

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ХВОИ ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ *Picea abies* И СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *Pinus sylvestris* L. МЕТОДАМИ ИК-ФУРЬЕ- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Е. М. Тарасова*, С. Д. Хижняк, А. Ф. Мейсунова, П. М. Пахомов

УДК 543.42:547.979.7

Тверской государственной университет,
170100, Тверь, ул. Желябова, 33, Россия; e-mail: biolabtvgu@yandex.ru

(Поступила 6 августа 2018)

Исследованы образцы хвои ели европейской *Picea abies* и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., собранные в г. Твери в зонах с различной антропогенной нагрузкой. Определен химический состав хвойных игл разных лет жизни. По ИК и УФ спектрам поглощения проведено сравнение накопления поллютантов в иглах этих видов хвойных пород деревьев в пунктах сбора с аналогичной антропогенной нагрузкой. Определена зависимость качественного химического состава хвои (в соответствии с типом загрязняющего фактора) от пункта сбора образцов.

Ключевые слова: ель европейская *Picea abies*, сосна обыкновенная *Pinus sylvestris* L., ИК-фурье-спектроскопия, электронная спектроскопия, химический состав.

The samples of needles of spruce European *Picea abies* and Scots pine *Pinus sylvestris* L. collected in Tver in zones with different anthropogenic load were investigated. The chemical composition of conifer needles of different years of life was determined. The infrared absorption spectra and UV spectra were used to compare the accumulation of pollutants in the needles of different species of coniferous trees at collection points with a similar anthropogenic load. The dependence of the qualitative chemical composition of the needles was determined in accordance with the type of polluting factor depending on the collection point.

Keywords: European spruce *Picea abies*, scots pine *Pinus sylvestris* L., FT-IR-spectroscopy, electronic spectroscopy, chemical composition.

Введение. Интенсивное развитие промышленности и транспорта в последние десятилетия вызвало резкое увеличение потребления сырья, топлива и усиление загрязнения природной среды (атмосферного воздуха, воды, почвы) различными выбросами техногенного происхождения. С ухудшением экологической обстановки увеличилась нагрузка на лесные сообщества, что постепенно приводит к серьезным нарушениям в их функционировании. Считается, что для условий лесной полосы России наиболее чувствительны к загрязнению воздуха хвойные насаждения. Это обуславливает выбор хвойных деревьев как важнейшего индикатора антропогенного влияния [1]. Сравнительный анализ хвойных пород и других видов в санитарно-гигиеническом отношении приводит к выводу, что насаждения из сизохвойных и серебристых форм ели обладают большей зимостойкостью и газопоглотительной способностью [2]. Поскольку под действием антропогенного загрязнения окружающей среды в хвойных растениях могут происходить изменения на химическом и анатомическом уровнях, эффективными методами изучения этих изменений являются ИК-фурье-спектроскопия, электронная спектроскопия и высокоэффективная жидкостная хроматография [3].

Большинство работ по влиянию техногенных и антропогенных загрязнений посвящено влиянию выбросов на естественные лесные насаждения. О городских посадках хвойных растений таких работ очень мало [1]. Загрязнение атмосферного воздуха в г. Твери формируют автотранспорт, предприятия энергетического комплекса (ТЭЦ и котельные), машиностроения и строительных материалов. За пять лет (с 2012 по 2017 гг.) средние концентрации диоксида азота, формальдегида, железа повыси-

CHEMICAL COMPOSITION ANALYSIS OF NEEDLES OF THE SPRUCE EUROPEAN *Picea abies* AND SCOTS PINE *Pinus sylvestris* L. BY THE FT-IR AND UV-SPECTROSCOPY METHODS
E. M. Tarasova*, S. D. Khizhnyak, A. F. Meysurova, P. M. Pakhomov (Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver, 170100, Russia; e-mail: biolabtvgu@yandex.ru)

