



# Вестник

МОСКОВСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ОБЛАСТНОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

*Серия*

***ЕСТЕСТВЕННЫЕ  
НАУКИ***



***№5 / 2011***

# СОДЕРЖАНИЕ

## РАЗДЕЛ I. БИОЛОГИЯ

|  |    |
|--|----|
| <i>Аттаргусейни М.Ю., Алиева Г.А., Данишвер К.М., Намдуллазаде М.Ш., Халилова В.Дж., Гахраманова Ф.Х., Мурадов П.З.</i> Перспективы использования ксилотрофных базидиальных грибов при утилизации растительных отходов ..... | 5  |
| <i>Гусейнова Э.Д.</i> Влияние разных уровней подсолнечного масла в рационах баранчиков на всасывание холестерина в портальную систему .....  | 9  |
| <i>Демина А.А., Конин Д.Н.</i> Влияние галогенорганических соединений на активность протеолитических ферментов печени биофильтраторов <i>Viviparus Viviparus L.</i> .....  | 13 |
| <i>Самедова Г.С., Наджафова С.И., Удовиченко Т.И.</i> Исследование углеводородокисляющих микроорганизмов в различных зонах городских почв Баку .....   | 16 |
| <i>Сардарлы В.В., Агаева Э.М.</i> Иммуномодулирующая терапия ягнят при стрептококкозе .....  | 20 |
| <i>Цветков И.Л.</i> Анализ распределения микросателлитной ДНК и причин внутривидового полиморфизма моллюсков .....   | 24 |

## РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЗЕМЛЕ. ЭКОЛОГИЯ

|   |    |
|---|----|
| <i>Авербух Е.Л., Тюгин Д.Ю., Куркин А.А., Куркина О.Е.</i> Режимы динамики загрязнений и примесей в поле топографических захваченных волн ..... | 27 |
| <i>Горбатов Е.С., Рассказов А.А., Васильева Е.Ю.</i> Анализ гидрохимической устойчивости лимносистем Шатурских озер .....                       | 39 |
| <i>Дегтярева Т.В., Титоренко В.А.</i> Эколого-геохимические исследования урбанизированных экосистем города Ставрополя .....                     | 44 |
| <i>Петренко Д.Б.</i> Элементы группы платины в окружающей среде и их экологическая опасность .....  | 49 |

## РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

|  |    |
|--|----|
| <i>Кострюкова Т.С., Васильев Н.В.</i> Перспективы развития химии реагентов для иммунофлуоресцентного анализа и клинической диагностики заболеваний ..... | 54 |
| <b>НАШИ АВТОРЫ</b> .....   | 60 |

# CONTENTS

## SECTION I. BIOLOGY

|   |    |
|---|----|
| <i>G. Alieva, F. Gahramanova, M. Attarhuseyni, K. Danishver, M. Namdullazade, V. Khalilova, P. Muradov.</i> Prospects of the use of xylophilic basidiomycetes for vegetable waste disposal..... | 5  |
| <i>E. Huseynova.</i> Influence of different levels of sunflower oil in diets of lambs on absorption of cholesterol in portal systems .....  | 9  |
| <i>A. Demina, D. Konin.</i> Effect of organohalogen compounds on activity of proteolytic liver enzymes of the mollusks <i>Viviparus Viviparus L.</i> ....                                       | 13 |
| <i>G. Samedova, S. Nadjafova, T. Udovichenko.</i> On the study of hydrocarbon oxidizing microorganisms in various areas of urban soils in Baku.....   | 16 |
| <i>B. Sardarli, E. Aqaeva.</i> Immunomodulatory therapy for streptococcosis in lambs .....  | 20 |
| <i>I. Tsvetkov.</i> The analysis of microsatellite DNA distribution and the reasons of snail intraspecific polymorphism .....   | 24 |

## SECTION II. SCIENCES ABOUT THE EARTH. ECOLOGY

|   |    |
|---|----|
| <i>E. Averbukh, D. Tyugin, A. Kurkin, O. Kurkina.</i> Dynamic regimes of pollution and contamination in the field of topographically trapped waves..... | 27 |
| <i>E. Gorbatov, A. Rasskazov, E. Vasilieva.</i> Analysis of hydrochemical stability of limnosystems of lakes in Shatursky district .....                | 39 |
| <i>T. Degtyareva, V. Titorenko.</i> Ecological and geochemical study of urban ecosystems of Stavropol .....   | 44 |
| <i>D. Petrenko.</i> Platinum-group elements in the environment and their ecological hazards .....   | 49 |

## SECTION III. CHEMISTRY

|   |    |
|---|----|
| <i>T. Kostryukova, N. Vasilev.</i> Prospects of development of chemical reagents for immunofluorescence analysis and clinical diagnosis ..... | 54 |
|---|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| OUR AUTHORS ..... | 60 |
|-------------------|----|

## РАЗДЕЛ I. БИОЛОГИЯ

УДК 579.2 : 582.28

*Аттаргусейни М.Ю., Алиева Г.А., Данишвер К.М.,  
Намдуллазаде М.Ш., Халилова В.Дж.,  
Гахраманова Ф.Х., Мурадов П.З.*  
*Институт микробиологии НАН Азербайджана (г. Баку)*

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КСИЛОТРОФНЫХ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

*G. Alieva, F. Gahramanova, M. Attarhuseyni, K. Danishver,  
M. Namdullazade, V. Khalilova, P. Muradov*  
*Institute of Microbiology, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku*

### PROSPECTS OF THE USE OF XYLOTROPHIC BASIDIOMYCETES FOR VEGETABLE WASTE DISPOSAL

*Аннотация.* В проведенных исследованиях впервые осуществлено комплексное изучение пригодности ксилотрофных грибов для рациональной утилизации растительных отходов биологическими способами. Разработаны способы получения продуктов, обогащенных белками и другими физиологически активными веществами, и технических ферментных препаратов. Определена возможность использования растительных отходов по принципу «малоотходных или безотходных на конкретном этапе технологий». Тем самым расширяется сырьевая база биотехнологии и предотвращается загрязнение окружающей среды.

*Ключевые слова:* ксилотрофные грибы, растительные отходы, физиологически активные вещества, «малоотходных или безотходных на конкретном этапе технологий».

*Abstract.* The paper offers a first comprehensive study of applicability of xylotrophic fungi for rational utilization of vegetable wastes by biological methods. The methods of production of bioproducts enriched with proteins and other physiologically active substances and of technical enzyme preparations are developed. The possibility of using vegetable wastes is determined based on the principle of 'low-waste or waste-free technology at a particular stage.' Thereby, it is possible to expand the biotechnology raw-material base and to prevent environmental pollution.

*Key words:* xylotrophic fungi, vegetable wastes, physiologically active substances, low-waste or waste-free technology at a particular stage.

Анализ информации о состоянии окружающей среды и природных ресурсов свидетельствует о серьезной экологической опасности [4; 9]. Сложившаяся экологическая ситуация во многих странах мира, в том числе в Азербайджане и в Иране, является в большинстве случаев следствием нерационального природопользования. На протяжении столетий люди в ходе хозяйственной деятельности нарушали равновесие в природе, эксплуатировали сырьевые ресурсы планеты, считая, что они неисчерпаемы. В результате такого подхода уже

© Аттаргусейни М.Ю., Алиева Г.А., Данишвер К.М., Намдуллазаде М.Ш., Халилова В.Дж., Гахраманова Ф.Х., Мурадов П.З., 2011.

во второй половине XX столетия стал быстро ощущаться дефицит энергии, пищи и сырья для промышленности, что актуальнее ставит вопрос о разработке комплексной, экологически безопасной, ресурсо- и природосберегающей технологии переработки вторичных растительных ресурсов.

В настоящее время современная биотехнология предлагает разные подходы для решения ряда экологических проблем, среди которых наиболее перспективным является биоконверсия, прежде всего микробиологическая и энзимологическая [4; 6; 9]. При этом лигноцеллюлозные отходы, являющиеся ежегодно возобновляемыми и практически неисчерпаемыми источниками энергии, в условиях истощающихся ресурсов становятся перспективным сырьем для производства разнообразных полезных веществ и продуктов, важных для жизни и благосостояния людей. Однако из-за отсутствия соответствующей материально-технической и научной базы эти отходы до сегодняшнего дня не нашли полного и эффективного применения. В связи с этим целью представленной работы явилась разработка способов, позволяющих рационально использовать растительные отходы, в соответствии с вышеуказанными задачами.

### **Материалы и методы**

В ходе работы было использовано около 114 штаммов ксилотрофных базидиальных грибов: рода *Cerrena* (5 штаммов) *Vjerkandera* (5), *Deadele* (2), *Ganoderma* (28), *Fomes* (2), *Inonotus* (10), *Fomitopsis* (5), *Laetiporus* (5), *Lenzites* (3), *Phellinus*(10), *Pleurotus* (12), *Trametes* (32), выделенных из экологически разных территорий Азербайджанской Республики. Выбор ксилотрофных базидиальных грибов обусловлен тем, что это одна из важнейших трофических групп грибов, играющих огромную роль в лесных экосистемах, и являющихся одним из активных продуцентов биологически активных веществ, обладающих разными свойствами [1; 11-12]. Из-за отсутствия соответствующей материально-

технической и научной базы они до сегодняшнего дня не нашли полного и эффективного применения. Кроме того, они широко распространены в лесных экосистемах Азербайджанской Республики.

В качестве лигноцеллюлозного субстрата были использованы: пшеничная солома, подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка, свекловичный жом, гребни винограда, обрезки виноградной лозы, использованный чай, пшеничные отруби и др. отходы, которые образуются в аграрном секторе Азербайджанской Республики [4] и Иранский ИР, и являются крупнотоннажными.

При выделении, идентификации и поддержании рабочих культур, культивировании грибов на стадии вегетативного роста, биоконверсии растительных субстратов, определении активности ферментов и ферментативном гидролизе мы провели исследование согласно известному методу [2-3; 5; 8-10], который в настоящее время используется в аналогичных исследованиях. Все эксперименты повторены до 4-6-ти раз, и полученные результаты статистически обработаны [7].

### **Полученные результаты и их обсуждения**

В предыдущих работах нами было показано, что в составе использованных субстратов имеется достаточное количество полисахаридов и имеющаяся в их составе целлюлоза имеет относительно слабую кристаллическую структуру [5-6]. Поэтому в ходе исследований субстраты проверили как при микробиологической, так и энзимологической конверсии. При микробиологической конверсии ксилотрофные базидальные грибы оценивали по способности трансформировать отходы в продукт кормового и пищевого назначения. Полученные результаты показали, что почти все штаммы способны деградировать растительные отходы и при этом происходит их обогащение белком и различными биологически активными веществами, хотя при этом грибы между собой отличались потерей веса, разложением целлюлозы и лигнина, накопле-

нием белка. Несмотря на обнаруженные отличия, полученные результаты показали, что для биоконверсии отходов в продукт кормового назначения целесообразно использование грибов *Bjerkandera adusta* P-40, *Pleurotus ostreatus* F-118, *Polyporus aqariceus* F-17, *Trametes hirsuta* M-5 и *T.versicolor* D-13, которые по продуктивности и биохимической характеристике превосходят все исследованные и известные ксилотрофные грибы. Выбор гриба *P.ostreatus* F-118 еще и тем обусловлен, что этот гриб при микробиологической конверсии отходов позволяет получить продукт (плодовое тело) пищевого назначения, так как выяснено, что данный гриб имеет все необходимые показатели (высокая урожайность, дешевое сырье для культивирования, образование основной части плодового тела на первых волнах плодоношения и др.) для культивирования интенсивным способом, с целью получения качественного питательного вещества. В результате исследований, проведенных в связи с оптимизацией процессов микробиологической конверсии отходов отобранными грибами, было установлено, что использование только  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в качестве дополнительного источника азота стимулирует процессы конверсии растительных отходов на 8-19%, а грибы более эффективно трансформируют отходы в обогащенный белком продукт при температуре выращивания  $28^\circ\text{C}$  и при исходном значении влажности 64-67%. Что же касается рН-среды, то результаты показали, что не следует регулировать кислотность отходов, и использование их в «природной» (т. е. в кислотности, которая имеется при образовании) форме является более эффективным.

Изучение химического состава продуктов, полученных в результате проведенных исследований в оптимизированных по всем параметрам условиях, показали, что они не обладают токсичностью, обогащены белками, витаминами и др. биологически активными веществами и имеют высокую переваримость. Кроме того, количество нуклеиновых кислот в полученном продукте находится в пределах допустимой нормы и составляет 0,17-0,20%, и полученные продукты могут

быть использованы в кормовых целях. Показатели аминокислотного состава полученных продуктов также дают основание предлагать их в качестве корма или кормовой добавки, так как в их составе имеются почти все, в том числе незаменимые (изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан, валин) аминокислоты, количество которых находилось в пределах 0,09-0,87% (по сухому весу), что также соответствует эталону ФАО (Всемирной продовольственной организации) для кормовых продуктов. Изучение химического состава урожая, полученного при интенсивном культивировании гриба *Pleurotus ostreatus* F-118 на растительных отходах показало, что 4/5 части (80%) состава плодового тела составляет вода; среди сухих веществ преобладают белки (39,6-42,6% по сухому весу), углеводы (35,0-36,4%), жиры (2,62-2,73), минеральные вещества (4,5-5,3%) и др. После интенсивного культивирования качество оставшейся части субстрата по основным показателям (по высокому количеству белка и его переваримости, малому количеству нуклеиновых кислот и др.) заметно улучшилось, что делает его пригодным для использования в качестве корма. Несмотря на это, мы испытали остаточный субстрат в качестве удобрения (как навозозаменитель), применяемого при выращивании пшеницы, и в качестве заменителя субстрата, используемого для выращивания декоративных растений, которые используют для оздоровления экологического состояния закрытых помещений. Результаты обоих испытаний дали положительный эффект.

Надо отметить, что для получения продуктов разного назначения из грибов используется либо вегетативный мицелий, либо плодовое тело гриба [1; 4]. Исходя из этого, в ходе исследований нами было также исследована возможность получения продуктов, содержащих различные биологически активные вещества, из грибов на стадии вегетативного роста. В результате скрининга установлено, что штаммы грибов *Cerrena unicolor*, *Ganoderma lucidum*, *Postreatus*, *T.hirsuta*, *T.versicolor* и др. являются быстрорастущими и они в глю-

козо-пептонной среде образуют биомассы, количество которых находится в пределах 8-14 г/л за 7 суток. Изучение биохимического состава полученной биомассы показало, что они содержат различные вещества, которые являются необходимыми для продуктов кормового и пищевого назначения. Например, биомасса гриба *Ganoderma lucidum* имеет следующий состав (%): белок – 23,7; эндополисахарид – 7,9; экзополисахарид – 23,8; липид – 7,0. Следует также отметить, что полученные таким способом продукты являются также нетоксичными и в настоящее время испытывается возможность их использования в качестве пищевой добавки.

В исследованиях, посвященных изучению энзимологической конверсии растительных отходов, первоначально изучали возможность получения ферментных препаратов из исследованных ксилотрофных грибов. Результаты показали, что все ферментные препараты, полученные из ксилотрофных грибов *B.adusta*, *S.unicolor*, *G.lucidum*, *P.ostreatus*, *T.hirsuta* и *T.versicolor*, обладают более широким спектром ферментов (целлюлаза, ксиланаза, амилаза, пектиназа, протеаза, лакказы, пероксидаза, лигниназа и т. д.) и они характеризуются кинетическими параметрами, которые позволяют путем энзимологической конверсии рационально использовать растительные отходы для практических нужд, что и подтвердилось в процессе ферментативного гидролиза ими растительных отходов. Так как при этом начальная скорость гидролиза субстратов имеет более высокий показатель и в составе конечного продукта преобладает глюкоза. Первоначальные результаты исследований, проведенных в связи с использованием полученного гидролизата для практических (в качестве альтернативного источника энергии) целей, также оказались положительными. Таким образом, проведенные исследования убедительно показали, что ксилотрофные базидиальные грибы обладают всеми необходимыми для рациональной

утилизации растительных отходов свойствами и позволяют разработать малоотходную комплексную технологию, предусматривающую использование растительных отходов и ресурсов по принципу «мало- или безотходной технологии на конкретном этапе» и, тем самым, расширение сырьевой базы биотехнологии.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Горшина Е.С., Скворцова М.М., Бирюков В.В. Технология получения биологически активной субстанции лекарственного гриба Кориола опущенного // Биотехнология. 2003. № 2. С. 71-81.
2. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 240 с.
3. Методы экспериментальной микологии (Под ред. Билай В.И.) Киев: Наукова думка, 1982. 500 с.
4. Мурадов П.З. Основы биоконверсии растительных субстратов. Баку: Из-во «Элм», 2003. 114 с.
5. Мурадов П.З. Особенности ферментативной активности ксилотрофных грибов в процессе биоконверсии растительных отходов: Автореф. дисс ... д-ра биол. наук. Баку, 2004. 48 с.
6. Мурадов П.З. и др. Ксилотрофные грибы, как активные деструкторы растительных отходов // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2009. № 1. С. 109-112.
7. Плохинский Н.А. Биометрия. М.: Из-во МГУ, 1998. 150 с.
8. Польшалина Г.В., Чередниченко В.С. и др. Определение активности ферментов. Справочник. М.: ДеЛи принт, 2003. 375 с.
9. Саловарова В.П., Козлов Ю.П. Эколого-биотехнологические аспекты конверсии растительных субстратов. М.: РУДН., 2001. 330 с.
10. Databases // CBS-KNAW. Fungal Biodiversity Centre [Utrecht, The Netherlands]. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cbs.knaw.nl/databases> (дата обращения 10.09.2011)
11. Jeong Y.T., Yang B.K., Jeong S.C., Kim S.M., Song C.H. *Ganoderma applanatum*: a promising mushroom for antitumor and immunomodulating activity // *Phytother Res.* 2008. V. 22. № 5. P. 614-619.
12. Ralph W., White V., Hackman R., Soares S., Beckett L., Sun B. Effects of a mushroom mycelium extract on the treatment of prostate cancer // *Urology*, 2002. V. 60. T. 4. P. 640-644.

УДК 581.8

**Гусейнова Э.Д.**

*Гянджинский региональный научный центр Азербайджанской НАН*

**ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ УРОВНЕЙ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА  
В РАЦИОНАХ БАРАНЧИКОВ НА ВСАСЫВАНИЕ  
ХОЛЕСТЕРОЛА В ПОРТАЛЬНУЮ СИСТЕМУ**

**E. Huseynova**

*Gandja Regional Scientific centre of the Azerbaijan NAS*

**INFLUENCE OF DIFFERENT LEVELS OF SUNFLOWER OIL IN DIETS  
OF LAMBS ON ABSORPTION OF CHOLESTEROL IN PORTAL SYSTEMS**

*Аннотация.* Изучена интенсивность всасывания холестерина в портальную систему баранчиков в связи с разным уровнем содержания подсолнечного масла в рационе. Благодаря методом комплексной катетеризации сосудов воротной системы и сонной артерии было возможно изучить транспорт липидных метаболитов из стенки кишечника в портальную систему. Наряду с этим в наших исследованиях определяли объемную скорость кровотока в воротной вене. Рационы баранчиков были разработаны согласно рекомендуемые нормам кормления овец, с учетом живой массы и ежедневного прироста. Различия в кормлении баранчиков разных групп во все периоды опыта заключалось в том, что животные I группы получали рацион с содержанием жира 3% в сухом веществе, во II и III – 5% и 7% соответственно. Установлено, что увеличение уровня жира в рационе баранчиков до 7% за счет добавления подсолнечного масла существенно влияет на транспорт холестерина в портальную систему.

*Ключевые слова:* ягнят, всасывание холестерина, подсолнечное масло, воротная вена

*Abstract.* The intensity of cholesterol absorption in the portal system of lambs was investigated in connection with different levels of sunflower oil in the diets. Complex catheterization of the portal vein and carotid artery made it possible to study the transport of lipid metabolites from the intestinal wall into the portal system. Besides, the volumetric rate of the blood flow in the portal vein was also measured. The lambs' diet was designed in accordance with recommended feeding standards for sheep, taking into account liveweight and daily gain. The difference in feeding of lambs of different groups during all stages of the experiment consisted in the fact that the lambs in groups I, II and III had a diet containing 3%, 5% and 7% fat (dry-matter basis), respectively. An increase in the level of fat in the lambs' diet up to 7% by adding sunflower oil significantly affects the transport of cholesterol into the portal system.

*Key words:* lamb, absorption of cholesterol, sunflower oil, portal vein.

Пищеварительный тракт наряду с функцией переваривания и всасывания липидов играет важную роль в межклеточном обмене, в частности приводит в соответствие состав всасываемых жирных кислот, а также классов липидов с потребностью внутренней среды организмы животных [1, 161-229]. Слизистая оболочка кишечника до транспортировки всасываемой массы в кровь и лимфу осуществляет следующую фазу гидролиза, а затем, используя предшественники экзогенного и эндогенного происхождения, поступающие из просвета кишечника, а также предшественники, синтезируемые эпителиоцитами, или поступающие из плазмы притекающей крови, синтезирует классы липидов [5], структура и соотношение которых свойственны данному виду.

Ресинтез триглицеридов в эпителиоцитах происходит у жвачных  $\alpha$ -глицерофосфатным путем или моноацилглицероловым путем. Первый путь – общий для всех клеток, второй – присущ только энтероцитам. По первому пути ресинтез триглицеридов происходит при

ацилировании свободных гидроксильных групп глицерофосфата двумя молекулами КоА – производного жирной кислоты с образованием  $\alpha$ -фосфатидной кислоты. В этой реакции преимущественно участвуют насыщенные и ненасыщенные кислоты группы  $C_{16}$  и  $C_{18}$  – производные КоА. Во второй стадии фосфатидные кислоты гидролизуются специфическими фосфатазами с образованием диацилглицеролов, которые, взаимодействуя с третьей молекулой КоА – производного жирной кислоты, образуют триглицериды. Второй путь метаболически более экономный. Образование триглицеридов происходит, минуя стадию фосфатидной кислоты [1, 161-229]. В обычных условиях кормления преобладает первый путь синтеза триглицеридов, но при высокой доле тонкоизмельченных кормов и при включения в рацион жировых добавок, в том числе и защищенных жирных кислот, второй путь функционирует весьма активно, и это объясняется тем, что активность глицерокиназы, например, в слизистой кишечника овцы выше, чем у моногастричных животных. Учитывая все это, мы в своих исследованиях изучили влияние разных уровней содержания подсолнечного масла в рационах баранчиков на интенсивность всасывания холестерина в портальную систему.

### **Материалы и методы исследования**

Благодаря методам комплексной катетеризации сосудов воротной системы [2, 91-108] было возможно изучить транспорт липидных метаболитов из стенки кишечника в портальную систему. Наряду с этим в наших исследованиях определили объемную скорость кровотока в воротной вене. Объемную скорость кровотока определяли по методу разведения бромсульфалеина. Опыты проводили на 9-ти баранчиках, весом  $45,0 \pm 1,7$  кг, линии Карадолаг Карабахской породы. Всех животных, после предварительной подготовки, оперировали по методу А.А. Алиева: имплантировали хронические катетеры на сонную артерию, брыжеечную, воротную и

заднюю полую вену. Подготовительный период составил 21 день. Баранчиков разделили на 3 группы. Рационы были разработаны согласно рекомендуемым детализированным нормам кормления овец, с учетом живой массы и среднесуточного прироста.

Первую группу животных кормили сеном, хлопчатниковой шелухой и ячменем. Различия в кормлении баранчиков разных групп во все периоды опыта заключалась в том, что животные первой группы получали рацион с содержанием жира 3% в сухом веществе, а во второй и третьей – 5 и 7% соответственно. Уровень жира в рационах изменяли путем включения соответствующего количества подсолнечного масла, стабилизированного антиоксидантом сантохином. Химический состав 1 кг масла был следующим: кормовые единицы – 3,3, обменная энергия – 35,7 МДж, сухое вещество – 990 г, сырой жир – 990 г, 700 мг витамина Е. Масло скармливали в смеси с хлопчатниковой шелухой.

Пробы крови из сонной артерии, брыжеечной и воротной вены брали за час до кормления и через 1,2 и 3 часа после нее. Во всех пробах определяли концентрацию бромсульфалеина [2], для определения объемной скорости кровотока в воротной вене, а также концентрацию свободного холестерина по методу тонкослойной хроматографии [4]. Всасывание холестерина в портальную систему определялось по артерио-венозной разнице концентрации с учетом кровотока [1, 2].

### **Результаты и обсуждение**

Известно, что в энтероцитах довольно активен синтез *de novo* холестерина, вероятно, и ацетата, поскольку между транспортом лимфы ацетата и холестерина устанавливается прямая коррекция ( $r=0,78$ ;  $P<0,05$ ) [1,3,5]. Механизм этерификации холестерина в энтероцитах жвачных ждет своих исследователей, но на примере крыс процесс осуществляется следующим образом: ацил – КоА - холестерол – ацилтрансфераза катализирует синтез эфиров холестерина из холестерина и производных ацил – КоА жирной кислоты [1]. В ли-

пиды, синтезируемые в энретацитах, жирные кислоты включаются избирательно. Жирные полиненасыщенные кислоты более интенсивно включаются в фосфолипиды эфиры холестерина, а насыщенные – в триглицериды. Моноеновые кислоты, главным образом C<sub>18:1</sub>, преимущественно включаются в эфиры холестерина. Но при высокой интенсивности транспорта из химуса в энтероциты жирных полиненасыщенных кислот включаются также в триглицериды лимфы [1, 5, 6, 7, 8, 9]. Данные, полученные нами, по динамике обмена холестерина между кровью и пищеварительной системой даны в таблице.

