

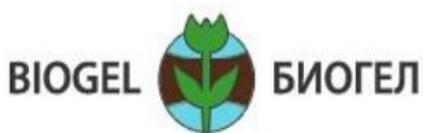


БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ В УСЛОВИЯХ КОРРЕКЦИИ ТЕХНОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ

Том 1



Тирасполь
ПГУ им. Т.Г. Шевченко
2020



БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ В УСЛОВИЯХ КОРРЕКЦИИ ТЕХНОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ



**А.П. Виноградов
1895–1975**

***Труды
Международного биогеохимического Симпозиума,
посвященного 125-летию со дня рождения
академика А.П. Виноградова
и 90-летию образования Приднестровского университета***

Shevchenko State University of Pridnestrovie

Vernadsky Institute of Geochemistry
and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences
(GEOKHI RAS)

**BIOGEOCHEMICAL INNOVATIONS
UNDER THE CONDITIONS OF THE BIOSPHERE
TECHNOGENESIS CORRECTION**

*Proceedings
of the International Biogeochemical Symposium
devoted to the 125th anniversary
of Academician A.P. Vinogradov's birth
and the 90th anniversary of Shevchenko State University
of Pridnestrovie*

In two volumes

Volume 1

5–7 November 2020, Tiraspol

Tiraspol
Shevchenko State University
2020

Приднестровский государственный университет
им. Т.Г. Шевченко

Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ
В УСЛОВИЯХ КОРРЕКЦИИ
ТЕХНОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ**

Труды

*Международного биогеохимического Симпозиума,
посвященного 125-летию
со дня рождения академика А.П. Виноградова
и 90-летию образования Приднестровского университета*

В двух томах

Том 1

г. Тирасполь, 5–7 ноября 2020 г.

Тирасполь
ПГУ им. Т.Г. Шевченко
2020

УДК: (550.47+550.75): (574.23+574.24+574.43): 53.06: 636.018: (631.42+731.81)
ББК 28.080.3
Б63

Редакционная коллегия:

*Доктор биологических наук Ермаков В.В.,
Кандидат биологических наук Капитальчук М.В.,
Кандидат географических наук Капитальчук И.П.,
Кандидат биологических наук Переломов Л.В.,
Доктор биологических наук Шептицкий В.А.,
Мельниченко Е.Д.*

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții

"Biogeochemical innovations under the conditions of the biosphere technogenesis correction", international biogeochemical symposium (2020 ; Tiraspol). Biogeochemical innovations under the conditions of the biosphere technogenesis correction : Proceedings of the International Biogeochemical Symposium = Биогеохимические инновации в условиях коррекции техногенеза биосферы : Труды Международного биогеохимического Симпозиума, 5–7 November 2020, Tiraspol / editorial board: Ermakov V. V. [et al.]. – Tiraspol : Shevchenko State University, 2020 (Тип. ООО "PBT") – . – ISBN 978-9975-150-59-0.

Vol. 1. – 2020. – 386 p. : fig., fot., tab. – Antetit.: Shevchenko State Univ. of Pridnestrovie, Vernadsky Inst. of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sci. (GEOKHI RAS). – Tit. paral.: lb. rom., engl. – Texte, rez. : lb. rom., engl. – Referințe bibliogr. la sfârșitul art. – În red. aut. – With the financial support from Sweden and British Embassies in Chisinau, in coop. with the public Association "EcoContact" and the Lab. of Environmental Biogeochemistry of GEOKHI RAS (V. V. Ermakov). – 300 ex. – ISBN 978-9975-150-60-6.
082:378=161.1=111
В 53

Научные труды включают доклады пленарной и тематических сессий Международного биогеохимического Симпозиума, посвященного 125-летию со дня рождения академика А.П. Виноградова и 90-летию образования Приднестровского университета, по следующим разделам: основания и история развития биогеохимии, философские проблемы антропогенеза биосферы, биогеохимические инновации для развития экологических знаний и биотехнологий, микроэлементозы человека и животных: биохимические и экологические аспекты.

Для специалистов в области биогеохимии, почвоведения, экологии, медицины и сельского хозяйства.

Рекомендовано Научно-координационным советом ПГУ им. Т.Г. Шевченко

При подготовке материалов к публикации сохранен авторский текст с минимальными редакционными правками. Печатается по решению Оргкомитета Симпозиума, при финансовой поддержке Швеции и Посольства Великобритании в Кишиневе, при сотрудничестве с общественной Ассоциацией «ЭкоКонтакт» и Лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН (В.В. Ермаков).

Editorial board:

*DSci (biology) Ermakov V. V.,
PhD (biology) Kapitalchuk M. V.,
PhD (geography) Kapitalchuk I. P.,
PhD (biology) Perelomov L. V.,
DSci (biology) Sheptitskiy V.A.,
Melnicenco E.D.*

Proceedings include talks at the plenary and thematic sessions of the International Biogeochemical Symposium devoted to the 125th anniversary of academician A.P. Vinogradov's birth and the 90th anniversary of Shevchenko State University of Pridnestrovie and are sectioned in the following way: foundations and history of biogeochemistry development, philosophic issues of the biosphere anthropogenesis, biogeochemical innovations for the development of ecological knowledge and biotechnologies, microelementoses of man and animals: biochemical and ecological aspects.

For specialists in the fields of biogeochemistry, soil science, ecology, medicine, and agriculture.

When being prepared as publication materials the authors' texts were preserved, with minimal editorial changes. Published on the decision of the Organizing Committee of the Symposium and with the financial support from Sweden and British Embassies in Chisinau, in cooperation with the public Association "EcoContact" and the Laboratory of Environmental Biogeochemistry of GEOKHI RAS (V.V. Ermakov).

ISBN 978-9975-150-60-6.
ISBN 978-9975-150-59-0.

© Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, 2020
© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2020
© Коллектив авторов, 2020

**Оргкомитет
Международного биогеохимического Симпозиума,
посвященного
125-летию со дня рождения академика А.П. Виноградова
и 90-летию образования Приднестровского университета,
б л а г о д а р и т**

за финансовую поддержку в проведении
и издании материалов Симпозиума

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН) (В.В. Ермаков)

Общественную Ассоциацию «ЭкоКонтакт»
и
Приднестровский государственный университет
им. Т.Г. Шевченко

ПРЕДИСЛОВИЕ

**Уважаемые участники Симпозиума!
Дорогие коллеги!**

Мы рады приветствовать Вас в Тирасполе, в Приднестровском государственном университете им. Т.Г. Шевченко на Международном Симпозиуме «Биогеохимические инновации в условиях коррекции техногенеза биосферы», посвященном всестороннему обсуждению проблем современной биогеохимии.

Симпозиум организован Приднестровским государственным университетом им. Т.Г. Шевченко и лабораторией биогеохимии и окружающей среды Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. В нем принимают участие более 230 ученых из Белоруссии, Испании, Казахстана, Китая, Кыргызстана, Молдовы, России, Сербии, Украины, представители более 80 организаций. География участников Симпозиума довольно широка и представлена учеными из городов Алматы, Астрахань, Барселона, Белград, Бельцы, Бендеры, Бишкек, Витебск, Волгоград, Воронеж, Гомель, Горки, Гродно, Запорожье, Казань, Каменка, Каракол, Киров, Кишинев, Кокшетау, Магнитогорск, Минск, Могилев, Москва, Нижний Тагил, Пушкино, Ростов-на-Дону, Санкт-Петербург, Сибай, Сыктывкар, Тирасполь, Томск, Тула, Тюмень, Уфа, Черногловка, Чита, Челябинск, Шэньчжэнь, поселков Борок Ярославской области, ВНИИС-СОК Московской области, Вяткино Владимирской области, Рассвет Ростовской области.

При подготовке материалов Биогеохимического Симпозиума проявили повышенную заинтересованность Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (Москва), Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова (Москва), Институт Радио (Москва), Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону), Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (Минск), Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (Пушино), Институт микробиологии и биотехнологии (Кишинев), Тюменский государственный университет (Тюмень, Россия), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (Казань, Россия), Приднестровский государственный университет (Тирасполь).

Подготовка и проведение Симпозиума проходили в форс-мажорных обстоятельствах, связанных с пандемией COVID-19. Этой проблеме участниками Симпозиума также уделено внимание, как и лидирующей роли современных инфокоммуникационных технологий в развитии общества и научных исследованиях, включая IoT.

Все направления, представленные на Симпозиуме, можно поделить на две группы: первая связана с изучением антропогенного влияния на содержание и миграцию химических элементов, вторая – с изучением метаболических процессов в организмах, обусловленных дисбалансом жизненно важных макро- и микроэлементов. Причем, в обоих случаях часто рассматриваются одни и те же химические элементы. Так, например, большое внимание уделено цинку и как токсиканту при значительном превышении ПДК металлов в почвах и растениях, и как необходимому микроэлементу, при недостатке которого развиваются различного характера патологии.

Загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, пестицидами и другими поллютантами ставят перед исследователями новые задачи детоксикации высокотоксичных соединений и ремедиации почв. Участники Симпозиума активно решают эти

задачи. На сессиях Симпозиума нашли свое отражение исследования по биогеохимии конкретных территорий и акваторий.

Несомненный интерес представляют исследования по изучению особенностей метаболизма некоторых макро и микроэлементов у вегетарианцев и людей, соблюдающих пост, а также элементный статус лиц, страдающих лишним весом, что, в свою очередь, отражает нарушения в метаболизме организма человека. В связи с этим авторами предлагаются профилактические мероприятия полидисэлементозов. Для этих целей биотехнологи синтезируют новые биологически активные соединения с более выраженным положительным действием и менее токсичным эффектом для организма. Участники Симпозиума показали, что биогеохимия является основой для развития некоторых актуальных направлений биотехнологии. Не менее важным являются вопросы, связанные с изучением экологической чистоты лекарственного сырья.

Большой интерес представляют исследования биогенных циклов химических элементов в фитоценозах, которые необходимо учитывать как при обогащении растений необходимыми химическими элементами, так и при использовании растений для ремедиации почв.

Усвоение химических элементов растениями зависит от наличия в почвах их доступных форм. Особенности миграции химических элементов и подвижности в почвах также отражены в докладах участников Симпозиума. Определенную биогеохимическую роль в функционировании экосистем выполняют микроорганизмы, деятельность которых может быть нарушена человеком, на что также обращают внимание участники Симпозиума.

Перспективными для развития в биогеохимии являются направления исследований, рассматривающих агроэкологический подход к менеджменту почв на основе понимания биогеохимической природы плодородия почв. При этом важную роль играют взаимосвязь изменений климата и биогеохимических процессов, экономическая оценка экосистемных услуг, применение искусственного интеллекта для прогнозирования экотоксикологических характеристик. Представленные данные обогащают знания биогеохимии и являются основой современных технологий.

Примечательным является участие в Симпозиуме преподавателей учебных заведений, обративших внимание на негативные последствия отсутствия биогеохимических знаний как составной части экологической неграмотности. В докладах подчеркивается необходимость рассмотрения региональных биогеохимических знаний уже в школьном курсе биологии для предотвращения и минимизации рисков, связанных с микроэлементозами и нарушением циклов химических элементов в таксонах биосферы.

Материалы биогеохимического Симпозиума охватывают исследования ученых биологических, географических, химических, физико-математических, медицинских, геолого-минералогических, сельскохозяйственных, технических, юридических наук, отражая тем самым интегральность биогеохимии как науки. Развитие биогеохимии подтверждает важную роль процесса интеграции различных научных направлений в решении конкретных практических задач.

Желаю Вам творческой атмосферы в работе Симпозиума, плодотворных дискуссий, ярких выступлений и продуктивных решений поставленных задач!

*Берил С.И.,
профессор, ректор Приднестровского государственного
университета им. Т.Г. Шевченко.*

ВВЕДЕНИЕ

Доклады Международного Симпозиума, посвященного 125-летию со дня рождения академика А.П. Виноградова, отражают современное развитие и инновации биогеохимии – перспективного научного направления о биогенной миграции атомов химических элементов и их соединений в биосфере, эволюции биогеохимических циклов и биосферы, в целом.

Среди ученых, пытавшихся осмыслить строение Земли и ее окружения, геохимических планетарных и космических процессов, геохимическую роль гетерогенного живого вещества, его эволюцию и адекватное взаимодействие геохимической среды и организмов, А.П. Виноградов занимает одно из центральных мест. Он является талантливым учеником и последователем В.И. Вернадского. Обладая великолепной научной ориентацией и гениальной способностью постановки и решения сложнейших научных проблем, А.П. Виноградов внес огромный вклад в развитие мировой науки и знаний. Прежде всего, ему принадлежит формирование и развитие биогеохимического направления в естествознании. Краткие фрагменты биографии А.П. Виноградова изложены в статье Л.Д. Виноградовой.

В настоящее время интерес к биогеохимии как к системной науке усиливается, что связано со сложными и актуальными проблемами загрязнения таксонов биосферы токсичными веществами и необходимостью разработки и внедрения новых биогеохимических инноваций. Именно это направление является доминирующим в работе Биогеохимического Симпозиума.

Следует отметить, что подготовка и проведение Симпозиума проходили в сложных условиях, связанных с пандемией COVID-19, что нашло отражение в материалах научного форума.

Труды Симпозиума отражены в двух томах. Первый том включает следующие разделы: основания и история развития биогеохимии, философские проблемы антропогенеза биосферы, биогеохимические инновации для развития экологических знаний и биотехнологий, микроэлементозы человека и животных: биохимические и экологические аспекты. В нем изложены основные идеи ученых об истории развития биогеохимии и современные наиболее актуальные видения о методологии этой сложной системы знаний, связь биогеохимии с экологией и другими науками. Особое место отведено использованию биогеохимией и экологией новых инфокоммуникационных технологий для отслеживания протекаемых процессов и явлений во времени (доклад академика В.К. Сарьяна). Подчеркивается роль микромира и генетики в жизни человека (доклады профессора Л.Н. Иованович и профессора А.Б. Бигалиева). Обсуждаются концепции биосферы и учения В.И. Вернадского (профессор С.А. Остроумов, к.г.-м.н. Е.П. Янин, д.г.-м.н. В.Д. Корж). Подчеркивается роль биогеохимии при решении региональных экологических проблем.

Во втором томе особое внимание акцентируется на *IoT* и других технологиях мониторинга, на исследованиях по биогеохимии почв и на технологиях их ремедиации, на оценке биогеохимии и экологии водных экосистем, геохимической экологии растений, преподавании основ биогеохимии и подготовке кадров.

В целом, доклады Международного Симпозиума «Биогеохимические инновации в условиях коррекции техногенеза биосферы» свидетельствуют об актуальности биогеохимии. Она становится не только теоретической основой учения о биосфере, но и фундаментом для разработки современных технологий при преодолении техногенного экологического кризиса.

*В.В. Ермаков, доктор биологических наук,
М.В. Капитальчук, кандидат биологических наук.*

ОСНОВАНИЯ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ БИОГЕОХИМИИ

УДК 550.4:01.89

К 125-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА А.П. ВИНОГРАДОВА КРАТКАЯ НАУЧНАЯ БИОГРАФИЯ

Л.Д. Виноградова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
e-mail: loriana.vinogradova@mail.ru*



А.П. Виноградов (1895–1975) – ведущий учёный Академии наук Союза ССР, выдающийся естествоиспытатель и крупнейший организатор науки, организатор систематического геохимического образования в СССР и создатель отечественной геохимической школы, общественный и политический деятель, один из руководителей Советского атомного проекта и Советской космохимической программы по изучению Луны и планет солнечной системы. Ближайший ученик, соратник и преемник академика В.И. Вернадского. Основоположник современной геохимии глобальных процессов, изотопной геохимии, космохимии, один из основоположников биогеохимии. Окончил в 1924 г. Военно-медицинскую академию имени С.М. Кирова и химическое отделение физико-математического факультета Ленинградского университета.

Обладал глобальным мышлением и широким подходом к познанию природы; внёс выдающийся вклад в развитие наук о Земле, способствующий прогрессу науки XX-го столетия. Но прежде всего, ему принадлежит формирование и развитие биогеохимического направления в естествознании.

Ключевые слова: биогеохимия, исследование, организатор, геохимия, изотопная геохимия, фотосинтез, геохронология, океанология, метеоритика, космохимия, аналитическая химия.

Свою научную деятельность А.П. Виноградов начал у В.И. Вернадского в 1926 г. старшим химиком по совместительству, оставаясь до 1930 г. преподавателем кафедры физиологической химии Военно-Медицинской академии им. С.М. Кирова. Владимир Иванович сразу же поручил Александру Павловичу организацию первых в мире исследований по изучению химического состава морских организмов. Развивая учение В.И. Вернадского о живом веществе, А.П. Виноградов целенаправленно изучал химический элементный состав морских организмов, растений, почв, вод, горных пород и т. д. В результате был накоплен огромный массив количественных данных, на основе которых были сформулированы основные законы биогеохимии. Данные биохимических исследований по изучению химического состава организмов моря были обобщены и опубликованы в концептуальной монографии «Химический элементарный состав морских организмов», вышедшая в СССР отдельными частями: в 1935 г. 1-я, в 1937 г. 2-я, в 1944 г. 3-я часть и в США в 1953 г., ставшая крупным событием в мировой науке. В монографии автор доказал, что химический состав организмов является их видовым признаком, выработанным в результате длительного взаимодействия со средой обитания, а также показал наличие практически всех химических элементов в живых организмах, и изменение химического состава организмов моря в связи с их эволюцией. В этом труде впервые были заложены принципы химической экологии.

Принципиально новые положения о связи организмов и среды обитания через миграцию химических элементов были представлены в другом труде «Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах» (1950), удостоенного Сталинской премии I-ой степени 1951 г.

Изучению химического состава объектов биосферы было посвящено около 50 публикаций. За совокупность работ по изучению химического состава организмов Квалификационная комиссия Президиума АН СССР в 1935 г. присудила А.П. Виноградову научную степень доктора химии.

В 1937 г. на основе изучения результатов комплексных исследований химического состава природных объектов в различных регионах, где наблюдались специфические заболевания человека и животных, А.П. Виноградов вводит в науку новое понятие «биогеохимические провинции» и описывает связанные с ними биогеохимические эндемии – заболевания, вызванные аномальным содержанием химических элементов в среде обитания. Это открытие имело большое практическое значение для медицины (лечение эндемий) и сельского хозяйства (применение микроудобрений). Этим исследованием А.П. Виноградов посвятил ряд публикаций: «Биогеохимические провинции и эндемии» (1938); «Изучение биогеохимических провинций в связи с их народно-хозяйственным значением» (1939) и др.

Предметом следующего цикла исследований А.П. Виноградова становятся микроэлементы, в частности, микроэлементы живых организмов: марганец в насекомых, ванадий, кобальт, никель, цинк в различных организмах. В этих исследованиях разрабатывался вопрос о связи уровня содержания данного химического элемента с таксономическим положением организмов. В 1950 г. А.П. Виноградов, в организованном им в 1947 г. Институте геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, проводит совместно с ВАСХНИЛ биогеохимическую конференцию «Микроэлементы в сельском хозяйстве»; в 1965 г. в Киеве на IX Менделеевском съезде выступает с докладом: «Микроэлементы и задачи науки» [23]. Изучение уровня содержания микроэлементов в растениях в связи с их систематическим положением» приводит к весьма интересной теме «Растения-концентраторы химических элементов». Были выявлены растения, способные концентрировать молибден, радиоактивные элементы, а также растения с повышенным содержанием кобальта и никеля, которые, как оказалось, произрастали на территории кобальт-никелевых месторождений. На основе этих исследований был предложен биогеохимический метод поиска полезных ископаемых. В частности, ученым была показана возможность биогеохимических поисков различных руд цинка, свинца, меди, никеля и др.

В 30–40 годы А.П. Виноградовым было очень много сделано для формирования и развития аналитической базы Биогеохимической лаборатории АН СССР. Им лично и под его руководством в Лаборатории разрабатывались новые аналитические методы определения малых количеств как редких, так и обычных химических элементов. Широкое применение в биогеохимических исследованиях, а также при анализе почв и пород получили разработанные Александром Павловичем колориметрические методы, включая метод определения ванадия с фосфорно-вольфрамовой кислотой [20] и экстракционно-колориметрический метод определения молибдена в виде его роданидного [18] комплекса и ряд других. Кроме того, позже, а именно в 1953 г., он был инициатором работ по созданию впервые в СССР радиоактивационного метода – одного из самых чувствительных многоэлементных методов анализа. Большое значение для дальнейшего расширения аналитической базы и развития исследований Лаборатории имела первая научная командировка А.П. Виноградова во Францию и Англию в 1936 г. с целью ознакомления с постановкой геохимических и океанографических исследова-

ний за рубежом, из которой он «привёз» весьма точный полярнографический метод анализа, освоенный им в Праге в лаборатории лауреата Нобелевской премии проф. Я. Гейровского – основателя этого метода. Вернувшись из командировки, Александр Павлович внедрил этот метод в практику Биохимической лаборатории АН СССР, приняв в дальнейшем самое активное участие в развитии полярнографических методов анализа [25].