лись, уровень загрязнения атмосферы взвешенными веществами, диоксидом серы, оксидом азота, сероводородом, бенз(а)пиреном, хромом, цинком снизился. Без изменения сохранился уровень загрязнения атмосферы оксидом углерода, свинцом, никелем, медью, марганцем [4]. В Твери 76 предприятий, имеющих выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. По данным государственного доклада [4], >20 % общей суммы выбросов не проходят очистку. Основными хвойными насаждениями в черте города являются ель обыкновенная и ель голубая. В городе насаждения сосны обыкновенной находятся в так называемых “чистых” зонах, относящихся к особо охраняемым природным территориям регионального значения, — рощах и парках. Насаждения сосны обыкновенной встречаются вдоль автомобильных шоссе на выезде из города и федеральных трасс. Актуальность темы обусловлена необходимостью регулярного наблюдения и изучения реакции хвойных деревьев разных видов на аэротехногенное воздействие.

Цель настоящей работы — оценка влияния атмосферных поллютантов на химический состав хвойных растений, произрастающих в условиях аэротехногенного загрязнения города Твери.

Образцы и методы исследования. Сбор, сушка и хранение растений проведены в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи, ГОСТов [5]. Исследования велись в осенний период 2017 г. Пункты сбора (ПС) образцов представлены в табл. 1. Проанализировано 27 образцов хвойных игл. Для сравнения образцов ели европейской *Picea abies* в качестве контрольной точки взят ПС 1 (парковая зона в черте города), сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. — ПС 7 (роща в пределах города).

Для записи ИК спектров использована стандартная методика приготовления таблеток с KBr [6]. В лабораторных условиях проведен анализ образцов хвои с помощью метода ИК-фурье-спектроскопии при 5-кратном повторении измерений. ИК спектры зарегистрированы в диапазоне 400—4000 см⁻¹, их интерпретация дана в табл. 2, где представлено отнесение основных характеристических ИК полос поглощения (ПП).

Т а б л и ц а 1. Пункты сбора образцов хвои сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. и ели европейской *Picea abies* в г. Твери

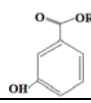
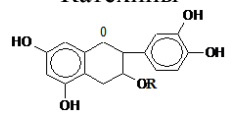
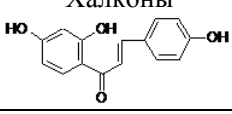
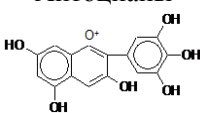
ПС	Место сбора образцов	Объект сбора, иглы 1, 2, 3-го годов жизни	Характеристика загрязняющего влияния на атмосферу
ПС-1	пр. Победы, парк	Ель европейская <i>Picea abies</i>	Контрольная точка. Парковая зона в черте города
ПС-2	ул. Индустриальная, 1 (ТЭЦ 4)	Ель европейская <i>Picea abies</i>	Выбросы энергетических предприятий. Автотранспорт
ПС-3	ул. Паши Савельевой, 60 (ОАО “Стеклопластик”)	Ель европейская <i>Picea abies</i>	Выбросы в атмосферу химических предприятий: стирол, толуол, стеклопластиковая пыль. Выбросы автотранспорта
ПС-4	пр. Октябрьский (автомобильный мост через ж/д пути)	Ель европейская <i>Picea abies</i>	Транспорт: угарный газ, бензол, оксид серы, диоксид серы, оксиды азота
ПС-5	ул. Дорошиха, 45Г (ОАО “ТВЗ”)	Ель европейская <i>Picea abies</i>	Выбросы машиностроительных заводов: тяжелые металлы, продукты сгорания топлива, металлическая и пластиковая пыль. Автотранспорт
ПС-6	ул. Советская, 5 (Главпочтамт)	Ель европейская <i>Picea abies</i>	Выбросы автотранспорта: угарный газ, бензол, оксид серы, диоксид серы, оксиды азота
ПС-7	Комсомольская роща	Сосна обыкновенная <i>Pinus sylvestris</i> L.	Контрольная точка. Чистая зона (особо охраняемая природная территория). Фоновые показатели
ПС-8	Санкт-Петербургское ш., федеральная трасса М-10	Сосна обыкновенная <i>Pinus sylvestris</i> L., сухие опавшие иглы	Транспорт: угарный газ, бензол, оксид серы, диоксид серы, оксиды азота
ПС-9	Старицкое шоссе, 2	Сосна обыкновенная <i>Pinus sylvestris</i> L.	Транспорт: угарный газ, бензол, оксид серы, диоксид серы, оксиды азота

