

hods of obtaining this sort of wine, etc., are given in the article. New facts on the casks oak staves role in the sherry-making process, on the use of autolysats and overconcentration yeasts in the continuous sherry-making technology are worked out by the author.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барикян Х. Г. Опыт по ускоренному методу хересования, Ереван, 1951.
2. Блауберг М. Русское виноградное вино и херес. М., 1894.
3. Диланян А. М. Бюлл. с.-х. наук, 3, 3, 1949.
4. Козуб Г. И. Автореф. канд. дисс. 1972.
5. Лоза В. М. Промышленность Кубани, 5, 1961.
6. Мартаков А. А., Левченко Т. Н., Колесников Б. А. Приклад. биол. и микробиол., 5, 1967.
7. Преображенский А. А. Виноделие и виноградарство СССР, 2, 1964.
8. Простосердов Н. Н. Докл. МСХ Ак. им. Тимирязева, вып. 3, 1946.
9. Саенко Н. Ф. Виноделие и виноградарство СССР, 1—2, 1943.
10. Саенко Н. Ф., Козуб Г. И., Авербух Б. Я., Шур И. М. Вино херес и технология его производства. Кишинев. 1975.
11. Самвелян А. М. Автореф. канд. дисс., Ереван, 1954.
12. Яковлев Ф. Г., Стрельцов А. И., Байлук В. В., Петрин Ю. Н. Авт. свидетельство № 180557, 1966. Бюлл. № 8, 1966.

«Биолог. ж. Армении», т. XXXVI, № 5, 1983

УДК 511.127: 546.215;631.465

КИНЕТИКА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СИСТЕМЕ ПОЧВА—H₂O₂

М. Г. ГЕВОРКЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, С. А. АБРАМЯН

Впервые зарегистрирована хемилюминесценция при взаимодействии H₂O₂ с почвой и гумусовыми кислотами. Изучена кинетика этих процессов. Показано, что спектральный состав свечения не зависит от состава реагирующей смеси и не меняется во времени. Эмиттеры хемилюминесценции в изученных системах водорастворимы и идентичны.

Ключевые слова: почва, кинетика хемилюминесценции, пероксид водорода, гумусовые кислоты.

Известно, что многочисленные окислительно-восстановительные реакции с участием H₂O₂ сопровождаются хемилюминесценцией [4]. В связи с этим можно предположить, что взаимодействие между H₂O₂ и почвой также будет сопровождаться свечением. Действительно, нами впервые зарегистрирована хемилюминесценция (ХЛ) в системах H₂O₂—почва и H₂O₂—гумусовые кислоты. Необходимо отметить, что ХЛ не регистрируется ни в растворе H₂O₂ (H₂O₂ ≤ 1,8 М), ни в суспензиях указанных объектов, взятых в отдельности. С целью выявления механизма взаимодействия между почвой и пероксидом водорода нами изу-

чалась кинетика ХЛ в этой реакционной системе в зависимости от различных факторов.

Материал и методика. Исследование проведено на выщелоченном тяжелосуглинистом черноземе (A_{D0} —14 см), с содержанием гумуса—11,6%, pH 6,6 и суммой обменных катионов—63,9 мэкв, а также на препаратах гумусовых кислот, выделенных из почвы общепринятыми методами [3]. Определения проводили в воздушно-сухих образцах, а также образцах, стерилизованных сухим жаром при 180° в течение трех часов [1]. Для регистрации свечения применялась фотометрическая установка (СНК-7), работающая в электрометрическом режиме. Интенсивность ХЛ измеряли фотоэлектронным умножителем с мультищелочным фотокатодом (ФЭУ-42). Для питания ФЭУ использовали стабилизированный выпрямитель ВС-22. Фототок усиливали электрометрическим усилителем УШ-2 и записывали на электронном автоматическом потенциометре ЭПП-09 [5]. Изучаемая система гетерогенна, поэтому для получения сравнительных данных отношение объема водной фазы к навеске почвы в процессе исследования поддерживали постоянным, 100:1. После термостатирования реагенты перемешивали, и этот момент считался началом взаимодействия. Из помещенной в термостат реакционной смеси в различные моменты времени брали пробы, фильтровали (в случае с суспензией), 10 мл фильтрата переносили в сосуд со смесью и отмечали интенсивность свечения в пробах.