Судя по А-В разнице, холестерин непрерывно транспортируется из желудочно-кишечного тракта в портальную систему от 0,7 до 8,5 г/мин на голову, видимо, за счет всасывания и синтеза в стенке. Полученные данные доказывают, что уровень жира в рационе существенно влияет на процессы синтеза и транспорта холестерина. Как видно из данных таблицы, самые высокие показатели по всасыванию и транспорту холестерина наблюдаются у животных III группы, где в составе рациона уро-

вень жира (за счет добавления подсолнечного масла) составил 7%. В наших исследованиях, на всасывание холестерина также оказывало влияние и время кормления. Во всех опытных группах, за исключением контрольной группы, уровень всасывания и транспорта холестерина в портальную систему после кормления (1,2 и 3 часа после) увеличивался. Но и эта закономерность более выражено наблюдается у животных III группы.

Таким образом, мы установили, что на динамику обмена холестерина между кровью и пищеварительной системой, оказывает влияние добавление жира в рацион жвачных животных. В частности, увеличение уровня жира в рационе баранчиков до 7% за счет добавления подсолнечного масла существенно влияет на транспорт холестерина в портальную систему. При добавлении подсолнечного масла в рацион баранчиков увеличивается и транспорт холестерина из желудочно-кишечного тракта в воротную вену. Наши, предыдущие исследования, показывают, что при добавлении в рацион подсолнечного масла значительно увеличивается поступление и

Таблица

**Динамика обмена холестерина между кровью и пищеварительной системой**

| Группа | Показатели   | Время взятия проб крови |               |              |              |
|--------|--|-------------------------|---------------|--------------|--------------|
|        |  | 0                       | 1             | 2            | 3            |
| I      | Поступление холестерина (ХС) из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) в портальную кровь, г/мин | 15,53 ± 0,94            | 17,42 ± 11,22 | 12,44 ± 1,16 | 20,08 ± 1,05 |
|        | Приток ХС с артериальной кровью к ЖКТ, г/мин   | 5,27 ± 0,44             | 12,47 ± 0,40  | 8,62 ± 0,13  | 15,64 ± 0,23 |
|        | А-В разница, г/мин   | -8,26                   | -4,68         | -3,82        | -4,44        |
| II     | Поступление ХС из ЖКТ в портальную кровь, г/мин  | 15,62 ± 2,93            | 16,39 ± 1,19  | 17,96 ± 0,13 | 22,22 ± 0,10 |
|        | Приток ХС с артериальной кровью к ЖКТ, г/мин   | 8,39 ± 0,71             | 12,09 ± 0,88  | 15,11 ± 0,03 | 13,73 ± 0,06 |
|        | А-В разница, г/мин   | -7,23                   | -4,29         | -2,85        | -8,49        |
| III    | Поступление ХС из ЖКТ в портальную кровь, г/мин  | 18,27 ± 0,71            | 25,16 ± 1,05  | 27,41 ± 2,89 | 30,68 ± 2,08 |
|        | Приток ХС с артериальной кровью к ЖКТ, г/мин   | 17,62 ± 0,75            | 17,28 ± 0,54  | 21,18 ± 1,29 | 24,63 ± 1,22 |
|        | А-В разница, г/мин   | -0,67                   | -7,88         | 6,23         | -6,06        |

всасывание общих липидов в кишечнике. Учитывая это, мы считаем, что добавление подсолнечного масла в рацион увеличивает как поступление их в кишечник, так и синтез холестерина в энтероцитах кишечника, что повышает уровень всасывания и транспорт в портальную систему.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алиев А.А. Обмен веществ у жвачных животных. М., 1997. 419 с.
2. Алиев А.А. Экспериментальная хирургия сельскохозяйственных животных. М.: НИЧ «Инженер», 1998. 445 с.
3. Искендеров Б.Ф., Фарзалиев В.И. Внешнесекреторная функция печени и поджелудочной железы у бычков и буйволят при включении в рацион жиров и селена // Тр. ВНИИФБиП., 1985. Т. 30. С. 54-58.
4. Кондрохин И.П., Курилов А.Г., Малахов А.Г. и др. Клиническая лабораторная диагностика в ветеринарии. М.: Агропромиздат, 1985. 105 с.
5. Eoin Faty, Shankar Subramaniam, H. Alex Brown et al. A comprehensive classification system for lipids // J. of lipid research( USA), 2005. V. 46. P. 839-862.
6. Russels D. W. The enzymes, regulation and genetics of bile acid synthesis //Annu. Rew. Biochem. 2003. P. 839-862.
7. Changas G.S. and Steffens J.C. UDP glucose: fatty acid transglucosylation and transacylation in triacylglycerol biosynthesis //Proc. Natl. Acad. Sci.(USA), 1993. V. 90. P. 9911-9915.
8. Dawson R.M.C. and Hemington N. Digestion of grass lipids and pigments in the sheep rumen // Br. J. Nutr., 1974. V. 32. P. 327-340.
9. Garton G.A. Fatty acid metabolism in ruminants./ Biochemistry of Lipids II. ed. Goodwin W. Baltimore: University Park Press, 1997. V. 14. P. 337-370.

УДК 577.1.01

**Демина А.А., Конин Д.Н.**

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева*

**ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА АКТИВНОСТЬ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ  
ФЕРМЕНТОВ ПЕЧЕНИ БИОФИЛЬТРАТОРОВ  
*VIVIPARUS VIVIPARUS L.***

***A. Demina, D. Konin***

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

**EFFECT OF ORGANOHALOGEN COMPOUNDS ON ACTIVITY  
OF PROTEOLYTIC LIVER ENZYMES OF THE MOLLUSKS  
*VIVIPARUS VIVIPARUS L.***

*Аннотация.* Данная работа посвящена изучению набора протеолитических ферментов моллюсков *Viviparus Viviparus L.* Исследовано воздействие хлорбензола, бромбензола и йодбензола с концентрацией в 1 ПДК и 10 ПДК на протяжении 24, 48 и 72 ч. на протеолитическую активность в печени моллюсков. Полученные данные указывают на высокую токсичность изученных соединений. Наибольшую токсичность из исследованных веществ оказал хлорбензол.

*Ключевые слова:* протеолитические ферменты, моллюски, хлорбензол, бромбензол, йодбензол.

*Abstract.* We consider a set of proteolytic enzymes of the mollusks *Viviparus Viviparus L.* We study the influence of chlorobenzene, bromobenzene and iodobenzene with a concentration of 1 MPC and 10 MPC for 24, 48 and 72 h on the proteolytic activity in the liver of the mollusks. The data received indicate the high toxicity of the compounds studied. Chlorobenzene is found to have the highest toxicity of all tested substances.

*Key words:* proteolytic enzymes, mollusks, chlorobenzene, bromobenzene, iodobenzene.

В настоящее время уделяется значительное внимание биохимическому тестированию воздействия различных экотоксикантов на живые организмы. Одним из наиболее перспективных приемов индикации загрязнения является изучение реакции на него протеолитических ферментов, как инструментов протеолиза [2, 3, 4]. В последние годы был проведен ряд экспериментальных работ, в которых установлено, что моллюски представляют собой весьма перспективный тест-объект изучения воздействия различных групп токсикантов (галогенорганических соединений, фенольных соединений, ионов тяжелых металлов и пр.) на ферментные системы гидробионтов, что может быть использовано для оценки уровня загрязнений водной среды [1, 5]. В тоже время ферменты белкового обмена у гидробионтов недостаточно изучены. Мы продолжили исследование в этом направлении, и основной целью данной работы стала характеристика изменения суммарной протеолитической активности ферментов живородки речной *Viviparus viviparus* под воздействием хлорбензола, бромбензола и йодбензола при различном значении ПДК и времени экспозиции.

---

© Демина А.А., Конин Д.Н., 2011.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы,

Государственный контракт № 14.740.11.0959.

### Материалы и методы исследования

Моллюсков собирали в экологически чистой зоне – Учинское водохранилище (Московская область, дер. Тишково) и проводили акклимацию их в аквариуме с постоянной аэрацией в течение 14 суток. Моллюсков помещали в сосуды с различными значениями ПДК (1 ПДК и 10 ПДК) исследуемых токсикантов на 24, 48 и 72 часа. Затем у моллюсков (группами по 5 особей) извлекали гепатопанкреас (печень) методом вивисекции, брали навески массой 1 г и экстрагировали белки 0,15 М раствором NaCl. Экстракты центрифугировали при 8000g при 4°C в течение 40 мин. и полученные супернатанты использовали для дальнейших исследований. Протеолитическую активность определяли по методу Куница, модифицированному для ферментов моллюсков [6]. Субстратом служил 1%-ный раствор гемоглобина

в дистиллированной воде. Для определения активности 0,3 мл белкового экстракта инкубировали с 0,05 мл раствора субстрата, 0,1 мл дистиллированной воды и 0,55 мл 0,05 М фосфатно-цитратного буфера (pH=3,2) в течение 1 ч. при 37°C. Реакцию останавливали 0,5 мл холодного 10%-ного раствора трихлоруксусной кислоты. Пробы помещали на 20 мин в холодильник для формирования осадка, который отделяли центрифугированием при 8000g в течение 15 мин. Измерение оптической плотности полученных супернатантов проводили на спектрофотометре при 750 нм против контроля, в который белковый экстракт вносили после раствора трихлоруксусной кислоты. За единицу активности принимали такое количество фермента, которое вызывает увеличение оптической плотности на 1 единицу при 750 нм в 1 час. Удельную активность рассчитывается в единицах активности на 1 мг белка, определяемого по методу Лоури.

Таблица 1

**Влияние хлорбензола, бромбензола и йодбензола на активность протеаз в печени моллюсков (экспозиция 24, 48 и 72 ч.).**

| Токсикант<br>24 ч.               | 1 ПДК   |              | 10 ПДК  |              |
|----------------------------------|---|--------------|---|--------------|
|                                  | Удельная активность,<br>единиц/мг белка 10 <sup>1</sup> | % к контр.   | Удельная активность,<br>единиц/мг белка 10 <sup>1</sup> | % к контролю |
| Контроль                         | 6,8±0,21  | -            | 3,18±0,11   | -            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 8,24±0,09   | +21,17       | 2,73±0,23   | -14,15       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br | 8,78±0,04   | +29,11       | 2,63±0,08   | -17,29       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I  | 8,84±0,31   | +30,00       | 2,54±0,19   | -20,12       |
| Токсикант<br>48 ч.               | 1 ПДК   |              | 10 ПДК  |              |
|                                  | Удельная активность,<br>единиц/мг белка 10 <sup>1</sup> | % к контролю | Удельная активность,<br>единиц/мг белка 10 <sup>1</sup> | % к контролю |
| Контроль                         | 5,33±0,11   | -            | 5,14±0,06   | -            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 6,77±0,13   | +27,01       | 2,92±0,09   | -43,19       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br | 7,36±0,17   | +38,08       | 2,57±0,19   | -50,00       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I  | 7,46±0,2  | +39,96       | 1,59±0,11   | -69,06       |
| Токсикант<br>72 ч.               | 1 ПДК   |              | 10 ПДК  |              |
|                                  | Удельная активность,<br>единиц/мг белка 10 <sup>1</sup> | % к контролю | Удельная активность,<br>единиц/мг белка 10 <sup>1</sup> | % к контролю |
| контроль                         | 5,57±0,20   | -            | 2,81±0,31   | -            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 1,94±0,07   | -65,17       | 0,30±0,07   | -89,32       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br | 2,73±0,25   | -50,98       | 0,11±0,18   | -96,08       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I  | 3,17±0,29   | -43,08       | 0,05±0,24   | -98,22       |

## Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что при низких концентрациях токсинов (1 ПДК) активность ферментов возрастала на 21-30% к 24 ч. и 27-40% к 48 ч., что, вероятно, связано с процессом адаптации организмов к изменяющимся условиям окружающей среды. Более продолжительное воздействие повлекло резкое снижение активности протеолитических ферментов на 43-65%, подтверждая неспособность ферментной системы моллюсков приспособиться к данным токсикантам. При более высоких концентрациях (10 ПДК) мы наблюдали снижение активности протеаз на этапе 24 ч. экспозиции на 14-17%, на более поздних этапах экспозиции активность продолжала снижаться на 94-98% по отношению к контролю.

Полученные данные представлены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют о высокой чувствительности протеаз к токсичному воздействию галогенорганических соединений. При низких концентрациях токсикантов (1 ПДК) происходит увеличение активности ферментов, что вероятно связано с попыткой адаптироваться к изменениям в окружающей среде, поскольку количество белка в пробах контроль-опыт существенно не изменяются. Подобная картина наблюдается у всех токсикантов на отрезке от 1 ч. к 24 ч. экспозиции. Резкое падение протеолитичес-

кой активности в интервале от 48 ч до 72 ч. в последующем приводит к гибели моллюсков, особенно в случае воздействия хлорбензола, как наиболее токсичного в исследуемой группе, поскольку хлорированные ароматические системы являются наиболее активными токсикантами в исследуемой группе.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Коничев А.С., Попов А.П., Цветков И.Л., Филков П.В. Ферменты как биохимические маркеры загрязнения воды // Приложение к вестнику МГОУ. Серия «Естественные науки: география, экология, экономика: актуальные проблемы науки и образования. 2005. С. 151-153.
2. Конин Д.Н. Влияние фенола на протеолитическую активность в печени моллюсков *Viviparus viviparus* L. // Актуальные проблемы биоэкологии. Сборник материалов Международной научно-практической конференции. 2008. М.: МГОУ. С. 61.
3. Конин Д.Н. Влияние ингибиторов на протеолитические ферменты печени моллюсков *Viviparus viviparus* L. // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2010. № 1. С. 33-35.
4. Конин Д.Н., Коничев А.С. Влияние ионов тяжелых металлов на протеолитическую активность в печени моллюсков *Viviparus viviparus* L. // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2007. № 1. С. 3-6.
5. Цветков И.Л., Коничев А.С. Экологическая биохимия гидробионтов. М.: МГОУ, 2006. 105 с.
6. Ярыгин Д.В. Изучение комплекса протеолитических ферментов и их белковых ингибиторов в грене тутового шелкопряда: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М., 2000.

УДК 579.2

**Самедова Г.С., Наджафова С.И., Удовиченко Т.И.**  
*Институт микробиологии НАНА (г. Баку)*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЗОНАХ ГОРОДСКИХ ПОЧВ БАКУ**

**G. Samedova, S. Nadjafova, T. Udovichenko**  
*Institute of Microbiology, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku*

### **ON THE STUDY OF HYDROCARBON OXIDIZING MICROORGANISMS IN VARIOUS AREAS OF URBAN SOILS IN BAKU**

*Аннотация.* Из городских почв были выделены углеводородоокисляющие микроорганизмы. Выделенные штаммы микроорганизмов были изучены на предмет потребления ими индивидуальных углеводородов различной структуры, сырой нефти, а также нефтепродуктов: бензина, керосина, дизельного топлива и масла. Доминирующее положение среди выделенных штаммов занимают бактерии родов *Pseudomonas* и *Bacillus*. Углеводородоокисляющие микроорганизмы, выделенные из нефтезагрязненных почв г.Баку, способны потреблять парафиновые и ароматические углеводороды различной химической структуры, а также нефтепродукты. Это свидетельствует о том, что микробиоценоз городских почв активно участвует в процессах самоочищения почв от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

*Ключевые слова:* городские почвы; углеводородоокисляющие микроорганизмы; сырая нефть; нефтепродукты; смесь парафинов; процессы самоочищения.

*Abstract.* Hydrocarbon oxidizing microorganisms have been isolated from the urban soils. The strains of the microorganisms are studied from the point of view of their consumption of individual hydrocarbons of various structures, crude oil and such petroleum products as gasoline, kerosene, diesel fuel and oil. The bacterial genera *Pseudomonas* and *Bacillus* occupy a dominant position among the isolated strains. Hydrocarbon oxidizing bacteria isolated from oil-contaminated soils of Baku can consume paraffin and aromatic hydrocarbons of different chemical structures and petroleum products. This suggests that microbiocenosis of urban soils actively participates in the processes of self-purification of soil from oil and petroleum products.

*Key words:* urban soils, hydrocarbon oxidizing microorganisms, crude oil, petroleum products, mixture of paraffin, self-purification processes.

В настоящее время влияние урбанизации на показатели биологической активности почвы является малоизученной проблемой. В последнее время появилось серия работ, посвященных биологической активности городских почв [2-5; 8-9]. Однако следует отметить, что в них в основном исследована или только биохимическая, или только микробиологическая составляющая биологической активности. В то же время изменения комплекса показателей ферментативной и микробиологической активности могут служить ранними диагностическими признаками, позволяющими заметить негативные изменения уже на начальных стадиях. Функциональные группы микроорганизмов поддерживают равновесие уровня содержания органического вещества, азота и других элементов. Активность почвенных ферментов затрагивает превращения углерода, азота и окислительно-восстановительных процессов и, следовательно, отражает функциональное состояние почвенного населения. Изучение данных показателей в совокупности позволит более точно понять направленность изменений биологической активности, происходящих в городских почвах. Следует ожидать, что выявленные закономерности могут быть использованы в целях биодиагностики.

Кроме того, изучение биологической активности почв в городах имеет важное значение, так как на городских территориях жители выращивают овощи и фрукты, которые затем употребляют в пищу. В этом случае важно учитывать, насколько изменились характеристики почвы при антропогенном воздействии, может ли она выполнять полноценно свои функции и, как следствие, безвредны ли данные продукты для здоровья человека. Таким образом, в настоящее время назрела необходимость комплексного изучения антропогенно трансформированных почв в целях оценки сложившейся ситуации и выработки стратегических, научно обоснованных подходов к рациональному использованию городских почв. В этой связи биомониторинг, биодиагностика и биоиндикация приобретают все большее значение как для проведения научных исследований, так и для выполнения практических производственных мероприятий [1; 10]. Биоиндикация почв, расположенных в условиях антропогенного пресса, является весьма актуальной проблемой в связи с тем, что спектр антропогенного воздействия достаточно широк [6].

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов использовали почвы, отобранные с двух зон г.Баку: чистая почва, отобранная из Ботанического сада и почва, отобранная в районе расположения нефтепромысла Баил. Выделение углеводородокисляющих микроорганизмов проводили в соответствии с общепризнанными методами [7]. Углеводородокисляющие микроорганизмы выделяли на твердой среде Раймонда следующего состава:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,1$ ;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,02$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 0,7$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0,5$ ;  $\text{MgSO}_4 - 0,2$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,01$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 2,0$ . Выделение углеводородокисляющих микроорганизмов проводили методом посева на минеральную среду в чашках Петри почвенных разведений (использовали разведения  $10^4 - 10^5$ ). В качестве единственного источника углерода и энергии на крышки чашек Петри вносили н-гексаде-

кан. Посевы культивировали в термостате при температуре  $28^\circ\text{C}$  в течение 7 дней. Через 7 дней из выросших колоний, которые отличались по своей морфологии и консистенции, цвету и другими морфологическими показателями, выделяли в чистую культуру.

### Результаты и их обсуждение

Из двух образцов почв: чистой почвы, отобранной из Ботанического сада, и почвы, отобранной в районе расположения нефтепромысла Баил, при высеве на твердую минеральную среду Раймонда с н-гексадеканом в качестве источника углерода были выделены штаммы углеводородокисляющих микроорганизмов. Из почвы, отобранной из Ботанического сада, всего было выделено 7 штаммов, растущих на н-гексадекане, а из нефтезагрязненной почвы Баила – 21 штамм (табл. 1).

Таблица 1

#### Штаммы углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенные из почв

| Почвы             | Количество штаммов, растущих на н-С <sub>16</sub> |
|-------------------|---|
| Чистая почва      | 7   |
| Нефтезагрязненная | 21  |
| Всего             | 28  |

Все выделенные штаммы были изучены на предмет потребления ими сырой нефти, индивидуальных углеводородов различной структуры – нормальных парафинов и ароматических углеводородов, а также нефтепродуктов: бензина, керосина, дизельного топлива и масла. Исследования проводили аналогичным образом, только в качестве единственного источника углерода и энергии в чашки Петри вносили отдельные углеводороды, сырую нефть из месторождения Баил и нефтепродукты. Результаты представлены в табл. 2. На основании закономерностей распределения признаков биодеградации углеводородов среди 28 штаммов бактерий, выделенных из чистой и загрязненной нефтью почвы, установлено, что содержание

микроорганизмов, окисляющих отдельные углеводороды нефти, выше, чем окисляющих сырую нефть. Признаки деградации ароматических углеводородов среди гетеротрофной микрофлоры, выделенных из чистой почвы, встречаются реже (42% штаммов), чем способность к росту на н-алканах и нефтепродуктах-поллютантах (42-100% штаммов). Штаммы, выделенные из нефтезагрязненной почвы, обладали способностью роста на всех испытанных нефтяных субстратах. Все выде-

ленные штаммы росли на смеси н-парафинов  $C_{12}$ - $C_{18}$ , рост на других субстратах определялся природой субстрата. Рост на ароматических углеводородах был хуже, чем на сырой нефти или нефтепродуктах. Исследования показали, что доминирующее положение среди выделенных штаммов занимают бактерии родов *Pseudomonas* и *Bacillus*.

Таким образом, в составе микробиоценоза исследуемых городских почв содержатся микроорганизмы различных физиологичес-

Таблица 2

Рост выделенных штаммов на нефти, нефтепродуктах и углеводородах

| №№ штаммов                               | Рост        |        |         |            |                                       |        |          |
|--|-------------|--------|---------|------------|---------------------------------------|--------|----------|
|  | Сырая нефть | Бензин | Керосин | Дизтопливо | Смесь н-парафинов $C_{12}$ - $C_{18}$ | Толуол | П-ксилол |
| Штаммы, выделенные из чистой почвы       |             |        |         |            |                                       |        |          |
| 1  | +           | +      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 2  | -           | -      | -       | -          | +                                     | -      | -        |
| 3  | -           | +      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 4  | -           | -      | -       | -          | +                                     | -      | -        |
| 5  | -           | -      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 6  | -           | -      | -       | -          | +                                     | +      | +        |
| 7  | +           | +      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| Штаммы, выделенные из загрязненной почвы |             |        |         |            |                                       |        |          |
| 8  | +           | +      | +       | +          | +                                     |        | -        |
| 9  | -           | -      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 10                                       | +           | +      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 11                                       | -           | -      | -       | -          | +                                     | -      | -        |
| 12                                       | +           | -      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 13                                       | -           | +      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 14                                       | -           | +      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 15                                       | +           | +      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 16                                       | -           | -      | -       | -          | +                                     | -      | -        |
| 17                                       | -           | -      | -       | -          | +                                     | -      | -        |
| 18                                       | +           | -      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 19                                       | -           | +      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 20                                       | +           | +      |         |            | +                                     | -      | -        |
| 21                                       | -           | +      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 22                                       | +           | -      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 23                                       | +           | +      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 24                                       | -           | +      | -       | -          | +                                     | -      | -        |
| 25                                       | +           | -      | +       | +          | +                                     | -      | -        |
| 26                                       | -           | +      | +       | +          | +                                     | +      | +        |
| 27                                       | +           | +      | +       | +          | +                                     |        | -        |
| 28                                       | +           | -      | +       | +          | +                                     | +      | +        |

ких групп, способных использовать углеводороды нефти. Углеводородоокисляющие микроорганизмы, выделенные из нефтезагрязненных почв г.Баку, способны потреблять парафиновые и ароматические углеводороды различной химической структуры, а также нефтепродукты. Это свидетельствует о том, что микробиоценоз городских почв активно участвует в процессах самоочищения почв от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. Наличие таких групп микроорганизмов, способных разлагать углеводороды нефти, вполне объяснимо, с учетом того, что в условиях города Баку почвенный покров непрерывно загрязняется углеводородами и нефтепродуктами. Вместе с тем актуален вопрос о возможности управления этими процессами с целью повысить актуальную биогенность этих городских почв.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем / Под ред. Р. Шуберта. М.: Мир, 1988. 232 с.
2. Горбов С.Н. Почвы урболандшафтов г. Ростов-на-Дону, их экологическое состояние и оценка загрязнения. Ростов-на-Дону, 2002. 123 с.
3. Илюшкина Л.Н. Биологическая активность почв урболандшафтов г. Ростова-на-Дону и г. Азов: Автореф. дисс.... канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2008. 25 с.
4. Кулько А.Б. Комплексы микроскопических грибов городских почв: Автореф. дисс.... канд. биол. наук. М., 2000. С. 23.
5. Люлин С.Ю. Микробные сообщества городских почв и влияние поллютантов на популяцию *Escherichia coli* в системе почва – растение: Автореф. дисс.... канд. биол. наук. М., 2007. 21 с.
6. Медведева М.В., Яковлев А.С. Микробиально-биохимическая индикация состояния антропогенно нарушенных почв восточной фенноскандии / Экология и биология почв. Междунар. науч. конф. Ростов-на-Дону, 2004. С. 177-178.
7. Практикум по микробиологии / Под ред. А.И. Нетрусова. М.: Академия, 2005. 608 с.
8. Сидоренко Н.Н. Микробные комплексы городских загрязненных почв. Автореф. дисс.... канд. биол. наук. М., 1999. 21 с.
9. Талалайко Н.Н. Микробиологическая индикация урбаноземов: Автореф. дисс.... канд. биол. наук. Воронеж, 2005. 23 с.
10. Яковлев А.С. Биологическая диагностика и мониторинг состояния почв // Почвоведение. 2000. № 1. С. 70-79.