Для записи УФ спектров образцов хвои использована методика приготовления спиртовых экстрактов: навеску образца массой 0.0055 г экстрагировали в 10 мл 70 %-ного спирта на водяной бане в течение 60 мин [11]. Для последующей идентификации УФ спектров экстрактов растений представлены положения ПП основных групп фенольных соединений в УФ и видимой областях. Интерпретация электронных спектров приведена в табл. 3. Предполагается, что длинноволновый максимум (обычно 300—380 нм) в УФ спектрах флавоноидов связан с поглощением бензольного кольца, коротковолновый (240—280 нм) — с поглощением кольца А [12].

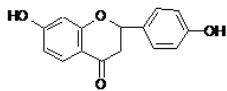
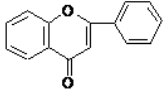
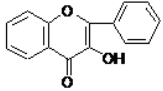
Т а б л и ц а 2. Отнесение некоторых характеристических ИК полос поглощения иглы европейской *Picea abies* и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L.

ν , см^{-1}	Отнесение	Источник
~1741—1710	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	[7]
~1653—1619	Амид I, $\nu_s(\text{C}=\text{O})$	[8, 9]
~1540—1533	Амид II, $\nu_s(\text{O}-\text{C}-\text{N})$	[8, 9]
~1450 ~1440	$\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{N}-\text{H})$	[7]
~1385; ~825	Алкилнитраты (органические нитраты): $\nu_s(\text{O}-\text{NO}_2)$ $\delta(\text{O}-\text{N}-\text{O})$	[7, 10]
~1318; ~778, ~669, ~524	Сульфоны $\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}$: $\nu_a(\text{SO}_2)$ $\delta(\text{SO}_2)$	[7, 9, 10]
~1250—1233	Амид III, $\delta(\text{NH})$	[7]
~1228 ~871	Сульфокислоты $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OH}$: $\nu_a(\text{SO}_2)$ $\nu_s(\text{SO}_2)$	[7, 10, 11]
~1205; ~1025	$\delta(\text{OH})$	[7]
~1153	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[7, 11]
~1100 ~1060	$\nu_s(\text{C}-\text{O})$ $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[7, 11]
~892	$\delta(\text{C}-\text{H})$ в группе $\text{C}=\text{C}-\text{H}$	[11]

Т а б л и ц а 3. УФ-спектральные характеристики фенольных соединений

Группа соединений	Основной максимум λ , нм	Источник
Оксибензойные кислоты 	235—270, 290—305	[13, 14]
Катехины 	270—280	[13—16]
Халконы 	365—390	[14]
Антоцианы 	475—560	[14, 15]

Продолжение табл. 3

Группа соединений	Основной максимум λ , нм	Источник
Флавононы 	275—290, 290—330	[13—16]
Флавоны 	250—270, 310—350	[15, 16]
Флавонолы 	250—270, 350—390	[15, 16]

Результаты и их обсуждение. Основные изменения в ИК спектрах пропускания образцов хвои ели европейской *Picea abies* (рис. 1) обнаружены для области “отпечатков пальцев” ($1800—400\text{ см}^{-1}$). Значительные изменения в ИК спектрах образцов игл ели европейской разных годов жизни обнаружены для всех ПС. На рис. 1 представлены ИК спектры игл третьего года жизни ели европейской, собранные в ПС-1 (парковой зоне), ПС-2 (около ТЭЦ) и ПС-6 (около дороги).