Результаты и обсуждение. Кинетика ХЛ и интенсивность светопропускания в аэробных и анаэробных условиях оказались одинаковыми. Поэтому в дальнейшем опыты проводились в аэробных условиях. На рис. 1а, б показана зависимость интенсивности свечения в относительных единицах от времени с момента фильтрации суспензии нестерилизованной и стерилизованной почв при различных концентрациях H_2O_2 . Как видно, I_0 в этих фильтратах уменьшается во времени, однако оказалось, что этот показатель не зависит от времени взаимодействия H_2O_2 с почвой. Можно предположить, что при данной температуре ХЛ обусловлена взаимодействием H_2O_2 с растворимым в воде веществом, концентрация которого в присутствии почвы во времени остается неизменной, равной концентрации его насыщенного раствора. Для проверки этого предположения суспензию почвы в воде предварительно перемешивали на магнитной мешалке в течение часа, через сутки фильтровали, после термостатирования к фильтрату добавляли пероксид водорода и строили соответствующую кинетическую кривую (рис. 1в). Зависимости начальных интенсивностей свечения (полученные экстраполяцией кинетических кривых к нулевому моменту времени) при взаимодействии H_2O_2 с экстрактом из суспензии почвы, а также с нестерилизованной и стерилизованной почвами от концентрации H_2O_2 представлены на рисунке 1г. Видно, что при данной концентрации H_2O_2 наибольшая интенсивность свечения регистрируется в присутствии экстракта из суспензии стерилизованной почвы ($t=39^\circ$) и наименьшая—в присутствии нестерилизованной почвы ($t=30^\circ$). Следует отметить, что определенная перманганатометрически скорость расхода H_2O_2 в присутствии полученного таким способом экстракта составляет незначительную часть скорости расхода H_2O_2 в присутствии почвы. Поэтому можно заключить, что хемилюминесценцией сопровождается незначительная часть расхода H_2O_2 . Рассчитаны светосуммы в исследованных системах. Оказалось, что светосумма в присутствии экстракта из суспензии стерилизованной почвы ~ в 12 раз больше, чем из не-

стерилизованной, причем в последнем случае зависимость интенсивности свечения от концентрации H_2O_2 очень незначительна: в области малых концентраций пероксида водорода I_0 увеличивается, а при $[H_2O_2] \geq 0,8623$ М больше не меняется.