УДК 576.851.214.5768.097.3

**Сардарлы В.В., Агаева Э.М.\***

*Азербайджанский государственный аграрный университет*

*\*Азербайджанский медицинский университет*

## **ИММУНОМОДУЛИРУЮЩАЯ ТЕРАПИЯ ЯГНЯТ ПРИ СТРЕПТОКОККОЗЕ**

***B. Sardarli, E. Aqaeva\****

*Azerbaijan State Agricultural University*

*\*Azerbaijan Medical University*

## **IMMUNOMODULATORY THERAPY FOR STREPTOCOCCOSIS IN LAMBS**

*Аннотация.* Предложенные нами с лечебной и профилактической целью иммуномодулирующие препараты «Имунофан» и «Полиоксидант» положительно влияют на гуморальные и клеточные факторы естественной резистентности организма, значительно повышается концентрация гамма-глобулинов. Повышается фагоцитарная активность нейтрофилов, уровень иммуноглобулинов класса G и M, усиливается лизоцимная и бактерицидная активность сыворотки крови, нормализуется содержание T- и B-лимфоцитов. Продолжительность болезни сокращается на 3 суток.

*Ключевые слова:* стрептококки, стрептококкоз, иммуномодулятор, имунофан.

*Abstract.* The immunomodulatory drugs Imunofan and Polioksidant used for therapeutic and preventive treatment have a positive effect on humoral and cellular factors of natural resistance of the body, as well as markedly increase the concentration of gamma globulins. The phagocytic activity of neutrophils and the level of immunoglobulin G and M increase, lysozyme and bactericidal activity of serum enhances, the content of T and B lymphocytes becomes normalized. The period of a disease is reduced by 3 days.

*Key words:* streptococci, streptococcosis, immunomodulator, imunofan.

Важнейшей проблемой современного животноводства являются оппортунистические инфекции, возбудители которых принадлежат к условно-патогенным микроорганизмам, характеризующимся гетерогенностью популяций по многим фенотипическим признакам, мозаичностью антигенной структуры, циркуляцией антибиотикорезистентных штаммов, обуславливающих их селекцию с высокой резистентностью и патогенностью и, как следствие этого, невозможностью их своевременного лечения и профилактики болезней. Среди выделяемой условно-патогенной микрофлоры ведущее место занимают стрептококки. В последнее время увеличилась роль стрептококков как этиологических факторов при многих патологиях [2- 3; 5]. По данным ВОЗ (Всемирная организация здравоохранения), регистрируются бактериальные заболевания сердца, связанные со стрептококковой инфекцией, наблюдается стрептококковая респираторная инфекция, некротический миозит, фасцит, первичный перитонит. Также распространяются тяжелые инвазивные инфекции среди животных (менингиты, артриты, нефриты, пневмонии), приводящие к летальному исходу или хронизации. Ослабленная иммунная система и низкий уровень неспецифической резистентности под влиянием различных неблагоприятных факторов не в состоянии противостоять патогенам. Поэтому актуальной задачей является повышение неспецифической резистентности и специфического иммунитета животных применением специфических иммунокорректоров различного происхождения [1; 4; 6; 7-8].

В настоящее время в ветеринарной практике наиболее широко применяются такие иммуномодуляторы, как иммунофан, анандин, гамавит, гликопин, достим, максидин, мастим, нуклеинат натрия, риботан, ронколейкин, полиоксидоний, фоспренил и ряд других [1; 21; 23-24]. В настоящей работе представлены исследования по изучению возможности применения больным стрептококковым ягнятам иммуностимулирующего препарата иммунофана, являющегося синтетическим гексапептидом (аргинил-альфа-аспартил-лизил-валил-тирозил-аргинин). Иммунофан оказывает действие на восстановление врожденных и приобретенных нарушений клеточного и гуморального иммунитета. Препарат повышает антибактериальную и противовирусную резистентность, оказывает иммуномодулирующее, противовоспалительное, дезинтоксикационное и гепатопротективное действие. Иммунофан полностью всасывается из места инъекции и быстро разрушается до составляющих его аминокислот. Действие препарата начинает развиваться в течение 2-3 часов и продолжается до 4 месяцев.

### Материалы и методы

Опыты были проведены на фермерском хозяйстве Самухского района Азербайджанской Республики. Влияние иммунофана на неспецифическую резистентность и иммунологическую реактивность ягнят было изучено на экспериментально зараженных ягнятах. Для воспроизводства стрептококкоза ягнят заражали суточной бульонной культурой стрептококков, выделенной при стрептококкозе ягнят и отнесенной к *Streptococcus dysgalactiae* гр. С, sp. agnellorum (ягнячий стрептококк), с концентрацией микробных тел 2 млрд. в 1 мл по оптическому стандарту мутностью. Больные ягнята в возрастном аспекте (1-7, 10-15, 30 дней) были разделены на группы, контролем служили ягнята, не подвергнутые лечению. Клинико-физиологическое состояние ягнят изучали общепринятыми методами. «Иммунофан» вводили внутримышечно, 1 мл через день. Курс лечения

длился 7 дней. «Полиоксидоний» применяли двукратно, в дозе 250 мг/мл, внутримышечно. Все анализы (бактерицидную активность сыворотки крови, о состоянии клеточной защиты организма, лизоцимную активность сыворотки крови, уровень иммуноглобулинов и др.) определяли согласно методам, использованным в работе различных авторов [2; 4-6; 8].

### Результаты исследований

Нами ранее установлено, что стрептококкоз ягнят сопровождается вторичным иммунодефицитом, что отягощает патологический процесс и снижает эффективность лечения и профилактики болезни. С этой целью для коррекции иммунодефицитного состояния мы применяли «Иммунофан». Всех экспериментально зараженных животных разделили на 3 группы. Лечение больных ягнят начали сразу после проявления клинических признаков болезни. Ягнятам I группы вводили «Иммунофан» в мышцы внутренней поверхности бедра в дозе 1 мл. через день – всего 7 дней. Животным II группы внутримышечно «Полиоксидоний» в дозе 250 мг/мл, внутримышечно. Животные III группы были контрольными – лечение не проводилось. Препарат применяли на 20 экспериментально зараженных ягнятах в сравнении с контрольными животными.

Бактерицидная активность сыворотки крови ягнят после применения иммуностимулятора нормализовалась так, у опытных животных I группы – она составляла  $51,0 \pm 0,83$ ;  $52,4 \pm 0,50$ ;  $52,5 \pm 0,52$ . Во II группе –  $49,4 \pm 0,50$ ;  $47,0 \pm 0,85$ ;  $46,0 \pm 0,71$ ; у здоровых ягнят –  $52,4 \pm 0,50$ ;  $52,5 \pm 0,52$ ;  $51,0 \pm 0,83$ : ( $P < 0,05$ ), а в контрольной группе у больных –  $26,1 \pm 0,63$ ;  $26,3 \pm 0,42$ ,  $34,8 \pm 1,26$  соответственно. После применения иммуностимулятора показатели бактерицидной активности сыворотки крови нормализовались, однако в I группе показатели были выше, чем во второй группе. Нормализовалась и фагоцитарная активность, она составляла в I группе  $42,8 \pm 1,01$ ;  $44,2 \pm 1,06$ ;  $35,8 \pm 1,45$ , во II группе –  $37,4$

$\pm 0,67$ ,  $38,8 \pm 1,49$ ,  $35,6 \pm 1,45$ , фагоцитарный индекс в I группе –  $2,90 \pm 0,08$ ;  $3,08 \pm 0,26$ ;  $2,06 \pm 0,05$ , во II группе –  $3,03 \pm 0,06$ ,  $3,12 \pm 0,05$ ;  $2,02 \pm 0,11$  фагоцитарное число  $0,56 \pm 0,05$ ,  $0,62 \pm 0,03$ ;  $0,59 \pm 0,05$ . В результате исследования установлено, что в течение первых 15 дней жизни у ягнят более выражена клеточная защитная функция организма, характеризующаяся активным фагоцитозом микроорганизмов. Так, у ягнят первых дней жизни эти показатели выше, чем в 30-дневном возрасте. Лизоцимная активность у ягнят повысилась и была в пределах нормы, т. е. она составляла в I группе  $39,1 \pm 0,62$ ,  $41,9 \pm 0,46$ ;  $41,0 \pm 0,44$ ; во II группе  $38,0 \pm 0,51$ ;  $40,8 \pm 0,81$ ;  $40,9 \pm 0,82$ , против  $26,8 \pm 1,26$ ;  $27,0 \pm 1,21$ ;  $28,8 \pm 1,44$  у больных. Нами не установлено существенных различий в содержании лизоцима в сыворотке крови ягнят разных возрастных периодов. Изменение наблюдалось и в соотношении Т- и В-лимфоцитов. После применения иммуностимулятора их соотношения нормализовались, так, они составили: Т-лимфоциты –  $31,45 \pm 1,25$ ;  $31,75 \pm 2,38$ ;  $35,23 \pm 1,38$ , во II группе –  $30,09 \pm 0,02$ ;  $30,1 \pm 1,9$ ;  $31,45 \pm 1,25$  против  $27,03 \pm 2,14$ ;  $27,3 \pm 1,7$ ;  $26,9 \pm 1,6$ ; В-лимфоциты –  $20,8 \pm 0,92$ ;  $22,5 \pm 0,99$ ;  $23,82 \pm 1,57$  против  $19,78 \pm 1,43$ ;  $17,25 \pm 1,54$ ;  $17,26 \pm 0,28$ , т. е. существенных различий в показателях I и II групп не наблюдалось.

Во второй серии опытов с профилактической целью 3-м возрастным группам вводили препарат в дозе 1,0 мл. Было обработано 55 ягнят, контролем служили 23 ничем не обработанных ягнят. Из опытных групп в течение 20 дней (срок наблюдения) заболело с признаками септицемии 8 ягнят 1-5- и 10-дневного возраста (14,4 %), тогда как в этот же период из контрольной группы заболело септициемией 20 ягнят (71,88%). Для изучения иммунобиологического состояния организма ягнят после применения препарата иммунофана, с профилактической целью, в сыворотке крови у опытных и контрольных ягнят определяли содержание иммуноглобулинов класса G и M, лизоцимную, бактерицидную и фагоцитарную активность. У ягнят, получивших препарат на 2 сутки жизни, в крови увеличи-

лось количество иммуноглобулинов: так, IgG увеличился с  $19,20 \pm 0,44$  до  $22,33 \pm 0,85$  мг/мл ( $p < 0,01$ ); Ig M – с  $1,70 \pm 0,19$  до  $3,15 \pm 0,45$  мг/мл ( $p < 0,02$ ). Увеличение количества иммуноглобулинов класса G и M установлено у ягнят первой и второй групп. У первой группы ягнят Ig G с  $16,73 \pm 2,05$  мг/мл до  $21,74 \pm 0,39$  мг/мл ( $P < 0,05$ ), IgM с  $0,62 \pm 0,04$  мг/мл до  $1,40 \pm 0$  мг/мл ( $P < 0,05$ ), у второй группы – Ig G с  $20,00 \pm 0,61$  мг/мл до  $21,48 \pm 0,20$  мг/мл / $P < 0,05$ /; IgM – с  $1,40 \pm 0,34$  мг/мл до  $0,95 \pm 0,08$  мг/мл / $P < 0,05$ /. У III группы ягнят после дачи препарата уровень иммуноглобулинов увеличивается: класса IgG – с  $21,66 \pm 0,33$  мг/мл до  $22,94 \pm 0,59$  мг/мл; IgM – с  $1,15 \pm 0,12$  мг/мл до  $1,76 \pm 0,21$  мг/мл ( $P < 0,05$ ). Таким образом, после применения препарата иммунофана в крови ягнят увеличивается концентрация иммуноглобулинов класса G и M.

У ягнят после профилактического введения препарата иммунофана изучили фагоцитарную активность нейтрофилов. У ягнят первой группы все показатели фагоцитарной активности лейкоцитов крови по сравнению с контрольными увеличились и составляли: фагоцитарная активность –  $34,50 \pm 3,59$  %, фагоцитарный индекс –  $2,27 \pm 0,10$ ; фагоцитарное число –  $0,76 \pm 0,08$ . В результате применения препарата с профилактической целью у ягнят II и III групп по сравнению с контрольными также увеличились фагоцитарные показатели. У II группы ягнят фагоцитарная активность увеличилась с  $26,20 \pm 1,15$  до  $37,50 \pm 2,46$  % / $0,05$ /, фагоцитарное число с  $0,38 \pm 0,03$  до  $0,88 \pm 0,03$  / $0,05$ /. У ягнят III группы: фагоцитарная активность увеличилась с  $24,75 \pm 1,09$  до  $38,25 \pm 0,62$  % ( $P < 0,001$ ), фагоцитарное число – с  $0,87 \pm 0,05$  до  $1,16 \pm 0,05$  ( $P < 0,05$ ). Лизоцимная активность сыворотки крови после применения препарата повышается незначительно. Лишь к 5-му дню было отмечено увеличение лизоцима. Бактерицидная активность сыворотки крови ягнят после введения препарата иммунофана по сравнению с контрольными группами изменилась незначительно. Таким образом, предложенные нами с лечебной и профилактической целью иммуномодулирующие препараты «Им-

мунофан» и «Полиоксидант» положительно влияют на гуморальные и клеточные факторы естественной резистентности организма, значительно повышается концентрация гамма-глобулинов. Повышается фагоцитарная активность нейтрофилов, уровень иммуноглобулинов класса G и M, усиливается лизоцимная и бактерицидная активность сыворотки крови, нормализуется содержание T- и B-лимфоцитов. Продолжительность болезни сокращается на 3 суток.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Агаева Э.М. Влияние иммуномодуляторов на иммунологический статус нутрий при экспериментальном пастереллезе // Аграрная наука Азербайджана. 1998. № 1. С. 29-30.
2. Брико И.И. Стрептококки: общая характеристика и методы лабораторной диагностики. М: Изво МИА, 2009. 165 с.
3. Грабовская К.Г., Леонтьева Г.Ф., Мерингова Л.Ф. и др. Протективные свойства некоторых поверхностных белков стрептококков группы В // Журн. Микробиологии. 2007. № 5. С. 44 -50.
4. Резниченко Л.В. Эффективный иммуномодулятор в животноводстве // Ветеринарный врач. 2007. № 3. С. 50-52.
5. Ряпин Л.Ф., Брико Н.И. и др. Стрептококки. Общая характеристика и методы лабораторной диагностики. М.: Издательство МИА, 2009. 196 с.
6. Сисягин П.Н. Реджепова Г.Р., Сисягина Е.П. и др. Сравнительная эффективность различных иммуномодулирующих средств при вторичном иммунодефицитном состоянии у телят // Ветеринарная патология. 2007. № 2. С. 116-120.
7. Федоров Ю.Н. Иммунокоррекция: применение и механизм действия иммуномодулирующих препаратов // Ветеринария. 2005. № 2. С. 3-6.
8. Фомин В.В., Пустынникова С.В. Функциональное состояние фагоцитарного, гуморального, клеточного звеньев иммунитета при стрептококковой инфекции // Уральский медицинский журнал. 2007. № 3. С. 21-25.

УДК 594

**Цветков И.Л.**

*Московский государственный областной университет*

## **АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОСАТЕЛЛИТНОЙ ДНК И ПРИЧИН ВНУТРИВИДОВОГО ПОЛИМОРФИЗМА МОЛЛЮСКОВ**

**I. Tsvetkov**

*Moscow Regional State University*

### **THE ANALYSIS OF MICROSATELLITE DNA DISTRIBUTION AND THE REASONS OF SNAIL INTRASPECIFIC POLYMORPHISM**

*Аннотация.* У моллюска живородка речная (*Viviparus viviparus* L.) выявлены наборы ПЦР-фрагментов межмикросателлитной ДНК. Показано, что распределение микросателлитной ДНК в геноме характеризуется внутривидовым полиморфизмом и отличается у представителей отдельных изолированных популяций моллюска. Исследованы популяции, обитающие в различных акваториях, и установлено, что состав полиморфных межмикросателлитных ПЦР-фрагментов живородки в этих популяциях коррелирует с условиями обитания и интенсивностью техногенной нагрузки на водоем.

*Ключевые слова:* микросателлитная ДНК, ДНК-штрих-кодирование, молекулярный полиморфизм, экологическая генетика, техногенное воздействие, генетическая адаптация.

*Abstract.* Sets of PRC fragments of intermicrosatellite DNA are isolated from the river snail *Viviparus viviparus* L. It is shown that the distribution of microsatellite DNA in genomes is characterized by intraspecific polymorphism and differs between the representatives of some isolated snail populations. The populations living in various water areas are investigated. It is found that the sets of polymorphous intermicrosatellite PCR fragments of the river snail correlates with the habitat conditions and the intensity of the anthropogenic stress of the water ecosystem.

*Key words:* microsatellite DNA, DNA-fingerprinting, molecular polymorphism, ecological genetics, anthropogenic impact, genetic adaptation.

Различные последовательности ядерной ДНК эукариот, особенно не транскрибируемые, довольно давно находятся в центре внимания молекулярных генетиков. Изменчивость в этой области ДНК не отражается на фенотипе и беспрепятственно накапливается в популяциях, благодаря чему даже у отдельных особей формируется уникальная первичная структура генома, своеобразный отпечаток пальцев или штрих-код (оба термина взяты из литературных источников). Этот штрих-код имеет большое значение, например, для идентификации личности, сортов культурных растений и пород домашних животных и решения других прикладных задач [4], однако играет весомую роль и в фундаментальных исследованиях. Дело в том, что мутации, хоть и существенно реже, но появляются и в половых клетках, вследствие чего уникальные последовательности ДНК становятся способны к вертикальному переносу и формируют характерный генофонд отдельных популяций, видов и других систематических групп. Исследование уникальных последовательностей, производимое методами кластерного анализа, позволяет охарактеризовать филогенетические отношения групп особей практически любого уровня, главное, чтобы эти группы имели какие-либо естественные границы своего распространения (непреодолимые препятствия или расстояния, различия в сроках или способах размножения и т. д.) [5].

Однако возможна и другая трактовка результатов, которые получаются из анализа первичной структуры ядерной (а также и митохондриальной) ДНК. Заключается она в исследовании

молекулярно-генетического полиморфизма, который является следствием обитания в различных экологических условиях. Собственно мутационный процесс и формирование индивидуальной наследственности, обусловленные случайными явлениями или эндогенными факторами, происходят в любых условиях обитания, но, безусловно, ускоряются при усилении техногенной нагрузки. Причин тому может быть несколько, это непосредственное влияние некоторых токсиантов (мутагены) или физических факторов (например, ультрафиолетовое или радиационное излучение) на структуру ДНК, а также действие, оказываемое опосредованно через нарушение правильной репликации, своевременной репарации, и, наконец, направленные молекулярные процессы более высокого уровня, которые могут иметь адаптивное значение или быть следствием ослабления защитных свойств клетки [1, 3]. Так или иначе, в экстремальных или неблагоприятных условиях обитания техногенный мутационный процесс должен преобладать над естественным. В соответствие с этим индивидуальная изменчивость и молекулярно-генетический полиморфизм должны быть выше в тех популяциях, которые испытывают большую техногенную нагрузку, и меньше – где условия существования близки к оптимальным.

На основании этого предположения мы построили следующую схему исследования. Выбрали два водоема, близких по гидрологическим параметрам, но контрастных по степени загрязненности промышленными отходами. Сравнительно чистым водоемом служила р. Клязьма в границах Владимирской области выше г. Владимира, загрязненным водоемом – р. Которосль, точнее, её приустьевой участок в черте г. Ярославля. Чистоту Клязьмы подтверждали сообщения местных жителей и наши наблюдения, сделанные на основании видового состава водной и прибрежноводной растительности. Высокая загрязненность приустьевого участка Которосли была доказана нами рядом специальных гидробиологических и биохимических исследований [2]. В июле-августе 2009 г. на нескольких станциях

в указанных водоемах собрали по 8-10 особей речной живородки (*Viviparus viviparus* L.: Viviparidae, Architaenioglossa, Gastropoda, Mollusca). Молекулярному анализу подвергали улиток строго индивидуально, используя одноразовые инструменты, посуду и другие приспособления. ДНК выделяли из мышц передней части ноги, которые измельчали с помощью микрогомогенизатора в микропробирках Эппендорф с четырьмя объемами лизирующего раствора на основе гуанидинтиоцианата (5,2М). Дальнейшая процедура выделения и очистки ДНК происходила в соответствии с инструкцией к используемому для этого набору реагентов «Ferrosil uni» («Компания «Биоком», Москва), адаптированному для автоматического процессора магнитных частиц KingFisher ml (ThermoFisher, Финляндия). Полученные препараты ДНК непосредственно использовали для ПЦР с олигонуклеотидными праймерами, повторяющими последовательности ранее изученной микросателлитной ДНК. Наиболее удачные из них приведены в таблице. Реакцию проводили в термоциклере Терцик («ДНК-технология», Москва), реакционную смесь готовили из компонентов набора «ПЦР-ядро» («Компания «Биоком») и смеси предварительно разбавленных праймеров собственного дизайна (синтезированы ЗАО «Синтол», Москва), взятых в количестве 10 пмоль каждого на 1 реакцию (табл.).

**Характеристики олигонуклеотидных праймеров, использованных для амплификации межмикросателлитных участков ДНК речной живородки**

| Праймер | Последовательность 5' - 3' | Длина, н. | Температура отжига, °С |
|---------|----------------------------|-----------|------------------------|
| 1       | (TAGA) <sub>5</sub> T      | 21        | 48                     |
| 2       | (ATG) <sub>7</sub> GA      | 23        | 56                     |
| 3       | (GA) <sub>9</sub> T        | 19        | 56                     |
| 4       | (CATA) <sub>5</sub> GA     | 22        | 48                     |

Продукты ПЦР детектировали с помощью электрофореза и характеризовали по молекулярной массе, определяемой с помощью

ДНК-маркеров «Gene Ruler 100 bp DNA Ladder» (Promega Corp.). Из набора амплифицированных фрагментов ДНК, которые выявили у всех использованных для анализа особей улиток, мы исключили консервативные, не имеющие популяционной специфичности и встречающиеся повсеместно, остальные свели в электронную таблицу и подвергли кластерному анализу с помощью программы Statistica 6.0 (по протоколу Clustal). Практически все особи сгруппировались в кластеры, не имеющие заметного удаления друг от друга, поэтому мы объединили их в более крупные, которые полностью совпали с группами, соответствующие станциям сбора материала (огрубление кластеризации произведено для вероятности 0,95). Полученная дендрограмма представлена на рис. 1.

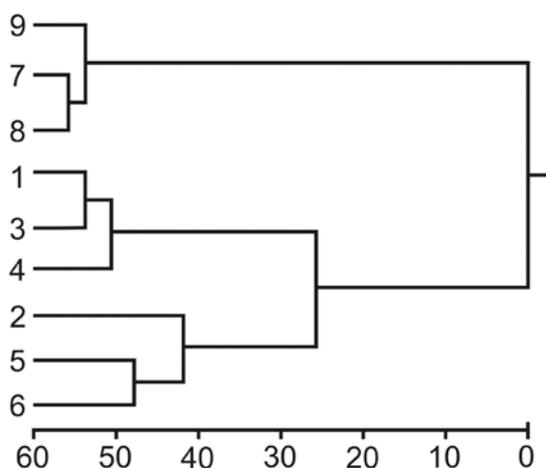


Рис. 1. Дендрограмма распределения особей речной живородки, построенная по составу амплифицированных межмикросателлитных последовательностей ДНК

Цифры 1–6 соответствуют номерам станций сбора на приустьевом участке р. Которосли, 7–9 – на участке р. Клязьмы в границах Владимирской области, по горизонтальной оси – генетическое расстояние в условных единицах. Как мы и предполагали, наименьшими различиями в молекулярной структуре ДНК характеризовались популяции речной живородки, локализованные в непосредственной близости друг от друга, в одном во-

доеме и сходных условиях обитания (1–6 в Которосли, 7–9 в Клязьме), однако, важно учесть, что межпопуляционный полиморфизм живородки в Которосли существенно выше – генетические расстояния между популяциями почти всегда превосходят таковые в Клязьме и не зависят от реальной удаленности популяций друг от друга, т.к. в обоих водоемах улитки были собраны на одинаковых по протяженности участках (около 1,5 км). Это свидетельствует о том, что межпопуляционный полиморфизм в загрязненном водоеме оказывается выше и, следовательно, техногенная нагрузка действительно увеличивает частоту мутаций, способствует углублению внутривидовой дифференциации и увеличению темпов микроэволюции по сравнению с естественными, не измененными человеком условиями обитания. В дальнейшем мы планируем более тщательно исследовать выявленную закономерность и использовать для этого не только большее число станций сбора материала и большее видовое разнообразие, но и более тонкий анализ первичной структуры ДНК (методом секвенирования наиболее полиморфных межмикросателлитных фрагментов), а также более строгие методы математической обработки результатов биологических исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Инге-Вечтомов С.Г. Экологическая генетика и теория эволюции // Вестник ВОГиС. 2009. Т. 13, №2. С. 362-371.
2. Цветков И.Л., Цветкова М.А., Зарубин С.Л., Семерной В.П., Коничев А.С. Оценка качества сточных и природных вод с помощью биохимического показателя – активности кислой фосфатазы пресноводных моллюсков. // Водные ресурсы. 2006. Т. 33. № 1. С. 62-70.
3. Чибисова Н.В., Долгань Е.К. Экологическая химия: Учебное пособие. Калининград, 1998. 113 с.
4. Шнеер В.С. ДНК-штрихкодирование видов животных и растений – способ их молекулярной идентификации и изучения биоразнообразия. // Журнал общей биологии. 2009. Т. 70. № 4. С. 296-315.
5. Шнеер В.С. О видоспецифичности ДНК: 50 лет спустя. Обзор // Биохимия. 2007. Т. 72. Вып. 12. С. 1690-1699.

## РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЗЕМЛЕ. ЭКОЛОГИЯ

УДК 532.5

*Авербух Е.А.<sup>1</sup>, Тюгин Д.Ю.<sup>1</sup>, Куркин А.А.<sup>1</sup>, Куркина О.Е.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики"  
(г. Нижний Новгород)

### РЕЖИМЫ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И ПРИМЕСЕЙ В ПОЛЕ ТОПОГРАФИЧЕСКИХ ЗАХВАЧЕННЫХ ВОЛН

*E. Averbukh<sup>1</sup>, D. Tyugin<sup>1</sup>, A. Kurkin<sup>1</sup>, O. Kurkina<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R.E. Alekseev

<sup>2</sup>National research university "Higher school of Economics", Nizhny Novgorod

### DYNAMIC REGIMES OF POLLUTION AND CONTAMINATION IN THE FIELD OF TOPOGRAPHICALLY TRAPPED WAVES

*Аннотация.* Проведено моделирование поверхностных проявлений линейных и нелинейно взаимодействующих краевых волн различного модового состава на шельфе моря. Изменение концентрации пленок поверхностно-активных веществ под действием таких волн описывается численными решениями уравнения баланса в рамках модели адвекции, дополненной диффузионными и релаксационными слагаемыми. Представлены различные режимы динамики загрязнений и примесей на поверхности моря, которые могут быть использованы при интерпретации радиолокационных снимков.

*Ключевые слова:* краевые волны, бегущие волны, трехволновые взаимодействия, линейная суперпозиция.

*Abstract.* Surface manifestations of linear and nonlinear interaction of the edge waves of different mode composition are simulated numerically on a sea shelf. Changes in the concentration of films of surfactants, induced by the action of such waves, are described by using the numerical solutions of the balance equations within the framework of the advection–diffusion–relaxation model. Different dynamic regimes of pollution and contamination of the sea surface are presented, which can be used to interpret radar images.

*Key words:* edge waves, traveling waves, three-wave interactions, linear superposition.

В настоящее время органические пленки биогенного и антропогенного происхождения на поверхности моря наблюдаются практически повсеместно. Биогенные пленки – результат жизнедеятельности морских организмов и растений, главным образом фито- и зоопланктона. Поверхностные пленки антропогенного происхождения в основном связаны с разливом нефти и нефтепродуктов и выбросом в море сточных вод [8]. Нефтяные разливы в море возникают вследствие ряда причин, среди которых наиболее распространены сбросы балласт-

ных вод, отработки и льяльных вод, выносы нефтепродуктов со стоком рек, промышленные и канализационные стоки, аварии на хозяйственных объектах, нередко образуются вследствие аварии на танкерах и нефтяных платформах.

Развитие системы нефтепроводов пришлось на 60–70-е гг. Поэтому сегодня более 29 % нефтепроводов России имеют возраст от 20 до 30 лет, а 26 % – свыше 30 лет, и существующая сеть нефтепроводов выработала свой ресурс. Уровень износа превышает 63%. На данном этапе развития на территории Российской Федерации эксплуатируется более 200 тыс. км трубопроводов для перекачки нефтепродуктов и газа, 350 тыс. км промышленных трубопроводов, 800 компрессорных нефтеперекачивающих станций. Аварии судовождения исключить не удастся, несмотря на предпринимаемые меры по повышению технических и экологических требований к обеспечению безопасности судоходств. Основной причиной аварий, в результате которых происходит разлив нефти, являются столкновения, посадки на мель, взрывы и пожары. Например, аварии: английского танкера “Глоуб Асиими” в 1981 г. в порту Клайпеда – разлито около 16 тыс. тонн нефти, американского танкера “Эксон Валдиз” в 1989 г. на Аляске – разлито около 40 тыс. тонн нефти, российского танкера “Находка” в 1997 г. у берегов Японии – разлито около 15 тыс. тонн нефти [20].

Поверхностные пленки антропогенного происхождения переносятся в Мировой океан на большие расстояния от её источников, накапливаются в центрах крупномасштабных круговоротов, а также во фронтальных и эстуарных зонах, создавая поля устойчивого загрязнения, и переносятся в более глубокие слои океана [12]. Они влияют на поверхностные волны, избирательно подавляя коротковолновые компоненты ветрового волнения, в частности уменьшая общую энергию и их дисперсию. На поверхности моря образуется хорошо различимое пятно, выглаженное нефтяной пленкой – слик. Гладкая поверхность отражает падающие на нее электромагнитные волны в сторону от источника излучения. От-

разившись, радиоволны не возвращаются к радиолокатору, и область слик отображается темным тоном на радиолокационном изображении. Более подробно теория воздействия пленок загрязняющих веществ на ветровую рябь в поле волн и течений изложена в работах [ 1; 3–5; 15; 21].

Мониторинг состояния экосистемы морей в рамках подхода, связанного с анализом и расшифровкой данных дистанционного зондирования, является одним из самых эффективных средств борьбы с загрязнением Мирового океана. А задача распознавания и классификации режимов динамики загрязнений и примесей становится актуальной и необходимой. На сегодняшний момент существует ряд работ по классификации загрязнений ряда физических процессов: среди них штилевые зоны, атмосферные и океанические внутренние волны, валообразные вихри, конвективные ячейки, дождь и дождевые ячейки, апвеллинг, морской лед и др. [ 1; 6; 8–10; 13; 16].

Неотъемлемой частью динамики шельфовой зоны являются краевые волны [2; 7; 17] – относительно высокочастотные волны, распространяющиеся вдоль берега, фактически не чувствующие вращения Земли, достигающие максимальной амплитуды на границе с сушей и быстро спадающие с удалением от берега. Вся энергия этих волн сосредоточена в узкой прибрежной зоне и фактически не может передаваться в открытый океан, так что происходит своеобразный “захват” волновой энергии. Краевые волны играют определяющую роль во многих процессах береговой динамики, таких, как перенос осадочного материала, формирование структуры береговой линии и прибрежного рельефа, прибойные биения, и часто рассматриваются как определяющий фактор эволюции береговой линии при формировании ритмических форм рельефа, таких, как серповидные бары и фестоны. Однако поверхностные проявления краевых волн, которые вызывают небольшие смещения морской поверхности, но создают наиболее заметные возмущения именно в поле горизонтальной скорости, еще

не рассматривались в литературе в контексте режимов динамики примесей.

Будем рассматривать динамику пленки ПАВ в поле:

– линейных топографических захваченных (краевых) волн одной моды, распространяющихся над шельфами различной геометрии;

– линейной суперпозиции топографических захваченных (краевых) волн различных мод;

– триад нелинейно взаимодействующих топографических захваченных (краевых) волн различных мод;

– топографических захваченных (краевых) волн в бассейне с переменной вдоль берега топографией,

в рамках уравнения баланса поверхностной концентрации поверхностно-активных веществ  $\Gamma(x, y, t)$  для «двухмерной» пленки [19]:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial(u\Gamma)}{\partial x} + \frac{\partial(v\Gamma)}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial y^2}\right) + \frac{\Gamma_0 - \Gamma}{\tau} \quad (1),$$

где  $u(x, y, t)$ ,  $v(x, y, t)$  – компоненты двухмерной (поверхностной) заданной скорости гидродинамического потока. Параметр  $D$  есть коэффициент горизонтальной (поверхностной) диффузии, а  $\tau$  – характерное время релаксации пленки, описывающее процессы обмена с более глубокими слоями воды,  $\Gamma_0$  – равновесная концентрация пленки на поверхности раздела (в отсутствие течения). Эта величина может зависеть от многих параметров, например, от скорости ветра над водой, температуры, солености воды и др. Коэффициенты  $D$  и  $\tau$  являются эмпирическими. Они могут меняться в пространстве и во времени и также определяются различными физическими процессами в окрестности поверхности раздела.

В настоящей работе представлены численные решения уравнения (1) для поля течений на поверхности, создаваемого краевыми волнами. При этом компоненты горизонтальной скорости для каждой из гармоник краевых волн записываются в следующем виде [ 2; 7; 17]:

$$u(x, y, t) = \text{Re}\{U(y) \exp i(\omega t - kx)\},$$

$$v(x, y, t) = \text{Re}\{V(y) \exp i(\omega t - kx)\},$$

где:  $U(y)$ ,  $V(y)$  – комплексные функции, описывающие распределение волновых полей по поперечной к берегу координате  $y$  (структура моды),  $\text{Re}$  – знак вещественной части получаемых выражений,  $\omega$  – частота,  $k$  – вдольбереговое волновое число. Компоненты скорости можно записать следующим образом:

$$U = \frac{gk}{\omega} F, \quad V = \frac{ig}{\omega} \frac{dF}{dy}$$

где:  $F(y)$  – структура моды краевой волны, которая находится как решение линейной краевой задачи вида:

$$\frac{d^2 F}{dy^2} + \frac{1}{h} \frac{dh}{dy} \frac{dF}{dy} + \left( \frac{\omega^2}{gh} - k^2 \right) F = 0,$$

здесь  $h(y)$  задает форму профиля рельефа дна на цилиндрическом шельфе. Краевые условия для этой задачи таковы: на берегу ставится условие отсутствия потока массы через береговую границу, на бесконечности структура моды стремится к нулевому значению для захваченных волн. Решением этой задачи является бесконечный дискретный набор мод  $F(k, y)$  и соответствующих им дисперсионных кривых  $\omega(k)$ . Таким образом, поле краевых волн может быть многомодовым.

Начальные условия для уравнения (1) соответствуют постоянному равновесному значению концентрации ПАВ:

$$\Gamma(t = 0) = \Gamma_0 = \text{const}.$$

На границах расчетной области для уравнения (1) ставились условия: непротекания на берегу, периодические – на боковых границах по вдольбереговой координате  $x$ , а мористая граница считалась достаточно далекой, так чтобы волновые возмущения не успевали доходить в эту область за время расчетов, т. е. концентрация там не изменялась и всегда

оставалась равной начальной равновесной, концентрации  $\Gamma_0$ . Метод численного решения уравнения (1) подробно изложен в [11].

Для классификации радиолокационных изображений морской поверхности и распознавания поверхностных проявлений краевых волн на них необходимо проанализировать распределения ПАВ в поле краевых волн в различных условиях. Для демонстрации эффектов диффузии, релаксации, трансформации волнового режима и амплитуды, для расчетов были выбраны несколько модельных случаев поля краевых волн. Приведем здесь типичные распределения концентрации ПАВ для рассматриваемых случаев.

1. Распределение концентрации ПАВ на линии уреза, типичное в рамках модели адвекции для линейной бегущей краевой волны для модели линейно-наклонного шельфа (угол наклона 0.006 [рад]) представлено на рис. 1 для в рамках модели адвекции ( $D = 0$  [м<sup>2</sup>/с],  $\tau = \infty$  [ч]) для линейной бегущей краевой волны ( $k = 0.02$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.08$  [рад/с], 2 мода).

Необходимо отметить, что для этого простейшего случая для всех моделей шельфа распределение пленки вдоль линии уреза качественно аналогично и имеет нестационарную структуру, периодическую во времени и пространстве. Различия в зависимости от выбора геометрии шельфа наблюдаются лишь в уровне изменений концентрации [11].

1.1 Распределение концентрации ПАВ в моменты времени, соответствующие максимуму и минимуму концентрации для модели шельфа – бесконечного откоса (2 мода,  $k = 0.02$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.08$  [рад/с], угол наклона 0.006 [рад]), показано на рис. 2.

1.2. Распределение концентрации ПАВ в моменты времени, соответствующие максимуму и минимуму концентрации для модели шельфа-ступеньки (2 мода,  $k = 0.02$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.08$  [рад/с], высота глубоководной части ступеньки 10 м, мелководной 1 м, ширина 536 м), показано на рис. 3.

1.3. Распределение концентрации ПАВ в моменты времени, соответствующие максимуму и минимуму концентрации для вогнутого экспоненциального шельфа (2 мода,  $k = 0.02$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.08$  [рад/с], характерная ширина шельфа 0.007 м, постоянная глубина на бесконечности 1.5 м), показано на рис. 4.

Из рис. 2 – рис. 4 видно, что изменения концентрации ПАВ под воздействием поля течений, индуцированных краевыми волнами, сосредоточены в прибрежной шельфовой зоне и исчезают с удалением от берега. Распределение концентрации характеризуется регулярной структурой «пятен» повышенной и пониженной концентрации, число которых в поперечном к берегу направлении зависит от номера моды краевой волны. Во вдольбереговом направлении на одну длину краевой

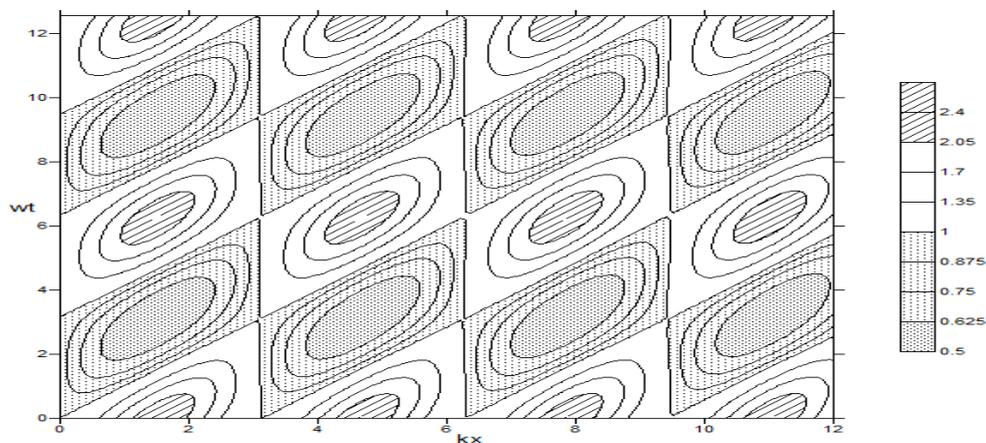


Рис. 1. Распределение концентрации ПАВ на линии уреза над бесконечным откосом

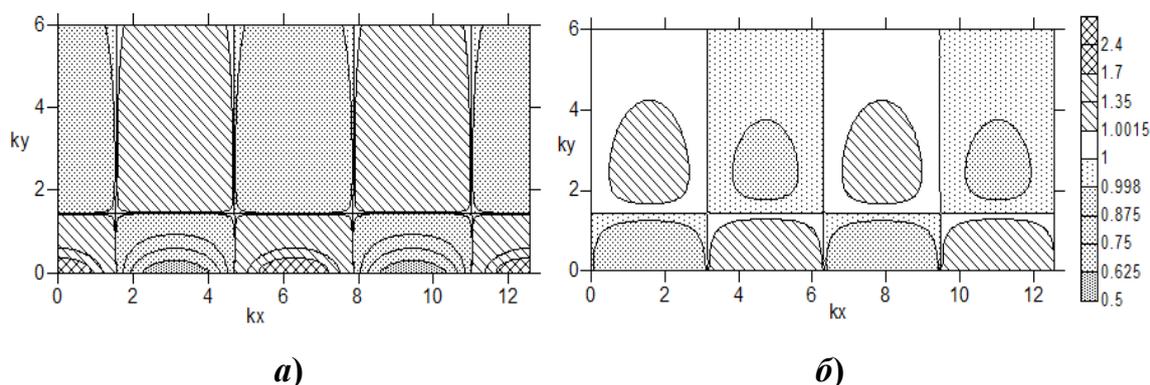


Рис. 2. Распределение концентрации ПАВ над бесконечным откосом:  
 а –  $t = 40$  с (максимум), б –  $t = 80$  с (минимум)

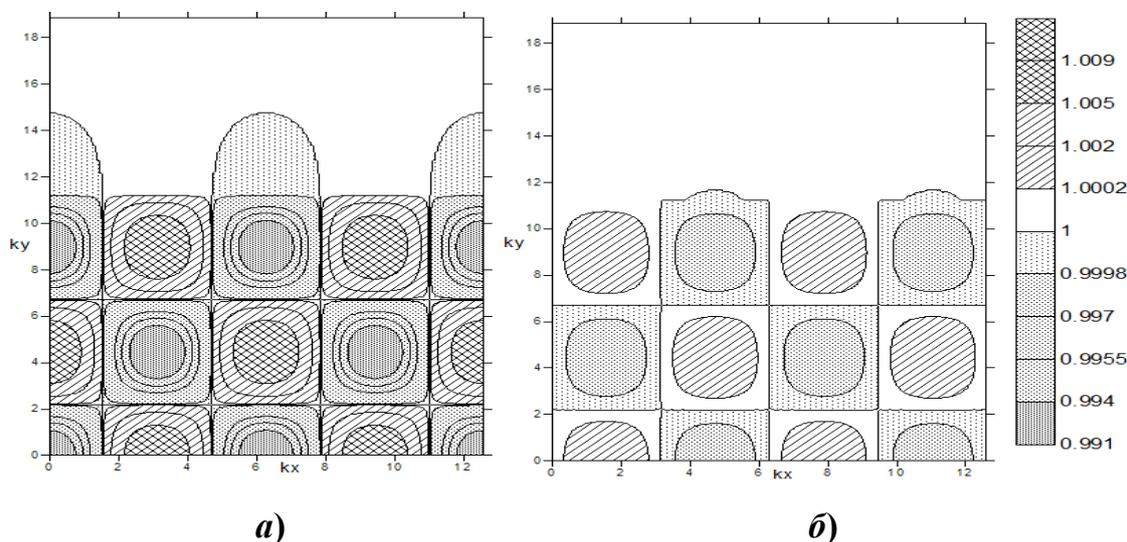


Рис. 3. Распределение концентрации ПАВ над «шельфом-ступенькой»:  
 а –  $t = 40$  с (максимум), б –  $t = 80$  с (минимум)

волны приходится одна зона конвергенции и одна зона дивергенции ПАВ.

Приведенные в п. 1 результаты соответствуют модели адвекции, однако в реальных акваториях происходят дополнительно диффузионные и релаксационные процессы, которые необходимо учитывать. Далее представлено распределение концентрации ПАВ вдоль линии уреза с учетом этих процессов.

2. Распределение концентраций ПАВ вдоль линии уреза для модели адвекции–диффузии–релаксации представлено на рис. 5 над линейно – наклонным шельфом (низшая

мода,  $k = 0.02$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.08$  [рад/с], угол наклона  $0.03$  [рад]).

Учет диффузии и релаксации приводит к тому, что деформации концентрации становятся более размытыми и менее выраженными (рис. 5,а), а при значительном влиянии этих факторов распределение концентрации вырождается, и концентрация на урезе изменяется стационарно в виде бегущей квазисинусоидальной волны отклонения уровня очень малой амплитуды (рис. 5, б).

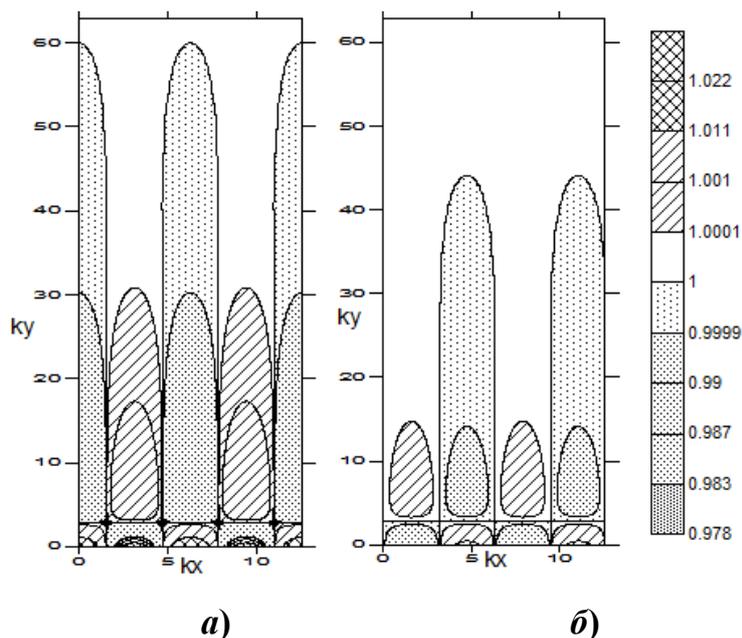


Рис. 4. Распределение концентрации ПАВ над вогнутым экспоненциальным шельфом:  
 а –  $t = 40$  с (максимум), б –  $t = 80$  с (минимум)

Далее (рис. 6) представлено распределение концентраций ПАВ в различные моменты времени для модели адвекции – диффузии – релаксации над вогнутым экспоненциаль-

ным шельфом (низшая мода,  $k = 0.016$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.05$  [рад/с], характерная ширина шельфа 0.03 м, постоянная глубина на бесконечности 1.3 м). На рис. 6 отчетливо видно искривле-

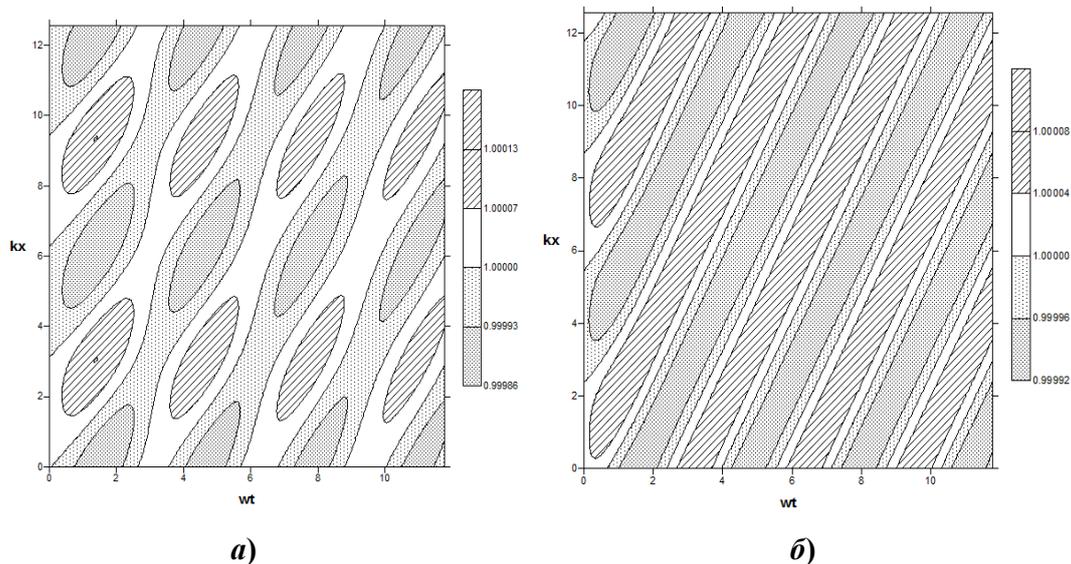


Рис. 5.  $x-t$ -диаграмма распределения концентрации ПАВ на линии среза:  
 а – слабая диффузия и релаксация ( $D = 5$  [м<sup>2</sup>/с],  $\tau = 5$  [ч]);  
 б – значительная диффузия и релаксация ( $D = 100$  [м<sup>2</sup>/с],  $\tau = 3$  [мин])

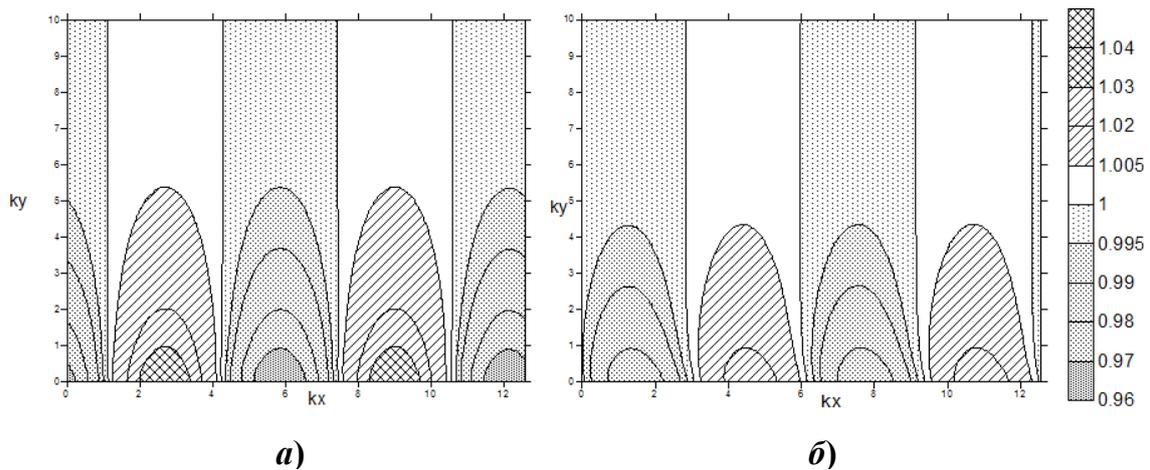


Рис. 6. Распределение концентрации ПАВ для модели адвекции–диффузии–релаксации над вогнутым экспоненциальным шельфом:  $a - t = 300$  с,  $b - t = 600$  с

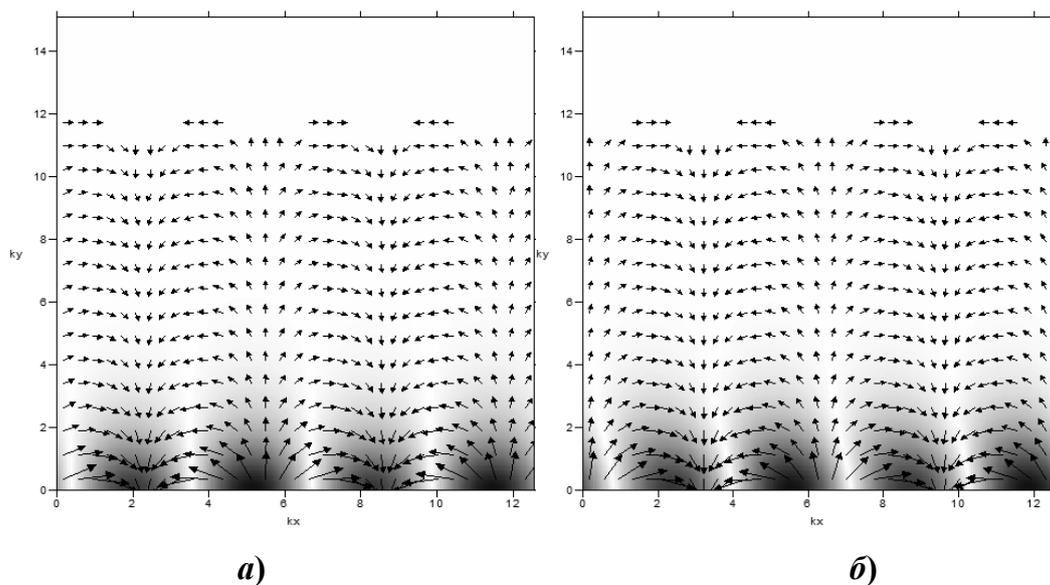


Рис. 7. Динамика пленки ПАВ для модели адвекции–диффузии–релаксации и поле скорости течения, индуцированного краевыми волнами:  $a - t = 300$  с,  $b - t = 1000$  с

ние контуров равной концентрации с течением времени, обусловленное влиянием диффузии и релаксации.