В 1938 г. А.П. Виноградов совместно с И.П. Алимариным формулирует основные направления развития аналитической химии – создание новых высокочувствительных методов определения химических элементов, развитие физических и химических методов концентрирования (методы соосаждения, экстракции, испарения, электрохимические и др.), развитие физических методов разделения фаз гетерогенных веществ, а также методов химического фазового анализа [16]. Как писал В.И. Вернадский в 1943 г.: *«В значительной мере благодаря его организаторскому таланту Биогеохимическая лаборатория Академии превратилась в один из мощных современных центров работы по аналитической химии в нашей стране, что ясно выразилось на I-ом Всесоюзном съезде по аналитической химии, заместителем председателя которого был Виноградов»* [15]. И, действительно, к концу 40-х годов прошлого столетия в Биогеохимической лаборатории с успехом использовались самые современные по тому времени методы изучения вещества: атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым источником возбуждения и фотографической регистрацией спектра, рентгеноспектральные, колориметрические, методы полярнографического анализа и др. [16]. Так, спектрографическими и полярнографическими методами исследовался элементный состав морских организмов. Были получены данные по содержанию микроэлементов в морских и речных водах, морских осадках, почвах, растениях, породах, ископаемых органических веществах и др. Существенный вклад, внесённый А.П. Виноградовым в развитие этих методов, их пропаганду и широкое внедрение в аналитическую практику, открыло новые возможности исследования особо чистых веществ, широко применяемых в современной технике. Начиная с конца 30-х годов Александр Павлович активно включается в научно-общественную деятельность в области аналитической химии. Как заместитель председателя (председатель академик Н.С. Курнаков), он организует в 1939 г. и проводит I-ю Всесоюзную аналитическую конференцию [1]. В 1940 г. с целью координации научных исследований, содействия разработке теоретических вопросов аналитической химии и повышения уровня экспериментальных исследований при Отделении химических наук АН СССР организуется Комиссия по аналитической химии [2], возглавляемая академиком Н.С. Курнаковым, заместитель – А.П. Виноградов. После смерти Н.С. Курнакова (1941), Комиссию возглавил А.П. Виноградов. Надо отметить, что в конце 30-х – начале 40-х годов при Президиуме АН СССР создаётся ряд Комиссий, в которых Александр Павлович сотрудничает в качестве заместителя председателя или члена Комиссии. Так, в Комиссиях по минеральным водам [3] и по изучению качества воды московского водопровода [4], созданных в 1939 г., он – член Комиссий; а в Комиссиях по разработке методов очистки сточных вод промышленных предприятий [9] (1940) и по техническому снабжению АН СССР [8] (1943) – заместитель председателя. В 1946 г. А.П. Виноградов создаёт «Журнал аналитической химии» при ОХН АН СССР [10]. РИСО утверждает его ответственным редактором журнала [11].

Параллельно, начиная с 1933 г., по предложению В.И. Вернадского, А.П. Виноградов приступает к изотопным исследованиям. Они были непосредственно связаны с открытием американского химика Гарольда Юри, обнаружившего в 1932 г. тяжёлый водород – дейтерий в молекуле природной воды, за что ученый был удостоен

Нобелевской премии 1934 г. В.И. Вернадский и А.П. Виноградов сразу же поняли и оценили значение открытия Г. Юри для науки. В кратчайшие сроки Александр Павлович организует исследования по тяжелой воде в Биогеохимической лаборатории. Под его руководством в Лаборатории в 1934 г. был построен электролизёр для получения тяжёлой воды с целью изучения её свойств и форм нахождения в земной коре. Уже в 1934 г. он публикует статью «Тяжёлая вода» [26] и на декабрьской сессии Академии наук выступает с докладом «Тяжёлая вода и формы нахождения в земной коре» [27]. За эти исследования А.П. Виноградову была присуждена премия имени Ленина 1935 г. В последующие годы он уделяет большое внимание организации изотопных исследований в СССР, будучи учёным секретарём созданных В.И. Вернадским Комиссий по изучению тяжёлой воды [5] (1934) и по изучению изотопов [6] (1939). В 1940 г. Александр Павлович – один из организаторов I-ого Всесоюзного совещания по химии изотопов [7], созванного Отделением химических наук АН СССР в Москве в апреле 1940 г. В том же 1940 г. наряду с крупнейшими физиками страны А.П. Виноградов был введён в созданную Президиумом АН СССР по предложению академиков В.И. Вернадского и В.Г. Хлопина Комиссию по проблемам урана [14]. Этому предшествовала, начиная с 1938 г., работа А.П. Виноградова по разработке термодиффузионного метода разделения изотопов урана. Свои предложения по методу разделения изотопов урана и по комплексному решению урановой проблемы он изложил в двух документах. Первый – в виде записки [12] Александр Павлович направляет 12 июня 1940 г. В.И. Вернадскому как директору Биогел – «О выделении ^{235}U », в которой предложил метод термодиффузии как наиболее эффективный процесс разделения изотопов из жидких и газообразных веществ. Второй – «О методах выделения ^{235}U и мерах, необходимых для их разработки» [14] он направляет 23 августа 1940 г. в Президиум АН СССР, по которому Президиум принял ряд соответствующих постановлений. 17 мая 1941 г. на заседании Урановой комиссии он делает доклад «О работах по термодиффузии в Биогеохимической лаборатории АН СССР». Особое значение в довоенный период имели работы совместно с Р.В. Тейс по определению изотопного состава кислорода, выделяемого при фотосинтезе, которые привели к важному открытию, изменившему существовавшие ранее представления о механизме этого процесса. Авторы открытия показали, что кислород атмосферы образуется в результате разложения воды, а не углекислоты, как считали раньше (доклады АН СССР, 1941). Но все эти исследования были прерваны начавшейся Великой отечественной войной.

С началом войны А.П. Виноградов по письму В.И. Вернадского в Президиум АН СССР от 16 июля 1941 г. [13] утверждается и. о. директора Лаборатории, так как сам В.И. Вернадский был эвакуирован в Боровое (Казахстан). Под руководством А.П. Виноградова Биогеохимическая лаборатория вместе с институтами и Президиумом Академии наук эвакуируется в Казань, где в условиях военного времени оперативно была восстановлена деятельность Биогел, направленная на нужды фронта с сохранением основной тематики Лаборатории. 30 сентября 1943 г. на сентябрьской сессии Общего собрания Академии А.П. Виноградов избирается членом-корреспондентом АН СССР по специальности «аналитическая химия и противохимическая защита» по Отделению химических наук АН СССР.

Вскоре после окончания Великой Отечественной войны в мае 1945 г. на государственном уровне остро встаёт вопрос о создании в СССР атомной промышленности и атомного оружия в связи с проведением Соединёнными Штатами Америки летом 1945 г. в Японии двух испытательных атомных взрывов. А.П. Виноградов как выдающийся химик-аналитик и учёный, занимавшийся изотопными исследованиями, привле-

кается к решению этой проблемы, получившей в 90-е годы название «Советский атомный проект», и в 40–50-е годы он руководил созданием и развитием аналитического контроля производства урана и плутония в СССР [28].

Кроме непосредственного участия в создании и отработке производственного процесса, А.П. Виноградов активно работал в комиссиях и советах различных структур атомного проекта: председатель Комиссии по методам аналитического контроля Технического совета при Специальном комитете (с 1945); председатель Аналитического совета Первого Главного управления (с 1946); член Секции радиоактивных препаратов Первого Главного управления (с 1948); член Научно-технического совета Минсредмаша (с 1953); заместитель председателя секции радиохимической и химической технологии Научно-технического совета Минсредмаша (с 1966) [28]. Вклад А.П. Виноградова в создание атомной промышленности СССР и атомного оружия был высоко оценён правительством. Он был удостоен звания Героя Социалистического труда с вручением Ордена Ленина (1949), ему были присуждены две Сталинских (Государственных) премии I-ой степени (1949, 1951).

В середине 50-х годов прошлого столетия большое значение для международного сотрудничества в области использования атомной энергии в мирных целях играли проходившая в Москве сессия Академии СССР (1955) и международные научно-технические конференции в Женеве (I – 1955 г. и II – 1958).



Рис. 2. Отто Ган (слева) и А.П. Виноградов на I-ой Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева. 1955 г.

А.П. Виноградов участвовал в работе этих крупнейших форумов, выступая с докладами как на пленарных, так и на секционных заседаниях. На I-ой Женевской конференции Александр Павлович представлял правительственную делегацию СССР; его доклад был посвящён исследованию прямых физико-химических методов определения количественного содержания урана и элементов примесей в чистом уране. На II-ой – он выступил с докладом «Метеориты и земная кора». В 1958 г. А.П. Виноградов участвует в пуске атомного реактора и открытии Института ядерных исследований в Китае; принимает участие в работе секции по разоружению Всемирного конгресса мира в Швеции, активно работает в Советском комитете защиты мира и Советском фонде мира, становится одним из активнейших участников Международного Пагуош-

ского движения учёных [30], выступавших за предотвращение угрозы ядерной войны (1958–1974).

Свои выступления на Пагуошских конференциях он посвящал различным актуальным проблемам современности: «О запрещении испытаний всех видов термоядерного оружия», «О роли и ответственности учёных», «О демилитаризации дна океанов», «О загрязнении окружающей среды» и т. д. Как учёный, принимавший участие в создании атомной промышленности и атомного оружия в СССР, А.П. Виноградов отчётливо понимал какую опасность несёт оружие массового поражения. По мнению Александра Павловича (доклад «Перспективы Пагуошского движения», IV Конференция, Баден, 1959 г.) *«Судьбоносные открытия науки, каким, несомненно, является овладение энергией атома, оказали огромное влияние на всю нашу жизнь, на всё наше знание. Эти открытия, несравнимые ни с чем в прошлом, касались всех людей и носят глобальный характер... Учёные невольно стали виновниками создания опасности атомной войны. Я не сомневаюсь, что когда эта атомная опасность будет устранена, то над человечеством возникнут другие, может быть, безатомные проблемы, но не меньшей остроты и сложности»*. Мудрость предвидения А.П. Виноградова подтверждается глобальной смертоносной проблемой наших дней – пандемией Covid-19, охватившей население всей планеты. Безусловно, человечество справится и с этой проблемой, но какой ценой?

Положительный резонанс имели исследования А.П. Виноградова по ядерной химии. Выступая на различных Международных форумах в защиту мира, А.П. Виноградов призывал к немедленному прекращению ядерных испытаний, в результате которых в период с 1955 по 1960 гг. наблюдалось увеличение на 30 % содержания ^{14}C в атмосфере. Эти данные были получены на основе изучения в предыдущие годы нахождения ^{14}C в веществе годовых колец деревьев, что дало возможность установить содержание ^{14}C в атмосфере геологического прошлого. Совместно с В.И. Барановым и Ф.И. Павлоцкой впервые были получены результаты по загрязнению территории Советского Союза радиоактивным стронцием и начата работа по изучению механизма миграции радиоактивных продуктов в почвенно-растительном комплексе различных природных зон. Следствием этих исследований являлась подготовка под руководством А.П. Виноградова материалов по проблеме радиоактивного загрязнения земной поверхности продуктами ядерных испытаний и их губительного воздействия на живые организмы для представления нашей делегацией на Генеральной Ассамблее ООН. Надо отметить, что проблема загрязнения окружающей человека среды возникла значительно раньше в поле зрения учёного в связи с загрязнением атмосферы выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания, дымом труб фабрик и заводов, сточными водами химических предприятий и т. д. Обсуждались эти вопросы и на конференциях Международного Пагуошского движения ученых. В 1971 г. на пленарном заседании XXI-ой Пагуошской конференции, проходившей в Синае (Румыния), Александр Павлович выступил с докладом: «О загрязнении окружающей среды», который был посвящён анализу техногенной деятельности человека, вызывающей загрязнение биосферы, в том числе, связанную и с испытаниями оружия массового уничтожения [29]. Двумя годами позже в марте 1973 г. на Общем годовичном собрании Академии наук он делает концептуальный доклад «Технический прогресс и защита Биосферы», опубликованный всеми центральными газетами страны. Экологическим проблемам А.П. Виноградов уделял большое внимание, будучи председателем Научного совета по проблемам биосферы АН СССР.

В послевоенные годы, продолжая исследования в области изотопов, А.П. Виноградов проявил себя как основоположник изотопной геохимии в СССР. Он одним из

первых понял значение изотопных методов для решения геохимических и космохимических проблем. В 1949 г. Александр Павлович организует в ГЕОХИ первую в стране лабораторию геохимии изотопов и геохронологии с целью изучения поведения изотопов в природных процессах и сам возглавлял лабораторию с 1954 по 1975 годы, в которой воспитал большую школу талантливых геохимиков-изотопистов. Под его руководством в лаборатории прежде всего получили развитие работы по определению изотопного состава вод метаморфических пород и минералов, начатые ещё в довоенные годы с В.И. Вернадским; были выполнены классические работы в области геохимии изотопов как лёгких (водорода, углерода, азота, кислорода, серы и калия), так и тяжёлых (свинца); был внесён большой вклад в развитие теории изотопных эффектов, в создание новых методов изотопной геохронологии (калий-аргоновый, уран-свинцовый, свинец-свинцовый, рубидий-стронциевый, радиоуглеродный). Одним из важных направлений исследований лаборатории стало изотопное датирование по ^{14}C . С помощью оригинального радиоуглеродного метода определялся возраст органического вещества биосферы; в течении многих лет проводился экологический мониторинг с целью измерения содержания ^{14}C в атмосфере и океане после ядерных испытательных взрывов и установления влияния этих взрывов на концентрацию радиоуглерода в поверхностных и глубинных слоях океана. Под руководством А.П. Виноградова была проведена огромная работа по геохронологии докембрийских щитов СССР. Были получены впервые данные по датированию фундамента Русской платформы. С конца 60-х годов развивался метод датирования по цирконам и построены соответствующие геохронологические карты щитов. В 1968 г. на XXIII сессии Международного геологического конгресса был представлен проект геохронологической шкалы докембрия. В 1974 г. для определения абсолютного возраста лунного грунта реголита был успешно применён рубидий-стронциевый метод. Изотопные исследования, проводимые под руководством А.П. Виноградова, имели большое значение для изотопной геологии в СССР. Они явились ключом к открытию целого ряда геологических концепций и закономерностей: были освещены проблемы генезиса горных пород и руд, возраст их образования, а также кардинальные проблемы развития Земли и планет Солнечной системы и их датирования в геологическом времени. Начиная с 1966 г. Александр Павлович организует и проводит в ГЕОХИ каждые два года Всесоюзные симпозиумы по стабильным изотопам, которые снискали большую популярность в нашей стране и за рубежом. Институт стал центром изотопных исследований в мире. А с 1995 г. в связи со 100-летием со дня рождения учёного, симпозиумы стали носить имя А.П. Виноградова. Симпозиумы по стабильным изотопам регулярно проводятся в ГЕОХИ РАН и по сей день.

После ухода В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана из жизни в 1945 г., А.П. Виноградов возглавил геохимическое направление в геологии. В 1953 г. он избирается действительным членом Академии по ОГГН АН СССР, хотя мог бы быть избран академиком ещё в 1943 г. Тогда В.И. Вернадский хотел выдвинуть кандидатуру А.П. Виноградова в академики по аналитической химии, но Александр Павлович смог выслать просимые В.И. Вернадским сведения только после возвращения из Москвы, где он находился в командировке по закрытой тематике Лаборатории. И не имея необходимых данных, В.И. Вернадский поддержал избрание А.П. Виноградова членом – корреспондентом АН СССР по ОХН АН СССР.

Ещё в 1938–1941 гг. именно А.П. Виноградов выступил инициатором существенного расширения тематики Лаборатории в сторону вовлечения в орбиту исследований проблем общей и прикладной геохимии наряду с продолжением исследований в области живого вещества. Такое расширение тематики способствовало созданию в послевоенный период в короткие сроки многопрофильного Института геохимии и

аналитической химии им. В.И. Вернадского на базе Биогеохимической лаборатории, переименованной в 1943 г. в Лабораторию геохимических проблем.

В планы работ Лаборатории, а затем и Института постепенно включаются исследования по геохимии земной коры и верхней мантии Земли, геохимии рудообразующих процессов, биогеохимии и органической геохимии, радиогеохимии, по космохимии и сравнительной планетологии, по геохимии изотопов и геохронологии, по кристаллохимии и геохимии твёрдого тела, прикладной геохимии. Первыми работами по изучению земной коры стали исследования химического состава осадочных пород Русской платформы, начатые ещё в 1941 г. в Биогеохимической лаборатории. В 1960 г. под редакцией А.П. Виноградова выходят 2-х томный «Атлас литолого-палеогеографических карт Русской платформы и её геосинклинального обрамления» и 4-х томный «Атлас литолого-палеогеографических карт СССР». В этой работе под руководством Александра Павловича принимал участие большой коллектив геологов (более 1000 человек). Затем А.П. Виноградов проводит исследования по геохимии отдельных элементов; изучает средний химический состав земной коры. В 1956 г. [19] и позднее в 1962 г. [17] публикует новые таблицы кларков Солнца, метеоритов, пород Земли, показав среднюю распространённость химических элементов. Он разработал концепцию химической эволюции Земли, с которой выступил на 1-ом чтении имени В.И. Вернадского в 1959 г. Изучая состав метеоритов, он пришёл к выводу, что мантия земной коры произошла из вещества метеоритов [22], используя для доказательства метод зонного плавления и т. д. В 1955 г. Александру Павловичу наконец-то удаётся добиться постановления Президиума АН СССР о создании долгожданного и такого необходимого в связи с наблюдавшимся к середине 50-х годов бурным развитием геохимии, журнала «Геохимия», о создании которого они с В.И. Вернадским поднимали вопрос ещё в 1937 г., но тогда журнал создан не был. 1-й номер журнала вышел в свет в январе 1956 г. Главный редактор – А.П. Виноградов (1956–1975). Начиная с 1956 г., он – постоянный участник Международных геологических конгрессов: Мексика (1956), Дания (1960), Индия (1964 г., глава советской делегации), Чехословакия (1968 г., глава советской делегации), представляя на каждый из них доклад по актуальным проблемам науки. В 1957 г. Александр Павлович создаёт в Сибири, а именно, в Иркутске второй геохимический центр – Институт геохимии СО АН СССР (ныне имени А.П. Виноградова), являясь его директором-организатором с 1957 по 1961 годы. Также в 1957 г. он организовал в ГЕОХИ АН СССР международный симпозиум по геохимии редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. Выступал на открытии и закрытии симпозиума. В 60-е годы Александр Павлович выступает с идеей создания физико-химической теории и проведения математических расчётов для изучения природных процессов. Он считал, что *«без разработки физико-химической теории геологических процессов на основе экспериментальной проверки и привлечения физических и химических данных, без использования математического моделирования и научно-технических средств для решения крупных задач, геология не получит дальнейшего развития и останется на позициях описательной науки»*. Огромный резонанс как в стране, так и за рубежом, имела организованная А.П. Виноградовым в марте 1963 г. Международная юбилейная геохимическая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения В.И. Вернадского с участием крупных зарубежных геохимиков, в том числе лично знавших Владимира Ивановича. Своё вступительное слово на открытие конференции А.П. Виноградов посвятил научному наследию В.И. Вернадского. В 1963 и в 1964 годах под редакцией А.П. Виноградова были опубликованы труды конференции в 2-х томах. В 1965 г. Президиум академии наук Союза наградил А.П. Виноградова – первого из советских учёных – Золотой медалью имени В.И. Вернадского за выдающиеся работы по геохимии,

биогеохимии и космохимии, определившие дальнейшее развитие учения В.И. Вернадского и заложившие новые направления в этих областях знания.



*Рис. 3. Вручение Золотой медали
им. В.И. Вернадского.
Москва, Дом ученых. 1965 г.*

Вручение медали было приурочено к семидесятилетию учёного, торжественно отмечавшемуся в Доме учёных. В 1967 г. за успешное развитие геохимии и аналитической химии Президиум Верховного Совета СССР издаёт указ о награждении Института, руководимого А.П. Виноградовым, Орденом Ленина. 1971 г. ознаменовался весьма значительным событием в истории геохимии на международном уровне – Александр Павлович организует при содействии Академии наук и Международной ассоциации геохимии и космохимии I-ый Международный геохимический конгресс, который проходил в Москве с 20 по 25 июля с участием около 1700 учёных, в том числе свыше 200 зарубежных геохимиков из 25 стран мира. Александр Павлович открыл конгресс, приветствуя участников вступительной речью.

В один из последующих дней работы конгресса он выступил с докладом «Высокотемпературные протопланетные процессы». В 1972, 1973 годах вышли в свет I–IV тома трудов конференции под редакцией А.П. Виноградова.

