УДК 543.4:615.322

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПИЩЕВЫХ СИСТЕМАХ

Голубцова Ю.В.

ГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности» (университет), Кемерово, e-mail: ula.gol@mail.ru

Изучена возможность применения метода ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения для идентификации плодово-ягодного сырья, как отдельно, так и в сложной пищевой системе. Экспериментально установлено, что метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения позволяет идентифицировать плодово-ягодное сырье; полученные индивидуальные ИК-спектры и спектральные характеристики (интенсивность полосы поглощения и площадь под спектральной кривой поглощения) являются строго специфичными для каждого вида сырья и обусловлены, по-видимому, морфологическими особенностями строения и химического состава. Изучение возможности применения метода ИК-Фурье спектроскопии для идентификации плодово-ягодного сырья в сложных пищевых системах показало, что данный метод позволяет определить наличие в продукте плодово-ягодного сырья, но идентифицировать его видовую принадлежность не представляется возможным.

Ключевые слова: плодово-ягодное сырье, пищевые продукты, идентификация, ИК-Фурье спектроскопия

STUDYING OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE METHOD IK FOURIER OF THE SPECTROSCOPY FOR IDENTIFICATION OF FRUIT AND BERRY RAW MATERIALS IN MULTICOMPONENT FOOD SYSTEMS

Golubtsova Yu.V.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology» (university), Kemerovo, e-mail: ula.gol@mail.ru

The possibility of application of a method of IK-Fourier of a spectroscopy of the broken total internal reflection for identification of fruit and berry raw materials as separately, and in the composite food system is studied. It is experimentally established that the method of IK-Fourier of a spectroscopy of the broken total internal reflection allows to identify fruit and berry raw materials; the received individual IR spectrums and spectral characteristics (intensity of an absorption band and the area under a spectral curve of absorption) are strictly specific to each type of raw materials and are caused, apparently, by morphological features of a structure and chemical composition. Studying of a possibility of application of a method of IK-Fourier of a spectroscopy for identification of fruit and berry raw materials in the composite food systems showed that this method allows to define existence in a product of fruit and berry raw materials, but it is not possible to identify its specific accessory.

Keywords: fruit and berry raw materials, foodstuff, identification, IK-Fourier spectroscopy

На современном этапе в питании человека все большее внимание уделяется производству комбинированных продуктов питания, обогащенных растительным сырьем, богатым биологически активными веществами. Зачастую, по экономическим соображениям, пищевые предприятия могут фальсифицировать содержание в продуктах плодово-ягодных добавок различными красителями и ароматизаторами, которые-являются более дешевыми ингредиентами. Решение проблемы обнаружения фальсификации растительного сырья в продуктах требует соответствующих методов идентификации и имеет первоочередное значение в списке мероприятий, направленных на достижение безопасности и качества реализуемой пищевой продукции. Важной задачей является разработка объективных методов идентификации видовой принадлежности растительных ингредиентов, входящих в состав готовых продуктов. В последние годы все большее распространение в исследовании качества и подлинности сырья находит метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с техникой измерения на пропускание. Исследовать можно любые образцы, в любой форме и агрегатном состоянии – твердые и жидкие, порошки и пасты, гранулы, суспензии, волокна и т.д. Весь анализ занимает буквально минуту, включая размещение образца, сбор и обработку данных [2, 4, 6]. Идентифицируют значения характеристических частот ИК-спектра, соответствующих химическому составу образца, и определяют подлинность пищевого

или лекарственного растительного сырья по табличным спектральным данным для эталонных образцов сырья.

Целью исследований являлось изучение возможности применения метода ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения для идентификации плодово-ягодного сырья, как отдельно, так и в сложной пищевой системе.

Материалы и методы исследований

Объектом исследований являлось плодово-ягодное сырье – плоды киви (*Actinidia chinensis* Planch.) и ягоды малины (*Rubus idaeus* L.).

