic Fingerprint Analysis of Herbal Medicines Thin-layer and High Performance Liquid Chromatography of Chinese Drugs/H. Wagner, Bauer, R. D. Melchart, P.-G Xiao. - Springer, 2016. - V. 4. - 240
147. Walch-Liu P. Nitrogen Regulation of Root Branching/P. Walch-Liu, I.I. Ivanov, S. Filleur, Y. Gan, T. Remans, B.G. Forge// Annals of Botany. – 2006. - Vol. 97, № 5.- P. 875 – 881.
148. Wasson A.P. Silencing the Flavonoid Pathway in *Medicago truncatula* Inhibits Root Nodule Formation and Prevents Auxin Transport Regulation by Rhizobia/A.P. Wasson, F.I. Pellerone, U. Mathesius/ Wasson A.P.// The Plant Cell. - 2006. - Vol. 18. - P. 1617-1629.

149. Winkel-Shirley, B. Flavonoid Biosynthesis. A Colorful Model for Genetics, Biochemistry, Cell Biology, and Biotechnology/B. Winkel-Shirley// Plant Physiology. – 2001. – Vol.126. – P. 485-493.
150. Winkel-Shirley B. It Takes a Garden. How Work on Diverse Plant Species Has Contributed to an Understanding of Flavonoid Metabolism/B. WinkelShirley//Plant Physiology. - 2001. - Vol. 127. - P. 1399–1404 (B).
151. Zhao J. Anti-arthritic Effects of Total Flavonoids from *Juniperus sabina* on Complete Freund's Adjuvant Induced Arthritis in Rats/J. Zhao, T. Liu, F. Xu, Sh. You, F. Xu, Ch. Li, Zh. Gu//Pharmacogn Mag. - 2016. - Vol. 12(47). – P. 178–183.