

температур воздуха. Однако этих методов может быть недостаточно, особенно в ситуации, когда концентрация вируса в тканях растений низкая. ELISA может оказаться малоинформативным и в связи с ингибирующим действием полисахаридов или фенолов, которые содержатся в экстрактах тканей растений.

Ещё одной возможностью обнаружения ArMV является использование более чувствительных молекулярных методов, таких как полимеразная цепная реакция с обратной транскрипцией (ОТ-ПЦР), для амплификации участков вирусного генома. Для этого используются стандартная двухэтапная ОТ-ПЦР мультиплексная ОТ-ПЦР и одноэтапная ОТ-ПЦР, а также в сочетании с серологическим определением амплифицированных продуктов (RT-PCR-ELISA). Молекулярное обнаружение можно оптимизировать за счет автоматической очистки нуклеиновых кислот от патогенов с помощью колонок. Важным шагом при рутинном использовании ПЦР-диагностики является изоляция матрицы. Стандартная процедура диагностики образцов для выявления ArMV с помощью ОТ-ПЦР основана на выделении нуклеиновых кислот из другого растения-хозяина (положительный контроль), но не из фундука. Имеются также данные о потенциально улучшенных процедурах обработки образцов для обнаружения вирусов растений с помощью ПЦР. Имеется возможность использовать различные методы выделения РНК и различные части растительных тканей, а способность ОТ-ПЦР выявлять вирус позволяет осветлить неочищенные экстракты, приготовленные из тканей фундука. Используя ткани цветов, оболочки и листья, имеется возможность проведения мероприятий по мониторингу вирусного поражения в течение полугода [4].

Осенью 2021 года был проведен мониторинг промышленных насаждений фундука «Вязовецкий сад» (Молодеченский район) на наличие визуальных симптомов комплекса вирусов ArMV и PNRSV. На листовых пластинках растений, составляющих насаждения (сорта Барселонский, Кагалонский и Косфорд), визуальных симптомов отмечено не было.

Таким образом, для получения растений рода *Corylus*, свободных от основного патогена – вируса мозаики яблони, необходимо основательное изучение как основных морфофункциональных особенностей данного вируса и отличительных особенностей поражения им растений рода *Corylus L.*, так и внедрение достоверных методик идентификации вирусного патогена, в связи с тем, что лишь комплексный фитосанитарный мониторинг насаждений является эффективным способом борьбы с ArMV.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Petrzik K.* Apple mosaic virus in pome fruits / *Petrzik K., Lenz O.* // American Phytopathological Society Press. – 2011. – P. 25–28.
2. *Crowle D.R.* Diversity of the coat protein-coding region among Ilarvirus isolates infecting hop in Australia / *D.R. Crowle, S.J. Pethybridge, G.W. Leggett, L.J. Sherriff, C.R. Wilson* // Plant Pathology. – 2003. – N. 52. – P. 655–662.
3. *Grimová L.* Reflects the coat protein variability of Apple mosaic virus host preference? / *L. Grimová, L. Winkowska, P. Ryšánek, P. Svoboda, K. Petrzik* // Virus Genes. – 2013. – N. 47. – P. 119–125.
4. *Aramburu J.* Incidence and natural spread of Apple mosaic Ilarvirus in hazel in north-east Spain / *J. Aramburu, M. Rovira* // Plant Pathol. – 2000. – N. 49. – P. 423–427.
5. *Akbas B.* Incidence and natural spread of Apple mosaic virus on hazelnut in the west black sea coast of Turkey and its effect on yield / *B. Akbas, K. Degirmenci* // Journal of Plant Pathology. – 2009. – N. 91. – P. 767–771.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРАПИРОЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНУЮ АДСОРБЦИЮ В СОПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ДЕКСТРАН-ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА)

PECULIARITIES OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF TETRAPYRROLE PIGMENTS ON THERMOSENSITIVE ADSORPTION IN COPOLYMERS BASED ON DEXTRAN-POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE)