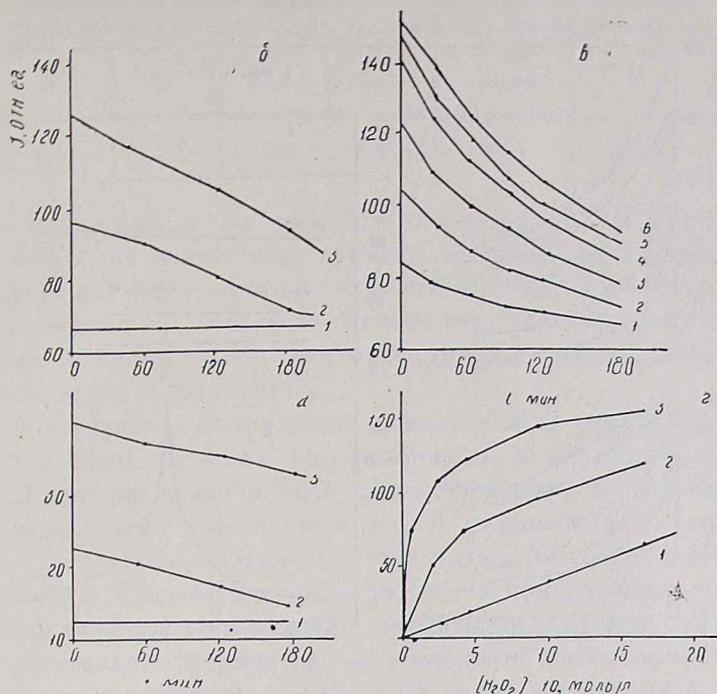


Рис. 1. Кинетические кривые ХЛ в пробах из систем нестерилизованная (а) стерилизованная (б) почвы— H_2O_2 при различных концентрациях пероксида: 1—0,4542, 2—0,9064, 3—1,675 М, $t=30^\circ$, экстракт из стерилизованной почвы(в)— H_2O_2 : 1—0,1073, 2—0,2156, 3—0,4570, 4—0,8623, 5—1,6362, 6—2,1556 М, ($t=39^\circ$). Зависимость начальной интенсивности ХЛ от $[H_2O_2]$ в системах (г): 1—нестерилизованная почва (30°), 2—стерилизованная почва (30°), 3—экстракт из стерилизованной почвы ($t=39^\circ$).

При $[H_2O_2] = 0,45$ М исследовалось влияние объема экстракта из стерилизованной и нестерилизованной почв на I_0 . В обоих случаях имеется линейная зависимость между I_0 и объемом соответствующего экстракта. Так как интенсивность ХЛ в присутствии стерилизованной почвы больше, чем в присутствии нестерилизованной, можно предположить, что она обусловлена не ферментативным распадом H_2O_2 . Для проверки этого предположения изучалось взаимодействие H_2O_2 с выделенными из почвы гуминовыми и фульвокислотами. Готовились суспензии указанных веществ в соотношении 100 мл водной фазы к 0,5 гумуса, добавлялся раствор H_2O_2 и регистрировалась ХЛ.

На рис. 2б представлены кинетические кривые ХЛ в экстрактах фульвокислоты (кривая «а») и гуминовой кислоты (кривая «б») при различных концентрациях H_2O_2 . В присутствии фульвокислоты светосумма \sim в 4 раза больше, чем в случае с гуминовой кислотой. Начальная интенсивность свечения в экстрактах из гуминовых препаратов слабо зависит от концентрации H_2O_2 и в зависимости от объема экстракта линейно растет (до 4 мл), а затем стремится к насыщению.

Для выяснения роли ионов тяжелых металлов в исследуемом процессе изучалось влияние добавок этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), являющегося эффективным комплексообразователем с этими ионами [2]. Оказалось, что в присутствии ЭДТА ($[ЭДТА]=10^{-2}$ М) интенсив-