Более отчетливо характер динамики пленки ПАВ для модели адвекции –диффузии –релаксации (низшая мода,  $k = 0.016$  [м<sup>-1</sup>],  $\omega = 0.05$  [рад/с], характерная ширина шельфа 0.03 м, постоянная глубина на бесконечности 1.3 м) можно проанализировать, наложив на

поле концентрации (цветом – зоны сгущения и разряжения) и поля скоростей в векторном виде (рис. 7).

3. Распределение концентрации ПАВ в горизонтальной плоскости в различные моменты времени в поле линейной суперпозиции топографических захваченных (краевых) волн одной моды (низшей), распространяющихся над линейно–наклонным шельфом,

представлено на рис. 8 с диапазоном изменения волнового числа  $[-0.6; 0.6]$   $[м^{-1}]$  и соответствующих им частот  $[0; 0.6]$   $[рад/с]$ , угол наклона  $0.06$   $[рад]$ . В этом случае смещение водной поверхности может быть записано в виде ряда Фурье [2; 7]

$$\eta(x, y, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A_n(k) \exp(-|k|y) L_n(2|k|y) \exp(i(\omega_n t - kx)) dk,$$

где:

$$A_n(k) = \frac{k}{\pi} \int_0^{+\infty} \exp(-|k|y) L_n(2|k|y) dy \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_0(x, y) \exp(ikx) dx.$$

Компоненты горизонтальной скорости легко могут быть выражены через отклонение поверхности с помощью линейной теории длинных волн в неоднородном океане. Отчетливо заметно влияние диффузии и релаксации на 10 – 30 секундах расчета, приводящее к искривлению деформаций концентрации.

4. Распределение концентрации ПАВ в поле триад нелинейно взаимодействующих топографических захваченных (краевых) волн различных мод для модели шельфа–ступеньки для триады «102» ( $k_1=0.02$   $[м^{-1}]$ ,  $k_2=0.03$   $[м^{-1}]$ ,  $k_3=0.05$   $[м^{-1}]$ ,  $\omega_1 = 0.06$   $[рад/с]$ ,  $\omega_2 = 0.1$   $[рад/с]$ ,  $\omega_3 = 0.16$   $[рад/с]$ , высота глубоководной части ступеньки 10 м, мелководной – 1 м, ширина 540 м) представлено на рис. 9 и рис. 10. В такой постановке возвышение водной поверхности  $\eta(x, y, t)$  представимо в виде [2; 7; 14; 18; 22]:

$$\eta = \sum_r \sum_n \frac{1}{2} A_r^n(\varepsilon T) F_r^n(x) e^{i(k_r y - \omega_r^n t)} + K.C.,$$

где амплитуды резонансно взаимодействующих мод  $A_r^n$  медленно изменяются во времени и в нестационарном случае удовлетворяют системе уравнений:

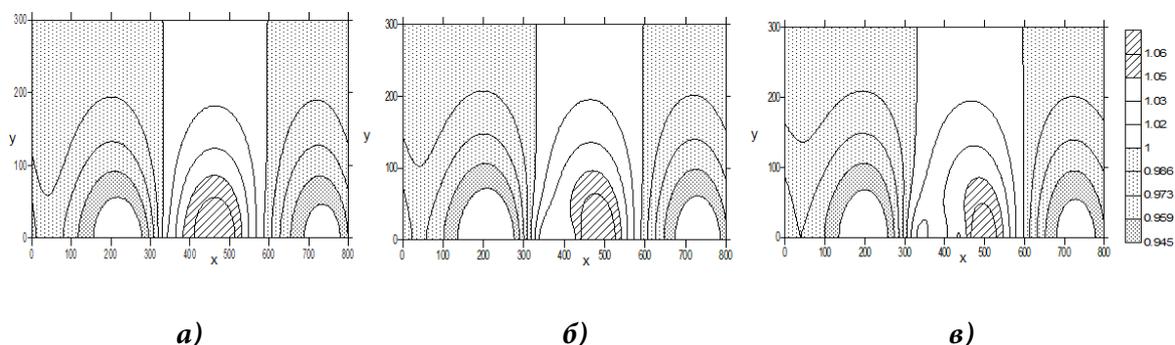


Рис. 8. Распределение концентрации ПАВ в поле линейной суперпозиции топографических захваченных (краевых) волн низшей моды:  
 а –  $t = 10$  с, б –  $t = 20$  с, в –  $t = 30$  с

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_r^n}{\partial T} = & i \sum_p \sum_q \sum_l \sum_m \left\{ T_{pqr}^{lmn} A_p^l A_q^m \theta(k_p + k_q, k_r) \theta(\omega_p^l + \omega_q^m, \omega_r^n) + \right. \\ & + T_{pqr}^{lmn} A_p^l A_q^{m*} \theta(k_p - k_q, k_r) \theta(\omega_p^l - \omega_q^m, \omega_r^n) + \\ & \left. + T_{qpr}^{mln} A_p^l A_q^{m*} \theta(k_q - k_p, k_r) \theta(\omega_q^m - \omega_p^l, \omega_r^n) \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

где:  $l, m, n$  – номера мод,  $p, q, r$  – номера волн, участвующих во взаимодействии,  $\theta(a, b) = 0$  при  $a \neq b$ ,  $\theta(a, b) = 1$  при  $a = b$ ,  $+T$  и  $-T$  – коэффициенты взаимодействия для суммарных и разностных взаимодействий соответственно:

$$\begin{aligned} \pm T_{pqr}^{lmn} = & \frac{g}{4\omega_r^n \omega_p^l \omega_q^m} \int_0^\infty \left[ \left\{ -\omega_p^l (\omega_q^m \pm 2\omega_p^l) \frac{d(F_r^n F_p^l)}{dy} \frac{dF_q^m}{dy} - \omega_q^m (\omega_p^l \pm 2\omega_q^m) \frac{dF_p^l}{dy} \frac{d(F_r^n F_q^m)}{dy} + \right. \right. \\ & + F_r^n F_p^l F_q^m (\mp 4ghk_p k_q^2 - 2k_p k_q ((\omega_p^l)^2 + \omega_p^l \omega_q^m + (\omega_q^m)^2) - \omega_p^l \omega_q^m (k_p^2 + k_q^2)) + \\ & \left. \left. + 2F_r^n \frac{dF_p^l}{dy} \frac{dF_q^m}{dy} (2ghk_p k_q \pm (\omega_p^l)^2 + \omega_p^l \omega_q^m \pm (\omega_q^m)^2) \right\} \mp 2g \frac{dh}{dy} \frac{dF_p^l}{dy} \frac{dF_q^m}{dy} \frac{dF_r^n}{dy} \right] dy. \end{aligned}$$

Стационарный случай соответствует устойчивому состоянию равновесия системы (2). Поле скорости восстанавливалось согласно смещению  $\eta$ .

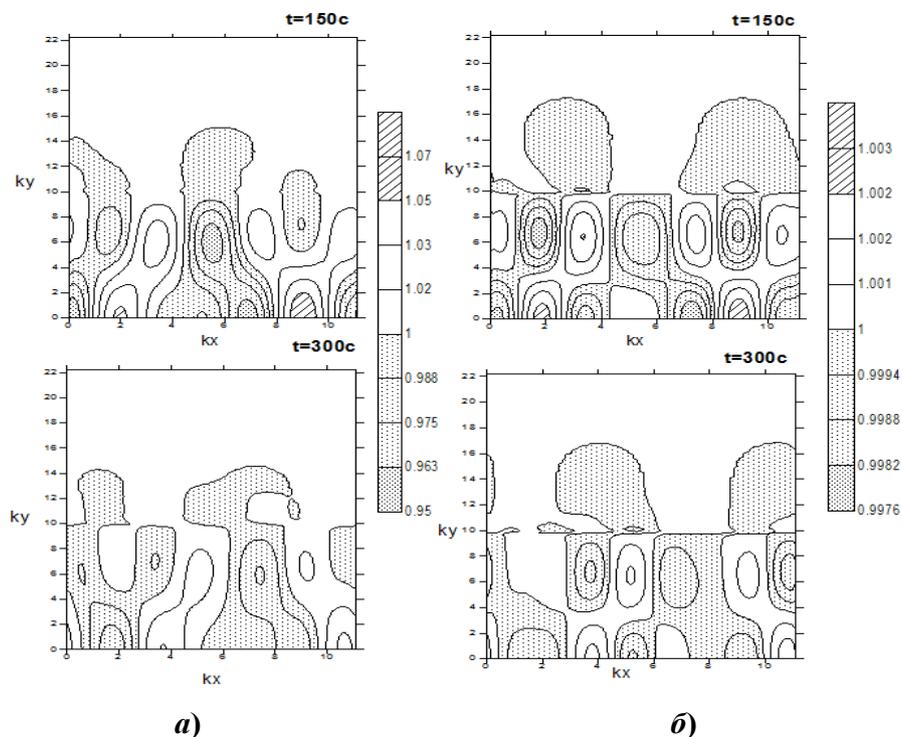


Рис. 9. Распределение концентрации ПАВ в поле триад краевых волн для модели шельфа-ступеньки: а – нестационарный случай; б – стационарный случай

Распределение концентрации ПАВ, отвечающее волновому полю со стационарными значениями амплитуд (рис. 9, а), обладает достаточно сильной изменчивостью и резко спадает за областью ступеньки, а распределение концентрации для нестационарного случая, изображенное на рис. 9, б, также нерегулярно, но характеризуется большим проникновением в глубоководную область. Максимумы отклонения концентрации от равновесного значения достигаются не только на линии уреза, а также и по всей зоне мелководной части ступеньки. Над глубоководной частью шельфа отклонения концентрации примеси незначительные. Необходимо отметить, что, по сравнению с шельфом постоянного уклона, в данном случае волновое поле содержит значительно больше вихрей, поскольку, по существу, отсутствует ослабление поля до скачка глубин.

Сравнивая уровни концентрации, представленные на рис. 10, можно заметить, что нестационарный вариант взаимодействия триад краевых волн вызывает большие отклонения концентрации от равновесного значения (т. е. происходит увеличение контрастности).

5. Распределение концентрации ПАВ вдоль линии уреза в поле топографических

захваченных (краевых) волн в бассейне с переменной вдоль берега топографией представлено на рис. 11. Изменение квадрата амплитуды для модели «шельфа – ступеньки» может быть вычислено согласно [7]:

$$A^2 \sim \frac{1}{k \left\{ h_1 l + \frac{h_1 \sin 2l \sqrt{\frac{\omega^2}{gh_1} - k^2}}{2 \sqrt{\frac{\omega^2}{gh_1} - k^2}} + \frac{h_2 \cos^2 l \sqrt{\frac{\omega^2}{gh_1} - k^2}}{\sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{gh_2}}} \right\}}$$

На рис. 11 приведены результаты расчетов для условий, когда ширина ступеньки ( $l$ ) изменяется в диапазоне от 80 до 800 км при отношении глубин на шельфе ( $h_1$ ) и вне его ( $h_2$ ) 1/9. Видно, что изменения параметров краевой волны ( $\omega = 0.02$  [рад/с]) приводят к соответствующим неоднородностям деформирующим концентрацию ПАВ во вдольбереговом направлении, в частности, к понижению контрастности морской поверхности.

Анализ изменений контрастности поверхности моря, обусловленных деформациями поля концентрации ПАВ под влиянием течений, индуцированных краевыми волнами, показывает ее сложную, нестационарную пространственно-временную структуру в шельфовой зоне даже в рамках простейших

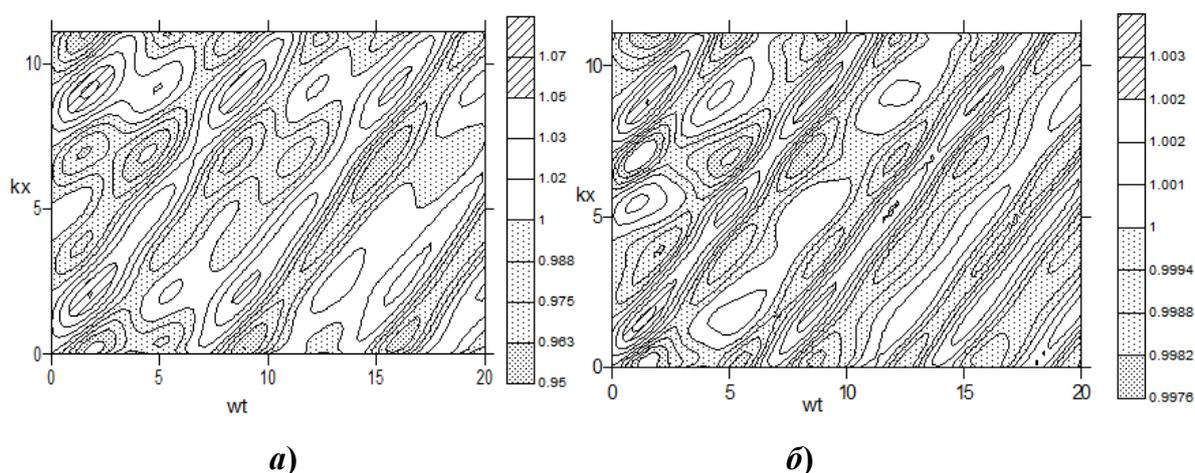


Рис. 10.  $x-t$ -диаграмма распределения концентрации ПАВ на линии уреза в поле триад краевых волн для модели шельфа-ступеньки: а – нестационарный случай; б – стационарный случай

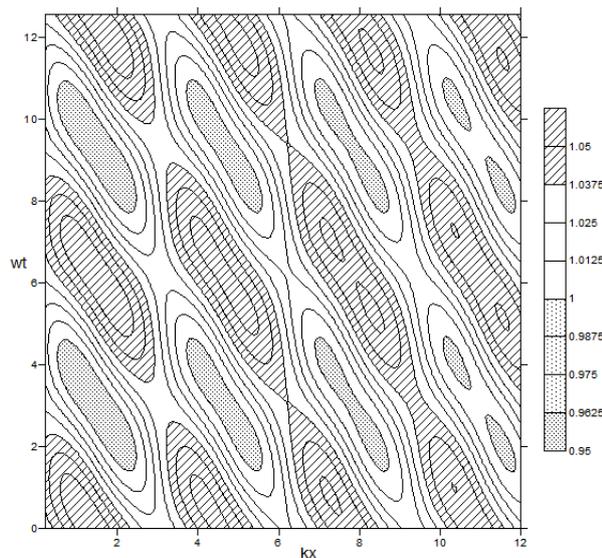


Рис. 11.  $x-t$ -диаграмма распределения концентрации ПАВ на линии уреза в поле краевых волн в бассейне с переменной вдоль берега топографией, низшая мода

линейных моделей для одномодовых волн. Учет разномодового состава и влияния нелинейности, а также факторов диффузии и релаксации приводит к еще большему усложнению картины распределения пленки ПАВ.

### Заключение

Представлены режимы динамики загрязнений и примесей в поле топографических захваченных волн в рамках модели адвекции, дополненной диффузионными и релаксационными слагаемыми. Полученные распределения концентрации могут быть использованы при интерпретации радиолокационных снимков.

Показано, что краевые волны умеренных амплитуд со скоростями течений в пределах 10–15 см/с приводят к довольно слабым изменениям концентрации пленки, как правило, не превышающим 1%. В отдельных случаях (краевые волны высших мод, нестационарное нелинейное взаимодействие в триадах, при формировании anomalно больших краевых волн) контрастность может достигать 5%.

Следует сделать вывод о том, что краевые волны, должно быть, слабо различимы на ра-

диолокационных изображениях, за исключением, возможно, отдельных аномальных событий.

Представленные результаты поисковой научно-исследовательской работы получены в рамках реализации мероприятия 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также при поддержке грантов Президента РФ для молодых российских ученых – докторов наук (МД–99.2010.5) и РФФИ 10 05 00199а.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Атлас аннотированных радиолокационных изображений морской поверхности, полученных космическим аппаратом «АЛМАЗ-1» / Дикинис А.В. и др.; под ред. Карлина Л.Н. М.: ГЕОС, 1999. 118 с.
2. Динамика краевых волн в океане / Полухина О.Е. и др. Новгород: НГТУ, 2006. 136 с.
3. Динамика пленок ПАВ на морской поверхности при прохождении внутренних волн / Козлов С.И. и др. // Морской гидрофизический журнал. 1987. № 4. С. 3-8.
4. Динамика пленок поверхностно-активных веществ в поле неоднородных течений / Козлов С.И. и др. // Метеорология и гидрология. 1987. № 1. С. 84-89.
5. Ермаков С.А. Влияние пленок на динамику гравитационно-капиллярных волн. Новгород: ИПФ РАН, 2010. 164 с.
6. Иванов А.Ю. Стики и пленочные образования на космических радиолокационных изображениях // Исследование Земли из космоса. 2007. № 3. С. 73-96.
7. Куркин А.А. Нелинейная и нестационарная динамика длинных волн в прибрежной зоне. Новгород: НГТУ, 2005. 330 с.
8. Лаврова О.Ю., Митягина М.И. Спутниковый мониторинг антропогенных загрязнений прибрежной зоны // Земля и Вселенная. 2008. № 1. С. 26-34.
9. Митягина М.И., Лаврова О.Ю. Спутниковые наблюдения вихревых и волновых процессов в прибрежной зоне северо-восточной части Черного моря // 2009. № 5. С. 72-79.
10. Митягина М.И., Лаврова О.Ю. Спутниковые наблюдения поверхностных проявлений внутренних волн в морях без приливов // Современные проблемы дистанционного зондирования Зем-

- ли из космоса. Сборник научных статей. Т. 7. № 1. 2010. С. 260-272.
11. Моделирование динамики пленок поверхностно – активных веществ в поле линейных бегущих краевых волн на шельфе моря / Авербух Е.Л. и др.// Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2011. № 2. С. 109-122.
  12. Некрасов А.В. Практикум по динамике океана. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 319 с.
  13. Оперативный спутниковый мониторинг акваторий Черного, Балтийского и Каспийского морей в 2009–2010 годах / Лаврова О.Ю. и др. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. Сборник научных статей. Т. 7. № 1. 2010. С. 168-185.
  14. О нелинейных взаимодействиях в триадах краевых волн на шельфе моря/ Дубинина В.А. и др. // Морской гидрофизический журнал. 2008. № 3. С. 3-19.
  15. Пленочный механизм воздействия внутренних волн на ветровую рябь / Ермаков С.А. и др. // В сб.: «Воздействие крупномасштабных внутренних волн на морскую поверхность», под редакцией Пелиновского Е.Н. ИПФ АН СССР. № 31. 1982. С. 31-51.
  16. Проявление внутренних волн на морской поверхности в северо-восточной части Черного моря / Лаврова О.Ю. и др.// Исследование Земли из космоса. 2009. № 6. С. 49-55.
  17. Рабинович А.Б. Длинные гравитационные волны в океане: захват, резонанс, излучение. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 325 с.
  18. Резонансные трехволновые взаимодействия краевых волн Стокса / Дубинина В.А. и др.// Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2006. Т. 42. № 2. С. 254-261.
  19. Талипова Т.Г. Динамика нелинейных длинных внутренних волн в стратифицированной жидкости: дис.... д-ра физ.-мат. наук. Н. Новгород, 2004. 356 с.
  20. Тескер И.М. Снижение геоэкологических последствий загрязнения земной поверхности при разливах углеводородного сырья и прогноз необходимых сил и средств для их ликвидации. М., 2005.
  21. Уединенные внутренние волны и их поверхностные проявления на шельфе моря Лаптевых / Красильщиков А.А. и др. // Известия Академии инженерных наук РФ. Прикладная математика и механика. 2003. Т. 4 С. 156-170.
  22. Evolution equations for edge waves and shear waves on longshore uniform beaches / Kirby J.T. et al. // Proc. 26th Int. Conf. Coastal Engineering (Copenhagen. June 1998). 1998. P. 203 – 216.

УДК 550.42

**Горбатов Е.С., Рассказов А.А., Васильева Е.Ю.**  
*Российский университет дружбы народов (г. Москва)*

## **АНАЛИЗ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИМНОСИСТЕМ ШАТУРСКИХ ОЗЕР**

**E. Gorbatov, A. Rasskazov, E. Vasilieva**  
*Peoples' Friendship University of Russia, Moscow*

## **ANALYSIS OF HYDROCHEMICAL STABILITY OF LIMNOSYSTEMS OF LAKES IN SHATURSKY DISTRICT**

*Аннотация.* Восприимчивость лимносистем к воздействию загрязняющих веществ главным образом определяется физико-химическими процессами, происходящими между водами озер и отложениями, слагающими их котловины и территорию водосбора. Путем анализа геологического строения района Шатурских озер выделены и оценены факторы, способствующие устойчивости гидрохимических параметров этих озер. Главные из них: повышенная способность донных отложений (сапропелей) к сорбции ТМ и нефтепродуктов, тесное химическое взаимодействие вод озер и грунтовых вод окружающих их торфяников. В связи с техногенной гумификацией торфа вокруг Шатурских озер и с термической эвтрофикацией их воды прогнозируется снижение геохимической защищенности водосбора и изменение гидрохимических условий озер.

*Ключевые слова:* озерные котловины, геоэкологический мониторинг, флювиогляциальные отложения, донные отложения, гумификация торфа, термическая эвтрофикация, Шатурская группа озер.

*Abstract.* Susceptibility of limnosystems to the influence of pollutants is mainly determined by the physicochemical processes occurring between waters of lakes and sediments composing the lake kettles and catchment basins. By analyzing the geological structure of the lake area in Shatursky district, the factors contributing to the stability of hydrochemical parameters of the lakes are identified and assessed. The main factors include the increased capacity of bottom sediments (sapropels) to absorb heavy metals and petroleum products, as well as the close chemical interaction of lake waters and underground waters of the surrounding peat bogs. Due to technogenic humification of the peats near the lakes in Shatursky district and to thermal eutrophication of their waters, a decrease in geochemical security of the catchment basins and a change in hydrochemical conditions of the lakes are predicted.

*Key words:* lake kettles, geoecological monitoring, fluvio-glacial sediments, bottom sediments, peat humification, thermal eutrophication, group of lakes in Shatursky district.

С геохимической точки зрения водоемы – это зоны устойчивой аккумуляции осадочного материала и конечные звенья превращений потоков химических веществ. Поэтому функционирование лимнических систем напрямую зависит от характера техногенных геохимических нагрузок как на акваторию озер, так и на их водосборы. Восприимчивость лимносистем к воздействию загрязняющих веществ, поступающих в озерные водосборы, определяется главным образом физико-химическими процессами, возникающими между озерными водами и отложениями, слагающими озерные котловины и территорию водосбора. Эти процессы контролируются геологическим строением озерных котловин и водосборов. Оценка гидрохимической устойчивости позволяет решать одну из основных задач геоэкологического мониторинга озер – строить долгосрочные прогнозы гидрохимического состояния водоемов. При анализе устойчивости современных озерных экосистем к техногенному загрязнению необходимо выделение не только краткосрочных, но и долгосрочных антропогенных эффектов. Данная задача решается путем ретроспективных исследований гидрохимического состояния водоемов. Наиболее полная информация об истории трансформации гидрохимического состояния озер

отражается в геологическом строении их котловин, и в частности, в послонном строении и составе донных отложений. Это было продемонстрировано различными авторами в ряде фундаментальных работ [3; 4]. Донные отложения являются своеобразной геологической летописью важнейших физико-химических и продукционно-биологических процессов, которые происходили на протяжении истории развития водоемов.