Любовь к океану и изучение проблем, связанных с океаном, прошли красной нитью через всю научную деятельность А.П. Виноградова. Именно с изучения химического элементного состава морских организмов начался его яркий путь в науке. В разные периоды своего творчества А.П. Виноградов обращался к различным проблемам океана: исследования по распространённости химических элементов в морской воде и изучение химического состава морской воды как источника хемогенных осадочных пород и как среды, в которой развиваются организмы моря. На основе этих исследований автор ставит глубокую по своему научному значению проблему об эволюции состава воды Мирового океана в ходе геологической истории Земли; установлению хлор-бромного коэффициента природных вод как геохимического индикатора условий их образования и степени метаморфизации и др. В 1966 г. А.П. Виноградов организует и проводит в Москве II-ой Международный океанографический конгресс, являясь его избранным президентом. В своём вступительном слове на открытии конгресса Александр Павлович призвал объединить усилия всех стран, всех наций, всех учёных-океанологов различных государств для дальнейшего глобального изучения океана. Его доклад на пленарном заседании содержал концептуальные основы исследования океана. На конкретном материале он сопоставил взаимодействие мантийных и коровых процессов при формировании литосферы с аналогичными процессами при образовании континентов. В 1967 г. выходит в свет ещё одна монография А.П. Виноградова «Введение в геохимию океана». На основе экспериментальных данных автором, в частности, было показано, что образование литосферы и гидросферы является единым геологическим процессом. В 1968 г. начались фундаментальные исследования дна океана на международном уровне советскими и зарубежными учёными. А.П. Виноградов первым из геохимиков с мировым именем сумел понять и оценить исключительную важность и перспективность для магистрального раз-

вития наук о Земле в XX в. исследований пород океанического фундамента рифтовых зон Мирового океана как основу научного подхода в изучении океанической литосферы и мантии Земли. Ещё в августе 1960 г. в Хельсинки при активном участии А.П. Виноградова на очередной ассамблее Международного геодезического и геофизического союза был принят так называемый «Проект верхней мантии Земли». Он стал основанием для организации в 1964–1965 годах одной из первых специализированных экспедиций СССР – 36-ого рейса НИС «Витязь» в Индийский океан. Результаты экспедиции оправдали ожидания А.П. Виноградова – из рифтового ущелья Срединно-Индоокеанского хребта (хребет Карлсберг) были драгированы многочисленные обломки мантийных перидотитов. Велика роль А.П. Виноградова в организации океанографических исследований в Советском Союзе и в мире. По его инициативе в 1970 г. было подписано Двухстороннее межправительственное соглашение о сотрудничестве СССР и США по исследованию Мирового океана под руководством А.П. Виноградова (СССР) и крупного учёного-геофизика Ф. Пресса (США). Огромное значение придавал А.П. Виноградов американскому проекту глубоководного бурения с участием судна «Glomar Challenger». Он добился участия Академии наук в этом проекте. Им была организована Комиссия по глубоководному бурению Академии наук СССР, представители которой вошли в руководящие и консультативные органы DSDP (Deep Sea Drilling Project). В 1971 г. при самой энергичной поддержке А.П. Виноградова началась подготовка «Международного геолого-геодезического атласа Мирового океана» в издании Межправительственной океанографической комиссии (МОК) ЮНЕСКО (гл. редактор – Г.Б. Удинцев). Первым вышел в 1975 г. «Атлас Индийского океана», затем «Атлас Атлантического океана» – в 1990 г. и «Атлас Тихого океана» – в 2003 г. В атласы по рекомендации А.П. Виноградова впервые был внесён материал по петрологии и геохимии кристаллических пород фундамента океанов. В 1975 г. А.П. Виноградов (СССР) и Роберт Уайт (США) подписали протокол Совместной советско-американской комиссии по сотрудничеству в области изучения Мирового океана. К середине 70-х годов А.П. Виноградов был озадачен идеей создания Института океанической геохимии, геологии и геофизики, но внезапная смерть оборвала все планы.



Рис. 4. Вторая лунная конференция. А.П. Виноградов рассматривает лунный грунт, доставленный американскими астронавтами. США. Хьюстон. 1971 г.

А.П. Виноградов по праву считается основоположником космохимических исследований в СССР. Ему принадлежит ведущая роль в разработке национальной научной стратегии по изучению тел Солнечной системы: их состава и строения. Эту огромную по своим масштабам и значимости область знания он начал с изучения Луны. С 1966 по 1975 гг. А.П. Виноградов председатель Научного совета по проблемам Луны и планет. В ГЕОХИ АН СССР под руководством А.П. Виноградова разрабатывались специальные приборы для изучения внеземного вещества (гамма-, рентгено-, масс-спектрометры, нейтронные детекторы, газоанализаторы и др.), которые устанавливались на космические станции, направляемые к Луне, Венере и Марсу, принёсшие затем первые сведения об их вещественном составе. Полученные данные о содержании естественных радиоактивных элементов (K, U, Th) в породах Луны полностью подтвердили гипотезу А.П. Виноградова о преимущественно базальтовом составе её поверхности, выдвинутую им раньше. Доставка на Землю из разных регионов Луны образцов лунного грунта с помощью аппаратов «Луна–16» (1970), «Луна–20» (1972) и позже, уже после ухода А.П. Виноградова из жизни, «Луна–24» (1976), стала настоящим триумфом советской космонавтики.

Разностороннее изучение реголита, доставленного лунными экспедициями в 1970 г. из Моря Изобилия, оказавшегося базальтоидного состава, и в 1972 г. – из материковой области, оказавшегося анортозитового состава, показало их неидентичность, указывающую на различную геохронологию процессов, сформировавших базальтовые и анортозитовые породы Луны. Отсутствие атмосферы и гидросферы на Луне объясняло постоянство состава горных пород Луны с момента их образования и дало возможность подойти к пониманию происхождения Земли и объяснить её раннюю геологическую историю с твёрдых научных позиций. О предварительных результатах по изучению реголита [24] А.П. Виноградов сообщил на II-ой Международной лунной конференции в Хьюстоне, в Центре космических исследований США (1971) и на заседании Президиума Академии наук (1972).

Изучение Венеры и Марса проходило также под непосредственным руководством А.П. Виноградова в ГЕОХИ АН СССР с помощью межпланетных космических станций и спускаемых аппаратов, параллельно с изучением Луны. С 1967 по 1973 гг. были получены данные по радиоактивности пород поверхности Венеры и химическому составу её атмосферы, которая оказалась состоящей на 97 % из углекислоты и небольшого количества азота, паров воды со следами кислорода и аммиака. Наблюдаемые высокие температуры и давление атмосферы планеты объясняются её близостью к Солнцу, мощным слоем атмосферы и большой плотностью углекислоты в ней. В докладе «Атмосферы планет солнечной системы» (МГУ, 1969) А.П. Виноградов подчеркнул, что история атмосферы Венеры в первую очередь должна определяться парниковым эффектом и степенью диссипации атмосферы (потеря гелия, водорода, воды). За месяц до ухода из жизни, Александр Павлович смог увидеть первые телевизионные изображения поверхности Венеры, передаваемые МАС «Венера-9» и «Венера-10». Интерпретация этих панорам стала последним научным исследованием А.П. Виноградова.

В 1973 г. с помощью МАС «Марс-5» впервые измерено содержание естественных радиоактивных элементов в породах, залегающих на поверхности Марса. Была произведена идентификация пород на участках древней коры и в более молодых регионах вулканического происхождения.

6 марта 1974 г. на Общем собрании Академии наук Александру Павловичу за выдающиеся достижения в развитии космохимических исследований в СССР была вручена высшая награда АН СССР – Золотая медаль имени М.В. Ломоносова. По сложившейся традиции делать научный доклад на юбилейных и других торжествах, Александр

Павлович сделал доклад «Космохимические проблемы» [21], который, по существу, стал программным документом, определившим на многие годы вперёд задачи космохимических исследований.

В первой половине 1974 г. А.П. Виноградов организовал и провёл Международную советско-американскую конференцию по космохимии Луны и планет.

В докладе «Дифференциация вещества Луны» представил пятилетние итоги комплексного геохимического, геофизического и геологического изучения Луны.

21 августа 1975 г. А.П. Виноградову исполнялось 80 лет. В ГЕОХИ АН СССР – большой праздник – чествовали любимого директора с юбилеем. По заведённой традиции Александр Павлович сделал научный доклад: «Образование металлических ядер планет». А накануне в центральных газетах появился Указ Верховного Совета СССР о награждении академика А.П. Виноградова золотой звездой «Серп и молот» (второй) и орденом Ленина (шестым) за выдающиеся заслуги в развитии советской науки, подготовку научных кадров и в связи с 80-летием со дня рождения.

По предложению советских планетологов Международный астрономический союз, в знак признания заслуг А.П. Виноградова, присвоил его имя горному массиву на Луне и кратеру на Марсе.

Хочется ещё раз подчеркнуть, что благодаря А.П. Виноградову как руководителю, реализовавшему в Институте программу создания мощной экспериментальной базы и разработку современных методов анализа природных объектов, стало возможным всестороннее исследование внеземного вещества, что принесло ГЕОХИ АН СССР славу крупнейшего международного центра космохимических исследований.

Истории науки, её развитию и вопросам науковедения Александр Павлович уделял должное внимание и посвятил множество публикаций. Например: «Геохимия» (1952), «Основные проблемы радиохимии» (1959), «Геохимия за Рубежом» (1961), «Геохимия» (1967, 1971), «Биосфера» (1967), «Геология настоящего и будущего» (1967), «Полвека геохимии» (1967), «Науки о Земле и их будущее» (1969, 1971), «Биогеохимия» (1970), «Биогеохимические провинции» (1970), «Роль наук о Земле в техническом прогрессе» (1970, 1975), «Науки о Земле и 2000-й год» (1970), «Советской океанологии – 50 лет» (1971), «Океан в 2000 году» (1972), «Космохимия» (1973), «Луна» (1974), «Океан» (1974), «Академия: время и люди» (1975) и др.

В научном творчестве А.П. Виноградова есть также большой цикл публикаций, посвящённых биографиям, юбилейным датам и научной деятельности учёных: В.И. Вернадского (1943, 1945, 1948, 1951, 1963, 1971); А.Е. Ферсмана (1946, 1959, 1965.); В.М. Гольдшмидта (1947); М.О. Коршун; академика Обручева (1963); А.А. Саукова (1964); М. Кюри–Склодовской (1968); М. В. Келдыша (1971) и т. д.



*Рис. 5. А.П. Виноградов
и член Научного королевского
общества Англии
сэр Дейас Лайждил
в момент передачи лунного грунта
английской делегации.
Москва. Президиум АН СССР.
1972 г.*

Заключение

Многогранная деятельность академика А.П. Виноградова, охватывающая различные области знания, получила признание как в нашей стране, так и за рубежом. Научно-организационная деятельность учёного на посту академика-секретаря Отделения наук о Земле АН СССР (1963–1967) и вице-президента АН СССР (1967–1975), возглавлявшего созданную им же Секцию наук о Земле АН СССР (1968–1975) способствовала прогрессу всего комплекса наук о Земле. Его научный авторитет был настолько велик, что Отдел науки ЦК КПСС всегда поддерживал кандидатуру А.П. Виноградова при выдвижении на руководящие посты в системе Академии наук, Высшей школы и для участия в ответственных мероприятиях за рубежом, несмотря на то, что Александр Павлович не был членом КПСС, а в советские времена быть членом партии было непременным условием для руководителя любого ранга.

Академия наук СССР увековечила память академика А.П. Виноградова, присвоив имя учёного Институту геохимии СО АН СССР, научно-исследовательскому судну Дальневосточного научного центра АН СССР, горному массиву на Луне и кратеру на Марсе, Симпозиуму по стабильным изотопам, проводимому в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского один раз в два года; установив мемориальные доски в память об академике А.П. Виноградова на здании ГЕОХИ АН СССР, на кафедре геохимии в МГУ им. М.В. Ломоносова, на здании Военно-медицинской академии им. С.М. Кирова в Санкт-Петербурге; учредив Премию им. А.П. Виноградова, присуждаемую российским учёным за выдающиеся работы в области наук о Земле один раз в два года и две стипендии для студентов геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; приняв постановление об организации Мемориального кабинета-музея академика А.П. Виноградова в ГЕОХИ АН СССР.

А.П. Виноградов снискал заслуженный авторитет у зарубежного сообщества учёных как выдающейся естествоиспытатель, блестящий организатор науки и общественный деятель. Находясь за границей в научных командировках, Александр Павлович демонстрировал высокий профессионализм и высокий культурный уровень. Его личность была настолько уважаема, что повышала престиж нашей страны и как её полномочный представитель своим именем он способствовал более широким и открытым контактам советских учёных с зарубежными коллегами. Александр Павлович выступал за единство мирового сообщества учёных и многое сделал для пропаганды достижений советской науки за рубежом. Наиболее крупные достижения отечественной геохимии и космохимии 60–70-х годов прошлого столетия непосредственно связаны с именем академика А.П. Виноградова, что нашло своё отражение в международном признании учёного, будучи избранным в зарубежные академии наук, научные общества, ассоциации и т. д. Таких учёных, каким был академик А.П. Виноградов, сейчас уже нет и, вероятно, никогда больше не будет.

Литература

1. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1939. Д. 22. Л. 4.
2. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1940. Д. 27. ЛЛ. 14–16.
3. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1939. Д. 22. Л. 252.
4. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1939. Д. 21. Л. 28.
5. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6а-1934. Д. 2. Л. 50.
6. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1940. Д. 28. Л. 2.
7. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1940. Д. 28. Л. 166.
8. Архив РАН. Ф. 2. Оп. 6–1943. Д. 40. Л. 84.
9. Архив РАН. Ф. 463. Оп. 1– (1935–1947). Д. 159. Л. 1.
10. Архив РАН. Ф. 463. Оп. 1– (1935–1947). Д. 291. Л. 3.

11. Архив РАН. Ф. 463. Оп. 1–(1935–1947). Д. 271. Л. 198.
12. Архив РАН. Ф. 518. Оп. 4. – 1941. Д.68. Л. 27.
13. Архив РАН. Ф. 566. Оп. 1–1941. Д 99. Л 122.
14. Атомный проект СССР. Документы и материалы. Под общ. редакцией Л.Д. Рябева. М.: Наука. Физматлит. 1998. Т. 1. 1938–1945. С. 127–134.
15. Вернадский В.И. Из представления А.П. Виноградова в члены-корреспонденты АН СССР на выборах 1943 г., направленного в Президиум Академии наук 2 августа 1943 г. См. в книге: Виноградова Л.Д. // Я не мог пройти мимо науки... (О жизни и деятельности академика А.П. Виноградова). М.: Наука. 2007. С. 85.
16. Виноградов А.П., Алимарин И.П. Аналитическая химия малых концентраций редких элементов // Заводская лаборатория. 1938. Том 7. № 5. С. 528.
17. Виноградов А.П. Атомные распространённости химических элементов Солнца и каменных метеоритов // Геохимия. 1962. № 4. С. 291–295.
18. Виноградов А.П., Виноградова Х.Г. Экстракционно-колориметрический метод определения молибдена в виде его роданидного комплекса // Доклады АН СССР. 1948. Том 62. № 5. С. 657.
19. Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. 1956. № 1. С. 6–52.
20. Виноградов А.П. Колориметрическое определение ванадия с фосфорно-вольфрамовой кислотой // Доклады АН СССР. 1931. № 10. С. 249–242.
21. Виноградов А.П. // Космохимические проблемы. Известия АН СССР. Серия геолог, 1974. № 7. С. 21–32.
22. Виноградов А.П. Метеориты и земная кора // Известия АН СССР. Серия геолог. 1959. № 10. С.5–27.
23. Виноградов А.П. Микроэлементы и задачи науки. (Об уровнях содержания микроэлементов в растениях в связи с их систематическим положением) // Агрохимия. 1965. № 8. С. 20–38.
24. Виноградов А.П. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией «Луна–16» // Геохимия, 1971. № 3. С. 261–273.
25. Виноградов А.П. Тр. Всесоюзной конференции по аналитической химии. Том 1. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1939. С. 143.
26. Виноградов А.П. Тяжёлая вода // Наука и техника. 1934. № 17. С. 5–6.
27. Виноградов А.П. Тяжёлая вода и нахождение её в земной коре. Сорена. 1935. Вып. 1. С. 25–32.
28. Виноградова Л.Д. Я не мог пройти мимо науки... (О жизни и деятельности академика А.П. Виноградова). М.: Наука. 2007. С. 95.
29. Домашний архив А.П. Виноградова. М.: ГЕОХИ РАН. Папка № 1.
30. Пагуошское движение учёных Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/>

TO THE 125TH ANNIVERSARY OF THE BIRTH OF ACADEMICIAN A. P. VINOGRADOV Brief scientific biography

L.D. Vinogradova

A. P. Vinogradov (1895–1975) – the lead scientist of the Academy of Sciences of the USSR, an outstanding naturalist and the largest organizer of science, the organiser of systematic geochemical education in the USSR and the founder of Russian geochemical school, public and political figure, one of the leaders of the Soviet atomic project and the Soviet cosmochemical program to study the Moon and planets of the solar system. He's the closest student, associate and successor of academician V. I. Vernadsky, the founder of modern Geochemistry of global processes, isotope Geochemistry, cosmochemistry, one of the founders of biogeochemistry. He graduated in 1924 S.M. Kirov Military medical Academy and the chemical Department of the faculty of physics and mathematics of Leningrad University. He had a global mindset and a broad approach to the knowledge of nature; he made an outstanding contribution to the development of Earth Sciences, enhancing progress of science of

the XX-th century. But first of all, belongs to him the formation and development of the biogeochemical direction in natural science.

Keywords: biogeochemistry, research, organizer, geochemistry, isotope geochemistry, photosynthesis, geochronology, oceanology, meteoritics, cosmochemistry, analytical chemistry.

УДК 550.47:00.1

ОРГАНИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И МЕДИЦИНЕ. ДОКУМЕНТЫ

Ю.В. Ковальский, В.В. Ермаков

Лаборатория биогеохимии окружающей среды

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия

e-mail: yukovalsky@mail.ru, ermakov@geokhi.ru

В середине тридцатых годов прошлого века, Биогеохимическая лаборатория АН СССР выступила с предложением по развитию проблемы использования микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. С этой целью были привлечены исследовательские учреждения АН СССР, УССР, БССР и отраслей народного хозяйства и здравоохранения.

В настоящей статье представлены некоторые материалы об организации комплексных исследований по указанной проблеме, а также часть переписки по данному вопросу между Биогеохимической лабораторией АН СССР (Вернадский В.И., Виноградов А.П.) и Институтом биохимии Академии наук УССР (Палладин А.В. и Ковальский В.В.) в 1935–1943 гг.

Ключевые слова: биогеохимия, микроэлементы, сравнительная биохимия, геохимическая экология, письма, история

Введение

Общеизвестно, что Биогеохимическая лаборатория АН СССР (БИОГЕЛ) основана академиком В.И. Вернадским в 1928 году на базе Отдела живого вещества при Комиссии по изучению естественных производительных сил (КЕПС). Согласно последним опубликованным данным, она была учреждена в Радиевом институте не в 1928, а в 1926 г. [5]. С тех пор, биогеохимические исследования были выделены в самостоятельное научное направление. Директором Биогеохимической лаборатории с момента ее организации и после ее переименования в Лабораторию геохимических проблем им. В.И. Вернадского АН СССР в 1943 г являлся академик В.И. Вернадский, а его заместителем с 1934 года – А.П. Виноградов, возглавивший ее в 1945 г.

В 1947 г. по инициативе и усилиями А.П. Виноградова Лаборатория геохимических проблем им. В.И. Вернадского была преобразована в Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР. Возглавил институт член-корреспондента АН СССР (впоследствии академик), доктор химических наук Александр Павлович Виноградов [1].

С начала организации БИОГЕЛ началось интенсивное изучение химического элементарного состава различных таксономических единиц организмов: растений, животных, организмов моря, проводились исследования закономерностей концентрирования организмами радиоактивных элементов.

Обобщение материала по химическому элементарному составу организмов, позволило А.А. Виноградову открыть зависимость между содержанием атомов химических

элементов в организме от их порядкового номера. Он показал, что количественный элементарный состав живого вещества есть периодическая функция атомного номера и что возможность участия атомов в физиологических процессах зависит от их строения [4].

Выдающимся успехом в эти годы явилась монография А.П. Виноградова «Химический элементарный состав организмов моря», в которой он показал изменение химического состава морских организмов в зависимости от эволюции жизни и среды [4].

В 1932 г. под руководством А.П. Виноградова были начаты биогеохимические исследования в районах эндемического зоба и урвской эндемии. Большую значимость приобрели исследования существующих в природе территорий с высоким или низким содержанием в почвах для жизни химических элементов, что вызывает у организмов этих мест морфологические изменения, нарушения обмена веществ и появление эндемических заболеваний. Такие территории были названы А.П. Виноградовым биогеохимическими провинциями (1938), а концепция биогеохимических провинций, выдвинутая А.П. Виноградовым, приобрела большое теоретическое и практическое значение.

В середине тридцатых годов В.И. Вернадский и А.П. Виноградов на основании результатов комплексных исследований биохимии микроэлементов активизируют комплексные исследования по проблеме микроэлементов в медицине, растениеводстве и ветеринарии. Они привлекают к этой работе коллективы ученых разных институтов, в частности Институт биохимии АН УССР.

Напомним, что Институт биохимии имени А.В. Палладина НАН Украины (АН УССР) был основан в 1925 г. в Харькове по инициативе профессора (впоследствии академика) Александра Владимировича Палладина. В 1931 г. он был переведен в Киев. С 1935 г. в Институте под руководством В.В. Ковальского разрабатывалась проблема изучения биохимической изменчивости и эволюции организмов. Изучение данной проблемы предусматривало раскрытие механизма периодической изменчивости химического элементарного состава органов и тканей животных организмов.