Для изучения возможности идентификации вида плодово-ягодного сырья в сложной многокомпонентной системе готовили модельную пищевую систему на основе биопродукта творожного йогуртного – «Активия» следующего состава: творог обезжиренный, обезжиренное молоко, сливки, концентрат молочных белков, желатин, йогуртная закваска, бифидобактерии ActiRegularis (не менее 1·107 КОЕ/г), массовая доля жира 4,5%, изготовитель: ООО «Данон Индустрия». Плодово-ягодное сырье измельчали в блендере и вносили в творожный йогуртный продукт в количестве 5% от массы (в случае использования одного вида плодово-ягодного сырья, и их смеси).

ИК-спектры сырья и готового продукта снимали на ИК-спектрофотометре IRPrestige-21 (Shimadzu) с приставкой с НПВО Silver Gate™ и программным пакетом IRsolution, включающим модули сбора и обработки данных, их количественного анализа, формирования собственных библиотек спектров, идентификации соединений по собственным и стандартным библиотекам спектров, преобразования форматов спектральных файлов, а также библиографию по ИК-спектроскопии. Спектры исследуемых образцов снимали в диапазоне 600–4000 см$^{-1}$, ширина щели 4 см$^{-1}$, усиление 1, количество сканов 40.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ спектров плодово-ягодного сырья показывает, что их рисунок строго специфичен для каждого вида сырья (рис. 1, 2, табл. 1), однако имеются сходные области полос поглощения по положению, но различающиеся своей интенсивностью.

В области частот 3800–2600 см$^{-1}$ ИК-спектров обычно проявляются частоты валентных колебаний ОН-групп, включенных в меж- и внутримолекулярные водородные связи, а также групп CH_2 и CH_3. В области частот 1800–1200 см$^{-1}$ в основном проявляются характеристические частоты валентных колебаний групп –С=О и –С=С–, деформационных колебаний метильных и метиленовых групп, а также ОН-групп.

Максимальные пики поглощения у исследуемых видов сырья выявлены в диапазоне частот 1100–1000 см$^{-1}$. Данные пики могут быть обусловлены колебаниями, связанными с группой С–О–Н некоторых фенольных соединений (например, первичных и вторичных спиртов), которые в большом количестве присутствуют в ягодах и плодах растений. Фенольные соединения являются одним из многочисленных классов вторичных соединений растений, обуславливающих их биологическую ценность.

С наличием фенольных соединений связаны также полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями свободных групп ОН (частоты 3670–3580 см$^{-1}$), внутри- и межмолекулярных Н-связей в димерах и полимерах (частоты 3400–3200 см$^{-1}$), колебаниями, связанными с группой С–О–Н: R–O–H (частоты 1450–1250 см$^{-1}$, 750–650 см$^{-1}$), первичных спиртов (частоты 1075–1000; 1350–1260 см$^{-1}$), вторичных спиртов (частоты 1125–1030; 1350–1260 см$^{-1}$), третичных спиртов (частоты 1170–1100; 1410–1310 см$^{-1}$), фенолов (частоты 1270–1140; 1410–1310 см$^{-1}$), колебаниями групп карбоновых кислот: валентными колебаниями групп СООН (частоты 1760; 1725–1700 см$^{-1}$), свободными ОН-группами (частоты 3350–3500 см$^{-1}$), связанными ОН-группами (частоты 3300–2500 см$^{-1}$), любыми группами ОН (частоты 995–890 см$^{-1}$), колебаниями С–О связей (частоты 1320–1210 см$^{-1}$); колебаниями С–О–С в эфирах ароматических кислот (частоты 1300–1250 см$^{-1}$). О присутствии углеводов свидетельствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями CH_2-групп при частоте ~ 2930 см$^{-1}$.

Анализ спектров показывает, что у исследуемых видов плодово-ягодного сырья с различной степенью интенсивности присутствуют полосы поглощения в указанных диапазонах частот.