Шатурская озерная группа находится в восточном Подмосковье, на территории Центральной Мещеры [1]. Компактная группа Шатурских озер состоит из почти десятка природных водоемов, расположенных непосредственно к северу и востоку от г. Шатура. Наибольший из них – озеро Святое (площадь 11,6 км<sup>2</sup>), – является крупнейшим в Московской области (вторым по площади). Его южная часть отделена дамбой и используется как водозаборный водоем для Шатурской ГРЭС. Средняя глубина озера 1,1 м, максимальная – 10 м (в местах выборки сапропеля). Озеро слабопроточное: с севера из него вытекает р. Ушма, русло которой сильно нарушено торфоразработками. Шатурские озера, представляющие собой во многом единую систему гидрологических объектов, имеют важное хозяйственно-рекреационное значение. Сегодня они испытывают сильное антропогенное воздействие со стороны г. Шатуры. Отмечается загрязнение воды озер нитратами, цинком и медью, отчасти связанное с низким качеством очистных мероприятий на предприятиях города, в том числе на Шатурский ГРЭС. Вследствие сброса электростанцией отработанных теплых вод происходит тепловое загрязнение вод оз. Муромское. Шатурские озера имеют типично водно-ледниковое происхождение, на что указывает приуроченность водоемов к зандровой равнине, их мелководность и групповое расположение. Их котловины занимают слабоогнутую озерно-ледниковую равнину, которая приурочена к западной части меридионально вытянутой Шатурской ложбины стока ледниковых вод, развитой на зандровой слабоволнистой равнине.

Район Шатурской ложбины стока вблизи котловины оз. Святое сложен четвертичными, неогеновыми, нижнемеловыми и верхнеюрскими отложениями (рис. 1). Отложения верхней юры распространены на территории повсеместно и представлены темноцветными морскими глинами с включениями фосфоритов, пирита и гипса. Они являются региональным водоупором Мещерской низменности, способствуя высокой озерности данного региона. Отложения мелового периода частично размыты и сохранились на территории в виде разобщенных полей песков и серых континентальных глин. Четвертичные отложения района представлены долинно-зандровыми песками и супесями. Территория была полностью покрыта Окским и Днепровским оледенениями, однако моренные толщи этих эпох не сохранились: они были размыты тальными водами во время Московского оледенения [2]. В московское время (средний плейстоцен) район Шатурских озер находился в приледниковой зоне (граница ледника проходила по р. Клязьме), в пределах линейного понижения, по которому осуществлялся сток талых ледниковых вод. В результате неравномерного осаждения песчаного материала в зоне Шатурской ложбины постепенно сформировалось замкнутое понижение – котловина, которая сразу заполнилась водой, а впоследствии стала самостоятельным озером. Представляется вероятным, что отдельные озера, составляющие теперь Шатурскую группу, сформировались только в голоцене, в результате заполнения котловины первичного озера осадками и образования торфяных перемычек внутри этого водоема.

Во время Микулинского межледниковья (верхний плейстоцен) на образованной флювиогляциальной равнине существовали сменяющие друг друга озера и болота. В них накапливались супеси, чередующиеся в разрезе с торфом. В период таяния Валдайского ледника (верхний плейстоцен) эти отложения были частично размыты и перекрыты водно-ледниковым материалом. Современные отложения района представлены озерными сапропелями и нарушенными торфоразработкой

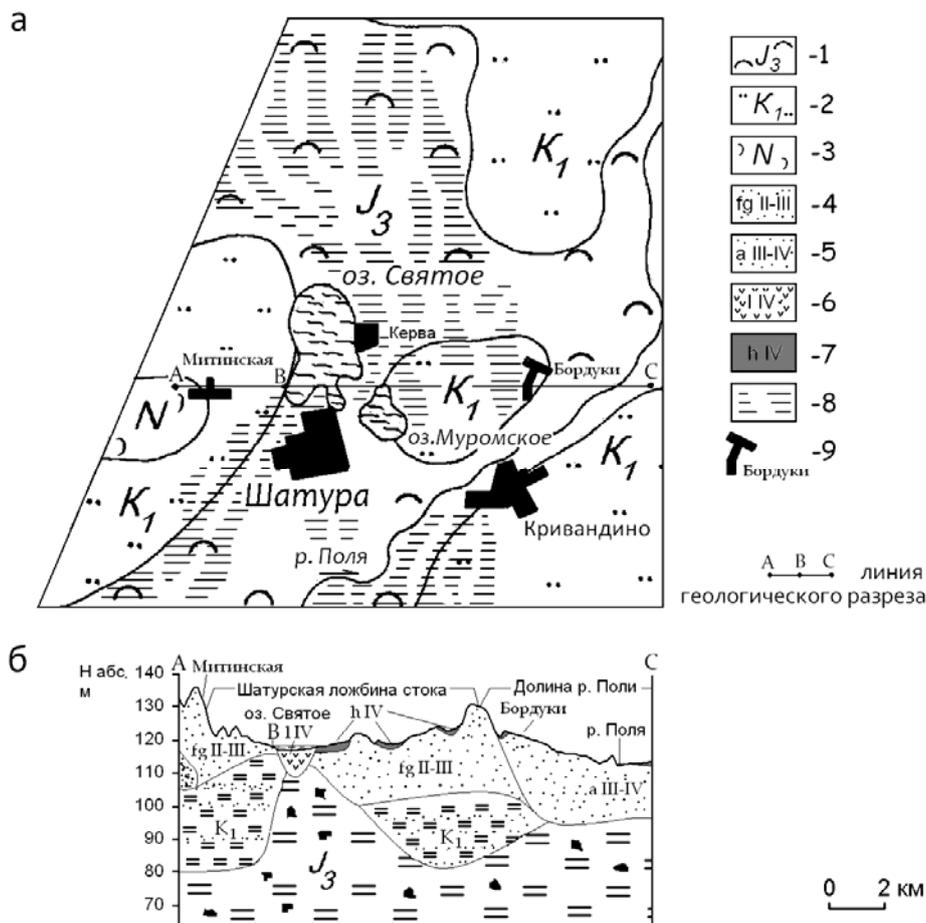


Рис. 1. Геологическое строение района Шатурских озер в плане (а) и в разрезе (б)

1 – верхнеюрские отложения. Черные глины с фосфоритами, пиритом, гипсом, 20-40 м; 2 – нижнемеловые отложения. Линзы ожелезненных песков, сероцветных и голубоватых глин, до 20-30 м; 3 – неогеновые отложения. Аллювиальные и озерные пески с включением гальки, 10-30 м; 4 – средне-верхнечетвертичные флювиогляциальные пески, 5-20 м; 5 – верхнечетвертичные – современные аллювиальные пески 1 и 2 н/п террасы р. Поля; 6 – современные озерные отложения. Сапропели, до 10 м; 7 – современные болотные отложения. Низинный торф, 2-5 м; 8 – существующие и осушенные болота; 9 – населенные пункты.

толщами низинного торфа, приуроченными к днищу и западинам ложбины стока (рис. 1). При гумидизации климата в голоцене осадко-накопление в озерах стало преимущественно биогенным, т. е. их котловины начали заполняться в основном растительными, а в меньшей степени механическими осадками, сносимыми с водосбора текучими водами. Дно озер постепенно поднималось, озера мелели, а их берега заторфовывались и сближались. Процессы заболачивания привели к исчезновению менее крупных озер Шатурской ложбины стока, о чем свидетельствует обилие в

этом районе древнеозерных понижений. Тенденция заболачивания территории и обмеления озер сохраняется и сегодня. Однако, несмотря на это, уровень воды в озере Святом в голоцене вырос на 1,5-2 метра, что объясняется увеличением мощности окружающих озеро торфяников, которые тянули за собой грунтовые воды.

Шатурские озера имеют низкие (0,2-0,5 м над урезом воды) и заболоченные берега, покрытые мелколиственными лесами – ольшаниками. Берега сложены торфом мощностью 2-3 м, залегающим на песках. Западный берег оз.

Святое имеет участки с песчаными пляжами, шириной надводной части 5-7 м, подводной – 2-4 м. Установлено, что в надводном пляже песок на глубине от 2 до 10 см имеет ритмичную окраску (чередование серо-сизых оттенков и белых прослоев). Отсутствие подобной окраски песка в подводной зоне пляжа указывает на то, что серо-сизая окраска имеет характер новообразования, а ее ритмичность связана с переменным окислительно-восстановительным режимом, обусловленным периодическим затоплением надводного пляжа. В зоне пляжа отмечены выходы нижнемеловых глин в виде языков, выделяющихся по серо-сизому цвету, неровному и топкому характеру дна.

Изменения, происходящие в лимнических системах под влиянием антропогенных факторов, зависят от характера, интенсивности и продолжительности их воздействия – с одной стороны, с другой – от геоэкологических особенностей конкретного природного водоема. Исходя из преобладания химического загрязнения Шатурских озер над другими видами антропогенного воздействия, при оценке устойчивости их лимносистем в первую очередь необходимо учесть следующие геоэкологические характеристики, связанные с особенностями геологического строения котловин и водосбора этих озер:

– заполненность котловин Шатурских озер автохтонными биогенными осадками, обладающими высокой способностью к сорбции ионов тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) и крупномолекулярных органических соединений (нефтепродуктов) и являющимися источником вторичного загрязнения вод озер при смене геохимической обстановки;

– преобладание подземного питания озер над поверхностным, что способствует задерживанию в их области питания части загрязняющих веществ (взвесей), мигрирующих в озера с участков водосбора;

– тесную геохимическую связь вод озер с грунтовыми водами окружающих их торфяников (присутствие гуминовых веществ, пониженные значения рН воды), которые обладают высокими буферными и сорбционными свойствами;

– снижение гидрогеохимической защищенности водосбора из-за уменьшения сорбционной емкости торфа в связи с его гумификацией (разложением до бесструктурной массы) во вскрытых при торфоразработках залежах;

– повышение неустойчивости уровня озер, обусловленное площадной выработкой торфяников вокруг озерной группы, снижением водопроницаемости и влажности торфа при его гумификации;

– ожидаемую в связи с этим активизацию размыва береговой зоны озера, и как результат – ухудшение гидробиологических условий, повышение содержания терригенной составляющей в биогенном осадке;

– различную устойчивость к размыву низких торфяных и более высоких песчаных берегов;

– процессы термической эвтрофикации (рост продукции планктона) в озерах (оз. Муромское), связанные со сбросом электростанцией отработанных подогретых вод.

– формирование из-за эвтрофикации восстановительной бескислородной обстановки в воде и донных отложениях, способствующей перераспределению между ними химических веществ (Cu, Zn – накапливаются в донных отложениях, Fe, Mn – высвобождаются из них и поступают в воду озер).

Отмеченные особенности системы Шатурские озера – их водосбор определяют характер значимых физико-химических процессов миграции и трансформации загрязняющих веществ (осаждения, растворения, сорбции, десорбции). Их количественный учет позволяет прогнозировать поведение лимносистем в условиях существующего техногенного воздействия (химического загрязнения вод нитратами и ТМ).

Выводы:

1. При оценке гидрохимической устойчивости лимнических систем необходим анализ наиболее значимых физико-химических процессов миграции, трансформации и аккумуляции загрязняющих веществ в озерах, во многом определяемых геологическим строением их котловин и водосборов.

2. Котловины Шатурских озер имеют водно-ледниковое происхождение. Они вложены в толщу (2-10 м) долинно-зандровых песков московского времени (*fg II ms*), залегающих на кровле юрских ( $J_3$ ) и меловых отложений ( $K_1$ ), выходы которых отмечены в береговой зоне озер. Котловины заполнены современными минеральными и сапропелевыми осадками.

3. К основным факторами, способствующим гидрохимической устойчивости Шатурских озер относятся: повышенная способность донных отложений к сорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов; преобладание подземного типа питания озер над поверхностным; взаимодействие химического состава озерных вод и грунтовых вод окружающих торфяников (сходные рН и органические примеси).

4. К факторам, снижающим гидрохимическую устойчивость Шатурских озер, относятся: трансформация физико-химических (снижение сорбционной емкости) и гидрогеологических свойств торфа при его техногенной гумификации на торфоразработках вок-

руг озер; повышение нестабильности уровня озер; формирование бескислородной восстановительной обстановки в водной толще в связи с термической эвтрофикацией части озер.

5. Анализ гидрохимической устойчивости Шатурских озер позволяет решать оценочную и прогнозную задачу их геоэкологического мониторинга.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Вагнер Б.Б., Дмитриева В.Т. Озера и водохранилища Московского региона: учебное пособие по курсу «География и экология Московского региона». М.: МГПУ, 2006. 105 с.
2. Лисицына Г.Н. Характеристика послеледниковых ландшафтов Подмосковья // Вест. МГУ. 1950. №6. С. 151-158.
3. Общие закономерности возникновения и развития озер. Методы изучения истории озер. Серия: История озер СССР / Квасов Д.Д., Давыдова Н.Н., Румянцев В.А. (ред.). Л.: Наука, 1986. 253 с.
4. Озера МНР и их минеральные ресурсы / Рассказов А.А., Лувсандорж Ш., Севастьянов Д.В. и др. М.: Наука, 1991. 136 с.

УДК 504.054

*Дегтярева Т.В., Титоренко В.А.*

*Ставропольский государственный университет*

## ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ЭКОСИСТЕМ ГОРОДА СТАВРОПОЛЯ

*T. Degtyareva, V. Titorenko*

*Stavropol State University*

### ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDY OF URBAN ECOSYSTEMS OF STAVROPOL

*Аннотация.* Приводятся результаты почвенно-геохимических и биогеохимических исследований в пределах ландшафтной структуры и функциональных зон города Ставрополя; дается анализ распределения тяжелых металлов в почвах города, загрязнения городских почв и его динамики. Оцениваются уровни накопления микроэлементов в отдельных видах древесных и травянистых растений относительно природного фона. Выявляется зависимость между концентрациями химических элементов в дождевых червях и в почвах, их связь с отдельными почвенными характеристиками.

*Ключевые слова:* эколого-геохимические исследования, техногенное воздействие, загрязнение, тяжелые металлы.

*Abstract.* We report the results of soil geochemical and biogeochemical research within the landscape structure and functional zones of Stavropol, as well as analyze the distribution of heavy metals in soils of the city, contamination of urban soils and its dynamics. The levels of accumulation of trace elements in some species of woody and herbaceous plants with respect to the natural background are estimated. The dependence is obtained for the concentrations of chemical elements in earthworms and in soils, as well as for their relation with certain soil characteristics.

*Key words:* ecological and geochemical studies, anthropogenic impact, contamination, heavy metals.

В настоящее время специфика функционирования городских экосистем во многом определяется многочисленными и разнообразными процессами техногенной миграции веществ. К наиболее значимым процессам относится химическое загрязнение тяжелыми металлами (ТМ), охватывающее все основные компоненты городских ландшафтов и приводящее к резкому ухудшению экологической обстановки. Изучение миграции ТМ занимает одно из основных мест в эколого-геохимических исследованиях, так как ряд их соединений имеют токсичный, мутагенный и канцерогенный эффект для живых организмов. При этом в качестве надежных индикаторов интенсивности техногеохимического давления выступают почвы, растения, почвенные беспозвоночные.

Город Ставрополь входит в число промышленных городов, территории которых сильно подвержены техногенному воздействию. Для него остро стоит проблема сохранения оптимальных эколого-геохимических характеристик, связанных с комфортностью обитания и здоровьем населения. Эффективное решение этой задачи невозможно без осуществления прикладных исследований, направленных на выявление масштабов геохимического преобразования ландшафтов города. В современной отечественной и зарубежной литературе накоплен большой опыт анализа эколого-геохимической ситуации урбанизированных территорий. Выполнены эколого-геохимические оценки их состояния, проведено картографирование распределения отдельных загрязнителей, выявлены приоритетные техногенные источники

загрязнения и поллютанты. Большое внимание этим вопросам отведено в работах Н.С. Касимова [6], Ю.Е. Саета [4] и др. Основные методические принципы и общая технология эколого-геохимических исследований городов основаны на изучении геохимических аномалий в различных компонентах городских ландшафтов [6, 4]. В течение нескольких лет проводятся ландшафтно-геохимические и биогеохимические исследования урбанизированных и природных (фоновых) ландшафтов Ставропольского края [2].

Цель исследования - изучение особенностей распределения тяжелых металлов в почвах и живых организмах в пределах ландшафтной структуры и функциональных зон города Ставрополя, выявление степени техногенного загрязнения. Применение ландшафтного подхода и функционального зонирования позволяет одновременно учитывать неоднородность природных ландшафтно-геохимических условий и характер антропогенного воздействия на экосистемы города. В качестве эталона сравнения (фона) для городских почв и биоты выбраны параметры содержания ТМ у аналогичных объектов на территории природного музея-заповедника «Татарское городище», непосредственно прилегающего к городской территории [1, 5]. Содержание приоритетных загрязнителей (меди, цинка, свинца, кадмия) определялось методами атомно-абсорбционной спектроскопии и вольтамперометрического анализа на спектрофотометре «Квант»-АФА и потенциометре АВС 1.1. Для оценки уровня загрязнения тяжелыми металлами рассчитывался коэффициент концентрации химического вещества Кс. Для установления видовой специфики представителей биоты был использован коэффициент биологического поглощения Кб [3, 22].

Среди растений были изучены представители различных жизненных форм: робиния ложноакация *Robinia pseudoacacia* (как один из основных древесных видов, использующихся в озеленении города), пырей ползучий *Elytrigia repens*, а также мох *Pleurosium schreberi*. Выбор данных представителей был оп-

ределен их широкой распространенностью на территории города и фоновых участков. Среди крупных почвенных беспозвоночных опробовались дождевые черви *Lumbricidae*, не способные к значительному перемещению в почвенной толще и поэтому адекватно реагирующие на изменение экологической обстановки [5, 398].

Территория г. Ставрополя характеризуется неоднородностью природных условий, в ее пределах по особенностям миграции, определяемым рельефом, выделяются автономные элювиальные ландшафты верхнесарматской плакорной поверхности выравнивания и трансэлювиальные ландшафты склонов структурно-денудационных плато, пластовых эрозионно-денудационных равнин и речных долин [2, 6]. Техногенное воздействие на город проявляется в существовании более или менее четко выраженных функциональных зон: селитебной, промышленной, лесопарковой, дачной. Город располагается в подзоне обыкновенных мицелярно-карбонатных черноземов с выщелоченными глубоко-карбонатными черноземами. Антропогенная трансформация почв приводит к формированию различных типов урбаноземов с измененным микроэлементным составом, который по содержанию ТМ отличается от фоновых показателей (табл. 1).

Диапазон колебаний рН в городских почвах весьма значителен – от 6,2 до 9,0. Среднее значение рН в верхнем почвенном горизонте составляет 7,9 (примерно 55% почв территории). Нейтральные значения преобладают в зоне селитебной многоэтажной застройки, значения рН>8 выявлены в почвах промышленных зон города. Основные районы подщелачивания почв находятся в северной и центральной части города. Анализ загрязнения почв кадмием в соответствии с ландшафтной структурой города показывает повсеместное загрязнение территории, т. е. идет накопление элемента вне зависимости от положения в ландшафтном сопряжении. Среднее содержание кадмия в почвах города – 4,7 мг/кг, что составляет 7,8 фоновых значений. Наиболее крупная и интенсивная аномалия кадмия в 4

Таблица 1

## Некоторые показатели почв функциональных зон г. Ставрополя

| Функциональные зоны     | Среднее содержание химических элементов, мг/кг |            |           |           | рН  |
|-------------------------|--|------------|-----------|-----------|-----|
|                         | Cu   | Pb         | Cd        | Zn        |     |
| Промышленная            | 104,6±10,6                                     | 114,3±20,6 | 16,0±4,2  | 82,7±22,6 | 8,4 |
| Селитебная многоэтажная | 52±1,4   | 49,4±3,4   | 3,7±0,45  | 53,2±3,3  | 8,2 |
| Селитебная одноэтажная  | 43,3±3,4                                       | 49,6±4,4   | 4,1±0,83  | 46,5±3,7  | 7,9 |
| Лесопарковая            | 41,3±4,7                                       | 37,0±6,8   | 3,1±0,5   | 31,3±1,3  | 7,7 |
| Дачная                  | 23,9±2,8                                       | 17,3±1,8   | 0,54±0,06 | 16,9±1,01 | -   |
| Фоновая территория      | 26,5±1,5                                       | 18,4±2,3   | 0,58±0,04 | 26±4,6    | -   |

фонов приурочена к северо-западному микрорайону, к промышленным площадкам заводов Аналог, Нептун, Лисма-Люминофор. Точечные аномалии высокой интенсивности загрязнения почв кадмием на территории города встречаются довольно часто и в различных местах. Аномалии металла в почвах невысокой контрастности имеют сплошное распространение по территории города. Так, техногенные ореолы с превышением фона в 2-3 раза охватывают около 20 % города, с превышением в 3-6,5 раза – около 45 % города.

Среднее содержание свинца в почвах города составляет 54,2 мг/кг. Педогеохимические аномалии свинца относительно фона занимают практически всю территорию города. Увеличение интенсивности загрязнения наблюдается в северо-восточном направлении. Наиболее сильное и стабильное загрязнение свинцом выявлено в промышленных районах, почвы дачной зоны практически не загрязнены. Аномалии свинца в пределах селитебной многоэтажной зоны на автономных позициях плакора увязаны с крупными транспортными магистралями и несколько повторяют их вытянутую форму. Вся центральная и северо-восточная часть города представляет собой территорию с содержанием свинца, в 2,0-2,7 раза превышающем фоновые значения, на которой выявляются локальные пятна с загрязнением в 6,5-9 раз.

Превышения содержания цинка в почвах по природному фону приурочены большей частью к подчиненным транслювильным ландшафтам. Самая обширная и наиболее контрастная аномалия цинка практически

целиком охватывает селитебную зону частной и многоэтажной застройки пологих склонов структурно-денудационных плато. В западном направлении эта аномалия включает в себя многоэтажную селитебную зону с наиболее интенсивными транспортными потоками (ул. Доваторцев, ул. Ленина). Периферийные участки данной аномалии имеют среднее превышение по фону в 3-4 раза. Наиболее высокие значения загрязнения почв цинком составляют 3,2 фона и встречаются в селитебных районах, непосредственно примыкающих к урочищу Павлова дача. Автономные ландшафты плакоров имеют достаточно обширные аномалии цинка небольшой интенсивности от 1,5 до 2 фонов. Относительно чистыми в отношении загрязнения почв цинком оказались дачные и лесопарковые массивы.

Территориальное расположение аномалий меди в городских почвах характеризуется приуроченностью к крупным промышленным узлам (северо-западному, восточному и юго-восточному) и центральной части города. Значительные площади плакора и склонов структурно-денудационных плато загрязнены медью в пределах 1,6-1,9 фона. Фоновые и околофоновые значения встречаются на дачных участках, в районах с редкой многоэтажной застройкой, в центральных частях лесопарковых массивов. Довольно обширная аномалия меди со значением  $K_s$  3,9 охватывает восточную промышленную зону, распространяясь на прилегающие селитебные районы частной и многоэтажной застройки. Максимальные концентрации обнаружены в

районе промплощадок заводов Поршневого колец, Прибороремонтного, Стеклотарного, около железнодорожного вокзала.

Имеющиеся данные позволяют проследить динамику изменения содержания ТМ в почвах города с 2002 по 2011 г. За это время в почвах лесопарковой зоны содержание меди увеличилось в среднем в 3,5 раза; значительно усилилась концентрация кадмия (в 3 раза). Изменение содержания свинца в лесных почвах произошло в 2,8 раза при максимальном увеличении в лесных почвах до уровня 1 ПДК. В почвах промышленных зон интенсивная динамика характерна для кадмия – его уровни в верхнем почвенном горизонте увеличились в 6,9 раз. Содержание меди возросло с 24,5 до 104,6 мг/кг, свинца – с 73 до 114,3 мг/кг. Почвы селитебной одноэтажной зоны в 2011 г. отличаются увеличением содержания кадмия в 8,2 раза. Положительная динамика содержания меди и цинка характерна для почв плакорных возвышенных местоположений северо-западного района – соответственно в 3,6 и 4,7 раз. В трансаккумулятивных условиях восточной части города увеличение концентраций меди по сравнению с 2002 годом произошло всего в 2 раза (до 55,8 мг/кг), а содержание цинка не изменилось. В почвах многоэтажной селитебной зоны относительно небольшое концентрирование в 2011 г. характерно для концентрации кадмия – в 2,8 и меди – в 2,5 раза.