И. В. Коблов^{1,2}, И. Е. Кравченко¹, Т. Е. Зорина^{1,2}, Н. В. Куцевол³, В. П. Зорин^{1,2}
I. V. Kablov^{1,2}, I. E. Kravchenko¹, T. E. Zorina^{1,2}, N. V. Kutsevol³, V. P. Zorin^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Республика Беларусь
vpzarin@mail.ru

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

¹Belarusian State University, BSU, Minsk, Republic of Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

В настоящее время полимерные сорбенты применяются как базовые средства для защиты окружающей среды. Они используются в качестве фильтрующих элементов для очистки воздуха и воды. Применение термочувствительных полимеров открывает новые возможности для регуляции адсорбции и десорбции различных классов веществ. В работе показано, что поведение сополимеров декстран-поли(N-изопропилакриламида), претерпевающих фазовый переход при температуре выше 34-35 °С, можно использовать для обратимой адсорбции/десорбции порфиринов. Взаимодействие мезо-тетра(м-гидроксифенил)-порфина с полимером при температурах выше нижней критической температуры растворения приводит к связыванию его молекулы с полимерной матрицей. Образовавшиеся комплексы стабильны. Полученные результаты позволяют предположить, что процесс комплексообразования порфирин-полимер сильно зависит от физико-химических свойств порфиринов.

Now polymeric sorbents are used as basic environmental protection agents. They are used as filter elements for air and water purification. The application of stimulus-dependent polymers opens up new possibilities for the adsorption and desorption of different classes of substances. It was shown that the phase change behavior of dextran70-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers at temperatures above 34-35 °C can be used for reversible adsorption/desorption of porphyrins. The interaction of meso-tetra(m-hydroxyphenyl)-porphine with the polymer at temperatures above the Lower Critical Solution Temperature leads to the binding of its molecule to the polymer matrix. The resulting complexes are stable. The results obtained suggest that the process of porphyrin-polymer complexation depends strongly on the physico-chemical properties of porphyrins.

Ключевые слова: декстран, поли-(N-изопропилакриламид), конформационный переход, порфирины.

Keywords: dextran, poly-N-isopropylacrylamide, conformational transition, porphyrins.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-1-246-249>

Использование полимеров и полимерных материалов получает всё большее распространение в различных сферах. Они имеют широкий спектр применения в медицине (протезирование, диагностика, фармакология), в оптике и нанoeлектронике, для охраны окружающей среды (разработка материалов, безвредных для окружающей среды, с целью обнаружения и изъятия загрязняющих веществ) и т. д.

Одним из наиболее перспективных направлений является разработка и исследование полимеров, способных реагировать на внешнее воздействие посредством изменения своей структуры и физико-химических свойств. Поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) является наиболее изученным стимулзависимым полимером. Для ПНИПАМ и его производных характерно наличие термоактивируемого обратимого фазового перехода клубок-глобула при изменениях температуры ниже или выше нижней критической температуры растворения (НКТР), равной 30-35 °С [1]. При температурах ниже НКТР вокруг полимерной макромолекулы образуют гидратную оболочку молекулы воды за счёт стабильных водородных связей. При переходе НКТР происходит разрушение водородных связей. Это приводит к кооперативной дегидратации молекул полимера и их последующей межмолекулярной агрегации за счёт взаимодействия гидрофобных углеводов основной цепи.

Предполагается, что переход между гидрофильным/гидрофобным состоянием может сопровождаться изменением способности полимеров связывать различные химические вещества, что может быть использовано для контролируемой доставки лекарственных соединений, а также для очистки воды от различных веществ [2]. Значительные перспективы применения термочувствительных полимеров связаны с очисткой сред от опасных химических соединений с использованием сополимеров полисахарид-ПНИПАМ. Показано, что сополимеры на основе декстран-поли(N-изопропилакриламид) (Д70-ПНИПАМ) могут быть использованы для очистки растворов от радионуклидных загрязнителей: урана, стронция, цезия [3].

В нашей работе мы исследовали особенности процессов взаимодействия сополимера Д70-ПНИПАМ с рядом соединений, включающих тетрафенилпорфин и семейство родственных ему соединений (рисунок 1).