У плодов киви наиболее сильные полосы поглощения отмечены на частотах 1054,14 и 2913,60 см$^{-1}$ (величины интегральных интенсивностей соответственно равны 455,84 и 99,90 усл. ед.), средние полосы поглощения отмечаются на частотах 1239,32; 1246,07; 1721,54; 3113,24 (значения интегральной интенсивности лежат в пределах 49,84…30,80 усл. ед.). Самая слабая полоса поглощения отмечается на частоте 3933,99 см$^{-1}$ (интегральная интенсивность равна 10,04 усл. ед.) (рис. 1, таблица).

У ягод малины наиболее сильные полосы поглощения отмечены на частотах 1027,14; 1094,65; 1333,83; 1724,44; 1220; 1437,03; 2806,55; 3061,16 см$^{-1}$ (величины интегральных интенсивностей лежат в пределах 3508,17…..473,69 усл. ед.),

средние полосы поглощения отмечаются на частотах 1532,51; 1827,63; 1992,55; 3737,64; 3875,16 см$^{-1}$ (величины интегральных интенсивностей лежат в пределах 392,6…303,27 усл. ед.). Самая слабая полоса поглощения отмечена на частоте 2263,56 см$^{-1}$ (значение интегральной интенсивности равно 26,29 усл. ед.) (рис. 2, таблица).

Метод ИК-спектроскопии широко используется для оценки подлинности и качества лекарственного сырья, в частности в оценке загрязнения сырья элементами техногенной группы [3, 5, 8–10]; в исследованиях по идентификации компонентов растительного сырья, в частности триогликозидов [7].

Проведенные нами исследования показали, что с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения можно получить индивидуальные ИК-спектры плодово-ягодного сырья. Экспериментально установлено, что рисунок ИК-спектра, такие спектральные характеристики, как интенсивность полосы поглощения и площадь под спектральной кривой поглощения, являются строго специфичными для каждого вида сырья и позволяют идентифицировать видовую принадлежность при введении в библиотеку прибора стандартного спектра образца.

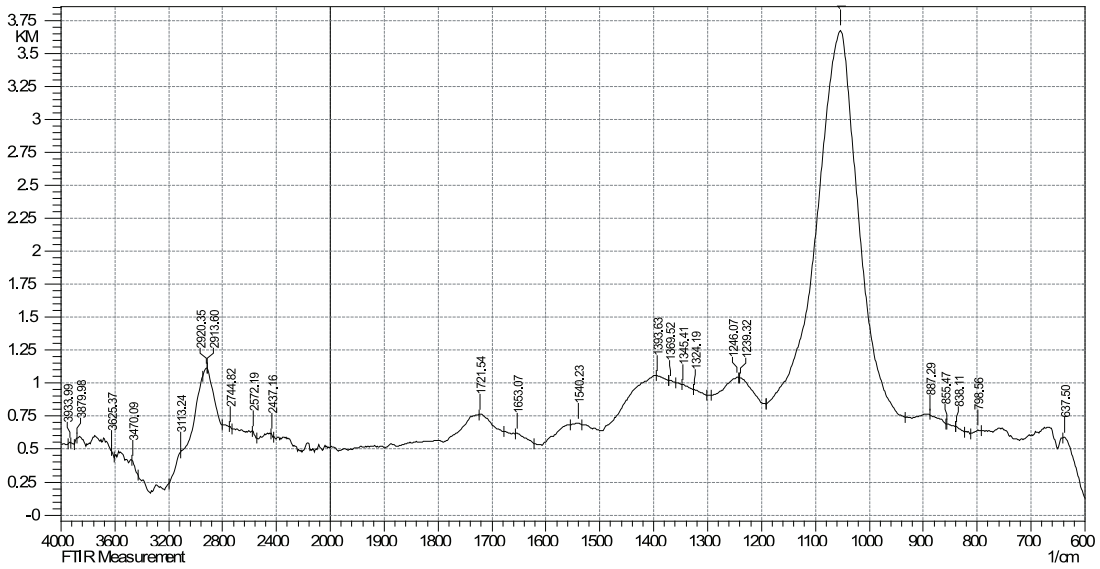


Рис. 1. ИК-спектр киви (безводный)