Основные изменения ПП наблюдаются в областях $\sim 1740—1710$, ~ 1701 , $\sim 1660—1640$, $\sim 1520—1510$, $\sim 1390—1380$, $\sim 1320—1310$, $\sim 1245—1210$, ~ 902 , $\sim 880—870$, $\sim 780—770$ и $\sim 670\text{ см}^{-1}$. Эти ПП соответствуют различным типам колебаний характеристических групп, которые соответствуют таким типам соединений, как α -галогензамещенные кетоны (1730 см^{-1}), алкилэфиры азотистой кислоты (1640 см^{-1}), вторичные алкиламины ($1540, 1440\text{ см}^{-1}$), алкилнитраты ($\sim 1390—1380\text{ см}^{-1}$), производные бензола ($902, 892\text{ см}^{-1}$), сульфоны ($1320, 780—770, 670\text{ см}^{-1}$), сульфокислоты ($1230, 871\text{ см}^{-1}$). При сравнении ИК спектров поглощения образцов игл ели европейской *Picea abies* третьего года жизни, собранных из ПС с аналогичной антропогенной нагрузкой (автотранспорт), наблюдаются изменения, которые соответствуют таким типам соединений, как алкилэфиры азотистой кислоты ($1640—1610\text{ см}^{-1}$), вторичные алкиламины (1510 см^{-1}), эфиры непредельных ароматических кислот (1292 см^{-1}), вторичные амиды (1245 см^{-1}), производные бензола (892 см^{-1}), сульфокислоты RSO_3H ($820, 590\text{ см}^{-1}$), что указывает на разную степень антропогенной нагрузки в этих ПС.

Значительных различий ПП в ИК спектрах сосновых игл фоновой (ПС-1) и антропогенно нагруженной (ПС-2, ПС-3) зон не наблюдается. При изучении ИК спектров образцов игл сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. первого, второго и третьего годов жизни из зоны с высокой антропогенной нагрузкой и фоновой зоны наблюдается увеличение интенсивности ПП. Увеличение интенсивности

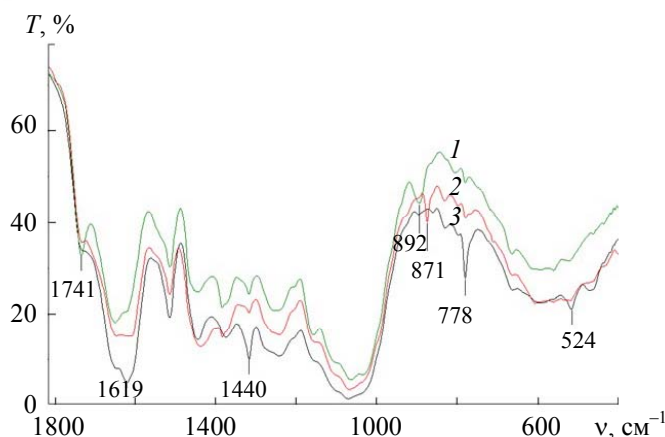


Рис. 1. ИК спектры пропускания образцов хвои ели европейской *Picea abies* третьего года жизни: 1 — ПС-1, 2 — ПС-6, 3 — ПС-2

ПП в ИК спектрах сосновых игол от первого года жизни к третьему наблюдается в областях $\sim 1614\text{—}1610\text{ см}^{-1}$ (алкилэферы азотистой кислоты), $\sim 1540\text{—}1530$ (вторичные алкиламины), $892\text{—}880$ (производные бензола), $780\text{—}760$ и $670\text{—}662\text{ см}^{-1}$ (сульфоокислоты RSO_3H). Отметим, что средняя продолжительность жизни игол сосны обыкновенной в чистых территориях 5—6 лет [2], но на исследуемых ПС на ветках сосны обыкновенной отсутствуют иголки четвертого и пятого годов жизни, что свидетельствует о быстром отмирании таких старых игол вследствие накопления поллютантов.

Сравнение ИК спектров образцов игол ели европейской *Picea abies* и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., собранных из ПС с аналогичной антропогенной нагрузкой (автотранспорт), показывает их значительные различия, что особенно заметно на образцах игол третьего года жизни. Это косвенно указывает на различную степень поглощения поллютантов из атмосферного воздуха этими видами растений.