Результаты определения химического состава растений показывают, что растения в городе отличаются от однотипных видов естественных местообитаний по уровню накопления ТМ. В условиях атмосферного загрязнения деревья значительно потребляют цинк, травы – свинец, мхи – медь, кадмий. Накопление элементов различными растениями зависит от приуроченности к отдельным функциональным зонам, определяющим однородность экологических условий и однотипность техногенных нагрузок для растительного покрова. У мхов наиболее высокие уровни содержания металлов отмечаются в промышленной зоне: меди 91,8 мг/кг (превышение фона в 13 раз), цинка 97,2 мг/кг

(загрязнение в 19 раз), свинца 172 мг/кг (36 значений фона). Уровни содержания ТМ во мхах селитебной зоны приближаются к уровням промышленной зоны. Содержание свинца в робинии ложноакации, произрастающей в промышленной зоне, превышает в 2-5 раза содержание в других функциональных зонах. Не являются единичными максимальные значения 91-139 мг/кг для свинца, 55-91,8 мг/кг – для меди, 6,2-7,2 мг/кг – для кадмия. Исторический центр г. Ставрополя имеет высокое содержание в робинии кадмия и меди (превышение фона в 1,8 раз), свинца (в 3,5 раза). Накопление тяжелых металлов растениями зависит от их вида. Древесные виды отличаются сильным накоплением цинка ( $K_b=1,3$ ), средним биологическим захватом кадмия, меди, свинца ( $K_b=0,4-0,1$ ). Травянистые виды имеют наибольшую интенсивность накопления свинца ( $K_b=2,4$ ) меди, цинка ( $K_b=1,9-1,7$ ), средний биологический захват характерен для кадмия ( $K_b=0,8$ ). Мхи активно накапливают медь (2,8) и свинец (1,3), менее энергично поглощают цинк и кадмий ( $K_b=0,9-0,2$ ).

Сопоставление концентрации химических элементов в почвах и в дождевых червях показывает, что содержание элементов в беспозвоночных не превышает их уровней в городских почвах. Между накоплением ТМ дождевыми червями и их концентрацией в почве выявлена сильная корреляция. Коэффициенты корреляции имеют значения от 0,79 (для меди) до 0,97 (для кадмия). Обнаруживается зависимость между накоплением элементов дождевыми червями и щелочно-кислотными условиями почв (заметная положительная корреляция для меди и свинца  $r=0,56-0,58$  и отрицательная для цинка  $r=-0,34$ ). Наибольшее накопление концентрации элементов в организмах дождевых червей выявлено преимущественно в промышленной зоне (медь - 90 мг/кг, свинец - 104,7 мг/кг, кадмий - 39 мг/кг, цинк - 92,3 мг/кг). Наименьшая аккумуляция металлов со значениями, приближенными к фоновым концентрациям, прослеживается у дождевых червей, отловленных в лесопарковой и дачной зонах. Для селитебных зон одноэтажной

и многоэтажной застройки накопление меди, кадмия и цинка дождевыми червями осуществляется приблизительно на одном уровне. Исключением является свинец, которого организмы люмбрицидов в селитебной одноэтажной зоне накапливают на 40 % больше, чем в селитебной многоэтажной. Средняя интенсивность биологического поглощения дождевыми червями всех рассматриваемых элементов относительно городских и фоновых почв музея-заповедника очень близка. В существующих пока пределах загрязнения городской среды обитания черви в целом не изменяют биологические механизмы поступления микроэлементов.

Определение коэффициентов концентрации (Кс) элементов в почвах и люмбрицидах относительно фоновых показателей территории музея-заповедника показывает, что в урбанизированных условиях Ставрополя происходит загрязнение химическими элементами и почв и обитающих в них почвенных животных. При этом накопление загрязнителей в тканях беспозвоночных по сравнению с почвами несколько меньше - загрязнение медью составляет 93 % от загрязнения почв, загрязнение свинцом находится в пределах 58 % от загрязнения почв. Цинком почвы и дождевые черви загрязнены в среднем по городу одинаково - в 2,4 раза по сравнению с природным уровнем. Наибольшая интенсивность загрязнения почв и организмов дождевых червей выявлена для кадмия - превышения над «фоновыми» значениями достигают до 70 раз. Таким образом, установлено что в верхних почвенных горизонтах г. Ставрополя ТМ образуют положительные техногенные аномалии различной контра-

стности, характер которых имеет определенную связь с ландшафтно-функциональной структурой города. Структура техногенных ореолов геохимических аномалий отличается постепенным уменьшением концентраций металлов от центра к периферии. По интенсивности преобладает загрязнение кадмием. Биогеохимическое изучение отдельных представителей растительных и животных организмов показало, что биота в черте города Ставрополя испытывает довольно значительный техногенный пресс, связанный с поступлением больших концентраций ТМ от промышленных и муниципальных источников. Закономерности распределения металлов в живых организмах четко отражают картину дифференциации загрязняющих веществ в почвах города.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Археологический и природный музей-заповедник «Татарское городище» как природное наследие / Под ред. В.А. Шальнева. Ставрополь: СГУ, 1999. 100 с.
2. Дегтярева Т.В. Геохимические особенности ландшафтов г.Ставрополя (на примере распределения тяжелых металлов в почвах и растениях): Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Ставрополь, 2003. 24 с.
3. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 2005. 764 с.
4. Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
5. Смирнов Ю.Б. Изучение почвенной мезофауны целинных степей с целью биоиндикации загрязнения почв тяжелыми металлами // Беловежская пуща на рубеже третьего тысячелетия. Матер. научн.-практ. конф. Каменюки: БГУ, 1999. С. 397-398.
6. Экогеохимия городских ландшафтов. Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во МГУ, 1995. 457с.

УДК 546.9:615.91:613.63

**Петренко Д.Б.**

*Московский государственный областной университет*

## **ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ**

**D. Petrenko**

*Moscow State Regional University*

### **PLATINUM-GROUP ELEMENTS IN THE ENVIRONMENT AND THEIR ECOLOGICAL HAZARDS**

*Аннотация.* В работе приводятся анализ литературных данных по объемам антропогенных выбросов элементов группы платины (ЭГП) в окружающую среду, формах существования ЭГП в этих выбросах и их доступности для живых организмов. Рассматривается короткосрочное и долгосрочное воздействие ЭГП на живые организмы. Обсуждены механизмы токсического действия ЭГП на живые организмы и их способности к взаимодействию с ДНК, аминокислотами, белками и другими биологическими соединениями. Показано, что способность ЭГП накапливаться в окружающей среде, в сочетании с высокой токсичностью ряда соединений этих элементов обуславливают их экологическую опасность.

*Ключевые слова:* антропогенное загрязнение, токсикология, платиноз, автомобильные дороги, элементы группы платины, каталитические нейтрализаторы выхлопных газов.

*Abstract.* The paper offers an analysis of the published data on the volumes of anthropogenic emissions of platinum-group elements (PGEs) in the environment, on species of PGEs in the emissions and on their availability to living organisms. Short- and long-term effects of PGEs on living organisms are considered. The mechanisms of the toxic effect of PGEs on living organisms and their ability to interact with DNA, amino acids, proteins and other biological compounds are discussed. It is shown that the ability of the PGEs to accumulate in the environment, in combination with a high toxicity of some compounds of these elements, determines their environmental hazards.

*Key words:* anthropogenic pollution, toxicology, platinumosis, roads, platinum-group elements, exhaust gas catalytic converters.

Увеличение потребления элементов группы платины (ЭГП) в производстве автомобильных каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, противоопухолевых препаратов, катализаторов в промышленности и ряде других областей приводит к значительному увеличению антропогенной миграции этих элементов. Повышенные содержания ЭГП обнаруживаются в природных водах, дорожной пыли и речных осадочных отложениях. В частности установлено, что концентрация платины в снеге отдаленных районов Гренландии и Альп возросла в период с 1975 до 1995 гг. более чем в 40 раз [26; 7]. Для производства каталитических нейтрализаторов выхлопных газов было затрачено 39,8% платины, 56,6% палладия и 83,1% родия, добытых в 2010 г. [1]. Каталитический нейтрализатор представляет собой устройство, находящееся в передней части выхлопной системы автомобиля, рядом с двигателем, необходимое для сокращения выбросов монооксида углерода (CO), оксидов азота (NO<sub>x</sub>) и углеводородов. Современные каталитические нейтрализаторы выхлопных газов преобразуют более 95% CO, углеводородов и NO<sub>x</sub> в углекислый газ, воду и азот. Такие нейтрализаторы называются трехфункциональными и содержат также добавки оксидов La, Ce, Zr, Ti, Y, необходимые для повышения устойчивости к разрушению и выступающие в качестве промоутеров желательных каталитических реакций [26]. В настоящее время в различных моделях автомобилей исполь-

зутся нейтрализаторы, содержащие Pt, Pd/Rh, Pt/Rh, Pt/Pd и Pt/Pd/Rh. Наиболее часто применяются нейтрализаторы, содержащие по массе 0,08% Pt, 0,04% Pd и 0,005–0,007% Rh с суммарным содержанием металлов до 1,5 г [26]. В последнем поколении автомобильных каталитических нейтрализаторов – “DeNO<sub>x</sub>” используются соединения иридия, что позволяет сократить выбросы NO<sub>x</sub> в выхлопах двигателей, работающих на бедных смесях [5].

При выпуске выхлопных газов из двигателя, поверхность каталитически активного слоя подвергается действию быстро меняющихся окислительно-восстановительных условий, высоких температур и механическому истиранию, что приводит к выбросу твердых частиц, содержащих ЭГП, в окружающую среду. Количество и кинетика выбросов ЭГП зависят от скорости автомобиля, типа и возраста катализатора, типа двигателя и характеристик топлива. Прямое определение ЭГП в выхлопных газах, выполненное в лабораторных условиях, показало, что интенсивность выбросов платины варьирует от 7 до 123 нг/м<sup>3</sup> [5]. Большая часть ЭГП, теряемых при работе трехкомпонентных каталитических конвертеров (95% Pt, 85% Pd и 90% Rh), находится в форме твердых частиц. В выбросах

преобладают частицы размером >10 мкм (62-67 %), доля частиц размером 3,1-10 мкм и < 3,1 мкм составляет соответственно ≈ 21 % и ≈ 13 % [5]. Исследование выделяемых при работе нейтрализатора частиц показало, что платина в них на 99% присутствует в виде металла и на ≈ 1% в окисленной форме, предположительно в виде Pt<sup>+4</sup> [25]. Однако эти данные ставятся под сомнение авторами работы [18], которые считают, что ЭГП не могут присутствовать в выхлопных газах в металлической форме, или, по крайней мере, могут быстро трансформироваться в подвижную форму в окружающей среде.

В работе [22] на примере г. Шерифилд (Великобритания) предложена модель антропогенной миграции платины и палладия, попадающих в окружающую среду в результате применения автомобильных каталитических нейтрализаторов (рис. 1). Показано, что платина и палладий в условиях окружающей среды проявляют тенденцию к перекоцентрации. Обнаружены повышенные концентрации этих металлов в зольных остатках переработки мусора и в кислых шахтных водах, связанных с недействующей угольной шахтой. О выбросах ЭГП в процессе их производства и применения в промышленности

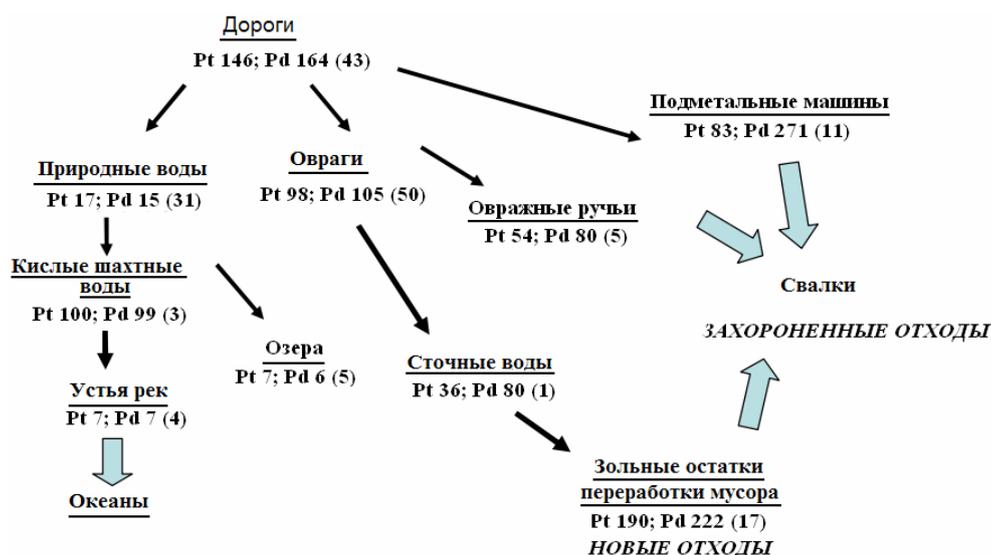


Рис. 1. Содержания платины и палладия (мг/т) в объектах окружающей среды г. Шерифилда. В скобках указано число проанализированных проб. Стрелками показаны пути миграции металлов.

имеется крайне мало данных. Отмечаются повышенные концентрации Rh, Pt и Pd в образцах снега, отобранных близ обогатительной фабрики в пос. Заполярный и комбината, производящего никель и медь в Мончегорске (Кольский полуостров). Концентрации ЭГП уменьшаются с удалением от промышленных объектов и закономерно изменяются в соответствии с преобладающим направлением ветра [14].

**Биологическое действие и токсичность ЭГП.** Многие комплексные соединения ЭГП проявляют высокую биологическую активность. За последние 30 лет в качестве противоопухолевых препаратов изучалось более трех тысяч соединений платины. Однако менее 1% из этого количества прошли клинические испытания и используются в медицинской практике [10]. К их числу относятся цис-диаминодихлорплатина (цисплатин), цис-диаммин(1,1-циклобутандикарбоксилато)-платина(II) (карбоплатин) и некоторые их замещенные. Прием препаратов платины часто сопровождается рядом побочных эффектов, таких, как тошнота, потеря слуха, нарушение работы почек [25]. В качестве противоопухолевых препаратов в последние 20 лет интенсивно исследуются комплексные соединения палладия [10]. В частности показана противораковая активность тиосемикарбазонных, дитиокарбаматных, комплексных соединений Pd(II) и его разнолигандных комплексов с аминокислотами и 2,2'-дипиридилем [10; 23]. Сообщается о высокой противоопухолевой активности некоторых комплексных соединений иридия, родия и рутения с азотсодержащими лигандами [13, 19]. Токсическое действие ЭГП и их соединений изучено в значительно меньшей степени, чем других тяжелых металлов, хотя впервые неблагоприятное воздействие комплексных соединений платины на человека было отмечено еще в 1911 г. у работников фотоателье [25]. В экспериментах на животных показано, что компактная металлическая платина не токсична, а ее соли и, в значительно меньшей степени, оксиды PtO и PtO<sub>2</sub> обладают токсическим действием [21]. Сообщается об от-

сутствии аллергических реакций в результате использования зубных платиновых протезов и ювелирных изделий. Данных о токсичности мелкодисперсных ЭГП для человека крайне недостаточно [21; 25]. Отмечается, что острая пероральная токсичность частиц Pt 1-5 мкм очень низка для крыс [10].

Об аллергических свойствах металлического палладия стало известно в связи с использованием сплавов со значительным содержанием этого металла в стоматологии [25]. Металлический Pd, в отличие от платины, может вызывать контактный дерматит [21]. Профессиональная астма, вызванная металлическим Pd, зафиксирована только в одном случае [25]. Хроническое воздействие соединений ЭГП, в особенности водорастворимых, приводит к возникновению синдрома, известного как платиноз и характеризующегося респираторной и кожной гиперчувствительностью, бронхиальной астмой, конъюнктивитом, зудом кожи, гепатитом, нефритом, протекающими изолированно или комбинированно [4; 3]. Токсическое действие солей ЭГП выражается и в угнетении гемопоэза, приводящем к снижению уровня гемоглобина крови [3].

Острая токсичность соединений платины зависит главным образом от их растворимости. Острым нефротоксическим действием обладают хлорплатинаты, LD<sub>50</sub> для которых составляет 20-200 мг/кг массы тела у крыс. Напротив, соли палладия обладают низкой острой токсичностью (LD<sub>50</sub> > 1 г/кг массы тела у крыс), при этом наблюдаются нефротоксическое и кардиотоксическое действие и судороги [12]. ЭГП весьма токсичны для гидробионтов. В частности, в работе [18] показано, что платина и палладий занимают по токсичности 5 и 6 место соответственно, из 33 элементов, после осмия, серебра, свинца и ртути для Трубочника обыкновенного (*Tubifex tubifex*), являющегося важным звеном в трофических цепях водных экосистем.

В США и Германии ПДК для растворимых солей платины составляет 2 мкг/м<sup>3</sup> воздуха. Распространенность аллергических реакций на соединения Pt, применяющиеся в качестве

катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах, достаточно велика, в отдельных случаях негативное воздействие на организм наблюдается даже при содержании соединений платины  $\approx 0,1$  мкг/м<sup>3</sup> [10]. На основании результатов долговременных исследований авторы работы [20] показали, что безопасными являются концентрации платины в воздухе 100 нг/м<sup>3</sup> – для общего содержания платины и 10 нг/м<sup>3</sup> – для водорастворимых форм платины. Промышленные отравления палладием и его солями не описаны, но соединения  $K_2[PdCl_4]$  и  $K_2[PdCl_6]$  опасны при контакте с поврежденной кожей. Большие количества  $RhCl_3$  вызывают поражение центральной нервной системы (для крыс  $LD_{50} = 198$  мг/кг, внутривенно). В США ПДК для паров и пыли металлического родия составляет 0,1 мг/м<sup>3</sup>, для растворимых солей – 0,001 мг/м<sup>3</sup> [2]. Сообщается только об одном случае аллергического действия соединений иридия [7]. У самок белой крысы, получающих в течение 90 дней 0,001 мг/дм<sup>3</sup> Ir(III) с питьевой водой, отмечаются повреждения почек [25], для сравнения, аналогичные эффекты возникают у крыс, получающих в течение 30 дней 1,1 мг/кг массы тела в день Hg(II) [9].

Ионные соединения ЭГП способны связываться с ДНК, аминокислотами, белками и другими биологическими соединениями. При действии комплексных соединений ЭГП на ДНК происходит ингибирование ее репликации, при этом образуются межцепочные связи. Токсическое действие соединений ЭГП во многом обусловлено их связыванием с атомами серы и азота, входящими в состав белков. Соли платины и палладия воздействуют на мембраносвязанные ферменты, в частности на  $Ca^{2+}$ - и  $Mg^{2+}$ -зависимую АТФазу, выделенного из поперечнополосатых мышц животных, подавляют активность ферментных систем митохондрий [20].  $Pd^{2+}$  является ингибитором пролилгидроксилазы, рибонуклеазы, щелочной фосфатазы, креатинкиназы и ряда других ферментов [11]. На основе анализа электрофоретической подвижности показано, что в случае креатинкиназы  $Pd^{2+}$  вызывает конформационные изменения в

структуре фермента [24]. В случае пролилгидроксилазы ингибирование фермента связано с заменой в его активном центре  $Fe^{2+}$  на  $Pd^{2+}$  [24]. Аллергический процесс и «гистаминолиберирующее» действие соединений ЭГП приводят к повреждению сосудистой стенки, повышению ее проницаемости и выходу в ткани «шоковых ядов» [3].

Токсичность и биологическая доступность ЭГП, попадающих в окружающую среду в результате деятельности человека, еще недостаточно изучены. До середины 1990-х гг. принято было считать, что ЭГП в условиях окружающей среды обладают низкой биологической доступностью и оказывают на нее слабое воздействие [10], однако, более поздние исследования продемонстрировали возможность высокой биодоступности ЭГП. Так, в модельных экспериментах [5] показана высокая биологическая доступность микрочастиц  $Al_2O_3$  с нанесенной на них металлической платиной, при ингаляционном воздействии на белых крыс. При помощи экспериментов с растворами, моделирующими среду пищеварительного тракта и легочную жидкость человека, установлено, что до 36% Pt и 88% Rh, содержащихся в дорожной пыли, способны переходить в биодоступную форму при ингаляционном воздействии и до 17 % Pt и 67% Rh – при пероральном [8]. Таким образом, способность ЭГП накапливаться в окружающей среде, в сочетании с высокой токсичностью ряда их соединений дают основания для беспокойства и требуют проведения комплексных исследований поведения этих элементов в окружающей среде, которые в России на настоящий момент практически не проводятся.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Батлер Д. Платина 2011. М.: Johnson Matthey, 2011. 24 с.
2. Вредные вещества в промышленности: Справочник. Т. III / Ред. Н.В. Лазарев, И.Д. Гадаскина. Л.: Химия, 1977. 607 с.
3. Прохоренков В.И., Боргоякова М.Г. Платинозы // Вестник дерматологии и венерологии. 2006. № 2. С. 12-15.
4. Радугина О.Г. Загрязнение окружающей среды

- платиновыми металлами в процессе их производства и применения // Экология промышленного производства. 2004. № 4. С. 8-13.
5. Artelt S., Creutzenberg, O., Kock H. e.a. Bioavailability of fine and dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. // *Sci. Total Environ.* 1999. V 222. P. 219-242.
  6. Barbante C., Veyseyre A., Ferrari C. e.a. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for Pt, Pd and Rh. // *Envir. Sci. Technol.* 2001. V 35. P. 835-839.
  7. Bergman A., Svedberg U., Nilsson E. Contact urticaria with anaphylactic reactions caused by occupational exposure to iridium salt. // *Contact Dermatitis.* 1995. V 32. P. 14-17.
  8. Colombo C., Monhemius A. J., Plant J.A. The estimation of the bioavailabilities of Pt, Pd and Rh in vehicle exhaust catalysts and road dusts // *Sci. Total Environ.* 2008. V 389. P. 46-51.
  9. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects // 2003. World Health Organization Geneva. 64 pp.
  10. Environmental health criteria V. 125. Palatinum. // 1991, World Health Organization. Geneva. 167 pp.
  11. Environmental health criteria V. 226 Palladium // 2002. World Health Organization. Geneva. 201 pp.
  12. Gebel H.T. Toxicology of Pt, Pd and Rh, and their compounds. In Zereini, F. and Alt, F., editors, *Anthropogenic platinum group element emissions and their impact on man and environment*, 2000. Pp. 245-256.
  13. Gras M., Therrien B., Süß-Fink G. Anticancer activity of new organo-Ru, Rh and Ir complexes containing the 2-(pyridine-2-yl)thiazole N,N-chelating ligand // *J. of Organomet. Chem.* V. 695. 2010. P 1119-1125.
  14. Gregurek D., Melchera F., Niskavaar H. e.a. Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia. // *Atmospheric Environment.* 1999. V 33. P. 906-912.
  15. Iavicoli I., Carelli G., Bocca B. Environmental and biological monitoring of iridium in the city of Rome. // *Chemosphere.* 2008. V 71. P. 568-573.
  16. Ivicoli I., Fontana L., Marinaccio A. The effects of Ir on the renal function of female Wistar rats // *Ecotoxicol. and Environ. Safety.* 2011. V. 74. P. 1795-1799.
  17. Jarvis K.E., Parry S.J., Piper J.M. Temporal and spatial studies of autocatalyst derived Pt, Rh and Pd and selected vehicle-derived trace elements in the environment // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V 35. P. 1031-1036.
  18. Khangarot B. S. Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm *Tubifex tubifex* // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1991. V 46. P. 906-912.
  19. Liu Z., Habtemariam A., Pizarro A.M. Organometallic Half-Sandwich Ir Anticancer Complexes // *J. Med. Chem.* 2011. V. 54 Is. 8. Pp. 3011-3026.
  20. Merget R. Occupational platinum salt allergy. Diagnosis, prognosis, prevention and therapy. In: Zereini F, Alt F, ed. *Anthropogenic Platinum-Group-Element Emissions and Their Impact on Man and Environment.* Berlin: Springer Verlag, 1999. Pp. 257-266.
  21. Merget R., Rosner G. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. // *Sci. Total Environ.* 2001. V 270. P. 165-173.
  22. Prichard H.M., Jackson M.T., Sampson J. Redistribution in the Surface Environment of Pt, Pd and Rh from Road Dust. // 11th International Platinum Symposium. June 21-24, 2010. P. 350.
  23. Puthraya K.H., Srivastava T.S., Amonkar A.J. e.a. Some potential anticancer Pd(II) complexes of 2,2'-bipyridine and amino acids // *J. of Inorg. Biochemistry.* Vol. 26. Is. 1. 1986. Pp. 45-54.
  24. Rapaka R.S., Sorensen K.R., Lee S.D e.a. Inhibition of hydroxyproline synthesis by Pd ions. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1976. V 429. P. 63-71.
  25. Ravindra K., Bencs L. Van Grieken R. Platinum group elements in the environment and their health risk // *Sci. Total Environ.* 2004. Vol. 318. P. 1-43.
  26. Robillard M. S., Reedijk J. Pt-Based Anticancer Drugs. // In: *Encyclop. of Inorg. Chem.*, King R.B. ed.: J. Wiley & Sons, 2008. V. 7. Pp. 4488-4498.
  27. Rosner G. and Merget R. Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalysts. In Zereini F. and Alt F., ed., *Anthropogenic platinum group element emissions and their impact on man and environment*, 2000. Berlin: Springer Verlag. Pp. 267-281.
  28. Schlogl R., Indlekofer G., Oelhafen P. Emission of microparticles from automotive sources—X-ray photoelectron-spectroscopy in environmental analysis. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987. V26. P. 309-319.

## РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

УДК 542.91:547.538

**Кострюкова Т.С., Васильев Н.В.**

*Московский государственный областной университет  
ФГУП “ГосНИИ Биологического приборостроения”*

### ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И КЛИНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ЗАБОЛЕВАНИЙ

**T. Kostryukova, N. Vasilev**

*Moscow State Regional University  
State Scientific Center “State Research Institute of Biological Engineering”*

### PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF CHEMICAL REAGENTS FOR IMMUNOFLUORESCENCE ANALYSIS AND CLINICAL DIAGNOSIS

*Аннотация.* В работе обобщены сведения, позволяющие определить основные перспективы направлений разработки флуоресцентных реагентов, применяемых в иммунофлуоресцентных методах с временной задержкой, описаны необходимые требования к флуоресцентной метке. Особое внимание уделено фторированным β-дикарбонильным ароматическим и гетероароматическим соединениям – одному из наиболее эффективных классов реагентов для иммунофлуоресцентного анализа.