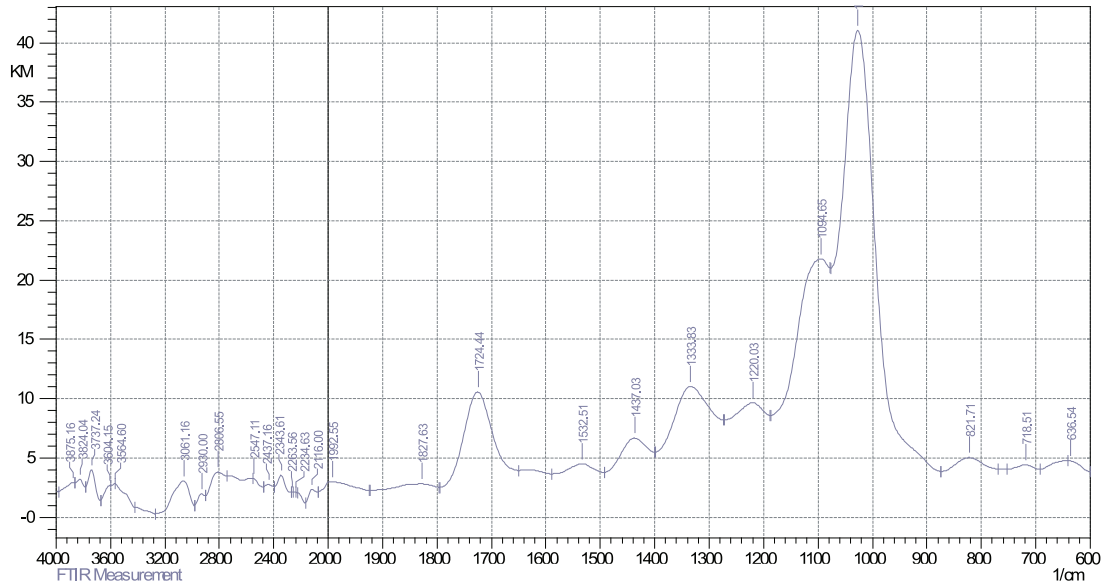


Рис. 2. ИК-спектр малины (безводный)

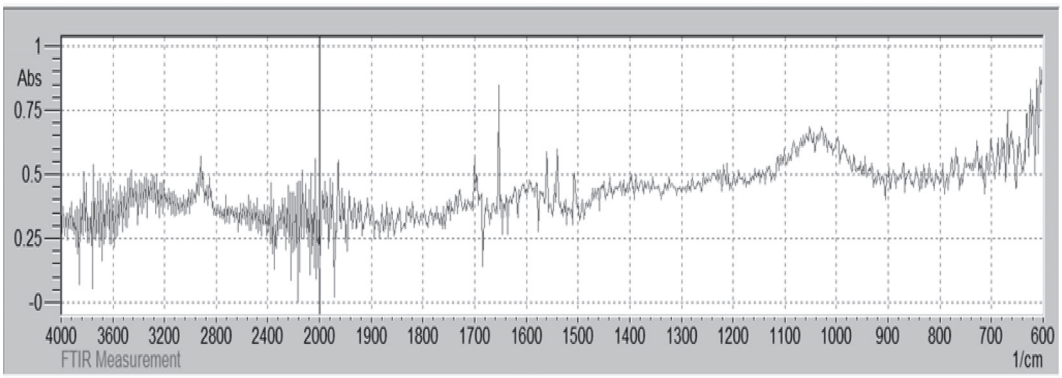
Некоторые характеристики ИК-спектров исследуемого плодово-ягодного сырья