В УФ спектрах образцов игол ели европейской присутствуют интенсивные ПП при 290 и 336 нм, ПП средней интенсивности при 440, 473 и 665 нм, а также слабые ПП при 320 и 610 нм. На рис. 2 представлены спектры игол ели европейской, собранные из ПС с различной антропогенной нагрузкой. (ПП растворителя (этанола) — 204 нм.)

В межвидовом сравнении интенсивность ПП 665 нм (характерная для хлорофилла) для еловых игол менее выражена, чем для сосновых. Интенсивная ПП с максимумом при 290 нм свидетельствует о наличии в экстракте оксибензойных кислот. Заметно значительное увеличение максимума этой полосы от первого года жизни игол к третьему, что свидетельствует о накоплении данных поллютантов в иглах. ПП 336 нм можно отнести к флавононам. При сравнении игол третьего года жизни, собранных из разных ПС, заметно увеличение интенсивности полосы флавононов в иглах, собранных около дороги (ПС-6) и машиностроительного завода TEREX (ПС-5). Таким образом, из УФ спектров спиртовых экстрактов из хвойных игол сосны обыкновенной и ели европейской следует, что этанолом экстрагируются фенольные соединения различных классов. В экстрактах игол присутствуют в основном простые фенолы, катехины, флавононы, антоцианы и оксибензойные кислоты (в еловых иглах), что зависит от сырья и места сбора материала.

УФ спектры поглощения хвойных растений, собранных из ПС-8, произрастающих вдоль трассы с большим транспортным потоком и подверженных влиянию автомобильных выбросов, представлены на рис. 3.

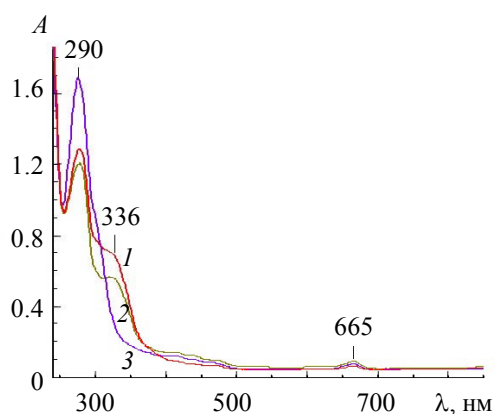


Рис. 2. УФ спектры поглощения игол третьего года жизни ели европейской *Picea abies*: 1 — ПС-6; 2 — ПС-5; 3 — ПС-4

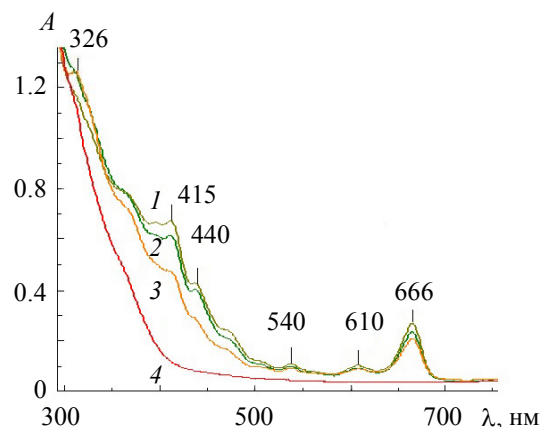


Рис. 3. УФ спектр хвои сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., ПС-8: 1, 2 и 3 — иголки первого, второго и третьего года жизни соответственно; 4 — сухие опавшие иголки

Характер УФ спектров экстрактов подтверждает наличие в составе исследуемых хвойных игол разных лет жизни фенольных соединений — простых фенолов и флавоноидов, так как наблюдаются ПП с максимумами $\lambda_{\text{max}1} \sim 326\text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}2} \sim 414\text{ нм}$, отвечающие поглощению бензольного кольца. В УФ спектрах поглощения сосновых игол присутствуют интенсивная ПП при 665 нм, что соответствует поглощению хлорофилла, ПП средней интенсивности при 326, 415, 440 нм, а также слабые ПП при 473, 509, 540 и 610 нм. Наличие этих полос свидетельствует о присутствии фенольных веществ