Начало исследовательской и педагогической деятельности В.В. Ковальского приходится на 1919 г. [11, 12]. В этот период он читает лекции по химии и биохимии в ряде ВУЗов Одессы, а с 1933 г. – в Одесском государственном университете им. И.И. Мечникова, включая новый курс лекций по эволюционной биохимии с элементами биогеохимии, сформулированными В.И. Вернадским.

В эти гг. у В.В. Ковальского под воздействием идей первых результатов И.М. Сеченова и В.И. Вернадского о зависимости организмов от особенностей среды обитания, в том числе геохимических [3], укрепляются взгляды по основному направлению научной деятельности.

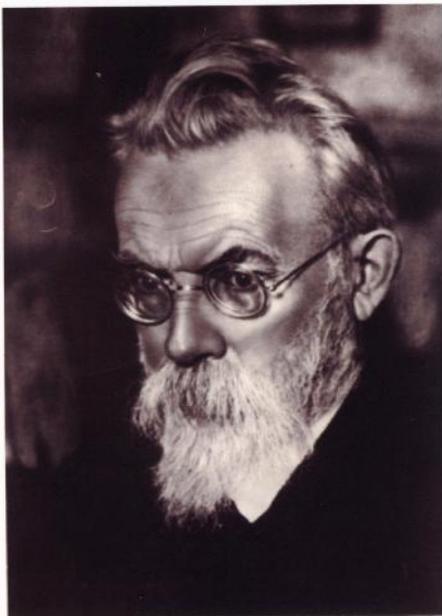
С 1929 г. в руководимой В.В. Ковальским биохимической лаборатории Украинского государственного института стоматологии (Одесса), наряду с изучением этиологии кариеса проводятся экспериментальные исследования по биохимии и физиологии микроэлементов. Это и оценка минерального обмена в тканях животных организмов макроэлементов К, Na, Ca, Mg, физиологической роли микроэлементов Ag, Cu и Al, а также олигодинамического действия тяжелых металлов на животные организмы.

В этот период происходят первые контакты В.В. Ковальского с сотрудниками Биогеохимической лаборатории АН СССР, в частности А.П. Виноградовым, что прослеживается из их переписки.

Основная часть

В конце 1935 г. В.В. Ковальский переезжает в Киев, где возглавляет Отдел сравнительной биохимии в Институте биохимии Академии наук Украины (директор академик

А.В. Палладин). Центральная задача отдела – изучение биохимической изменчивости и эволюции организмов [12].



Владимир Иванович
Вернадский
(1863-1945)



Александр Павлович
Виноградов
(1895-1975)



Виктор Владиславович
Ковальский
(1899-1984)



Алексей Осипович
Войнар
(1899-1964)

Рис 1. Ученые – лидеры изучения биологической роли микроэлементов

Под руководством В.В. Ковальского в отделе (1935–1944) разрабатывалась проблема «Закономерности и механизмы биохимической изменчивости животных организмов в связи с онто- и филогенезом». В процессе выполнения темы изучались закономерности биохимической изменчивости организмов и эволюционной роли периодической суточной, сезонной и приливо-отливной изменчивости, вопросы биохимических признаков вида и приспособления организмов к условиям среды, исследованы буферные свойства центральной нервной системы у животных различного филогенетического положения и отделов головного мозга, вопросы эволюции свойств центральной нервной ткани. В этот период ученый сформулировал оригинальную концепцию динамических характеристик видов. Она была использована при исследовании изменчивости химических признаков и естественного отбора. К этим вопросам В.В. Ковальский неоднократно возвращается на протяжении всей своей научной деятельности [14].

Разработка проблемы также предусматривала изучение периодической изменчивости химического элементарного состава органов и тканей животных организмов различных систематических групп, а также биохимической эволюции нервной системы и мышечной ткани, эволюции минерального состава тканей и др.

В.В. Ковальский придает большое значение природным наблюдениям и осуществлению широкомасштабных экспедиционных работ. Так, в 1936–1937 гг. он организует работы на Черном море в районе Карадагской биологической станции по изучению изменчивости химических признаков на морских организмах и летучих мышах. В эти годы на станции организуется Лаборатория сравнительной биохимии морских организмов. Теоретической основой биохимического изучения организмов морей СССР, в том числе и черноморских, явились принципиальные положения, высказанные академиком В.И. Вернадским и развитые профессором А.П. Виноградовым. Существенное влияние на направление биохимических исследований черноморских организмов оказала также концепция об эволюционном значении периодических сезонных изменений химических признаков и о необходимости знания динамической характеристики вида по химическому составу, выдвинутая В.В. Ковальским [9,10]. Научно-организационное руководство работой станции осуществляла АН УССР, в частности, Институт биохимии АН УССР.

Затем В.В. Ковальский руководит биохимическими экспедициями на Баренцево море и в Териберский район Кольской тундры, а в 1940–1941 гг. – в районы Нижнего Днепра и северо-западного участка Черного моря. Особое место в эти годы в работе Отдела сравнительной биохимии занимают исследования биологического действия микроэлементов в животном организме. Важным стимулом для дальнейшего их развития и поддержки этого направления явилась инициатива Биогеохимической лаборатории АН СССР о кооперации работ по микроэлементам институтами Академии Наук.

Этому предшествовала интенсивная переписка Директора Биогеохимической лаборатории АН СССР (БИОГЕЛ) академика В.И. Вернадского и его заместителя профессора А.П. Виногорова с рядом институтов и лабораторий АН СССР, АН УССР и БССР с целью привлечения их к разработке проблем биогеохимии.

В конце 1936 г. академик А.В. Палладин, совместно с профессором В.В. Ковальским, устанавливает контакт с Биогеохимической лабораторией Академии наук СССР. Во время пребывания В.В. Ковальского в Москве и его встречи с А.П. Виноградовым выяснилась необходимость объединения работы центральных учреждений Союза, занятых разработкой проблем минерального состава организмов и минерального обмена. Это сопровождалось согласованием тематических планов, общих химически-аналитических методов для обеспечения сравнения полученных результатов исследования.

Так, академик В.И. Вернадский в письме к А.В. Палладину отмечает:

Письмо от 28 января 1937 г.

В.И. Вернадский – Палладину А.В.

Многоуважаемый Александр Владимирович!

А.П. Виноградов передал мне о тех переговорах, которые он вел с профессором В.В. Ковальским. Я чрезвычайно сочувствую возможности организовать совместную работу по изучению микроэлементов, как с геохимической стороны, так и с чисто физиологической. Опыт нашей Лаборатории в смысле методов определения микроэлементов, данных по их распространению и т. д. – мы всецело могли бы предоставить для Вас, если бы Вам это потребовалось.

Однако, постановка всей проблемы в целом – задача не легкая и не может быть решена в течение года. Поэтому я придаю большое значение правильному выбору тех микроэлементов, биохимия которых должна быть изучена в первую очередь. С этой стороны мне кажется, чрезвычайно необходимым продолжить работы 1) по биохимии брома (особенно в связи с йодным обменом, обменом гипофиза). У нас ведутся работы по изучению геохимии рассеянного брома; 2) стронций – особенно в связи с влиянием его на рост костей. Геохимия его у нас изучается. Вас, в частности, интересует это и в связи с так называемой кашин-бековской эндемией; 3) изучение тяжелых металлов.

У нас сейчас выделяется К из морских водорослей, где его атомный вес иной. Большое содержание тяжелых изотопов K^{41} . Может быть, Вы смогли бы испытать его действие на животных?

Работы в том же направлении с растениями мы ставили совместно с академиком Прянишниковым (радиоактивные элементы), а также с Н.Н. Ивановым (в Ленинграде).

Мы будем очень рады, если удастся наладить эту совместную работу, обмен опытом, и тем более, если сможем Вам чем-либо помочь.

В ближайшее время вышлем Вам наш план работ на 1937 г. по этой части.

Уважающий Вас Академик В.И. Вернадский

28 января 1937 г.

[Архив В.В. Ковальского: оригинал, печ.]

Позднее, в 50-е годы, В.В. Ковальским совместно с А.П. Виноградовым (1957), в дополнение к ранее полученным данным А.П. Виноградова, исследуется радиоактивность K^{40} на животные организмы. Из результатов следовало, что радиоактивность K^{40} не ответственна ни за какие биологические процессы и химические реакции, текущие в животных и растительных организмах.

В августе 1937 года А.П. Виноградов направляет в Украинскую АН письмо с запиской по проблеме «Использование рассеянных химических элементов (микроэлементов) в сельском хозяйстве (земледелии, животноводстве) и в медицине», подписанной академиком В.И. Вернадским и автором письма. Одновременно А.П. Виноградовым направляется письмо А.В. Палладину с предложением Биогеохимической лаборатории АН СССР о совместных работах по проблеме изучения микроэлементов. В частности, в этом письме он пишет «Нам представляется, что в разрешении, например, вопросов, связанных с изучением обмена тяжелых металлов (Cu, Zn, Co, Ni и др.) у животных и, в частности, у человека. Ваше участие решило бы успех этих исследований».

Это письмо имело большое значение для решения вопросов совместных работ институтами АН СССР и УССР по данной проблеме.

Письмо № 16/252 от 28 августа 1937 г.*

В украинскую Академию Наук

Изучение распространения реже встречаемых химических элементов в организмах и в среде их обитания /элементов рассеяния, микроэлементов/, в частности, исследования Биогеохимической Лаборатории Академии Наук СССР в настоящее время выяснили важную роль этих микроэлементов для физиологических процессов и т. п., что для многих сторон народного хозяйства представляет огромное значение.

Это позволило Биогеохимической Лаборатории предложить проблему изучения распространения и роли (геохимической, физиологической и т. п.) микроэлементов, как проблему, которая, по состоянию ее теоретической обоснованности и по ожидаемым практическим результатам, может и должна быть включена в народно-хозяйственный план III-го пятилетия.

Однако, необходимым условием успешного разрешения этой проблемы Биогеохимическая Лаборатория считает комплексную ее разработку на началах научной кооперации исследовательскими учреждениями всех заинтересованных в результатах этой работы органов промышленности, сельского хозяйства, здравоохранения и друг., а также институтами АН СССР, УССР, БССР.

Направляя Вам краткую докладную записку, представленную в свое время в Президиум Академии Наук СССР, мы рассчитываем на Ваше участие в постановке указанных исследований и включение их Вами в план Вашей исследовательской работы III-го пятилетия.

Мы надеемся в ближайшее время получить Ваши наиболее полные соображения о возможности и характере Вашего участия в осуществлении работ по изучению микроэлементов, как плановых задач III-го пятилетия, и о предполагаемых объеме их.

Со своей стороны, мы не замедлим заблаговременно известить Вас о совещании, которое, по инициативе Биогеохимической лаборатории, намечено в связи с данной проблемой.

Зам. директора А. Виноградов
Ученый секретарь Ш. Каминская

* / На бланке: Академия наук Союза Советских Социалистических республик.
Биогеохимическая лаборатория. Сокращенное наименование: БИОГЕЛ
Москва 17, Старо-монетный пер., д. 35. Тел. В 1-80-46
[Архив В.В. Ковальского: копия с оригинала, печ.]

Записка по поводу проблемы: «Использование рассеянных химических элементов (микроэлементов) в сельском хозяйстве (земледелии животноводстве) и в медицине» на четырех страницах была подготовлена Биогеохимической лабораторией АН СССР, в связи с планированием III-го пятилетия. Она включает шесть разделов: 1. Общие замечания; 2. Народно-хозяйственное значение систематического изучения роли микроэлементов и их использования; 3. Работы в Союзе; 4. Работы Биогеохимической лаборатории АН СССР; 5. Общая организация работ; 6. Предполагаемый план работ на ближайшие 5 лет. Последний раздел раскрывает первоочередные задачи решения проблемы:

«1) Согласовать работы в этом направлении институтов Наркомзема, Наркомпищепрома, Наркомздрава.

2) Создать на 2–3 крупных сельскохозяйственных станциях центральные постоянные Лаборатории, непосредственно ведущие исследования в поле и на животных в указанном выше направлении.

3) Обсудить все эти вопросы на совещании, собираемом по инициативе Биогеохимической Лаборатории Химической Группой АН СССР осенью.

По линии работ агрохимических, в первую очередь, выдвинуть вопросы, связанные с обменом бора, меди, цинка и др. тяжелых металлов (с привлечением НИУ, ВИУУА, Украинской Академии Наук, Ленинской Сельскохозяйственной академии (Болотный Ин-т), Биогеохимической лаборатории АН (методы определения).

По линии изучения метаболизма микроэлементов у растений – в первую очередь, марганец, медь, цинк, йод, мышьяк, радиоактивные элементы – Сельско-хоз. Академия им. Ленина (биохимическая лаборатория проф. Иванова), ВИУУА (лаборатория проф. Бобко), Институт питания, Украинская Академия Наук, Биогеохимическая Лаборатория АН СССР (методы определения).

По линии изучения этого метаболизма у животных – Сельскохозяйственная Академия им. Ленина и другие институты Наркомзема, Биогеохимическая Лаборатория АН. В ближайшее время поставить изучение обмена Cu, Zn, J и др.

По линии изучения человека – изучение обмена йода в связи с проблемой зоба, Br, Sr, Cu, Zn и мног. других химических элементов (галоидов и тяжелых металлов) в институтах ВИЭМ, институте академика Палладина и других институтах Наркомздрава, в Биогеохимической Лаборатории (методика определения)».

Записка подписана Директором Биогеохимической лаборатории, академиком В.И. Вернадским, зам. Директора, доктором химии А.П. Виноградовым, ученым секретарем Ш.Е. Каминской.

[Архив В.В. Ковальского: копия с оригинала, печ.]

Президиум Академия Наук Украины оперативно, на своем заседании (протокол № 30 § 507 от 19 сентября 1937 г.) рассмотрели письмо Биогеохимической лаборатории АН СССР о кооперации работы по изучению микроэлементов. (Архив В.В. Ковальского).

Было решено копии материалов Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР направить в институты ботаники, клинической физиологии и биохимии для выработки конкретных предложений по позициям справки. Это решение сыграло в дальнейшем положительную роль при реализации программы развития биогеохимических исследований в Институтах АН СССР и АН УССР.

В том же году в письме к В.И. Вернадскому (17.12.1937) отмечается поддержка Институтом биохимии АН УССР совместных усилий по проблеме микроэлементов, и приводятся сведения о выполняемой Отделом сравнительной биохимии работе по проблеме эволюции минерального состава тканей и минерального обмена в животном мире и проведенных предварительных организационных мероприятий. В частности, отмечается, что «Отдел сравнительной биохимии работает над проблемой эволюции (филогенеза) минерального состава тканей и минерального обмена в животном мире. В настоящее время заканчивается подготовка методик определения микро- и ультрамикроэлементов в следующих тканях: мозге, его отделах, мозговой жидкости, в мышцах скелетных, в мышце сердечной, в крови, в печени, в желчи, в некоторых железах и пр. Многие трудности этой большой работы уже преодолены. К концу 1938 г. предполагается закончить первый цикл исследований.

Начиная с 1939 года, предполагается развертывание работ в 2-х направлениях: расширить круг изучаемых элементов и приступить к исследованию обмена ряда микроэлементов.

Помощь Вашей лаборатории, как первой в Союзе, взявшей за изучение микроэлементов, нам понадобится уже с 1938 г. Мы выражаем Вам благодарность, за предложение поделиться с нами Вашим опытом в деле установления методов химического анализа микроэлементов в животных тканях.

Отдел сравнительной биохимии считает созыв совещания в Москве по вопросам изучения микроэлементов совершенно необходимым.

С другой стороны, считаем долгом, известить Вас, что отдел сравнительной биохимии собрал по Украине сведения обо всех лабораториях биологического типа, работающих над проблемой минеральных веществ, и предполагает планировать разработку этой проблемы в УССР. План работ над проблемой минеральных веществ по Украине мог бы войти в общий план III пятилетки Академии Наук СССР.

Очень просим Вас прислать нам план Ваших работ на ближайший год и известить нас о сроке созыва совещания при Биогеохимической Лаборатории Академии Наук СССР».

Следует отметить, что до этого работы по исследованию роли микроэлементов для развития растений, животных и человека в Советском Союзе систематически не велись. Важную роль в становлении проблемы «Использование рассеянных химических элементов (микроэлементов) в сельском хозяйстве (земледелии, животноводстве) и медицине», сыграло обсуждение этих вопросов на заседаниях Химической группы и Биогеохимической лаборатории АН СССР

В эти годы В.В. Ковальским и А.П. Виноградовым конкретно рассматриваются вопросы о совместных работах по микроэлементам. Их встречи в Москве и Киеве, последующая совместная работа привели к полному взаимопониманию и дружеским отношениям на многие годы.

Таким образом, по предложению В.И. Вернадского и А.П. Виноградова Отдел сравнительной биохимии включился в 1937 г. в исследования химического элементарного состава живых организмов. В продолжение работ, начатых В.В. Ковальским еще в Одессе, исследуется обмен микроэлементов у млекопитающих и микроэлементный состав арктических рыб. В.В. Ковальским было проведено изучение суточных, сезонных и приливо-отливных ритмов химического состава животных организмов и установлено, что в разных условиях таксономические группы характеризуются не только определенным содержанием химических элементов, но и характером периодической, сезонной, суточной или приливо-отливной изменчивости их элементарного химического состава (динамические характеристики) [6, 11].

Как первый результат совместных исследований Отдела сравнительной биохимии Института биохимии АН УССР и Биогеохимической лаборатории АН СССР можно привести сотрудничество по определению микро- и ультраэлементов в нервной ткани, в частности, головном мозге позвоночных.

В конце 30-х годов профессором А.П. Виноградовым выдвигается известная концепция о биогеохимических провинциях, которая особенно увлекла В.В. Ковальского. В эти же годы сотрудниками Биогеохимической лабораторией впервые исследовались провинции урвской эндемии в Читинской области и эндемического зоба в Дагестане. Впоследствии эти провинции так же изучаются В.В. Ковальским, а затем профессором В.В. Ермаковым в 1989–2020 гг. [5, 7] – руководителем лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, заслуженным деятелем науки РФ, лауреатом Премии им. А.П. Виноградова РАН.

В мае 1939 г. Институтом биохимии АН УССР организуется первая в СССР конференция по вопросам сравнительной биохимии. По приглашению Президиума Академии наук Украины, для участия в конференциях – по сравнительной биохимии и изучению пегматитов и редких элементов, в Киев приезжают академики В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман (председатель сессии на конференции по проблеме пегматитов), профессор А.П. Виноградов и др.

В.И. Вернадский председательствовал на одном из заседаний конференции по сравнительной биохимии.



*Рис. 2. А.П. Виноградов, Т.П. Шестерикова и В.В. Ковальский.
Прогулка по Днепру во время Всесоюзной конференции по сравнительной биохимии. 1939 г.*

Участники конференции с огромным интересом восприняли выступление Владимира Ивановича о значении биогеохимии в познании жизни. В нем он утверждал важную роль жизни в истории планеты, единство ее с геохимической средой, предвидя и понимая будущее развитие химии органических биогенных соединений с химическими элементами среды, особенно с металлами. Выступление произвело огромное впечатление на присутствующих. На конференции были заслушаны доклады А.В. Благовещенского, А.П. Виноградова, В.В. Ковальского, А.В. Нагорного и других. К сожалению, на конференцию не смогли присутствовать Х.С. Коштыянец и Е.М. Крепс – признанные ученые, много сделавшие для становления и развития сравнительной физиологии в стране.

О поездке в Киев и встречах с киевлянами В.И. Вернадским сделаны записи в дневниках [2, 13], в частности, он пишет: «...Встретили меня очень хорошо. Мы приехали раньше обоих заседаний. Нас встретили на вокзале – с машиной – устроили это все Палладин и Ковальский, который очень интересуется биогеохимией. С Палладиным я был знаком и раньше, а с Ковальским только теперь познакомился. Его интересы в области сравнительной физиологии...». В.И. Вернадский вспоминает В.В. Ковальского и как своего корреспондента. Приведем ниже несколько писем, ставших доступными авторам статьи.

В одном из писем к В.В. Ковальскому Владимир Иванович высоко оценивает результаты исследований, выполненных под руководством В.В. Ковальского, О.Я. Гужовской.

Письмо от 17 мая 1940 г.

В.И. Вернадский – Ковальскому В.В.

Киев Украина
Улица Леонтовича, 9, кв. 3.
Профессору В.В. Ковальскому

Москва 2 Дурновский пер. 1^б кв. 2
17.V. 1940 г.

Многоуважаемый Виктор Владиславович,
я прочел с большим удовольствием и интересом статью Гужовской в Биох. журнале¹. Нельзя ли получить у Вас ее оттиск. [*Это первые точные цифры в области, где мало работ для некоторых элементов. Придется позже дать исчерпывающий состав*].

Посылаю Вам свои статьи¹ из другой области м. б. Вы прочтете.
Всего хорошего. Вспоминаю удовлетворением киевскую поездку прошлого года.
Ваш В. Вернадский.

[Архив В.В. Ковальского: оригинал.]