Пик (частота, см$^{-1}$)	Интенсивность в максимуме поглощения (усл. ед.)	Интегральная интенсивность (усл. ед)
Киви (*Actinidia chinensis* Planch.)		
637,50	25,616102	15,797947
798,56	22,578802	12,241779
838,11	21,252347	10,658566
855,47	20,315285	11,182283
887,29	17,217013	22,560465
1054,14	0,020951	455,837433
1239,32	9,096275	46,238106
1246,07	9,021328	49,845238
1324,19	11,160270	22,457950
1345,41	10,172098	20,614504
1369,52	9,513237	12,707699
1393,63	8,731766	24,104778
1540,23	20,149664	15,329927
1653,07	23,842419	19,762447
1721,54	17,073755	32,933268
2437,16	23,913096	12,339752
2572,19	22,966567	20,160195
2744,82	21,206715	13,488541
2913,60	7,635589	99,901455
2920,35	7,625386	29,565103
3113,24	33,442463	30,802164
3470,09	38,423903	15,264697
3625,37	32,331937	10,801190
3879,98	26,013082	11,437760
3933,99	27,845552	10,042186
Малина (*Rubus idaeus L.*)		
636,54	0,001755	176,037953
718,51	0,003838	256,783837
821,71	0,000930	466,624305
1027,14	0,000000	3508,173291
1094,65	0,000000	1757,549117
1220,03	0,000000	753,885052
1333,83	0,000000	1107,387941
1437,03	0,000021	514,248622
1532,51	0,003166	392,630767
1724,44	0,000000	889,157835
1827,63	0,153933	328,418372
1992,55	0,097929	384,713817
2116,00	0,455442	182,490144
2234,63	0,798557	28,243824
2263,56	0,795464	26,293172
2343,61	0,029493	339,467260
2437,16	0,169092	219,214011
2547,11	0,054508	226,780974
2806,55	0,015035	506,966364
2930,00	1,006452	130,539651
3061,16	0,087926	473,698345
3564,60	0,146191	280,551487
3604,15	0,213834	155,429608
3737,24	0,009848	316,490875
3824,04	0,058539	228,177955
3875,16	0,120019	303,275353

Остается открытым вопрос о возможностях данного метода в идентификации растительного сырья в многокомпонентных пищевых системах.

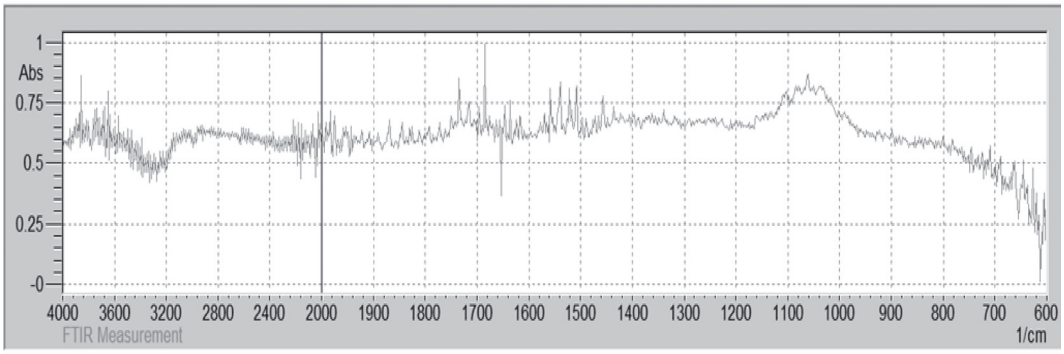
В работе предпринята попытка идентификации вида плодово-ягодного сырья в многокомпонентной пищевой системе. Для этих целей были сняты спектры плодово-ягодного сырья (малины, киви, крыжовника, шиповника, банана, земляники, вишни, черешни) и введены в библиотеку ИК-спектрометра и в дальнейшем были использованы для изучения возможности идентификации вида плодово-ягодного сырья в молочном продукте с фруктовым наполнителем, как из одного вида сырья, так и с фруктовой смесью.