*Ключевые слова:* иммунофлуоресцентный анализ, люминесцентная метка, β-дикетон, экологический анализ, биоспецифическое связывание.

*Abstract.* The paper summarizes information, which allows one to determine the main promising directions in the development of fluorescent reagents used in immunofluorescence time-delay methods, and describes the requirements to a fluorescent label. Particular attention is paid to fluorinated β-dicarbonyl aromatic and heteroaromatic compounds, as one of the most efficient types of reagents for immunofluorescence analysis.

*Key words:* immunofluorescence analysis, fluorescent label, β-diketone, ecological analysis, biospecific binding.

Обнаружение и идентификация возбудителей инфекционных заболеваний занимают ключевое место при экологическом мониторинге природных очагов инфекций и в клинической лабораторной диагностике. Ввиду сложности задач такого анализа возникает ряд проблем, наиболее существенными из которых являются: низкая концентрация возбудителей в пробах из природных источников (вода, почва, воздух), материалах (суспензии из переносчиков, суспензии из органов животных), пробах из биологических жидкостей организма человека и животных (кровь, моча, ликвор и др.); возможное присутствие в анализируемых пробах нескольких болезнетворных агентов различных таксономических групп (бактерии, риккетсии, вирусы), сапрофитной микрофлоры, а также неспецифических мешающих примесей (пыль,

различные органические и неорганические вещества), затрудняющих учет и интерпретацию результатов [2; 4, 151; 5; 8].

К разрабатываемым реагентам иммунофлуоресцентного анализа – одного из основных видов анализа в медико-биологической практике, предъявляются жесткие требования эффективности и временной задержки люминесценции, длинам волн возбуждения и т. д. Все эти факторы определяют чувствительность, быстродействие, специфичность, производительность и возможности одновременного выявления в пробе нескольких биоагентов [2]. В настоящей работе освещены основные сведения, позволяющие определить основные перспективы направлений разработки флуоресцентных меток и особенно фторированных  $\beta$ -дикарбонильных ароматических и гетероароматических соединений, как одного из наиболее эффективных типов реагентов для иммунофлуоресцентного анализа. В настоящей работе не преследуется цель дать исчерпывающий обзор по флуоресцентным меткам, применяющимся в иммуноанализе. Достаточно полные обзоры по иммунофлуоресцентному анализу приведены в обзорных работах [2; 4, 151; 5; 8].

При проведении иммунофлуоресцентного анализа используется следующий общий принцип: при облучении образца «пучком» электромагнитного излучения метка, маркирующая акт биоспецифического взаимодействия, переходит в возбужденное состояние и затем излучает квант с длиной волны большей, чем длина волны возбуждения. Выбор метки чрезвычайно важен, поскольку достигаемый аналитический эффект не должен маскироваться свечением и рассеянием биологического материала, а также образцом полимерной подложки – пластика планшета. Требования к флуоресцентной метке: флуоресцентная метка должна высокоэффективно поглощать свет, молекулярная экстинкция  $\epsilon \geq 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; иметь высокий квантовый выход; различие между длинами волн возбуждения и флуоресценции должно превышать величину  $\geq 100 \text{ nm}$ ; обладать низкой неспецифической сорбцией на белках и поверхностях;

иметь определенную растворимость в воде, быть достаточно устойчивой фотохимически и термодинамически. Большое время жизни в возбужденном состоянии  $\geq 600 \text{ мкс}$ . также является необходимым для современного иммунофлуоресцентного анализа [2; 8].

**Метки, реализующие быструю люминесценцию.** Наибольшее распространение на первоначальном этапе развития иммунофлуоресцентного анализа получили метки на основе ксантовых красителей – производных 9-фенилксантена. Наиболее известными являются флуоресцеин изотиоцианат (ФИТЦ), родамин изотиоцианат (РИТЦ) и другие [10; 15; 18]. Эти соединения до сих пор практически применимы в медико-биологической практике. Мечение этими соединениями осуществляется за счет присоединения тиоизотиоцианатной группы к нуклеофильным группам – главным образом аминным группам, биологических молекул, реже упоминается присоединение по тиоловым группам еще реже по гидроксильным. Такое присоединение достаточно эффективно осуществляется в водных растворах при рН, близких к нейтральным, однако во многих случаях требует применения больших избытков реагентов.

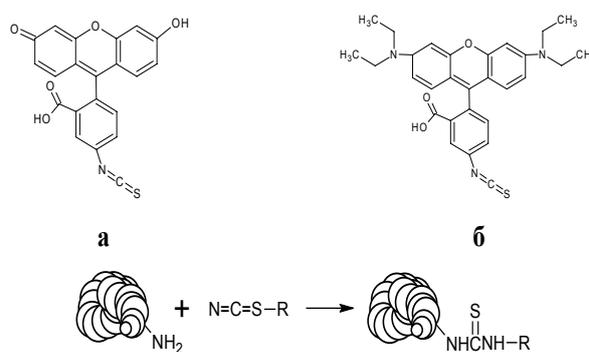


Рис. 1. Формулы ФИТЦ (а), РИТЦ (б) и типовая реакция присоединения изотиоцианатных меток к белку.

Аналитический эффект в этих методиках иммунофлуоресцентного анализа основан на регистрации поляризации ФИТЦ при биоспецифическом связывании пары реагент – аналит, один из компонентов которой был

конъюгирован с меткой [12]. При этом, чем сильнее изменяется сигнал люминесценции меченых ФИТЦ молекул анализируемого вещества, связанного с антителами, тем выше концентрация искомого аналита в пробе. Метки типа ФИТЦ характеризуются высокими коэффициентами экстинкции, высокими квантовыми выходами, однако обладают малым стоковым сдвигом, фотовыцветаемы и имеют низкие временные задержки люминесценции, что определяется «быстрым» механизмом их люминесценции [2]. Ксантоновые красители ряда флуоресцеина и родамина в настоящее время модифицированы и содержат в качестве функциональных групп сукцинимидные [3], малеинимидные фрагменты ( N-(7-диметиламино-4-метил-2-окси-3-хроменил) малеимид ДАКМ) [16]. Некоторые реагенты, разработанные на ранних стадиях развития анализа, содержат карбоксильные группы, и их мечение осуществляется “in situ” сшивающим реагентом – дициклогексилкарбодиимидом. Такие метки, к примеру, эритрозин [17], а также карбоксилсодержащие порфирины и хлорины, характеризуются чрезвычайно высокими значениями квантовых выходов и экстинкции, например, копропорфирин (I) [2; 9]. Рассмотренные структуры люминесцентных меток характеризуются быстрой люминесценцией, что ограничивает чувствительность в методиках медико-биологического анализа при их применении.

**Реагенты, применяемые в иммунофлуоресцентных методах с временной задержкой.** Основные достижения современного иммунофлуоресцентного анализа связаны с развитием методик с использованием длительно люминесцирующих реагентов, – комплексов редкоземельных металлов (Eu, Tb, Sm, Dy) или комплексов металлов группы платины (Pt, Pd). Преимуществом этих комплексов являются длительные времена жизни возбужденных состояний, вследствие механизмов их люминесценции. Регистрация эмиссии кванта осуществляется в стробоскопическом режиме флуориметрами, позволяющими измерять флуоресценцию с разным временем задержки относительно возбужда-

ющих импульсов (рис. 2) [11]. В связи с “отсечением” короткоживущей люминесценции, флуоресцентный иммуноанализ с временным разрешением в милли- и микросекундном диапазоне времен затухания люминесценции позволяет регистрировать предельно низкое содержание люминесцентных меток ( $10^{-14}$  М и более для ионов европия [13]). Анализ проводится как в объеме пробы, так и на твердой фазе, и в мультианалитном варианте анализа на биочипах с несколькими флуорохромами.

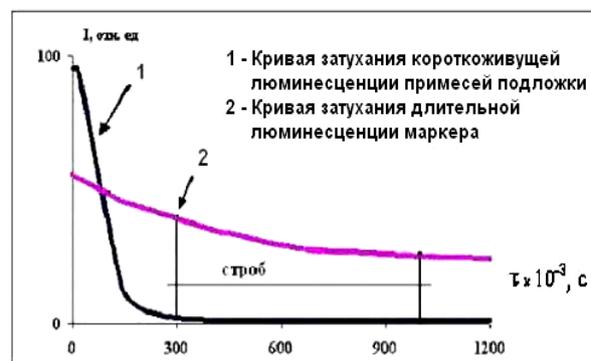


Рис 2. Регистрация фосфоресценции с временным разрешением

В объемных методах наибольшее распространение в последние 30 лет получили методы лантанидного иммунофлуоресцентного анализа (ЛИФА) [2; 8]. Для мечения биоспецифического взаимодействия в этом методе применяются тиоизоцианатные производные полиаминокарбоновых кислот, а главным компонентом в составе усиливающего раствора является ароматический фторированный β-дикетон. Как правило, это 2-нафтоилтрифторцетон (НТА), который перехватывает  $\text{Eu}^{+3}$ , выполняя роль комплексона иона и фотосенсибилизатора.

Образующийся в результате перекомплексообразования комплекс  $\text{Eu}^{+3}$  с β-дикетоном, собственно, и детектируется люминесцентным методом.

**Метки на основе фторированных β-дикетонов.** Фторированные β-дикетоны давно привлекают внимание как эффективные комплексоны металлов, применяемые в иммунофлуоресцентном анализе [21]. Наибо-

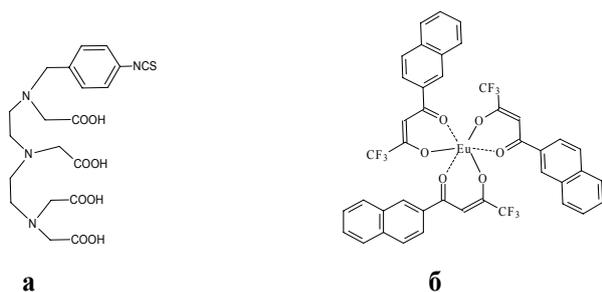


Рис. 3. Тиоизоцианатное производное ДТПА (а) и комплекс НТА-Eu (б)

лее перспективными считаются комплексы фторированных β-дикетонатов, содержащие ароматические и гетероароматические заместители, что определяется повышенной устойчивостью этих комплексов, особенно в кислых средах, а также хорошими хромофорными свойствами [21]. Люминесценция комплексов РЗЭ существенно «тушится» при гидратации, однако при создании комплексов на основе фторированных гидрофобных β-дикетонатов, вода эффективно вытесняется из внутренней сферы [19]. Перспективы разработки меток на основе β-дикетонатов преследуют цель избавиться от недостатков, присущих разделительным технологиям (метод «Дельфия»). Сокращение трудоемкой и длительной стадии перекомплексообразования в настоящее время реализовано рядом авторов. Одним из примеров молекулярного конструирования β-дикетонатных меток явился синтез фторированного тетракетона на основе дибензотиофена, который подшивается к белкам за счет хлорсульфонильных групп [23]. Определение антител по методике с временной задержкой с использованием этого реагента имеет чувствительность на уровне  $10^{-15}$ М.

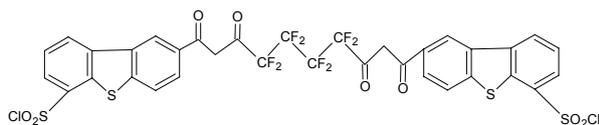


Рис. 4. Формула BCOT

Другой тип тетракетонатов разрабатывался на основе о-терфенила японскими ( $C_3F_7$ ) [22] и китайскими исследователями ( $CF_3$ ) [20]. Эффективность реагентов в медико-биологическом анализе с временным разрешением подтверждена при разработке ДНК-гибризационного анализа, а также в серодиагностике тиреотропных гормонов человека.

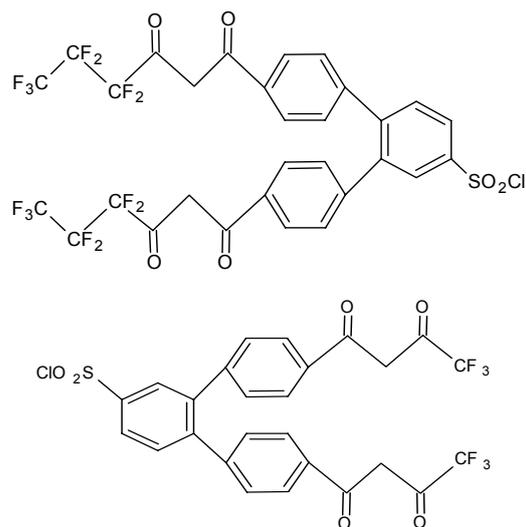


Рис. 5. Производные о-терфенила

В последние годы в нашей стране разработаны реагенты для иммунофлуоресцентного анализа, сравнимые, и даже превосходящие зарубежные аналоги. Существенный вклад в разработку этих реагентов внесен научной химической школой Московского государственного областного университета в сотрудничестве с Институтом биологического приборостроения МЗ РФ. Синтезирован ряд фторированных тетракетонатов и тетракетондиэфиров – производных нафталина, которые выгодно отличаются от НТА повышенной устойчивостью их комплексов с  $Eu^{3+}$  [1]. Фторированные гетероциклические β-дикетонаты опубликованы в качестве новых аналитических реагентов комплексообразующего типа, для допирования наночастиц и для использования в области люминесцентно-спектрального анализа, в частности, для клинической диагностики объектов биогенного происхождения [3; 7].

HetAr-C(O)CH<sub>2</sub>C(O)CF<sub>3</sub>, где HetAr

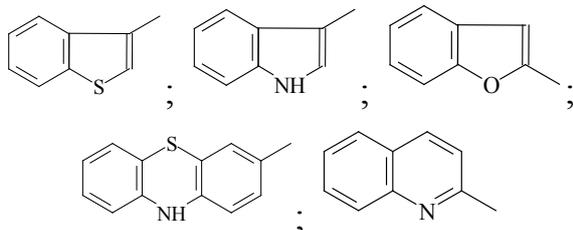
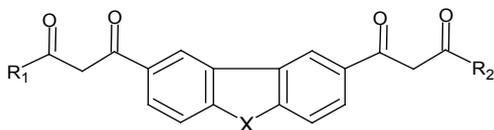


Рис 6. Фторированные бензогетероциклические β-дикетоны

Тетракетоны на основе флуорена, карбазола, дибензофурана и дибензотиофена, в которых содержатся различные полифторалкильные заместители, изучены в работах [6; 7].



Где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -CF<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>; -CF<sub>2</sub>O(CF<sub>3</sub>); -CHFCF<sub>3</sub> и др., X=CH<sub>2</sub>, S, O, NH

Рис 7. Фторированные дибензогетероциклические β-дикетоны

Особенно интересными являются производные флуорена и особенно карбазола, которые имеют максимумы возбуждения люминесценции, расположенные в области свыше 360 нм, что позволяет использовать для возбуждения в случае карбазольных комплексов дешевые светодиоды. Соединения образуют стабильные комплексы с Eu<sup>3+</sup>, не диссоциирующие вплоть до концентраций 10<sup>-11</sup> – 10<sup>-12</sup> М. Приведены данные о включении европейских комплексов в меламиноформальдегидные латексные частицы, проведен иммуноанализ тиреотропного гормона человека с использованием в усиливающем растворе разработанных реагентов. Уникальные свойства полученных реагентов и их комплексов позволили осуществить на их основе получение ковалентно связанных наночастиц различных типов, применимых в целях иммунофлуоресцентного анализа, в том числе для создания биочипов [4, 151].

Следует констатировать, что на сегодняшний день не создано оптимальной флуорес-

центной метки на основе β-дикетонатных хелатов ионов редкоземельных элементов. Постоянно возрастающие требования к экологическому и медико-биологическому клиническому анализу диктуют необходимость разработки новых, все более совершенных аналитических реагентов. В последние годы специалистами Московского государственного областного университета в сотрудничестве с Институтом биологического приборостроения МЗ РФ разработаны новые перспективные реагенты для конъюгирования с белками и для создания нано- и микродисперсий. Дальнейшее совершенствование таких реагентов может существенно улучшить возможности проведения безразделительного иммунофлуоресцентного анализа, а также создаст препаративную базу для создания флуоресцирующих нано- и микрочастиц, нашедших применение в биочипах.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Васильев Н.В., Романов Д.В., Лямин А.И. и др. Синтез фторированных тетракетонов и дикетоэфиров и люминесцентно-спектральные свойства их комплексов с ионами лантаноидов // Известия РАН. Сер. Хим. 2006. № 2. С.269-273.
2. Злобин В.Н., Осин Н.С., Помелова В.Г. Перспективы совершенствования средств индикации на основе иммунофлуоресцентного анализа // Вестник Российской академии медицинских наук. 1999. №8. С. 8-15.
3. Каталог компании НАНОТЕХ-С, красители для модификации белков и пептидов [Электронный ресурс] // URL: <http://www.nanotex-c.ru/content/section/2/9/> (дата обращения 22.09.2011).
4. Кострюкова Т.С., Ивановская Н.П., Васильев Н.В. и др. Новые аналитические реагенты и методы иммунофлуоресцентного экологического анализа // Материалы VIII Всероссийской конференции «Экоаналитика 2011». Архангельск, 26 июня – 2 июля 2011г.: Изд-во Северного (Арктического) федерального ун-та, 2011. 310 с.
5. Кострюкова Т.С., Васильев Н.В., Ивановская Н.П. и др. Новые комплексы европия для иммунофлуоресцентного анализа биоспецифических взаимодействий // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2009. № 4. С. 33-40.
6. Патент РФ № 2296756. Комплексообразующие дибензосодержащие пятичленные циклические соединения, содержащие два симметричных

- бета-дикарбонильных заместителя с фторированными радикалами / Романов Д.В., Осин Н.С., Васильев Н.В. и др. // от 17.05.05 г., опубл. 10.04.07 г.
- Патент РФ № 2373200. Комплексообразующие бензосодержащие гетероциклические соединения, содержащие бета-дикарбонильный заместитель с фторированными радикалами / Романов Д.В., Лямин А. И., Ивановская Н.П., и др. // от 27.04.09 г., опубл. 20.11.09 г.
  - Савицкий А.П. // Итоги науки и техники. Сер. "Биотехнология". 1987. Т. 3. С. 117-166.
  - Савицкий А.П., Папковский Д.Б., Березин А.В. Флуоресцентный иммуноанализ. Порфирины – новый тип меток для иммуноанализа.//ДАН СССР. 1987. № 293. С. 744-748.
  - Brandtzaeg P. Rhodamine conjugates: specific and nonspecific binding properties in immunohistochemistry // Ann.N.Y.Acad.Sci. 1975. № 254. P. 35-54.
  - Diamandis E. P. Immunoassays with time-Resolved fluorescence spectroscopy: Principles and applications // Clin. Biochem. 1988. № 21. P. 139-150.
  - Gutierrez M.C., Gomez-Hens A., Perez-Bendito D. Immunoassay methods based on fluorescence polarization // Talanta. 1989. Vol. 36, № 12. P. 1187-1201.
  - Jamada S. Highly sensitive laser fluorometry of europium (III) with 1,1,1-trifluoro-4-(2-thienyl)-2,4-butanedione// Anal.Chem.Acta. 1981. № 127. P. 195-198.
  - Osin N.S., Pomelova V.G. Multi-array immunophosphorescence technology for the detection of pathogens // Frontiers in research. New Jersey, 2008. № 24. P. 233-240.
  - Savitsky A.P., Chudinov A.V., Krilova S.M. // Advances in Fluorescence Sensing Technology / Ed.J.R. Lakowicz.-SPIE, 1995. V. 2388. P. 429-434.
  - Sekine T. and all. Fluorescent thiol reagents. V. Microfluorometry of thiol compounds with a fluorescent-labeled maleimide // Anal.Biochem. 1972. № 48. P. 557-568.
  - Sidki A.M., Smith D.S., Landon J. Direct homogeneous phosphoroimmunoassay for carbamazepine in serum // Clin.Chem. 1986. №32. P. 52-56.
  - Steinbach G., Mayersbach H. Characterization of fluorescein isothiocyanate. II. Absorption and fluorescence after conjugation to human- and rabbit-gamma-globulin and bovine serum albumin// Acta Histochem. 1976. № 55. P. 110-123.
  - Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances photoluminescence intensity of Eu and Sm tris- $\beta$ -diketonates in toluene solution// J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2000. № 136. P. 203-208.
  - Wu F.B., Zhang C. A new europium  $\beta$ -diketone chelate for ultrasensitive time-resolved fluorescence immunoassays // Anal. Biochem. 2002. № 311. P. 57-67.
  - Xu Y-Y., Hemilla I.A., Lovgren T. N.-E. Co-fluorescence effect in time resolved fluoroimmunoassays // Analyst. 1992. № 117. P. 1061-1069.
  - Yuan J., Matsumoto K. A new tetradentate  $\beta$ -diketonate-europium chelate that can be covalently bound to proteins or time-resolved fluoroimmunoassay // Anal. Chem. 1998. № 70. P. 596-601.
  - Yuan J., Matsumoto K. Synthesis of a new tetradentate beta-diketonate-europium chelate and its application for time-resolved fluorimetry of albumin//J. Pharm.Biomed.Anal. 1997. №15. P. 1397-1403.

## НАШИ АВТОРЫ

**Авербух Елена Леонидовна** – магистрант кафедры прикладной математики и информатики Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева; e-mail: Averbukh.lena@gmail.com

**Агаева Ема Музаффар гызы** – доктор ветеринарных наук, профессор кафедры микробиологии и иммунологии Азербайджанского медицинского университета (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Алиева Гюнель Али кызы** – младший научный сотрудник Института микробиологии Национальной академии наук Азейрбаджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Аттаргусейни Мостаба Юнисоглы** – диссертант Института микробиологии Национальной академии наук Азейрбаджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Байраков Идрис Абдурашидович** – кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Чеченского государственного педагогического института; e-mail: idris-54@mail.ru

**Васильев Николай Валентинович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и аналитической химии Московского государственного областного университета; e-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

**Васильева Екатерина Юрьевна** – кандидат географических наук преподаватель кафедры геоэкологии Российского университета дружбы народов (г. Москва); e-mail: e.s.gor@mail.ru

**Гахраманова Фариды Хосров кызы** – кандидат биологических наук, доцент, ученый секретарь Института микробиологии Национальной академии наук Азейрбаджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Горбатов Евгений Сергеевич** – аспирант кафедры геоэкологии экологического факультета Российского университета дружбы народов (г. Москва); e-mail: e.s.gor@mail.ru

**Гусейнова Эльнара Джабраил кызы** – диссертант Гянджинского регионального научного центра Национальной академии наук Азейрбаджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Данишвер Камаледдин Маничехр оглы** – диссертант Института микробиологии Национальной академии наук Азейрбаджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Дегтярева Татьяна Васильевна** – кандидат географических наук, доцент кафедры физической географии Ставропольского государственного университета; e-mail: Titorenko-valya@yandex.ru

**Демина Анна Анатольевна** – заместитель заведующего кафедрой экологии мегаполисов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева; e-mail: ademina@mustr.ru

**Идрисова Роза Абдулаевна** – кандидат географических наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Чеченского государственного педагогического института; e-mail: idris-54@mail.ru

**Конин Дмитрий Николаевич** – соискатель кафедры органической и биологической химии Московского государственного областного университета; e-mail: mpgu@inbox.ru

**Кострюкова Татьяна Сергеевна** – ассистент кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета; e-mail: Kostatat@mail.ru

**Куркин Андрей Александрович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной математики Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева; e-mail: aakurkin@gmail.com

**Куркина Оксана Евгеньевна** – кандидат физико-математических наук, доцент Национального исследовательского университета Высшей школы экономики (г. Нижний Новгород); e-mail: poloukhin@mail.ru

**Мурадов Панах Зулфигар оглы** – доктор биологических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку), заместитель директора Института микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку); e-mail: mpanah@mail.ru

**Наджафова Самира Имамьяр кызы** – доктор философии по биологии, ведущий научный сотрудник Института микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку); e-mail: mpanah@mail.ru

**Намдуллазаде Мехти Ширинели оглы** – диссертант Института микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Петренко Дмитрий Борисович** – аспирант, ассистент кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета; e-mail: DBPetrenko@yandex.ru

**Рассказов Андрей Андреевич** – доктор геолого-минералогических наук, профессор, преподаватель кафедры геоэкологии Российского университета дружбы народов (г. Москва); e-mail: e.s.gor@mail.ru

**Самедова Гюнел Солтанага гызы** – аспирант Института микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Сардарлы Вусала Вахид кызы** – ассистент кафедры микробиологии Азербайджанского государственного аграрного университета (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Титоренко Валентина Александровна** – соискатель кафедры физической географии Ставропольского государственного университета; e-mail: Titorenko-valya@yandex.ru

**Тюгин Дмитрий Юрьевич** – магистр кафедры прикладной математики и информатикаи Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева; e-mail: dtugin@gmail.com

**Удовиченко Татьяна Ивановна** – старший научный сотрудник Института микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Халилова Вусала Джаваншир кызы** – младший научный сотрудник Института микробиологии Национальной академии наук Азербайджана (г. Баку); e-mail: azmbi@mail.ru

**Цветков Илья Леонидович** – доктор биологических наук, заведующий лабораторией экологической биохимии Московского государственного областного университета; e-mail: i\_tsvetkoff@mail.ru