Комментарии:

- ¹. Оттиски статей В.И. Вернадского с автографом: «Проф. В.В. Ковальскому от автора».
– Проблемы биогеохимии. II. О коренном материально-энергетическом отличии живых и косных естественных сил тел биосферы. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1939. – 34 с.
– О значении радиологии для современной геологии: Определение геологического возраста // Труды 17-й сессии Международного геологического конгресса СССР, 1937. – М., 1939. – Т. 1. – С. 215–239
– Sur les variations du poids atomique des elements chimiques sur la Terre // Comptes Rendus (Doklady) de L'Académie des Sciences de L'URSS 1936. Volume III (XII), № 3 (98). S. 129–133. (Об изменениях в атомном весе химических элементов на Земле // Труды (Доклады) Академии наук СССР 1936. Том III (XII), № 3 (98). С. 129–133)

В ответном письме В.В. Ковальский, вместе с благодарностью за присланные научные материалы подчеркивает значение работ В.И. Вернадского.

Письмо от 10 июля 1940 г.

В.В. Ковальский – Вернадскому В.И.

Киев, 10.VII. [19]40

Глубокоуважаемый Владимир Иванович!

Для меня большой радостью явилось Ваше внимательное отношение к работам, выходящим из моей лаборатории. Прилагаю оттиск Вам уже известной работы О.Я. Гужовской¹ и из той же серии, работы О.В. Лобачевской².

Весьма Вам признателен за присылку Ваших статей – «Проблемы биогеохимии...», ч. II и «О значении радиологии...».

Для биохимиков, особенно работающих в области эволюционной биохимии, Ваши статьи являются источниками идей, дающих пищу для бесконечных размышлений.

В Ваших замечательных положениях об отличии живых и косных естественных тел позвольте биохимику и эволюционисту видеть глубокое философское обоснование сравнительной биохимии.

Искренне преданный Вам Виктор Ковальский.

Киев, Леонтовича, 9, кв. 3.
Виктор Владиславович Ковальский

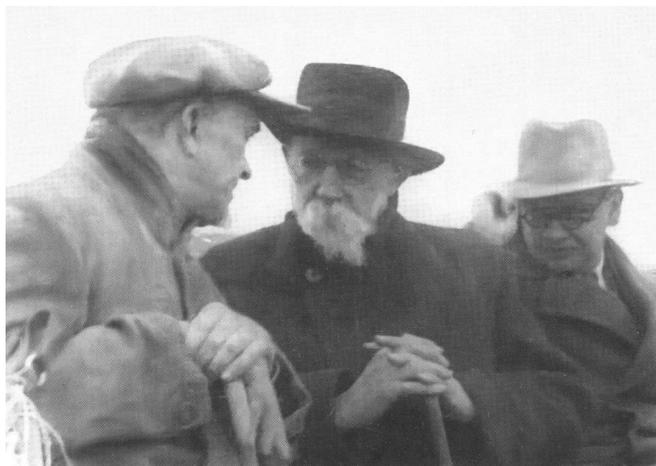
АРАН, ф. 518, оп. 3, спр. 788, арк. 1 [8].

Комментарии:

¹ Гужовская Ольга Яковлевна, биохимик, старший научный сотрудник отдела сравнительной биохимии Института биохимии АН УССР. Оттиск статьи: «Вміст металів у печінці та жовчі хребетних тварин». [Содержание металлов в печени и желчи позвоночных] Повідомлення І. Біохімічний журнал. – 1939. – Т. 14. – № 3. – С. 519–548.

² Лобачевская Ольга Владимировна, биохимик, младший научный сотрудник отдела сравнительной биохимии Института биохимии АН УССР; Оттиск статьи: Лобачевська О.В. «Матеріали до вчення про мінеральний склад серцевого мускула хребетних» [Материалы к учению о минеральном составе сердечной мышцы позвоночных] Біохімічний журнал. – 1940. – Т. 14. – № 1–231. – С. 31–58.

В первые месяцы войны, В.В. Ковальский с Институтом биохимии и АН УССР из Киева эвакуируется в г. Уфу. Здесь он продолжает научно-организационную деятельность в АН УССР и Бактериологическом институте имени И.И. Мечникова Народного Комиссариата здравоохранения Башкирской АССР.



*Рис. 3. Н.Г. Холодный, В.И. Вернадский и Г.Я. Багдасарянц.
Прогулка по Днепру во время Всесоюзной конференции по сравнительной биохимии. 1939 г.*

Письмо от 04 октября 1941 г..*

А.П. Виноградов – Ковальскому В.В.

*[г. Уфа, ул. Свердлова, д.88, кв. 2
Профессору Виктору Владиславовичу Ковальскому]*

Дорогой Виктор Владиславович!

Я узнал, что Вы находитесь в Уфе. Очень буду рад, если Вы черкнете мне о своей жизни. О наших условиях жизни Христина Густавовна пишет Алисе Викторовне.

У меня к Вам есть вопросы, для меня очень важные, на которые Вы, может быть, были бы любезны мне ответить.

1. Где сотрудники лаборатории Плотникова, работавшие по получению индия (Фиалков?). Ведут ли они эту работу и где? Не сможет ли он мне написать об этом, не задерживаясь.

2. Где Бабко? Может быть, он напишет мне, чем он сейчас занят. Нам хотелось бы его привлечь к работе аналитической комиссии, здесь в Казани.

3. Сообщите, где сотрудники Севастопольской Станции.

За все эти сведения я буду Вам глубоко признателен.
Привет Вам и Вашей супруге.
Ваш А. Виноградов (А.П. Виноградов)

*г. Казань, ул. Чернышевского, 18. Академия Наук СССР.
БИОГЕЛ, А.П. Виноградов*

* На бланке: Академия наук Союза Социалистических Республик:
Директор Биогеохимической лаборатории. Сокращенное наименование: БИОГЕЛ.
Москва 17, Старомонетный пер., д. 35. Тел. В 1-80-46. Дата: 4 октября 1941.
[Архив В.В. Ковальского: оригинал]

Под руководством В.В. Ковальского разрабатываются вопросы лечения гнойной или раневой инфекции экстрактами, полученными из консервированной трупной кожи, с помощью которых ускоряется заживление ран и язв (Институт биохимии), изучаются вопросы биохимической регенерации крови и свойства белков, связанных с проявлением иммунитета к некоторым заразным болезням (Институт физиологии и переливания крови), проводятся исследования по вопросам биохимии биогенных стимуляторов академика В.П. Филатова [12].

В Институте биохимии В.В. Ковальский продолжает работы по изучению химической изменчивости и минеральному обмену организмов. О состоянии работ по эволюционной направленности Ковальский регулярно докладывает на заседаниях Отделения биологических наук АН УССР.

В годы эвакуации Ковальский не прерывает связи с сотрудниками биогеохимической лаборатории и другими коллегами.

Письмо от 27 февраля 1943 г.

В.В. Ковальский – В.И. Вернадскому

г. Уфа, 27.II.[19]43

Глубокоуважаемый Владимир Иванович!

Узнав, что Вы находитесь в Боровом, сейчас же решил Вам написать. С каким сожалением приходится думать о том, что Вы оторваны от нормальных условий работы. Это, вероятно, несколько затормозило оформление Ваших замечательных идей, излагавшихся в выпусках «Проблемы биогеохимии», за которыми следят все биологи и биохимики. Нам, киевлянам, пришлось особенно тяжело, пережить гибель наших библиотек, рукописей, журналов лабораторных наблюдений и пр. Материалы моего отдела сравнительной биохимии (в Институте биохимии) все погибли, сотрудники рассеялись. Все придется создавать снова. Удастся собрать только то, что было опубликовано (по проблемам эволюции минерального обмена и химической изменчивости организмов), но большая часть добытых нами данных уже не существует. Удалось ли Вам видеть последнюю статью¹ мою по вопросу о периодической химической изменчивости организмов? Она была напечатана в журнале «Успехи современной биологии» (том XIV, вып. 3, 1941 г.) в самом начале войны. Оттиски все погибли, вследствие чего я не имел возможности выслать Вам. Мне очень хотелось бы получить Ваши замечания по поводу этой статьи. Ваши замечания имели бы значение для последующей моей работы. Был бы Вам чрезвычайно признателен за каждое критическое указание.

Прошу простить за принесенное Вам беспокойство.

Всегда с большой радостью вспоминаю встречу с Вами в Киеве и прогулку по Днепру во время конфер[енции]. по сравнительной биохимии.

Искренне уважающий Вас и глубоко преданный Вам
профессор В. Ковальский

*(г.Уфа, Цеховой пер. 3, кв. 3, проф. Виктор АРАН. Ф. 518. Оп. 2. Д. 56
Владиславович Ковальский)*

Комментарии

^{1 В} статье «Периодическая изменчивость химических свойств организмов и ее биологическое значение» (1941) подведены некоторые итоги многоплановых исследований, проведенных Ковальским в 1935–1941 годах в отделе сравнительной биохимии [12]. В качестве эпиграфа к тексту автор обращается к строкам из поэмы «Храм природы» Эразма Дарвина, написанной в 1803 году, отражающий суть исследований статьи: «Химический состав свой изменять Должны все формы жизни в вечном споре».

По инициативе Биологического отделения Академии Наук УССР в Уфе (1943) организуется конференция по проблемам органической эволюции. Для участия в конференции приглашаются И.Н. Буланкин, В.И. Вернадский, А.П. Виноградов, Г.Ф. Гаузе, Х.С. Коштыянец, Е.М. Крепс, А.В. Нагорный, Л.А. Орбели, И.И. Шмальгаузен и др. Шла война, и многие из приглашенных ученых по объективным причинам не смогли прибыть на конференцию. В основном на ней были представлены известные ученые Украины: Палладин А.В., Третьяков Д.К., Ермаков Н.В., Ковальский В.В., Маркевич А.П., Гришко Н.Н., Дроботько В.Г., Зеров Д.К. и другие.

Письмо от 24 апреля 1943 г.

А.П. Виноградов – Ковальскому В.В.

[г. Уфа, Пушкинская ул. 74.

Академия Наук УССР

Профессору Виктору Владиславовичу Ковальскому]

г. Казань, 24 апреля 1943 г.

Многоуважаемый Виктор Владиславович!

Очень признателен за Ваше приглашение. Во время юбилейных дней был у Владимира Ивановича в Боровом, откуда только что вернулся. Я с удовольствием принял бы участие, но думаю, что заседание уже прошло? Я хотел бы сделать сообщение о биогеохимических провинциях.

В ближайшее время мы, по-видимому, переедем в Москву. Ждем Вас к себе. Христина Густавовна подробно пишет о нашем житье Алисе Викторовне.

Еще раз прошу принять мою благодарность за присланное приглашение и передать мой привет Вашей супруге.

Уважающий Вас А. Виноградов.

г. Казань, ул. Чернышевского, 18. Академия Наук СССР.

А.П. Виноградов

[Архив В.В. Ковальского: оригинал].

В связи с 80-летием со дня рождения академика Владимира Ивановича Вернадского Академия Наук Украины широко отметила знаменательную дату Великого ученого – основателя и первого Президента Украинской Академии наук. На совместном объединен-

ном заседании Отделения физико-химических и математических наук АН УССР, посвященном юбилею, наряду с другими выступлениями ведущих ученых Украины (академики Будников П.П., Соколовский А.Н. с докладом «В.И. Вернадский – как ученый», член-корреспондент Бурксер Е.С. – «В.И. Вернадский – основоположник геохимии») профессор В.В. Ковальский делает доклад «Работы академика В.И. Вернадского в области биогеохимии». В нем он остановился на некоторых идеях и исследованиях В.И. Вернадского в области биогеохимии и отношения ее к биохимическим аспектам эволюции.

В том же году В.В. Ковальский переезжает в Москву. И этот Московский наиболее плодотворный период деятельности ученого продлится 30 лет [9, 10].

Так начиналось комплексное решение проблем биологической роли микроэлементов и их применения в народном хозяйстве страны на основании фундаментальных идей В.И. Вернадского, А.П. Виноградова и В.В. Ковальского.

Литература

1. Александр Павлович Виноградов: творческий портрет в воспоминаниях учеников и соратников: к 110-летию со дня рождения. М.: Наука, 2005. 382 с.
2. Вернадский В.И. Дневники. 1935–1941. Кн.2 1939–1941. М.: Наука, 2006. С. 95–97, 107.
3. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки (1922–1932 гг.). М.-Л., 1940. С. 19 [Химический состав земных веществ в связи с химией Земной коры, 1922].
4. Виноградов А.П. Химический элементный состав организмов моря / Отв. ред. Э.М. Галимов; [сост. Л.Д. Виноградова]. М.: Наука. 2001. 620 с.
5. Ермаков В.В. 90 лет биогеохимии в России // Современные тенденции развития биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 34–58 [Тр. Биогеохимич. лаб. Т. 25]
6. Ермаков В.В., Ковальский Ю.В. Проблема биоритмов в работах В.В. Ковальского // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии: Материалы VI–XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006–2010 гг.) М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 137–144.
7. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементов. М.: издание РАН, 2018. 386 с.
8. Избранные научные труды академика В.И. Вернадского. Т. 2. Владимир Иванович Вернадский. Переписка с украинскими учеными. Кн. 2. переписка Д-Я Ч. 1. Д-Н. А-Н.- Киев, 2012. С. 243–245.
9. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
10. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. М.: Наука, 1982. 78 с.
11. Ковальский Ю.В. Основные этапы жизни и научного творчества Виктора Владиславовича Ковальского // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии: Материалы VI–XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006–2010 гг.) М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 4–7.
12. Ковальский Ю.В. Ритмы земной жизни: О жизненном пути и творчестве В.В. Ковальского. М.: Наука, 2006. 191 с.
13. Мочалов И.И. Владимир Иванович Вернадский. М.: Наука, 1982. 488 с. (С. 321–322, 365).
14. Kovalsky V.V. Geochemical ecology and problems of health // Philos. Trans. Soc., 1979. I B. 288, 185–191.

ORGANIZATION OF THE RESEARCHES ON THE USAGE OF TRACE ELEMENTS IN AGRICULTURE AND MEDICINE. DOCUMENTS

Yu. V. Kovalsky and V. V. Ermakov

In the mid-thirties of the last century, the Biogeochemical laboratory of the USSR Academy of Sciences made a proposal to develop the problem of usage of trace elements in agriculture and medicine. For this purpose, research institutions of the USSR Academy of Sciences, the Ukrainian SSR, the Belarus SSR and branches of national economy and health were involved.

This article presents some materials on the organization of complex research on this problem, as well as part of the correspondence on this question between the Biogeochemical laboratory of the USSR Academy of Sciences (Vernadsky V. I., Vinogradov A. P.) and the Institute of Biochemistry of the Academy of Sciences of the USSR (Palladin A.V. and Kovalsky V. V.) in during 1935–1943.

Keywords: biogeochemistry, trace elements, comparative biochemistry, geochemical ecology, letters, history.

УДК 550.4.574

В.И. ВЕРНАДСКИЙ И РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОНЦЕПЦИЙ В ТЕОРИИ БИОСФЕРЫ

С.А. Остроумов

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
биологический факультет, Москва, Россия*

В.И.Вернадский (1863–1945) в своих трудах разработал ряд новых представлений о сложной, динамичной и закономерным образом организованной природной системе, которую называют биосферой. Он наполнил этот ранее существовавший термин глубоким и новым содержанием. Последующие поколения ученых продолжают разработку многих фундаментальных вопросов, сформулированных или продвинутых в трудах В.И. Вернадского. Цель данной публикации – еще раз вернуться к рассмотрению ряда фундаментальных положений и концепций В.И. Вернадского в тех формулировках, которые были даны в его публикациях, и кратко их прокомментировать в контексте современных исследований.

Ключевые слова: биосфера, живое вещество, миграция химических элементов, окружающая среда, антропогенные воздействия.

Введение

Наиболее известной работой В.И. Вернадского (1863–1945) считают книгу «Биосфера» [1, 2]. В этой книге и последующих публикациях В.И. Вернадский неоднократно формулировал свои концепции, приводил их обоснование и анализировал связи между ними.

Рассмотрим некоторые из важнейших концепций, находящиеся в центре внимания публикаций В.И. Вернадского, в том числе следующие концепции: 1) биосфера; 2) живое вещество как фактор изменения лика Земли; 3) биогенная миграция атомов химических элементов; 4) биогеохимические принципы; 5) роль человека как фактора воздействия на биосферу. Заранее отметим, что автор не ставит своей целью сделать обзор работ В.И. Вернадского и последующих исследователей.

Биосфера

Сам термин биосфера, как известно, существовал до В.И. Вернадского. Он освещал в своих трудах генезис и эволюцию содержания этого термина. В.И. Вернадский писал: «Понятие «биосферы», т. е. «области жизни», введено было в биологию Ламарком (1744–1829) в Париже в начале XIX в., а в геологию Э. Зюссом (1831–1914) в Вене в конце того же века. В нашем столетии биосфера получает совершенно новое понимание» [3, с. 324]. В другом месте В.И. Вернадский пишет о вкладе и других исследователей: «...выявилось ясное представление о биосфере – области жизни, охватывающей атмосферу, гидросферу и сушу, высказанное впервые, мне кажется, Вик д-Азиром, крупным врачом и биологом»

[3, с. 106]. В этом месте В.И. Вернадский дает ссылку на публикацию этого автора (F. Vicq d'Azyr), датированную 1786 годом. В своей инновационной интерпретации термина биосфера В.И. Вернадский делает акцент на особую роль живого вещества в изменении лика Земли и роль биогенной миграции химических элементов.

Живое вещество и его роль в формировании лика Земли

В.И. Вернадский считал, что в формировании его представлений очень большую роль сыграли его размышления о живом веществе. Он писал: «Вещество биосферы резко и глубоко неоднородно» [3, с. 127]. И далее: «Живое вещество охватывает и перестраивает все химические процессы биосферы, действенная его энергия, по сравнению с энергией косного вещества, уже в историческом времени огромна. Живое вещество есть самая мощная геологическая сила, растущая с ходом времени. Оно живет не случайно и независимо от биосферы, но есть закономерное проявление физико-химической ее организованности. Его образование и существование есть ее главная геологическая функция» [3, с. 127]. Эти слова до сих пор звучат свежо и дают пищу для ума современных исследователей [4–36]. Приходится признать, что даже после В.И. Вернадского, после признания триумфа его идей, далеко не все ученые смогли воспринять мысли Вернадского о роли живого вещества. Даже среди крупных геологов, живших позднее, было недопонимание этого важного тезиса о роли живого вещества и о явлениях жизни они писали, как о факторе, просто «осложняющем» некие геологические закономерности.

Миграция атомов химических элементов

В трудах В.И. Вернадского многократно встречается выражение, ставшее фиксированным термином в его теории биосферы: «биогенная миграция атомов». Вернадский рассматривал многие биологические феномены (эволюцию, метаболизм, физиологические функции организмов) как форму проявления биогенной миграции атомов.

В.И. Вернадский связывал сущность жизни с активизацией миграции атомов химических элементов. Поэтому он почти всегда предварял выражение «миграция атомов» прилагательным «биогенная».

Надо признать, что выражение «биогенная миграция атомов» полюбилось последующим исследователям в области геохимии и биогеохимии. Автору этой статьи приходилось читать современные публикации, где выражение «биогенная миграция элементов» встречалось более десяти раз на одной странице.

Более детальное обсуждение вопроса о влиянии живых организмов на миграцию атомов химических элементов проведено автором в некоторых других публикациях [27, 30, 32, 35, 37, 38].

Биогеохимические принципы

В.И. Вернадский сформулировал три биогеохимических принципа. В формулировках этих принципов используется вышеупомянутый термин «биогенная миграция атомов».

Первый принцип. «Биогенная миграция атомов химических элементов в биосфере всегда стремится к максимальному своему проявлению» [3, с. 283].

Второй принцип. «Эволюция видов в ходе геологического времени, приводящая к созданию форм жизни, устойчивых в биосфере, идет в направлении, увеличивающем биогенную миграцию атомов биосферы» [3, с. 283].

В качестве третьего принципа В.И. Вернадский предложил следующее положение: «... в течение всего геологического времени... заселение планеты должно было быть

максимально возможное для всего живого вещества, которое тогда существовало» [3, с. 286]. Интересно, что обсуждение этого принципа В.И. Вернадский проводил в тесной связи с обсуждением и цитированием им работ Ч. Дарвина. О его работе «Происхождение видов путем естественного отбора» (1859) В.И. Вернадский писал, как о «книге, перевернувшей научную жизнь человечества» [3, с. 287]. Биогеохимические принципы Вернадского продолжают глубоко интересовать современных исследователей. О некоторых разработках в продолжение этой линии в научном анализе явлений и процессов в биосфере написано в работах [30, 32, 35].

Человек как фактор воздействия на биосферу

В.И. Вернадский в своих работах, написанных во второй половине его жизни, включил в свой анализ биосферы ту роль, которую стал играть человек. Он писал: «Человек... изменяет лик планеты, создает бесчисленное множество новых в истории биосферы физико-химических процессов... [3, с. 247].

Во время жизни Вернадского еще практически не использовалось выражение «антропогенные воздействия», ставшее популярным в научной и публицистической лексике значительно позже. Но В.И. Вернадский фактически предвидел грядущий драматизм во взаимодействии человека и биосферы. Вышецитированная фраза Вернадского продолжалась так: «...человек... меняет характер биосферы... пока действует более-менее бессознательно». Необходимо учитывать интеллигентность лексики Вернадского. Он сознательно смягчил свою формулировку, в противном случае она звучала бы с большим негативизмом. Интересно, как продолжил свое изложение В.И. Вернадский после вышеуказанной фразы. Он деликатно написал: «В ноосфере урегулирование этой функции человека должно явиться одной из основных черт ее будущей структуры» [3, с. 247]. Как мы хорошо знаем, пока еще ситуация очень далека от того, что Вернадским прекрасно и деликатно названо «урегулированием» [3].