Результаты исследований показывают, что из большого набора органических веществ в библиотеке ИК-спектрометра данный метод позволяет идентифицировать, с большей вероятностью, наличие в пищевой системе плодово-ягодного сырья, однако видовую принадлежность плодово-ягодного сырья данный метод определить не позволяет (рис. 3, 4).



	Оценка	Library	Найдено примечание/ Заглавие
1	765	6 - Плодово-ягодное сырьё	шипов сухой; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:58:00>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
2	759	7 - Плодово-ягодное сырьё	черешня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:29:57>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
3	758	2 - Плодово-ягодное сырьё	вишня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:37:56>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
4	754	3 - Плодово-ягодное сырьё	земляника безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:41:22>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
5	740	4 - Плодово-ягодное сырьё	крыжовник безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:34:55>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
6	734	5 - Плодово-ягодное сырьё	малина безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:44:34>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
7	728	8 - Плодово-ягодное сырьё	киви безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:44:20>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
8	724	1 - Плодово-ягодное сырьё	банан безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:48:13>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
9	644	43 - Organic	D_HumicAcid; DESCRIPTION= HumicAcid DuraSamplIR; HISTORY= <06/21/05 14:34:04>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
10	641	39 - Organic	D_LactateFe; DESCRIPTION= Fe(‡U) Lactate 3H2O DuraSamplIR; HISTORY= <08/08/05 10:53:03>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
11	640	37 - T-Organic	HumicAcid ; DESCRIPTION= HumicAcid Ґ@Transmission; HISTORY= <06/21/05 15:04:23>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>

Рис. 3. ИК-спектры йогурта с 5% киви



	Оценка	Library	Найдено примечание/ Заглавие
1	785	4 - Плодово-ягодное сырьё	крыжовник безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:34:55>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
2	776	3 - Плодово-ягодное сырьё	земляника безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:41:22>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
3	770	2 - Плодово-ягодное сырьё	вишня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:37:56>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
4	763	7 - Плодово-ягодное сырьё	черешня безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:29:57>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
5	738	5 - Плодово-ягодное сырьё	малина безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:44:34>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
6	734	8 - Плодово-ягодное сырьё	киви безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/27/16 14:44:20>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
7	713	6 - Плодово-ягодное сырьё	шипов сухой; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:58:00>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
8	705	1 - Плодово-ягодное сырьё	банан безводы; DESCRIPTION= FTIR Measurement; HISTORY= <07/26/16 10:48:13>, <Элемент>, <>, <Скан. IRPrestige-21, SNO: A2100500294б>
9	608	37 - T-Organic	HumicAcid ; DESCRIPTION= HumicAcid Ґ@Transmission; HISTORY= <06/21/05 15:04:23>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
10	545	39 - Organic	D_LactateFe; DESCRIPTION= Fe(‡U) Lactate 3H2O DuraSamplIR; HISTORY= <08/08/05 10:53:03>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000027>
11	541	41 - Organic	D_UREA; DESCRIPTION= UREA DuraSamplIR; HISTORY= <06/08/05 15:13:04>, <Administrator>, <>, <S ¬Э IRPrestige-21 , SNO: A21004000206>

Рис. 4. ИК-спектры йогурта с 5% фруктовой смесью (спектр сравнения – ИК-спектр малины)

Как показывают данные рис. 3, программный пакет IRsolution ИК-спектрометра из собственных библиотек спектров идентифицировал в составе йогурта наличие плодово-ягодного сырья с вероятностью 724–765 % из 1000 (позиции 1–8 в подписи к рис. 3), однако выбрал в качестве основного вид плоды шиповника вместо киви (выделенная позиция № 1в списке ИК-спектров библиотеки).

При анализе йогурта с фруктовой смесью не удалось идентифицировать вид плодово-ягодного сырья (малину) по базе библиотек спектров ИК-спектрометра (рис. 4).