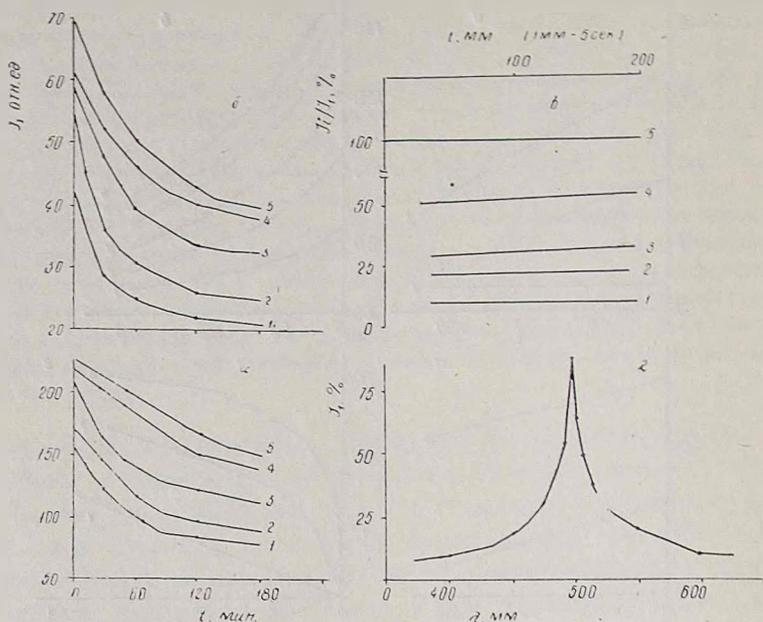


Рис 2. Кинетические кривые ХЛ в системах H_2O_2 —экстракт из фульвокислоты (а) и гуминовой кислоты (б) при различных концентрациях H_2O_2 : 1—0,1075, 2—0,2156, 3—0,4570, 4—0,8623, 5—1,6383 М. Зависимость интенсивности и спектрального состава ХЛ от времени в системе экстракт из фульвокислоты— H_2O_2 (в) ($[H_2O_2]=0,4570$ М, $t=39^\circ$), со светофильтрами: 1—ФС-6 (область спектра 340—400 нм), 2—ЗС-1 (500—520), 3—ЖС-18 (520—3000), 4—СС-2 (360—440), 5—без светофильтра. Спектр ХЛ реакции $H_2O_2+ФК$ (г).

ность свечения уменьшается \sim в 8 раз, что указывает на определенную роль ионов тяжелых металлов в этом процессе.

Изучалось также влияние добавок некоторых солей. При одной и той же концентрации ($C=4,5 \cdot 10^{-2}$ М) разные соли неодинаково влияют на свечение: $Ni(NO_3)_2$ и $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ уменьшают ХЛ \sim в 2 раза, $CaCO_3$ —в 1,5 раза. В присутствии $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ меняется кинетика свечения, а светосумма увеличивается: в случае с $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ в 2 раза, а в случае с $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ —1,5 раза.

В широком температурном интервале (30 — 62°) изучена кинетика ХЛ в системе экстракт из стерилизованной почвы— H_2O_2 ($[H_2O_2]=0,45$ М). Графически определенные начальные скорости процесса при различных температурах представлены в таблице. В координатах Аррениуса на основании данных таблицы рассчитана эффективная энергия активации процесса, равная 44,3 кдж/моль.

Для определения природы эмиттера ХЛ в указанных системах установлен спектральный состав свечения с помощью светофильтров ЗС-1, СС-2, ФС-6, ЖС-18. В качестве переменной спектрального состава

светосуммы принято отношение I_j/I_1 , где I_j —интенсивность светопропускания через данный светофильтр, а I_1 —суммарный фототок.

Т а б л и ц а

Начальные скорости ($tg \varphi_0$) ХЛ в системе экстракт из суспензии стерилизованной почвы — H_2O_2 ($[H_2O_2] = 0,45 M$) при различных температурах

$t^\circ C$	30	35	39,4	44,2	51,15	57	62
I_0	4,67	7,33	8,33	9,67	18,0	19,33	26,0

Как видно из рис. 2в, спектральный состав ХЛ в системе фульвокислота— H_2O_2 не меняется во времени, а поскольку аналогичные данные получены и для системы экстракт из стерилизованной почвы— H_2O_2 , мы заключили, что он не зависит и от состава реакционной смеси. Из рис. 2г видно также, что максимум ХЛ лежит в области видимого света при $\lambda = 450-520$ нм.

Из полученных спектральных данных можно заключить, что эмиттеры ХЛ в обеих системах водорастворимы и идентичны. Интенсивность ХЛ при разложении H_2O_2 стерилизованной почвой больше, чем нестерилизованной. Следовательно, ХЛ сопровождается распад H_2O_2 по некаталитическому механизму. Очевидно, ХЛ обусловлено взаимодействие H_2O_2 с веществом, образующимся при распаде органических соединений почвы в процессе ее стерилизации, то есть происходит не только инактивация ферментов, но и сложные физико-химические превращения ее компонентов.

Ереванский государственный университет,
кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 22.XII 1982 г.

ԽԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՀՈՂ— H_2O_2 ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Զ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Ս. Ա. ԱՐԲՆՀԱՄՅԱՆ

Առաջին անգամ գրանցված է հողի և հումուսաթթուների հետ ջրածնի կերթոքսիդի փոխազդեցության խեմիլյումինեսցենցիան: Ուսումնասիրված է այդ պրոցեսների կինետիկան: Հաստատված է, որ լուսարձակման սպեկտրի կազմը կախված չէ ռեակցվող խառնուրդի կազմից և ժամանակի ընթացքում չի փոխվում: Ուսումնասիրված սիստեմներում խեմիլյումինեսցենցիայի էմիտտերը ջրալույծ է և նույնական:

KINETICS OF CHEMILUMINESCENCE IN THE SOIL— H_2O_2 SYSTEM

M. G. GEVORKIAN, L. M. NALBANDIAN, N. M. BEJLERIAN, S. A. ABRAMIAN

The chemiluminescence of H_2O_2 interaction with soil and humic acids has been registered for the first time. Kinetics of these processes has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Галстян А. Ш. Ферментативная активность почв Армении. Ереван, 1974.
2. Диксон М., Узбб Э. Ферменты. М., 1966.

3. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М., 1981.
4. Рид С. Возбужденные электронные состояния в химии и биологии. М., 1960.
5. Чалтыкян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 2, 40, 1972.

«Биолог. ж. Армении», т. XXVI, № 5, 1983

УДК 634.8:581.19:631.527.5(479.25)

О ВОЗМОЖНОСТИ ДОСТИЖЕНИЯ ГЕТЕРОЗИСА У ВИНОГРАДА ПО САХАРИСТОСТИ И КИСЛОТНОСТИ ЯГОД НА ЮГЕ АРМЕНИИ

М. В. МЕЛКОНЯН, Г. А. МЕЛЯН

Изучали характер проявления гетерозиса по сахаристости зрелых ягод винограда и степень сопряженности ее с повышенной кислотностью в гибридном потомстве винограда европейского и европейско-амурского происхождения. Установлено, что в зависимости от специфической комбинационной способности скрещиваемых пар число абсолютно гетерозисных по сахаристости ягод сеянцев в пределах потомства варьирует от 29,5 до 80%. Доминирует антагонизм между сахаристостью и кислотностью зрелых ягод. Однако доказана возможность при правильном подборе исходных пар совмещения в одном сеянце винограда высокой сахаристости, повышенной кислотности и других хозяйственно-ценных признаков.

В дальнейшем эти свойства закрепляются в новом сорте, благодаря способности винограда размножаться вегетативно.

Ключевые слова: виноград, гетерозис, сахаристость, кислотность.

Известно, что сорта винограда, культивируемые в условиях юга, отличаются высокой сахаристостью и пониженной кислотностью, тогда как в зонах с умеренным влажным климатом и в более холодных ягодах этих же сортов, как правило, накапливают меньше сахара и содержат больше кислот. При недостаточной кислотности и высоком содержании спирта белые столовые вина получаются плоскими, без свежести, а красные—без тонкости. Попытки получить на юге легкие столовые вина при помощи раннего сбора урожая не приводили к желаемым результатам.

В литературе господствовало мнение, что в условиях низменных и южных зон невозможно сочетание высокой сахаристости с повышенной кислотностью [1, 2, 5].

Ранее было установлено [3], что преобладающее большинство местных и интродуцированных южных сортов при семенном размножении на юге республики дает сеянцы, у которых кислотность в зрелых ягодах, как и у исходных сортов, в основном низкая. Лишь изредка встречаются сорта, в семенном потомстве которых от свободного опыления преобладают сеянцы, сочетающие в зрелых ягодах высокую сахаристость с кислотностью (10 и более процентов). У большинства сеянцев этих сортов высокая кислотность зрелых ягод при вегетативном раз-