В этой краткой публикации невозможно сделать полный обзор даже основных концепций В.И. Вернадского и автор не ставит это своей целью.

Более детальное обсуждение важных теоретических положений в учении Вернадского о биосфере и некоторые попытки использования новых фактов, полученных в современных исследованиях (например, в работах [5–22]), для анализа поставленных В.И. Вернадским вопросов, сделаны в ряде публикаций [23–25, 27, 29, 30].

Заключение

В заключение отметим следующее.

В.И. Вернадский сформулировал важнейшие концептуальные положения и предвосхитил дальнейшее развитие исследований, которые в наше время получили название наук об окружающей среде. Во времена Вернадского самого этого термина «окружающая среда» (*environment*) в его современном понимании с его громогласностью и приоритетностью как ключевого слова – не существовало. Вернадский своим учением о биосфере предвосхитил появление важнейшей области современной науки – наук об окружающей среде (*environmental sciences*).

В.И. Вернадский поразительным образом избежал догматизма, формулируя свои взгляды. Он сформулировал важнейшие узловые темы для научного анализа и начал этот анализ. Современные ученые продолжают этот анализ и с удивлением обнаруживают, что новые факты либо укладываются в его концепции, либо креативно дополняют их, но формулировки Вернадского не становятся архаичными.

Хотелось бы также подчеркнуть, что В.И. Вернадскому удалось дать прекрасный и, в сущности, недостижимый пример того, что в современной науке называют междисциплинарный подход к анализу фундаментальных научных проблем.

Современные ученые продолжают с интересом перечитывать труды В.И. Вернадского и благодарят его за пищу для ума и концептуальное формулирование вопросов, продолжающих волновать научную общественность и находящих важнейшие приложения в жизни общества.

Благодарность. Автор благодарит профессора В.В.Ермакова и многих сотрудников Института геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН, а также участников организованных ими научных форумов за обсуждение проблем геохимии и биогеохимии.

Литература

1. Вернадский В.И. Биосфера. Ленинград: издательство НХТИ, 1926. 146 с.
2. Вернадский В.И. Биосфера. Мысли и наброски. М.: Издательский дом Ноосфера, 2001. 244 с.
3. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
4. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1991. 272 с.
5. Добровольский Г.В. К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского “Биосфера”. Развитие некоторых важных разделов учения о биосфере // Экологическая химия, 2007. Том 16. № 3. С.135–143.
6. Ермаков В.В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды // Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. М.: ВАСХНИЛ, 1985. С. 28–35.
7. Ермаков В.В. Биогеохимические провинции: концепция, классификация и экологическая оценка // Основные направления геохимии. М.: Наука, 1995. С.183–196.
8. Ермаков В.В. Геохимическая экология как следствие системного изучения биосферы. // Тр. биогеохим. Лаб., 1999. Том 23. С. 152–158.
9. Ермаков В.В. Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Technogenesis and biogeochemical evolution of the biospheric taxons). М.: Наука, 2003. С. 5–22.
10. Ермаков В.В. Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия, 2015. № 3. С. 203–221.
11. Ермаков В.В., Карпова Е.А., Корж В.Д., Остроумов С.А. Инновационные аспекты биогеохимии. М.: ГЕОХИ, 2012. 346 с.
12. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 298 с.
13. Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Карпова Е.А. Эколого-биогеохимические исследования условно-фоновой территории // Новые идеи в науках о Земле, 1974. № 5. С. 5–6.
14. Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В. Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых аномалий // Геохимия, 2015. № 11. С. 978–978.
15. Ермаков В.В., Сарьян В.К. Развитие исследований по применению новых информационных технологий в экологическом мониторинге и биогеохимии // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 2018. Том 21. № 3. С. 129–134.
16. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. Москва: Наука, 2008. 312 с.
17. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Боев В.А., Барабанщикова Л.Н., Чудинова Е.А. Особенности количественного определения селена в биоматериалах // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование, 2010. № 3. С. 206–214.
18. Лубкова Т.Н., Пухов В.В., Шестакова Т.В., Тропин И.В., Котелевцев С.В., Остроумов С.А. Изучение взаимодействия некоторых химических элементов с водорослями: проверка спо-

собности к биосорбции // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии, 2015. Том 24. № 4. С. 25–31.

19. Остроумов С.А. О функциях живого вещества в биосфере // Вестник Российской академии наук, 2003. Том 73. № 3. С. 232–238.

20. Остроумов С.А. Поиск подходов к решению проблемы глобальных изменений: элементы теории биотическо-экосистемного механизма регуляции и стабилизации параметров биосферы, геохимической и геологической среды // Вестник Московского университета. Серия 16. Биология, 2005. № 1. С. 24.

21. Остроумов С.А. Химико-биотические взаимодействия и новое в учении о биосфере В.И. Вернадского. М.: Макс-пресс, 2009. 92 с.

22. Остроумов С. Биологические фильтраторы – важная часть биосферы // Наука в России, 2009. № 2. С. 30–36.

23. Остроумов С.А. Новая типология вещества и роль ex-living matter (ELM) в биосфере [New typology of matter and the role of ex-living matter (ELM)] // Ecological Studies, Hazards, Solutions, 2010. Vol.16. P. 62–65.

24. Остроумов С.А. Роль организмов в регуляции миграции химических элементов и перемещений вещества в экосистемах // Экология промышленного производства, 2010. № 3. С. 26–31.

25. Остроумов С.А. О типологии основных видов вещества в биосфере // Экологическая химия, 2011. Том 20. № 3. С. 179–188.

26. Остроумов С.А. Некоторые вопросы химико-биотических взаимодействий и новое в учении о биосфере // Ecol. Studies, Hazards, Solutions, 2011. Vol.17. P. 1–20; <https://www.researchgate.net/publication/273574855>;

27. Остроумов С.А. Биотическая регуляция миграции химических элементов: выявление принципов // Экологическая химия, 2011. Том 20. № 1. С.43–50.

28. Остроумов С.А. Изучение вопросов химико-биотических взаимодействий в биосфере // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии, 2012. Том 21. № 4. С. 5–19.

29. Остроумов С.А. Современное развитие некоторых идей В.И. Вернадского // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2013. Том 15. № 3. С. 17–22; <https://www.researchgate.net/publication/269088415>;

30. Остроумов С.А. Четвертый и пятый биогеохимические принципы // Успехи наук о жизни, 2013. № 6. С. 69–71.

31. Остроумов С.А. Детализация концепций В.И. Вернадского о роли живого вещества в биогеохимии биосферы // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии, 2015. Том 1. С. 30–32.

32. Остроумов С.А. Развитие наук о биосфере и геохимическая среда: четвертый биогеохимический принцип // Экологические и биологические системы. 2015. С. 161–165.

33. Остроумов С.А. Изучение биосферы и химико-биотические взаимодействия. Москва: МАКС-Пресс, 2016. 28 с. ISBN 978-5-317-05302-4.

34. Остроумов С.А. Новые аспекты роли организмов и детрита в детоксицирующей системе биосферы // Экологическая химия, 2017. Том 26. № 3. С. 165–174.

35. Остроумов С.А. О роли биоты и биогенного вещества в биосфере. Четвертый биогеохимический принцип // Биогеохимия – научная основа устойчивого развития и сохранения здоровья человека. Тула: ТГУ, 2019. Том 1. С. 61–63.

36. Остроумов С.А. О функциональной биосферной роли живого и биогенного вещества. Четвертый биогеохимический принцип // Экологическая химия, 2019. Том 28. № 4. С. 211–215.

37. Остроумов С.А., Ермаков В.В., Зубкова Е.И., Колесников М.П., Колотилова Н.Н., Крупина М.В. О роли моллюсков в биогенной миграции элементов и самоочищении воды // Ecological Studies, Hazards, Solutions, 2006. Vol. 11. P. 77–79.

38. Остроумов С.А., Колесов Г.М. Редкие и рассеянные элементы в биогенном детрите: новая сторона роли организмов в биогенной миграции элементов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2010. Том 12. № 1. С. 153–155.

VERNADSKII V.I. AND DEVELOPMENT OF FUNDAMENTAL CONCEPTS IN THE BIOSPHERE THEORY

S.A. Ostroumov

V.I. Vernadsky (1863–1945) in his works developed a number of new ideas about the complex, dynamic and structured natural system, which is called the biosphere. He filled this pre-existing term with a new and deep content. Subsequent generations of scientists continue developing many fundamental questions formulated or advanced in the writings of V.I. Vernadsky. The purpose of this publication is to once again return to the consideration of a number of fundamental principles and concepts of V.I. Vernadsky in the verbal formulations that were given in his publications, and briefly comment on them in the context of modern research.

Keywords: biosphere, living matter, migration of chemical elements, environment, anthropogenic impact.

УДК 550.4.01

КОНЦЕПЦИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО О БИОГЕННОЙ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ)

Е.П. Янин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, Россия e-mail: yanin@geokhi.ru*

В статье рассматриваются основные положения концепции В.И. Вернадского о биогенной миграции химических элементов и ее роли в геохимической истории биосферы.

Ключевые слова: биосфера, живое вещество, биогеохимические функции, химический элемент, биогенная миграция, геохимические циклы, техногенез.

Важнейшей задачей геохимии является детальное познание истории химических элементов, участвующих в различных процессах, происходящих в биосфере. Геохимическая история элементов на нашей планете «может быть всегда сведена к их разнообразнейшим движениям, перемещениям, которые мы в геохимии будем называть их миграциями» [5, с. 43], и «в значительной мере основана на изучении законов таких миграций» [5, с. 89]. Именно в результате геохимической миграции создается «атомная геометрия пространства-времени, выражаемая в истории и распределении атомов» Земли [5, с. 14], а все протекающие геохимические процессы, в конечном счете, проявляются «в движениях химических элементов в земной коре – в переносах, концентрациях, переходах этих элементов из одного соединения в другое» [6, с. 187].

Общая миграция химических элементов вызывается определенными силами земной природы – внутренними или внешними, идет под влиянием энергии Солнца, энергии тяготения и воздействия внутренних частей земной коры на биосферу. «Все эти перемещения элементов, чем бы они не вызывались, укладываются в системы определенных подвижных равновесий; в частности, в истории отдельных химических элементов они выявляются в замкнутых геохимических циклах – в круговоротах атомов» [6, с. 244], представляющих собой совокупность последовательно происходящих геохимических явлений и процессов, в ходе которых химические элементы мигрируют, участ-

вуют в различных физико-химических превращениях с образованием минералов и других соединений, претерпевают изменения изотопного состава и возвращаются в исходное состояние. Геохимические циклы непрерывно осуществляются как посредством круговорота элементов из одной геосферы в другую (большой геохимический цикл), так и в пределах конкретной геосферы (малый геохимический цикл). Большой геохимический цикл связан с преобразованием вещества земной коры в процессах выветривания-осадкообразования-метаморфизма-магматизма-выветривания; малый геохимический цикл – с круговоротом элементов атмосферы, почв, грунтовых вод и живого вещества, или с преобразованием горных пород в процессах выветривания-сноса-осадкообразования-выветривания. Образование живого вещества и разложение органических веществ образуют единый биологический круговорот атомов, который идет в биосфере повсеместно, в разных формах и с разной интенсивностью.

В.И. Вернадский показал, что живое вещество (совокупность живых организмов, в данный момент существующих в биосфере, выраженной в массе, элементарном химическом составе, мерах энергии и характере пространства) есть самая мощная геологическая сила биосферы, действенная его энергия по сравнению с энергией косного вещества (т. е. «лишенной жизни материи») в историческое время огромна [3, 7, 18]. «Своею жизнью живые организмы непрерывно вызывают огромные перемещения – миграции химических элементов, отвечающие массам вещества, во много раз превышающим массу самого живого вещества. Составляя небольшие доли процента по весу вещества биосферы, взятого в целом, живые организмы вызванным ими движением охватывают все вещество биосферы» [8, с. 37]. Живому веществу принадлежит ведущая роль в круговороте многих химических элементов, причем всякий растворимый, но нелетучий элемент может совершать естественный круговорот только через биосферу. Именно «живое вещество является носителем и создателем свободной энергии, ни в одной земной оболочке в таком масштабе не существующей. Эта свободная энергия – биогеохимическая энергия – охватывает всю биосферу и определяет в основном всю ее историю. Она вызывает и резко меняет по интенсивности миграцию химических элементов, строящих биосферу» [10, с. 131–132], и определяет так называемую биогенную миграцию атомов [2], которая «проявляется в виде движения – ухода и прихода определенных химических соединений и отдельных химических элементов – из живого вещества и в живое вещество в процессах питания, дыхания, выделений, размножения, характеризующих живое вещество» [8, с. 58–59], и представляет собой «форму организованности первостепенного значения в строении биосферы» [6, с. 231]. Таким образом, биогенная миграция химических элементов вызывается тремя различными процессами жизни: 1) метаболизмом живого организма (его дыханием, питанием, различными отбросами), 2) ростом организмов, 3) размножением, увеличением числа организмов.

Живое вещество биосферы коренным образом отличается от косного вещества, а связь между ними осуществляется только в форме биогенной миграции атомов [2]. Между косной частью биосферы, «ее косными природными телами и живыми организмами, ее населяющими, идет непрерывный материальный и энергетический обмен, материально выражающийся в движении атомов, вызванным живым веществом. Этот обмен в ходе времени выражается закономерно меняющимся, непрерывно стремящимся к устойчивости равновесием. Оно проникает всю биосферу, и этот биогенный ток атомов в значительной степени ее создает» [10, с. 22–23]. Существует резкая разница в темпе биогенной миграции химических элементов по сравнению с миграцией элементов «косного остова» биосферы. Миграция химических элементов в косной среде идет с исключительной медлительностью и, как общее правило, выявляется только в длительности геологического времени. Биогенная миграция элементов резко выявля-

ется в исторически длительном времени [2]. Одновременно биогенная миграция химических элементов «является огромным планетным процессом, ... строящим и определяющим геохимию биосферы и закономерность всех происходящих на ней физико-химических и геологических явлений, определяющих организованность этой земной оболочки» [10, с. 163]. Миграция химических элементов в биосфере – есть великий планетный процесс движения земных атомов, непрерывно длящееся больше двух миллиардов лет согласно определенным законам [6].

В.И. Вернадский показал, что в биосфере одновременно существуют два типа биогенных миграций химических элементов [9]:

- 1) биогенная миграция, в геологическое время не меняющаяся;
- 2) биогенная миграция эволюционного процесса, не меняющаяся в масштабе исторического времени, но резко меняющаяся в аспекте геологического времени.

Влияние живого вещества на миграцию химических элементов проявляется двояким путем [7]:

- а) частью путем природного обмена, когда организмы проводят химические элементы через свои тела;
- б) частью путем изменения природных соединений без проведения их через свои собственные тела (что особенно ярко представлено в геохимической работе человечества).

Способность живых организмов вызывать движение химических элементов (т. е. биогенную миграцию) В.И. Вернадский назвал биогеохимическими функциями живого вещества, которые захватывают практически все химические элементы, распространяются на всю планету, не зависят от территориальных условий и химически отражаются на окружающей организм внешней среде [8].

Согласно В.И. Вернадскому [6], существуют следующие формы биогенной миграции:

1) Первая (и основная) форма – биогенная миграция, генетически, непосредственно связанная с веществом живого организма (дыхание, питание, внутренний метаболизм, размножение), количественное значение которой определяется массой живого вещества, существующего в данный момент на Земле.

2) Вторая форма – миграция, связанная с интенсивностью биогенного тока атомов; она может быть резко различна при одном и том же количестве атомов, захваченных живым веществом.

3) Третья форма – миграция атомов, производимая организмами, но генетически и непосредственно не связанная с входением или прохождением атомов через их тело. Она «производится техникой их жизни» (постройки термитов, муравьев, кораллов и т. п.), но своего исключительного развития достигла после возникновения цивилизованного человечества и максимально проявлена в наше время, когда вырабатывается новая форма биогенной миграции элементов, создаваемая человеческой техникой. Вернадский называет ее технической биогенной миграцией [2]. Совокупность геохимических и минералогических процессов, вызываемых технической – инженерной, горно-технической, химической, сельскохозяйственной – деятельностью человека, была позже названа А.Е. Ферсманом [14] техногенезом, а миграция элементов, обусловленная этой деятельностью, получила название «техногенной миграции» и сейчас широко используется в научной литературе.

4) Четвертая форма – те «косвенным образом связанные с живым веществом изменения в положении атомов, которые являются следствием брошенных организмами в биосферу новых соединений» (например, миграция, вызванная созданием свободного кислорода «зелеными организмами или изменением химических комбинаций, созданных гением человека») [6, с. 243].

Оценивая скорость и геологическую значимость биогенной миграции химических элементов В.И. Вернадский пришел к заключению, что следует различать:

1) Биогенную миграцию атомов 1-го рода для микробов и одноклеточных организмов, которая до недавних пор резко преобладала на Земле, это была «самая мощная биогенная планетная геологическая сила, самое мощное геологическое проявление живого вещества» [8, с. 163].

2) Биогенную миграцию атомов 2-го рода для многоклеточных организмов.

3) Биогенная миграция атомов 3-го рода, которой в настоящее время овладел человек, и которая идет «под влиянием его жизни, воли, разума в окружающей среде» [9, с. 247]. В настоящее время «история человечества вступила... в фазу, в которой биогенная миграция атомов 2-го рода встала на второй план по сравнению с биогенной миграцией атомов 3-го рода, которая сейчас доминирует на нашей планете» [9, с. 253]; биогенная миграция атомов 3-го рода есть следствие биогеохимической функции человечества (как части живого вещества), является одним из самых грандиозных геохимических процессов и «представляет форму организованности первостепенного значения в строении биосферы» [6, с. 231]. Вернадский подчеркивал, что эта миграция элементов растет в ее проявлении в массе вещества планеты в геометрической прогрессии [8]. Техническая работа человечества, сложно руководимая его мыслью – созданием, обуславливает появление в биосфере «огромной новой формы биогеохимической энергии» [8], «человек становится геологической планетной силой, в таком масштабе в истории нашей планеты раньше небывалой» [8, с. 87], человек «меняет внешний вид, химический и минералогический состав окружающей среды, своего местообитания. Его деятельность с каждым веком становится более мощной и более организованной. Натуралист не может видеть в ней ничего другого, как естественный процесс того же порядка, как все другие геологические явления... Человек ... изменил течение всех геохимических реакций» [8, с. 238–239], изменил «химические процессы биосферы в такой степени, которая сравнима в своем геологическом значении с биогенной миграцией 2-го рода и 1-го рода всех организмов вместе взятых» [9, с. 253].

Необходимо отметить, что с точки зрения терминологии (науки о терминах), словосочетание «биогенная миграция атомов 3-го рода» является термином, в котором использованы так называемые произвольные признаки. Такие термины достаточно трудно входят в научную терминологическую систему. Возможно, в силу этого термин «биогенная миграция атомов 3-го рода» как бы заменился термином «техногенная миграция элементов». Одновременно произошла, если не подмена, то, по крайней мере, заметное сужение объема соответствующего понятия. В частности, традиционным является разделение (классификация) геохимической миграции (ближайшее родовое понятие) на 4 вида (ближайшие видовые понятия) [11, 12]: механическая миграция, физико-химическая миграция, биогенная миграция, техногенная миграция, что приводит к логической ошибке, поскольку последняя есть вид биогенной миграции. Утверждается также, что в ноосфере главную роль играет техногенная миграция, которая, будучи (в рассматриваемой выше классификации) видовым понятием, тем не менее, является «высшей формой миграции» и включает в себя и все «низшие формы» – механическую, физико-химическую и биогенную миграции (таким образом становясь, почему-то, родовым понятием, что приводит, по крайней мере, к логической ошибке). Понятие о биогенной миграции атомов 3-го рода, сформулированное В.И. Вернадским и еще требующее своего терминологического оформления, по своему объему больше, нежели понятие о техногенной миграции химических элементов. С позиций формальной логики эти два понятия находятся в отношении субординации (подчинения объемов), когда понятие меньшего объема (техногенная миграция) составляет часть понятия с большим объемом (биогенная миграция

атомов 3-го рода), они находятся в родовидовых отношениях (техногенная миграция есть вид биогенной миграции 3-го рода). На практике же обычно эти два понятия отождествляют, тогда как биогенная миграция атомов 3-го рода определяется не только технической деятельностью человека. С одной стороны, человечество есть часть живого вещества, в связи с чем, способно вызывать миграцию химических элементов, связанную с его материальным субстратом (что, кстати, в определенных случаях может приводить к негативным эколого-гигиеническим последствиям). С другой стороны, подчеркивал В.И. Вернадский, здесь мы сталкиваемся с новым фактором – с человеческим сознанием, с научной мыслью, которая выявляется как сила, имеющая небывалое значение в истории биосферы и практически всех химических элементов. «Это явилось следствием мощного развития научной мысли, научного исследования и охваченной наукой техники и труда человеческих обществ» [9, с. 251]. Естествознание и неразрывно с ним связанная техника проявляются в наш век как мощная геологическая сила, резко меняющая биосферу [8]. Действительно, как точно подметил С.Н. Булгаков, «в науке строятся не только логические модели действительности, но и создаются проекты воздействия на нее» [1, с. 193]. Идеи, – по образному выражению русского поэта и философа Николая Белозерова, – семена будущих событий.