различных групп [15]. Интенсивная ПП с максимумом 415 нм свидетельствует о наличии в экстракте катехинов и дубильных веществ катехиновой группы. Заметно снижение максимума этой полосы от первого года жизни игл к третьему и ее отсутствие в спектре сухих игл. ПП ~326 нм с видимым увеличением интенсивности к третьему году жизни игл можно отнести к флавонам. Для УФ спектров образцов в спиртовых экстрактах выявляются различия в положениях максимумов ПП. Зарегистрировано уменьшение интенсивности ПП (666 нм), соответствующей поглощению хлорофилла. Эти данные указывают на уменьшение количества хлорофилла в поврежденных иглах, подверженных длительному воздействию атмосферных выбросов, что приводит к последующему отмиранию данных игл.

С помощью метода ИК-фурье-спектроскопии и УФ-спектроскопии для образцов хвои ели европейской *Picea abies* и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. из ПС в г. Твери исследован качественный состав игл разных лет жизни (табл. 4). Основные изменения в интенсивности ИК ПП хвойных игл двух видов наблюдаются в областях ~1730, ~1640—1610, ~1540—1510, 892—880, 780—760, 670—662 см⁻¹. Эти полосы соответствуют различным типам колебаний характеристических групп α-галогензамещенных кетонов (1730 см⁻¹), алкилэфиров азотистой кислоты (1640—1610 см⁻¹), вторичных алкиламинов (1510 см⁻¹), производных бензола (892 см⁻¹), сульфокислоты RSO₃H (780, 670—662 см⁻¹).

В образцах хвои ели европейской *Picea abies* основные изменения в ИК спектрах поглощения более выражены, чем для сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., что свидетельствует о большей степени накопления поллютантов в хвое ели европейской. При сравнении образцов игл двух видов хвойных, собранных из ПС с аналогичной антропогенной нагрузкой, заметна большая разница в ИК спектрах поглощения, подтверждающая, что в иглах ели европейской накопление поллютантов из атмосферного воздуха происходит интенсивнее, чем в иглах сосны обыкновенной. Существенных изменений в ИК спектрах поглощения игл из фоновой и “загрязненных” зон не обнаружено. В ИК спектрах образцов разных лет жизни из зоны с высокой антропогенной нагрузкой и фоновой зоны наблюдается увеличение интенсивности ПП со временем.

Т а б л и ц а 4. Качественный состав поллютантов в образцах игл ели европейской *Picea abies* и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L.

Ель европейская <i>Picea abies</i>	Сосна обыкновенная <i>Pinus sylvestris</i> L.
<i>ИК-фурье-спектроскопия</i>	
α-Галогензамещенные кетоны	Алкилэфиры азотистой кислоты
Алифатические кетоны	Вторичные алкиламины
Алкилэфиры азотистой кислоты	Производные бензола
Вторичные алкиламины	Сульфокислоты RSO ₃ H
Алкилнитраты	
Бензол и производные бензола	
Сульфокислоты RSO ₃ H	
Эфиры непредельных ароматических кислот	
<i>УФ-спектроскопия</i>	
Оксибензойные кислоты	Флавоны
Флавононы	Дубильные вещества
	Катехины
	Антоцианы

Характер электронных спектров спиртовых экстрактов хвои подтверждает наличие в составе исследуемых игл фенольных соединений — простых фенолов и флавоноидов, так как присутствуют ПП с максимумами $\lambda_{\max 1} \sim 280$ нм, $\lambda_{\max 2} \sim 326$ нм, $\lambda_{\max 3} \sim 414$ нм, отвечающие поглощению бензольного кольца.

Для УФ спектров образцов спиртовых экстрактов хвои выявляются различия в положениях максимумов ПП. Зарегистрировано уменьшение интенсивности ПП (665 нм), которая отвечает ПП хлорофилла, что указывает на уменьшение количества хлорофилла в поврежденных иглах, которые были подвержены длительному воздействию атмосферных выбросов.