Программный пакет спектрометра также приоритетно идентифицировал в составе йогурта плодово-ягодное сырье с вероятностью 785–702 % из 1000 (позиции 1–8 в подписи рис. 4), однако с наибольшей вероятностью вместо малины был идентифицирован крыжовник (выделенная позиция № 1 в списке ИК-спектров библиотеки).

В литературных источниках практически нет сведений о возможности использования ИК-спектроскопии в оценке подлинности растительного сырья в составе многокомпонентных пищевых систем. Имеется работа И.А. Авиловой и Д.В. Хлыстова [1] по возможности использования метода ИК-спектроскопии для определения качества растительных масел, подтверждения подлинности состава, а также для идентификации производителя растительных масел и контроля технологического процесса.

Заключение

Таким образом, метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения позволяет идентифицировать плодово-ягодное сырье; полученные индивидуальные ИК-спектры и спектральные характеристики (интенсивность полосы поглощения и площадь под спектральной кривой поглощения) являются строго специфичными для каждого вида сырья и обусловлены, по-видимому, морфологическими особенностями строения и химического состава.

Изучение возможности применения метода ИК-Фурье спектроскопии для идентификации плодово-ягодного сырья в сложных пищевых системах показало, что данный метод позволяет определить наличие в продукте плодово-ягодного сырья, но идентифицировать его видовую принадлежность не позволяет.

Список литературы

1. Авилова И.А., Хлыстов Д.В. Возможность использования метода ИК-спектроскопии при анализе сырья и продуктов питания растительного происхождения // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия. – 2014. – № 1. – С. 34–37.

2. Арзамасцев А.П., Садчикова Н.П., Титова А.В. Современное состояние проблемы применения ИК-спектроскопии в фармацевтическом анализе лекарственных средств // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – № 8. – С. 26–30.

3. Ильяшенко Н.В. Методы спектроскопии в изучении изменений химического состава Bidens tripartita L. под действием антропогенных факторов // Ломоносов-2011: материалы Междунар. Молодежного науч. Форума / отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, М.В. Чмстякова. [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2011. – 1 электрон. Опт. Диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. Требования: ПК с процессором 486+: Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

4. Ильяшенко Н.В., Ильяшенко В.Д., Дементьева С.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Использование метода Фурье-ИК спектроскопии для изучения изменений химического состава Potentilia Erectata Raeusch. под действием антропогенных факторов // Вестник ТвГУ. Серия «Биология и экология». – 2009. – № 13. – С. 211–220.

5. Ильяшенко Н.В., Оленева Ю.Г., Иванова А.И.. Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Влияние факторов окружающей среды на изменения химического состава в листовых пластинках биоиндикационных растений-гидрофитов на примере роголиста темно-зеленого (Ceratophylium Demersum L.) // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – URL: http://science-education.ru/ru/article/view?id=5714.

6. Ильяшенко Н.В., Ильяшенко В.Д., Пахомов П.М., Межеумов И.Н. ИК-спектроскопический экспресс-способ определения качества лекарственного растительного сырья // Патент России № 2493555. Опубликовано 20.09.2013. Бюл № 26.

7. Съедин А.В., Орловская Т.В., Гаврилин М.В. Использование метода ИК-спектроскопии для экспресс-идентификации тиогликозидов в растительном сырье // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – Http://WWW.science-education.ru/ru/article/view?id=11953.

8. Шукуров Т., Джураев А.А., Хаитова З.М., Марупов Р. Спектроскопические свойства одуванчика лекарственного (Taraxacum officinale Wigg.) в средней ИК-области частот // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 7. – С. 607–612.

9. Шукуров Т., Хаитова З.М., Джураев А.А. Марупов Р. Формирование водородных связей в одуванчике лекарственном (Taraxacum officinale Wigg.) в зависимости от места произрастания // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 4. – С. 334–339.

10. Шукуров Т., Джураев А.А., Хаитова З.М., Джубаев Ан.А. Инфракрасные спектры лепестков цветков одуванчика лекарственного (Taraxacum officinale Wigg.) в зависимости от места произрастания // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 351–355.