В настоящее время масштабы проявления биогенной миграции атомов 3-го рода («антропогенной миграции элементов»), наиболее ярким проявлением которой является техногенез («техногенная миграция элементов»), настолько велики, что она обуславливает не только увеличение уровней содержания в окружающей среде химических элементов и их соединений («техногенное загрязнение»), но и способствует кардинальному изменению основных физико-химических параметров среды их миграции, вплоть до формирования геохимических обстановок и геологических образований, до недавнего времени в природе не существовавших [13, 15–17]. Собственно техногенные преобразования захватывают огромные территории, проявляются в коренной трансформации всех компонентов биосферы и представляют собой главный фактор, определяющий экологические особенности многих регионов мира, а в конечном счете и условия существования человека. В то же время деятельность человека и ее проявление в биосфере «не есть случайное явление, зависящее от воли человека», а есть отдельный факт общего природного явления, закономерного и обусловленного эволюционным развитием биосферы как среды «жизни и разума». Именно поэтому этот факт должен рассматриваться и изучаться как «природный процесс, корни которого лежат глубоко и подготавливались эволюционным процессом, длительность которого исчисляется сотнями миллионов лет» [10, с. 28]. Перед человеком открылись «перспективы, каких еще никогда не существовало на нашей планете, и в пределах планеты не видно границ, которые могут быть поставлены биогенной миграции атомов 3-го рода, руководимой человеческим разумом» [9, с. 253], в геологической истории биосферы перед человеком, – убежден В.И. Вернадский, – открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой труд и свой разум на самоистребление [4]. В идеале решение многих современных экологических проблем сводится к разумному управлению биогенной миграцией атомов 3-го рода, от интенсивности и специфики проявления которой в существенной мере зависят качество среды обитания в отдельных районах и организованность биосферы в целом.

Литература

1. Булгаков С.Н. Сочинения в 2 т.: Т. 1. М.: Наука, 1993. 603 с.
2. Вернадский В.И. О некоторых основных проблемах биогеохимии // Известия АН СССР. ОМОН. Серия геологическая. 1938. Том 18. № 1. С. 19–34.
3. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.

4. Вернадский В.И. Несколько слов о ноосфере // Успехи современной биологии 1944. Том 18. Вып. 2. С. 113–120.
5. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 1. М: Изд-во АН СССР, 1954. 696 с.
6. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 422 с.
7. Вернадский В.И. Живое вещество. М: Наука, 1978. 358 с.
8. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. М: Наука, 1980. 320 с.
9. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М: Наука, 1987. 339 с.
10. Вернадский В.И. Философские мысли натуралиста. М: Наука, 1988. 520 с.
11. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
12. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
13. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
14. Ферсман А.Е. Геохимия: Т. 2. Л.: Химтеорет, 1934. 354 с.
15. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. М.: ИМГРЭ, 1999. 68 с.
16. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Труды Биогеохимической лаборатории, т. 24). М.: Наука, 2003. С. 37–75.
17. Янин Е.П. Геохимические последствия хозяйственной деятельности человека // Экологическая экспертиза. 2017. № 3. С. 2–43.
18. Янин Е.П. Учение В.И. Вернадского о живом веществе, его биогеохимических функциях и геохимической роли в биосфере // Экологические системы и приборы. 2017. № 3. С. 45–55.

CONCEPT OF V.I. VERNADSKY ON THE BIOGENIC MIGRATION OF CHEMICAL ELEMENTS (BASIC PROVISIONS)

E.P. Yanin

The article sets out the main provisions of the concept of V.I. Vernadsky on the biogenic migration of chemical elements and its role in the geochemical history of the biosphere.

Keywords: biosphere, living matter, biogeochemical functions, chemical element, biogenic migration, biogeochemical principles, technogenesis.

UDC: 550.4.574:556

THE GENERAL LAWS OF CHEMICAL ELEMENTS COMPOSITION DYNAMICS IN THE BIOSPHERE

V.D. Korzh

*P.P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences (IORAS),
Moscow, Russia, e-mail: okean41@mail.ru*

The dynamics of global flows of matter in the biosphere have been studied. The general law of redistribution of average elemental composition in the biosphere between the solid and liquid phases (lithosphere-hydrosphere) is established. In these processes, the main role is played by “living matter”. The most active processes of redistribution of mean elemental compositions in the biosphere take place in the places of “life attracting” (biogeochemical barriers) such as ocean-atmosphere, river-sea, and hydrosphere-lithosphere. The result of these processes is a general relative increase in the concentrations of trace elements in the environment of living organisms.

Keywords: biosphere, dynamic, lithosphere, hydrosphere, elemental composition, evolution, nonlinearity.

Introduction

The global strategy of environmental protection is connected not only with the scale of techno origin influence. The task of revealing “vulnerable points” in complex natural systems becomes one of the most important problems for today. Complex natural systems may be destroyed even in case of a slight influence on such points. So, the environmental protection needs the knowledge of regularities and evolution of systems’ vital activity.

The key point of investigation of the specificity of the biosphere elemental composition formation is the determination of patterns of redistribution of elemental average concentrations among various phases, like solid-liquid – gaseous (i.e., the lithosphere – the hydrosphere – the atmosphere), which occurs as a result of global continuous processing of inert matter by living matter [3–7]. Our task here is to investigate this process in the system “lithosphere – hydrosphere” given the integrated involvement of living matter in it. It is also necessary to take into consideration here that the differences existing between the proto lithosphere and biosphere elemental compositions can be only found if the regularities in the evolution of the biosphere elemental compositions are determined [1].

Method

We consider the elemental composition of the biosphere as a whole possessing its specific organization-level and emergence characteristics, i.e. irreducibility of the system features to several properties of its consistent elements. When passing through the living material, the inert matter changes towards an increase in its order level and formation of a new structure. Interaction of the elements within the system has a particular role. Hence, the used methodology suggests some subordination of the system elements to the general laws of the system evolution.

The scourge of all scientific fields that study complex systems consisting of a large number of interacting parts is the abundance of information that needs to be processed to obtain a detailed description of the system. To reduce the amount of information to any acceptable size, they resort to the so-called information compression, as a rule, accompanied by its partial loss.

For example, instead of tracking the trajectories of gas particles in the kinetic theory of gases they go to the averaged characteristics e.g. use the pressure of the gas. The synergetic approach compresses information without any loss information-by switching from variables or state parameters to order parameters based on the principle of subordination, and the order parameter, in turn, is a function of state parameters (circular causality principle). Order parameters play a dominant role in the concept of synergy. They “subordinate” separate parts, i.e. determine the behavior of these parts. The relationship between order parameters and individual parts of the system is called the subordination principle [2, 5]. Successful determination of the parameters of the order usually leads to the discovery of the laws of life of a complex system. In our work, the mean concentrations of chemical elements in certain parts of the biosphere, expressed in g-mol/l and g-mol/kg, were chosen as order parameters.

Results and discussion

A.P. Vinogradov has published some data for the contents of chemical elements in the major types of the Earth's crust rocks and in stony meteorites [9] which underlie our constructions. The graphic presentation of the comparisons of stony meteorites and the lithosphere average elemental compositions as shown in Fig. 1 provides determination of the following

Shelving the point regarding the processes occurring in separate parts of the system, we only use the concepts "input" and "output". We regard the ocean as a complex system where transformations of the material that is received through a geochemical barrier "river-sea" (the input) provide an average elemental composition of the ocean (the output) [5, 6].

The diagram for the dependence of the average elemental composition of ocean & river waters is presented in Fig. 2. Assuming the quantity of the studied elements is equal to 64, the correlation coefficient is equal to 0.94. The line corresponding to the equation as obtained by the linear regression method makes up the angle of 34° with the abscissa axis, $\text{tg } \alpha = 0.67$. The fact that all the elements are located on one side of the line (or on the line precisely), forming an angle of tangent equal to 0.70 with the abscissa axis, also deserves attention.

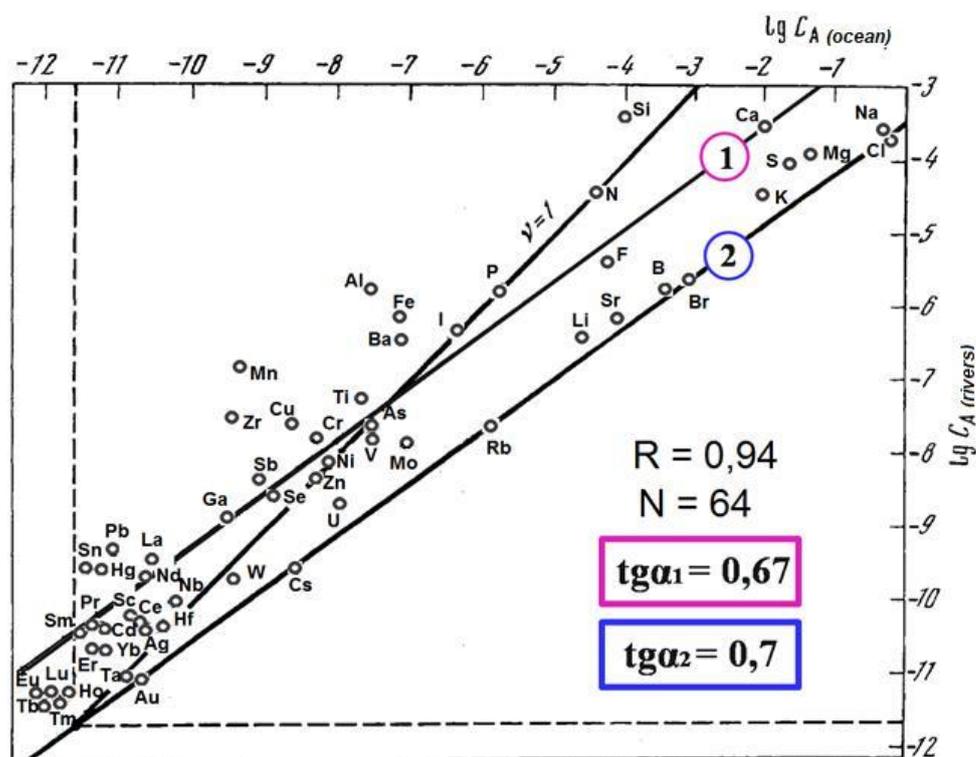


Fig. 2. Ratios of average concentrations for elements in ocean and river flow

The actual equality of the tangent for the line inclination angle as obtained by the linear regression method and the tangent ratio for the line reflecting the pattern of material transformation & migration in the barrier "ocean-atmosphere" (Fig. 2), indicates the equality of constants for the nonlinearity of the average elemental compositions redistribution processes as occurring between the dissolved and solid phases in absolutely different geochemical barriers "ocean-atmosphere" and "river-sea". The basic generality of geochemical barriers is placed where life is concentrated. The deficiency of concentration of chemical elements is overcome by the purposeful work of "living matter", which, acting in concert as an integrity system, turns chemical elements from insoluble to soluble in the hydrosphere and from soluble to insoluble when the environment is soil. The general nonlinear character of the dependence of average elemental compositions redistribution processes between the dissolved and solid fractions in the matter that is received through barriers lithosphere – "living matter" – hydrosphere, river – "living matter" – sea and ocean – "living matter" – the atmosphere on their initial concentrations which we have found suggests the following important conclusion. The

biogeochemical reaction of elements existing in micro concentrations in nature does not generally repeat the reaction of their chemical analogs that are present in the lithosphere and the hydrosphere in macro concentrations. It is especially significant to consider when solving any environmental problems and also when radioactive isotope in the biosphere is investigated.

Conclusions

The general patterns of average elemental compositions redistribution in the biosphere between solid and liquid phases (i.e., lithosphere – hydrosphere) have been determined for the first time. This process is most active in biogeochemical barriers, i.e. in places of "the life condensation" and runs under a nonlinear regularity that has been unknown before. This process running in various natural systems has practically the same parameter of nonlinearity (ν) approximately equal to 0.7 (for proto lithosphere – "living matter" – lithosphere $\nu = 0.75$; for the river – "living matter" – ocean system $\nu = 0.67$ and for the ocean – "living matter" – atmosphere $\nu = 0.7$). For the contemporary factual level of knowledge, these estimations of nonlinearity indices are practically negligible. Hence, it is for the first time that the existence of a universal constant of the nonlinearity of elemental composition evolution in the biosphere has been proved and its quantitative evaluation has been made. The nonlinearity index of biogeochemical processes obtained by the author is a universal constant that reflects the law of biogenic redistribution of chemical elements in the biosphere during its evolution. This corresponds to the biosphere concept of V.I. Vernadsky's [8]. This constant can be used to assess the stability of the biosphere to the anthropogenic transformation of terrestrial systems on a global scale, including the biogeochemical cycles of the hydrosphere and soil cover.

References

1. Ermakov, V.V., Karpova, E.A., Korzh, V.D., Ostroumov, S.A. Innovative aspects of biogeochemistry. M.: Izd. GEOKHI, 2012. 340p. (in Russian).
2. Knyazeva H. The Synergetic Principles of Nonlinear Thinking // World Futures. 1999. Vol. 54. № 2. P. 163–181.
3. Korzh V.D. Some general laws governing the turnover of substance within the ocean-atmosphere-continent-ocean cycle// Journal of Research Atmosphere, 1974. 8(3–4). 653–660 p.
4. Korzh V.D. Geochemistry of the Elemental Composition of the Hydrosphere. Moscow: "Nauka", 1991. 243 p. (in Russian).
5. Korzh V.D. V.I. Vernadsky and the problem of the evolution of the elemental composition of the Biosphere (synergetic approach) // In V.I. Vernadsky in a contemporary context. Moscow: Noosphere, 2003. P. 121–133 p. (in Russian).
6. Korzh V.D. Biosphere. The formation of elemental compositions of the hydrosphere and lithosphere. Saar-brucken: Lambert Academic Publishing. 2017. 63 p.
7. Korzh V.D. Transfer of trace elements in the ocean-atmosphere-continent system as a factor in the formation of the elemental composition of the Earth's soil cover // Environmental Geochemistry and Health, 2019. P. 41–45.
8. Vernadsky V.I. Living Matter and Biosphere. Moscow: Nauka, 1994, 672 p. (in Russian).
9. Vinogradov A.P. Average content of chemical elements in the main types of magmatic rocks of the Earth's crust // Geokhimiya, 1962. № 7. P. 555–571 (in Russian).

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИКИ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОСФЕРЕ

В.Д. Корж

Изучена динамика глобальных потоков вещества в биосфере. Установлен общий закон перераспределения среднего элементного состава в биосфере между твердой и жидкой фазами (литосфера-гидросфера). В этих процессах главную роль играет "живое вещество". Наиболее

активные процессы перераспределения средних элементных составов в биосфере происходят в местах "притяжения жизни" (биогеохимические барьеры), таких как океан-атмосфера, река-море и гидросфера-литосфера. Результатом этих процессов является общее относительное увеличение концентраций микроэлементов в среде обитания живых организмов.

Ключевые слова: биосфера, динамика, литосфера, гидросфера, элементный состав, эволюция, нелинейность.

УДК: 550.3

АКТУАЛЬНЫЕ ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ЗАИНТЕРЕСОВАННЫЙ ВЗГЛЯД

В.К. Сарьян

*ФГУП Научно-исследовательский институт Радио, Москва, Россия
e-mail: sarian@niir.ru*

В статье показана техническая возможность создания новой научной технологической платформы мирового уровня, которая может решить цивилизационную задачу – задачу повышения адаптационного потенциала абонента современного человека до необходимого уровня, что должно обеспечить ему устойчивое существование и развитие в современной окружающей среде. Высказаны предположения о возможных целях и задачах ученых биогеохимиков при использовании возможностей работы на этой платформе и будущих заказчиков и потребителей результатов научных исследований.

Ключевые слова: адаптационный потенциал человека, деградация окружающей среды, чрезвычайные ситуации, биогеохимические исследования

Введение

Любое глобальное событие становится поводом заново осмыслить цели и задачи проводимых исследований. И этот доклад надо рассматривать в этом ключе.

Возникшая в конце 2019 года пандемия коронавируса COVID19 относится только к одному из видов чрезвычайных ситуаций, которые можно квалифицировать как:

– Природные ЧС – это опасные географические, геологические (землетрясения), гидрологические (наводнения), метеорологические, космогенные явления, а также природные пожары.

– Техногенные ЧС – это радиационные, химические, гидродинамические, транспортные аварии и катастрофы, а также взрывы, пожары и др.

– Биолого-социальные ЧС – это эпидемии, эпизоотии, эпифитотии и возникновение новых видов заболеваний.

Но глобальный размах до масштабов пандемии биолого-социальная ЧС – COVID-19 и возникшие проблемы с ее идентификацией и мерами по ликвидации, и главным образом вызванный и не затухающий до сих пор информационный шторм, пожалуй, первый раз в новейшей истории обратили серьезное и, главное, долгое внимание государственных деятелей как развитых, так и развивающихся стран на необходимость предварительной междисциплинарной подготовки к развитию ситуаций при ЧС глобального масштаба и необходимости прислушиваться к разработкам ученых. Мы все наблюдали захватывающие воображение академические междисциплинарные семинары и круглые столы, где наряду с вирусологами и медиками, выступали и физики, даже физики-ядерщики, и математики, и химики, и социологи, и экономисты. К сожалению,

надо отметить, что в дискуссиях не приняли участие биогеохимики: вызванный COVID-19 размах междисциплинарности их не коснулся.

Еще один урок из COVID-19 – необходимость тотального экспертного и индивидуального информационного управления поведением людей–абонентов во время развития ЧС, что значительно снижает риск человеческих и материальных потерь.

Для реализации этой задачи необходима развитая инфокоммуникационная сеть (ИКС) и организация квалифицированного управления с помощью созданных и поддерживаемых в актуальном состоянии экспертных систем.

Но пандемия коронавируса покажется незначительным событием по сравнению, не дай БОГ, мощного землетрясения в современном мегаполисе с числом жителей не менее 20 миллионов людей, или взрыва на одной АЭС, опять же не дай БОГ. А если эти события совпадут.

Пандемия COVID-19 наглядно показала недостаточность проводимых в настоящее время все-таки разрозненных научных междисциплинарных исследований.

Поиски решения

Дело в том, что кризис заставил мыслить глобально, заставил нас ощутить возросшую взаимосвязанность и уязвимость мира и, на мой взгляд, он показал необходимость поиска «точки сбора» всех проводимых научных исследований. Оказалось, что нам не хватает целостного знания, нам необходима тотальная междисциплинарность. Для этого надо собрать все информационные результаты проводимых отдельно научных исследований в единую базу знаний, найти «точку сбора» этих данных, необходимо определить единую цель и объект этой тотальной междисциплинарности, сформировать метасистему – новую системную конструкцию, в которую уже сложившиеся системы входят как составные части и при этом обеспечивается сочетание определенной самостоятельности множества центров принятия решений и их скоординированное участие в решении главной задачи – достижение устойчивого жизнеобеспечения социума [2, 5].

Мы предлагаем рассматривать устойчивое жизнеобеспечение социума как результат достижения устойчивого существования и развития каждого человека-абонента современной инфокоммуникационной среды (ИКС), поэтому в качестве цели и объекта функционирования создаваемой метасистемы будут определены как:

- повышение адаптационных возможностей абонента ИКС и
- индивидуализированная экспертная система абонента для любого времени и для любого места нахождения абонента, обеспечивающей его устойчивое существование.

Насколько известно автору, такой подход излагается в литературе впервые. Как показывает анализ последствия любой ЧС, потери от ее возникновения имеют тенденцию к возрастанию из-за того, что современный человек почти утрачивает адаптационные возможности взаимодействия с окружающей средой из-за возросшей антропогенной нагрузки на природу, связанной с тенденцией концентрации населения в мегаполисах, увеличения темпов жизни и мобильности населения, быстрого изменения технологий без должного анализа его последствий и т. д.

Поэтому адаптация, как приспособление человека к изменяющимся условиям существования, представляет собой узловой момент его жизнедеятельности, поскольку состояние здоровья человека во многом определяется именно его адаптационными резервными способностями–потенциалом [7] и, особенно, активизацией их в критический момент возникновения ЧС. Причем адаптация, в общем случае, подразумевает и взаимодействие человека с обществом (негативные социальные, экономические и др. аспекты). Мы предлагаем повысить индивидуальный адаптационный потенциал абонента до необходимого уровня за счет использования достижений инфокоммуникационных технологий.

Как определить этот необходимый уровень?

Текущий, актуальный адаптивный потенциал каждого человека должен обеспечивать ему возможность нормально взаимодействовать с окружающей средой. Поскольку на сегодняшний день нет моделей идеально здорового человека и идеальной среды обитания, то правомерно понимать термин «нормальный» как «устойчивый».

Необходимо, чтобы адаптивные возможности каждого человека соответствовали текущему состоянию окружающей среды, и он имел бы возможность предсказания изменения ее параметров и обладал бы средствами блокировать ее вредные для себя последствия, то есть обеспечивал устойчивость своего существования. Определение понятия устойчивости в теории систем: устойчивость [1] – это свойство системы (в данном случае человека) совпадать по признакам до и после изменений, вызванных действием дестабилизирующих факторов.