Разветвлённые сополимеры декстран70-поли(N-изопропилакриламида) были синтезированы методом радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы Ce(IV)/HNO₃: полиакриламид прививался на декстран, производство «Serva» с молекулярной массой $M_w = 7 \cdot 10^4$ г/моль [4]. Синтез производился в Киевском национальном университете имени Тараса Шевченко. Сополимеры Д70-ПНИПАМ претерпевают обратимый термоиндуцированный объёмный фазовый переход при изменении температуры в области нижней критической температуры растворения, равной 34-35 °С. Архитектура сополимера декстран70-поли(N-изопропилакриламида) при таком переходе значительно изменяется. Средний гидродинамический радиус сополимеров Д70-ПНИПАМ при температуре 25 °С составляет 34 нм. При нагревании до 35 °С он увеличивается до 50 нм.

Спектрально-флуоресцентные характеристики порфиринов в растворах и в комплексах с сополимером исследовали на спектрофлуориметре Solar CM-2203 (SOLAR, Беларусь), оборудованном термостатируемой ячейкой с магнитной мешалкой. Исследования спектров электронного поглощения проводили с помощью спектрофотометра Solar PV 1251c (Солар, Беларусь).

Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции для всех исследуемых молекул в этиловом спирте практически совпадают, при этом соответствуют характерным спектрам порфирин-подобных соединений. В спектрах поглощения выделяются интенсивный пик на 420 нм (полоса Core) и четыре Q-полосы в интервале длин волн от 475 нм до 700 нм. Также для всех исследуемых соединений в этаноле наблюдается интенсивная

флуоресценция. Незначительные изменения положений максимумов в спектрах поглощения и флуоресценции, по-видимому, связаны с эффектами сольватации молекул пигментов в растворе.