Интенсивная ПП с максимумом 268 нм наблюдается в электронных спектрах экстрактов ели европейской *Picea abies*, что свидетельствует о наличии оксibenзойных кислот, и практически отсутствует в спектрах сосны обыкновенной. Заметно значительное увеличение максимума этой полосы от первого года жизни игл к третьему, что указывает на накопление данных поллютантов в иглах.

Таким образом, данные электронной спектроскопии спиртовых экстрактов из хвойных игл ели европейской и сосны обыкновенной выявляют, что этанолом экстрагируются в основном фенольные соединения разных классов.

Заключение. Из полученных результатов можно сделать вывод, что ель европейская *Picea abies* является чувствительным биоиндикатором загрязнения воздуха, но имеет большую устойчивость к воздействию атмосферных загрязнителей и в значительной степени накапливает поллютанты из атмосферного воздуха, о чем свидетельствует разница в ИК спектрах поглощения и электронных спектрах для игл разных лет жизни. Ель европейская — растение, применяемое для озеленения городских территорий, поэтому вполне может быть использована для определения изменений в химическом составе окружающего воздуха в зависимости от источников загрязнения. Сосна обыкновенная *Pinus sylvestris* L. также является чувствительным биоиндикатором загрязнения воздуха, о чем свидетельствуют отсутствие игл пятого и четвертого годов жизни и малое количество игл третьего года жизни по причине быстрого отмирания и опадения хвои из-за воздействия атмосферных поллютантов вследствие слабой устойчивости данного вида растений к атмосферным загрязнениям. Изменения в полосах ИК спектров поглощения для сосновых игл разных лет жизни выявлены незначительные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

- [1] **А. С. Алексеев.** Мониторинг лесных экосистем, СПб, ЛТА (1997) 116
- [2] **И. А. Зарубина.** Оценка состояния культур сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в условиях аэротехногенного загрязнения, автореф. дис. ... канд. сельскохозяйств. наук, Красноярск (2011) 188
- [3] **Yoshitsks Oishi.** J. Environ. Protection, N 4 (2013) 106—113
- [4] **В. А. Алексеев.** Материалы науч. конф. “Взаимодействие лесных экосистем и атмосферных загрязнителей”, Таллинн (1982) 16—26
- [5] Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Тверской области в 2016 году, Тверь, эл. портал (2016)
- [6] Государственная ФАРМАКОПЕЯ Российской Федерации ОФС.1.5.1.0001.15, Лекарственное растительное сырье (2015)
- [7] Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts, Ed. G. Socrates, London, John Wiley & Sons (1994)
- [8] **B. Dinkelaker, V. Rohmeld, H. Marschner.** Plant Cell Environ., **12** (1989) 285—292
- [9] **G. Neumann, A. Massonneau, E. Martinoia, V. Rohmeld.** Planta, **208**, N 4 (1999) 373—382
- [10] **А. Ф. Мейсунова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов.** Эколог. химия, **16**, № 4 (2007) 27—35
- [11] **N. Duraees, I. Bobos, E. Ferreira Da Silva.** Portugal Mineralog. Magaz., **72**, N 1 (2008) 405—409
- [12] **А. Ф. Мейсунова.** Вестн. Тверск. гос. ун-та. Сер. Биология и экология, **7**, № 17 (2008) 63—73
- [13] **Ю. В. Голубцова.** Успехи соврем. естествознания, № 10 (2016) 20—24
- [14] **М. Н. Запрометов.** Биохимия, **42**, № 1 (1977) 3—20
- [15] **М. Б. Икрами, К. К. Мирзорахимов, Ф. А. Рахимова.** Материалы I междунар. науч.-практ. конф. “Научные достижения биологии, химии, физики”, Новосибирск (2011) 42—56
- [16] **И. П. Дейнеко, А. В. Пропанович, В. Ф. Рубанова, Л. П. Белов.** Химия растит. сырья, № 1 (2005) 13—18