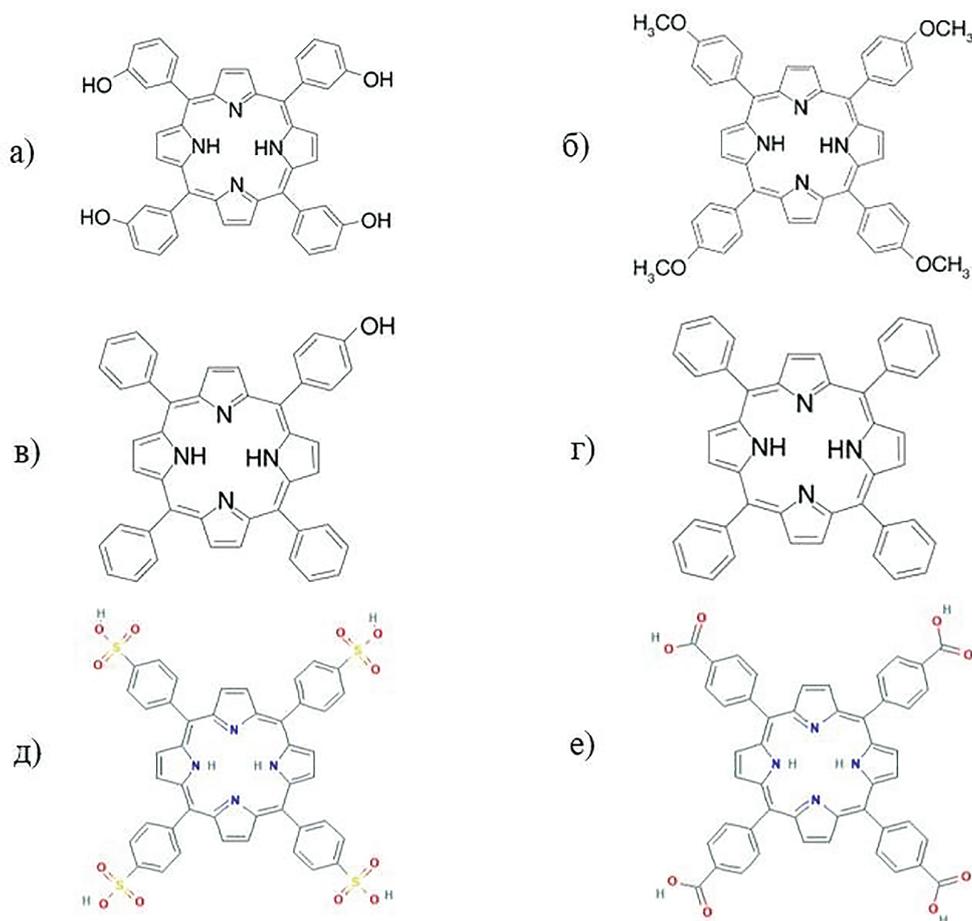


Рисунок 1 – Молекулярная структура исследуемых пигментов:

(а) *мета-тетра(гидроксифенил) порфирин [мТГФП]*; (б) *5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил) порфирин [мГМФП]*; (в) *5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трифенил порфирин [ГТФП]*; (г) *5,10,15,20-тетра-(4-фенил) порфирин [мТФП]*; (д) *5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил) порфирин [ТСФП]*; (е) *5,10,15,20-тетра-(4-карбоксифенил) порфирин [ТКФП]*

При переводе в водный раствор спектральные характеристики исследуемых соединений существенно изменяются. Наблюдаются значительные изменения коэффициентов экстинкции, уширение полос в спектрах поглощения, смещение максимумов. Квантовый выход флуоресценции стремится к нулю. Наиболее существенно данные эффекты проявляются в случае мТГФП, мГМФП, ГТФП и мТФП. Для ТСФП и ТКФП эти изменения выражены слабее.

Согласно литературным источникам, данные эффекты, вероятно, связаны с агрегацией неполярных соединений в полярной водной среде. Относительная величина изменений спектров поглощения и флуоресценции для отдельных пигментов является отражением степени гидрофобности их молекул.

Эффект агрегации в водной среде часто преодолевается в условиях, когда в растворе присутствуют структуры, способные связывать молекулы пигментов: мицеллы детергентов, липосомы, белки и т. д. Комплексообразование молекул порфирина с подобными структурами сопровождается мономеризацией пигмента и восстановлением спектральных свойств.

В работе мы исследовали изменения спектрально-флуоресцентных свойств тетрапирольных соединений в растворе полимера при варьировании температуры. При добавлении мТГФП в водный раствор полимера при температурах раствора выше нижней критической температуры растворения наблюдается значительное увеличение интенсивности флуоресценции порфирина, спектральные характеристики близки к характеристикам в растворах органических растворителей, степень поляризации флуоресценции увеличилась до 26%. Всё это позволяет сделать вывод, что температурах выше 34-35 °С молекулы данного соединения встраиваются в молекулу полимера и образуют комплексы. Увеличение концентрации данного порфирина до соотношений, когда на 1 молекулу сополимера приходится больше 1 молекулы пигмента, сопровождается деполяризацией, что, видимо, является следствием резонансного переноса энергии между молекулами порфирина, локализованными в составе одной молекулы Д70-ПНИПАМ.

Снижение температуры ниже НКТР сопровождается резкими изменениями спектральных свойств мТГФП: квантовый выход флуоресценции падает практически до нуля, уменьшается степень поляризации, спектральные характеристики становятся аналогичными спектральным характеристикам пигмента в водной среде. Исходя из

того, что изменение температуры влияет на химическую структуру Д70-ПНИПАМ можно предположить, что фазовый переход в молекуле полимера вызывает десорбцию молекул порфирина с последующей их агрегацией в водной среде. Аналогичный механизм изменения спектральных свойств был описан в случае исследования взаимодействия с данным полимером хлоринов [5].

Подобные изменения наблюдаются и для ГТФП, но амплитуда изменений, связанная с переменной температуры, значительно меньше.

Также было показано, что спектрально-флуоресцентные характеристики и относительный квантовый выход более неполярных соединений ГТФП, мТМФП и мТФП в водных растворах и в присутствии полимера практически идентичны независимо от температуры образцов. По всей видимости, потенциал взаимодействия сополимера Д70-ПНИПАМ с гидрофобными пигментами недостаточен, чтобы повлиять на степень их агрегированности в водной среде. В силу этого, в отличие от мТГФП, эти соединения в растворе полимера находятся в агрегированном состоянии.

Представляет интерес исследование процессов взаимодействия с полимером полярных производных тетрафенилпорфина. В присутствии полимера для ТСФП и ТКФП не наблюдается никаких изменений спектральных характеристик при температурах выше и ниже НКТР. Кроме того, величина степени поляризации флуоресценции этих пигментов в растворе полимера близка к нулю, что свидетельствует о том, что данные соединения не связываются с сополимером Д70-ПНИПАМ.

Полученные результаты показывают, что особенности химической структуры молекул оказывают существенное влияние на способность сополимеров декстран70-поли(Н-изопропилакриламида) образовывать комплексы с соединениями порфиринового ряда. Предполагается, что наличие полярных боковых заместителей приводит к смещению равновесия в сторону процессов агрегации, а не в сторону процессов образования комплексов с полимером. Следовательно, получение устойчивых комплексов пигментов с сополимером декстран70-поли(Н-изопропилакриламида) возможно только для ограниченного количества соединений. Такие соединения должны характеризоваться определёнными значениями степени полярности их молекул, лежащими в узком диапазоне.

Использование термочувствительных полимерных материалов на основе Д70-ПНИПАМ может повысить эффективность очистки воды, загрязненной гидрофобными соединениями. С помощью сополимеров Д70-ПНИПАМ можно не только удалять загрязняющие вещества из воды с помощью механизмов адсорбции, но и контролировать этот процесс посредством изменения температурных условий. Стоит отметить, что при разработке методов использования подобных материалов для конкретных целей необходимо учитывать, что физико-химические характеристики адсорбируемых молекул существенно влияют на процессы образования комплексов с сополимерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, J. Encapsulation of Hydrophobic Phthalocyanine with Poly(N-isopropylacrylamide)/Lipid Composite Microspheres for Thermo-Responsive Release and Photodynamic Therapy / J. Liu [et al.] // Materials (Basel, Switzerland) – 2014. – Vol. 7, № 5. – P. 3481-3493.
2. Saad, A. Thermo-responsive adsorption-desorption of perfluoroorganics from water using PNIPAm hydrogels and pore functionalized membranes / A. Saad [et al.] // Journal of membrane science – 2020. – Vol. 599. – 12 p.
3. Kutsevol, N. Biodegradable star-like polymer flocculants for rapid, efficient purification of water contaminated with industrial radionuclides / N. Kutsevo [et al.] // Separation and Purification Technology – 2021. – Vol. 273. – 118630 p.
4. Куцевол, Н. В. Синтез и структурные особенности разветвленных декстран-поли-низопрпилакриламид сополимеров / Н.В. Куцевол [и др.] // Вестник Казанского технологического университета – 2016. – Т. 19, №6. – С. 27-31.
5. Kutsevol, N. Evaluation of a Dextran-Poly(N-Isopropylacrylamide) Copolymer as a Potential Temperature-Dependent Nanocarrier for Photosensitizers with Different Properties / N. Kutsevol [et al.] // Ukrainian Journal of Physics. – 2020. – Vol. 65, № 7. – P. 638–646.

КУЛЬТУРАЛЬНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРИБА *PHALLUS IMPUDICUS* L. EX PERS ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ НА ПЛОТНЫХ ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ CULTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF THE MUSHROOM *PHALLUS IMPUDICUS* L. EX PERS GROWING ON DENSE NUTRITIONAL MEDIA

Т. А. Пучкова
T. A. Puchkova

Белорусский государственный университет, город Минск, Республика Беларусь
Belarusian State University, city Minsk, Republic of Belarus
puchkova@bsu.by

Проведено изучение культурально-морфологических свойств выделенных из плодовых тел штаммов гриба *Phallus impudicus*. Линейная скорость роста у наиболее активных штаммов при 23–25 °С состави-