Для разрабатываемой метасистемы (в дальнейшем МСу), обеспечивающей доступ в любое время, в любом месте и для любого абонента к массовой услуге по индивидуализированному управлению достижением абонента необходимого уровня его устойчивости, который может быть нарушен любым неблагоприятным воздействием внешней среды (кроме, конечно космогенных явлений). Для краткости в дальнейшем будем обозначать эту массовую услугу по индивидуализированному управлению повышением адаптационного потенциала абонента как ИУПАП.

В МСу могут быть реализованы три тактики повышения адаптационного потенциала до достижения устойчивого (необходимого) уровня:

1. повышение своего потенциала естественным путем – питание, образ жизни и др.;
2. использование медикаментозных методов;
3. использование методов отложенной устойчивости [1] – должно реализоваться с помощью МСу.

Важно подчеркнуть, что использование МСу может существенно повысить эффективность и первых двух тактик, а именно путем передачи данных рекомендации абоненту на его персональный терминал как результат анализа текущих состояний окружающей среды (биогеохимическая экспертная система) и его физического состояния (экспертная система e-здоровье (e-health)) наиболее оптимальный режим для реализации первых двух типов тактик.

Представляет интерес отметить, что «все футурологические разработки современной цивилизации, все методы прогнозирования (и по большому счету – и вся наука) имеют главной целью обеспечение человечеству именно отложенной устойчивости. Предугадать и предотвратить обходится куда дешевле, чем в дальнейшем бороться с катастрофическими последствиями. Не случайно способность к предвидению будущего явилась чуть не единственным адаптационным механизмом вида *Homo sapiens*, позволившим ему в буквальном смысле покорить всю планету» [1].

Дадим определение отложенной устойчивости в МСу. Это такой вид устойчивости, который, благодаря актуальным данным мониторинговых и экспертным системам МСу, автоматически определяет наступление неблагоприятных персонально для данного абонента событий в окружающей среде и управляет его самоэвакуацией в безопасное место.

Последняя особенность чрезвычайно интересна для абонента – ведь система МСу, способна реализовать отложенную устойчивость, даже в случае, если не до конца понятна природа неблагоприятных событий (например, причина, место и время возникновения землетрясений), от которых он спасается, эвакуируясь в безопасную зону. По этой причине отложенная устойчивость, обеспечиваемая МСу, будет рассматриваться как самый эффективный способ обеспечения устойчивости любого абонента

МСу при всех возможных изменениях окружающей среды (конечно, исключаются изменения космологического масштаба).

Некоторые особенности построения МСу

Прежде чем приступить к описанию блок-схемы МСу, напомним о разработанной нами ранее концепции и внедряемой в настоящее время системы предоставления массовой услуги индивидуализированного управления спасением любого абонента при возникновении любого вида ЧС (кроме космогенного) в любом месте и любое время (для краткости эта услуга была обозначена как ИУСА). Эта услуга (приоритет РФ) широко описана в отечественной и зарубежной научно-технической литературе (например, в [3, 10, 14]), оборудование экспонировалось на международных выставках в Женеве, Ганновере, Москве, Амстердаме, Гонконге и др., было представлено и одобрено на таких авторитетных международных экспертных площадках как Международный Союз Электросвязи (МСЭ), ЭСКАТО, АТЭС и др. Об этой системе я рассказывал в своих докладах на предыдущих симпозиумах БИОГЕЛ. Поэтому я опишу в этом докладе ИУСА с такой степенью подробности, какая понадобится для описания предлагаемой метасистемы МСу.

В настоящее время, учитывая современный уровень развития инфокоммуникационной среды, ИУСА в полной объеме можно реализовать только в масштабах объекта.

Реализация ИУСА для массового абонента, оказавшегося на данном объекте в зоне ЧС, стало возможной при использовании:

- IoT в качестве датчиков среды объекта,
- Интеллектуальных абонентских устройств для связи с датчиками IoT, расположенными в данном объекте,
- Моделей развития конкретного ЧС на данном объекте, создаваемых подразделениями МЧС, цифровых карт, систем координатно-временного обеспечения (КВНО) и др.

Концепция ИУСА заключается в том, что она должна – осуществлять мониторинг текущего состояния непосредственно окружающей данного абонента среды – объекта; далее на основе этих данных встроенная экспертная система определяет начало одного из возможных и рассмотренных экспертами типа ЧС, строит сценарий прогнозирования территориального и временного развития ЧС в данном объекте от момента начала до начала катастрофической фазы и на ее основе, и на основе фиксации текущего положения абонента на объекте по навигатору, а также, принимая во внимание его статус на объекте (резидент или нерезидент), формирует на экране терминала абонента индивидуализированное управляющее сообщение по его действиям в данный момент (например, для резидента может быть указано: выключить какой-нибудь агрегат, чтобы не возникла сопутствующая возникшему типу ЧС, например ЧС₁, другие ЧС₂,...ЧС_n и указывается индивидуальный маршрут самоэвакуации из данного места до зоны безопасности на этом объекте или вблизи его с учетом отрезка времени между моментом возникновения ЧС и до начала его катастрофической фазы. Важно подчеркнуть, что на этапе создания и испытания ИУСА объектового масштаба в основном разработаны вопросы сопряженной работы отдельных узлов функционирования системы ИУСА и они будут перенесены при расширении масштабов доступа на МСу.

Надо особо отметить, что в настоящее время МСЭ в рамках специально созданной инициативной международной экспертной группы (FG-TUE-2030) разрабатывает планы по развитию сетей связи в ближайшие годы. В этих работах принимают активное участие автор этого доклада и зав. кафедрой экономического факультета ПГУ, к.т.н. Саломатина Е.В. [6, 13]. Выполнение этих планов позволяет рассчитывать на полную реализацию ИУСА не только в объектовом, но и в региональном и глобальных масшта-

бах. Стоит также отметить, что ИУСА признана FG NET-2030 одной из самых массовых востребованных услуг на сетях связи будущего поколения и будет рекомендована МСЭ для внедрения. Это обстоятельство является также весомым аргументом для обоснования выбора инфраструктуры ИУСА как базовой инфраструктуры для МСу.

Кроме того, отметим, что ИУСА можно представить как частный случай услуги МСу.

Отличия следующие:

1) ИУСА для массового абонента доступна только во времена возникновения и протекания ЧС, а МСу – должна быть доступна абоненту в любое время при любом негативном изменении параметров внешней среды,

2) система ИУСА включает в себя ограниченное число автономных научных систем, а МСу должен быть нацелен на включение и интеграцию максимального количества (в идеале – всех) функционирующих автономно сегодня и в намеченных в будущем научных коллективов (организаций), изучающих природу и общество,

3) круг потребителей и заказчиков МСу принципиально шире за счет решаемых задач: а) использование сотрудниками больших и малых по численности научных коллективов в научных исследованиях возможностей МСу, как эффективного инструмента, при проведении своих узко предметных исследований, б) возможность проведения в случае необходимости любых междисциплинарных исследований, в) обеспечение в реальном масштабе времени данными мониторинга текущих параметров окружающей среды и результатами экспертных оценок их деструктивного воздействия подразделений государственных структур (например, в РФ – МЧС, Роспотребнадзор, Министерство природных ресурсов и экологии, Министерство здравоохранения и др.). Эти организации могут выступить в качестве заказчиков и потребителей результатов научных исследований.

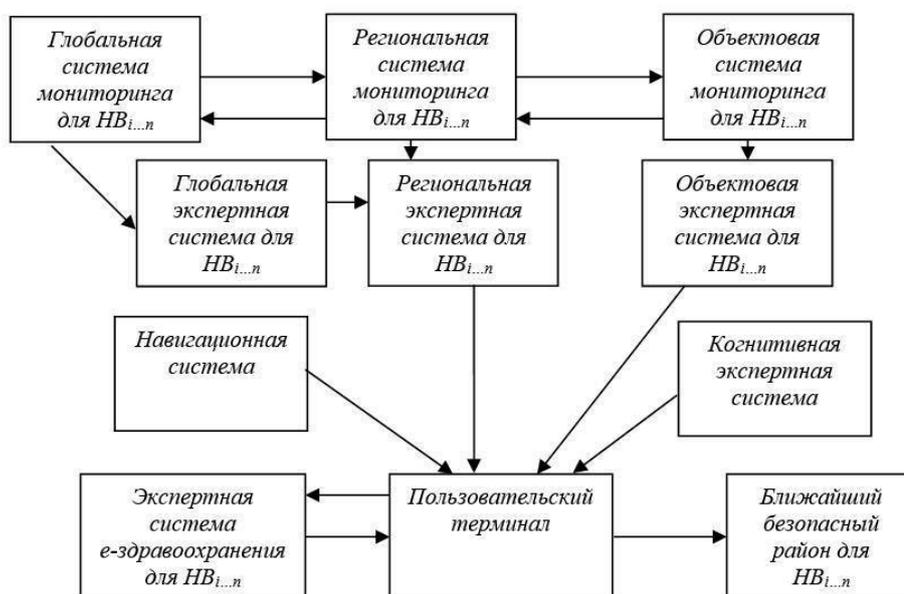


Рисунок 1. Блок-схема МСу

На рис. 1 представлена блок-схема МСу. Как видно из рис. 1, особенности и отличия инфраструктуры МСу от инфраструктуры, реализующей ИУСА, заключаются прежде всего в объединении мониторинговых и экспертных систем отдельных пред-

метных научных областей в рамках трех масштабов – объективном, региональном и глобальном. Такая конфигурация создает широкие возможности доступа абонента к ИУПАП при любом негативном воздействии на окружающую среду не только в объективном масштабе, но и в любой точке территории.

Из рис. 1 видно, что информация от всех мониторинговых систем через соответствующие экспертные системы трех масштабных уровней должна одновременно попадать на нужные абонентские устройства, которые могут быть территориально разнесены. Такую задачу можно эффективно решить с помощью российской технологии [12].

Объясним значение индекса NB_i – негативное воздействие типа i на рис.1. В данной реализации МСу может учитываться только счетное количество показателей негативного воздействия от i, \dots, n . Причем среди этих значений должны быть значения соответствующие типам природных и антропогенных ЧС. Еще надо отметить, что так как в МСу включены больше экспертных (в пределах все возможные) систем, то эффективность ИУПАП должна быть значительно выше по сравнению с ИУСА в случае возникновения ЧС, например, потому, что при формировании маршрута спасения, ИУПАП учитывает и текущее состояние здоровья абонента, определяемого экспертной системой e-здоровье.

Техническая реализуемость МСу для специалистов по инфокоммуникационным технологиям не вызывает никаких сомнений. Необходима оценка научной общности. В то же время начало работ по созданию предлагаемой метасистемы МСу может стать началом создания научной технологической платформы мирового уровня, которая решит цивилизационную задачу – задачу повышения адаптационного потенциала абонента ИКС до необходимого уровня, что должно обеспечить ему устойчивое существование и развитие в современной окружающей среде.

Заключение

Для автора очень важно отношение к созданию такой платформы биогеохимиков по следующей важной и значимой для меня причине: внимательное и заинтересованное отношение – начиная с 2014 года, благодаря профессору В.В. Ермакову – выдающемуся ученому и бессменному научному председателю БИОГЕЛ, у нас завязались тесные научные контакты, в инициативном порядке были проведены некоторые исследования, получившие мировое признание (например, [3, 11]), на основе наших первых шагов создан междисциплинарный и международный коллектив, в который уже входят ученые ФГУП НИИР, ГЕОХИ РАН, ИФЗ РАН, ИПУ РАН, ИППФ НАН РА, Сербской АН, Киргизской АН и др., начал создаваться первый опытный полигон. Об этом мы с профессором В.В. Ермаковым также выступали на предыдущих форумах БИОГЕЛ.

По мнению автора, в последнее время в условиях заметного антропогенного пресинга окружающей природы возрастает потребность в результатах биогеохимических исследований. Достаточно просмотреть приведенные в перечне литературы статьи на эту тему [4, 8, 9]. Из них видно, что будущим пользователям и заказчикам результатов биогеохимических исследований необходимы не статические данные, полученные учеными в сезонных экспедициях и затем обработанные в собранных образцах в лабораториях, а данные мониторинга и экспертной оценки состояния окружающей среды в реальном масштабе времени. Рис. 2 иллюстрирует возможность повышения эффективности функционирования МСу в случае подключения к ней биогеохимических исследований. Как показали исследования по пандемии COVID-19 состояние окружающей среды серьезно влияет на характер распространения эпидемии [8]

Автор убежден, что, используя возможности МСу, ученые биогеохимики могли бы решить сразу несколько актуальных для себя задач:

- 1) расширить пространственный ареал и тематику проводимых исследований;
- 2) получить надежных и финансово обеспеченных заказчиков и потребителей;
- 3) продемонстрировать свой вклад в процесс цифровизации экономики;
- 4) вписаться в перечень важных научных исследований, направленных на уменьшения риска потерь от природных и техногенных ЧС, которые сегодня планируются к приоритетному государственному финансированию.

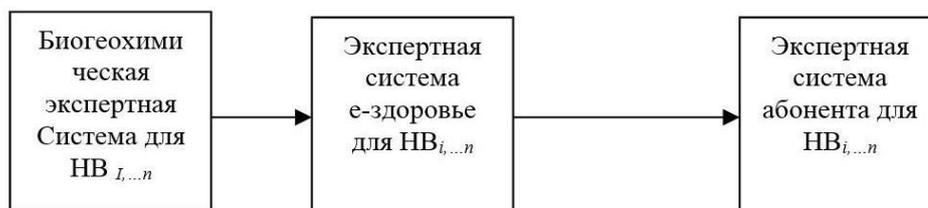


Рисунок 2. Повышение эффективности функционирования МСу в случае подключения к ней биогеохимических исследований

Одобрив создание предложенной метасистемы, ученые биогеохимики помогут решить насущную научную и актуальную социальную задачи.

Литература

1. Артюхов В.В. Общая теория систем. Самоорганизация, устойчивость, разнообразие, кризисы. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 224 с.
2. Манохина Н.В. Метасистема как объект институционального анализа // Вестник МИЭП, 2014. № 1. С. 7–16.
3. Назаренко А.П., Сарьян В.К., Ермаков В.В., Любушин А.А., Мещеряков Р.В. Междисциплинарные исследования и международное сотрудничество в период с 2014 по 2019 гг. по формированию массовой услуги по индивидуализированному управлению спасением людей при возникновении ЧС природного и техногенного происхождения // Труды НИИР, 2019. № 1. С. 4–22.
4. Попова А.Ю., Зайцева Н.В., Онищенко Г.Г., Клейн С.В., Глухих М.В., Камалтдинов М.Р. Санитарно-эпидемиологические детерминанты и ассоциированный с ними потенциал роста ожидаемой продолжительности жизни населения Российской Федерации // Анализ риска здоровью, 2020. № 1. С. 4–17.
5. Рогов Ю.И. Методологические проблемы системного анализа // Труды ИСА РАН. 2013. № 4. С. 92–110.
6. Саломатина Е.В. Разработка моделей телекоммуникационных информационно-управленческих сетей и методов их эффективного использования: дис....канд.техн.наук: 05.12.13/ Саломатина Елена Васильевна. М., 2019. 192 с.
7. Сорокин О.Г., Ушаков И.Б. Возможности и перспективы использования оценки адаптационного потенциала в практической медицине // Экология человека, 2005. № 10. С. 11–17.
8. Трусов П.В., Зайцева Н.В., Чигвинцев В.М. Оценка риска неблагоприятного течения и исхода инфекционного заболевания с использованием математического моделирования воздействия факторов среды обитания (на примере оксида алюминия) // Анализ риска здоровью, 2019. № 1. С. 17–29.
9. Хамид Сархейл, Бахрам Тахери и др. Оценка текущего состояния национальной системы управления здоровьем, безопасностью и экологией с целью интеграции, гармонизации и стандартизации защиты окружающей среды // Анализ риска здоровью // Анализ риска здоровью, 2020. № 1. С. 18–24.
10. Butenko V., Nazarenko A., Sarian V. et al. Personal safety in emergency // Innovative application for mobile phones ITU News, 2012. № 3. P. 47–49.

11. Earthquakes and Waterfloods Monitoring System with the Application of the Internet of Things (IoT). Workshop on APEC TEL58 Taipei. Chinese Taipei. 1 October 2018 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://mddb.apec.org/Documents/2018/TEL/TEL58-DSG-WKSP1/18_tel58_dsg_wksp1_000.pdf (дата обращения: 22.05.2020).

12. Sarian V., Nazarenko A. Mass service of individualized control for the population rescue in the event of all kinds of emergency situation, ITU Regional Workshop on Network 2030 jointly with ITU Forum on Future Applications and Services. Perspective 2030, Saint Petersburg, Russia, 21–23 May 2019. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.itu.int/en/ITU-T/Workshops-and-Seminars/201905/Pages/programme.aspx> (дата обращения: 22.05.2020).

13. Sarian V., Yakubovsky R., Salomatina E. Emergency situation in Smart Cities. Points of Application ICT 2030, ITU Regional Workshop on Network 2030 jointly with ITU Forum on Future Applications and Services. Perspective 2030, Saint Petersburg, Russia, 21–23 May 2019. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.itu.int/en/ITU-T/Workshops-and-Seminars/201905/Pages/programme.aspx> (дата обращения: 22.05.2020).

14. Sarian V.K., Nazarenko, A.P. Lyubushin A.A. Creating a hybrid monitoring network of global processes of natural and man-made disasters on the planet Earth, using geo-technologies of the Internet of things (GeoIoT) // First Forum GeO IoT World, 2016, 25–28 may 2016, Brussels. (Электронный ресурс) https://niir.ru/wp-content/uploads/2013/12/NIIR_Viliam-Sarian.pdf (дата обращения: 22.05.2020).

ACTUAL GOALS AND OBJECTIVES OF BIOGEOCHEMICAL STUDIES. INTERESTED VIEW

V.K. Sarian

The article shows the technical feasibility of creating a new world-class scientific technological platform that can solve the civilization problem – the task of increasing the adaptive potential of a modern person's subscriber to the required level, which should ensure him a stable existence and development in a modern environment. Assumptions are made about the possible goals and objectives of scientists biogeochemists when using the opportunities to work on this platform and future customers and consumers of the results of scientific research.

Keywords: human adaptive potential, environmental degradation, emergency situations, biogeochemical studies.

УДК: 575.1/2; 574.5; 572.1/4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПРОБЛЕМЫ СОХРАНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНОВ КАЗАХСТАНА

А.Б. Бигалиев¹, Л.М. Адилова², А.Н. Кожаметова¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

²Казахский национальный медицинский университет им С. Д. Асфендиарова
Алматы, Республика Казахстан, e-mail: aikhazha@gmail.com

В регионах интенсивной разработки природных ресурсов, в частности в зоне северного Каспия, углубляются экологические проблемы. Нужно учитывать и другой аспект проблемы, выделенный в структуре и иерархии приоритетов национальной безопасности – система информирования населения. Эта стратегически актуальная для устойчивого развития страны проблема представлена в концепции экологической безопасности, в законах об охране окружающей среды и экологической экспертизе. Эта проблема чрезвычайно актуальна для

устойчивого развития всех объектов и отраслей – сельского хозяйства (продовольственная безопасность), промышленности, энергетики, транспорта и других секторов общества. Отсюда встает проблема первоочередной необходимости оценки состояния антропогенно-нарушенных экосистем современными методами биоиндикации и биотестирования с использованием эколого-генетических методов на клеточном, организменном и молекулярном уровнях. Результаты исследования позволяют дать оценку современного состояния водных экосистем и отдаленных (генетических) последствий влияния загрязнителей на биоту и потенциальную опасность влияния на человека.

Ключевые слова: экосистема, загрязнители, биота, тяжелые металлы, полиароматические углеводороды (ПАУ).

Введение

Современные реформы в области охраны окружающей среды – обеспечение экологической безопасности, определены принципами Рио-92, Йоханнесбург-2002 и Рио-2012 [2, 17]. Они диктуют четкое распределение ответственности между субъектами и институтами государственности за переход к устойчивому развитию; определяют настоящее и будущее поколений страны природопользования в условиях вхождения в рынок; утверждают собственный экологический статус и приоритеты защиты национальных интересов в системе стран мирового сообщества и на глобальном рынке природных ресурсов. В Концепции экологической безопасности РК, принятой в 1996 году Советом Безопасности, республика оценивается экологически уязвимой страной. Поэтому экологическая безопасность включается в стратегические и фундаментальные компоненты экологической безопасности, а именно важнейшие аспекты защиты интересов и приоритетов страны в международных интеграционных процессах. Сложившаяся к началу реформ и существующая сегодня структура и объем экологических инвестиций далеко неадекватны требованиям обеспечения экологической безопасности населения, особенно кризисных зон регионов природопользования Казахстана [8, 9]. Многолетний дефицит экологических инвестиций привел к тому, что в зонах разведки, добычи, обогащения и переработки вещества, получения продукции в экологическом пространстве Казахстана возникли кризисные биогеохимические провинции. Качество жизни и здоровье населения – интегратор социально-экологического состояния общества и эффективности сложившейся в стране политики и экономики природопользования [4]. В регионах интенсивной разработки природных ресурсов углубляются экологические проблемы. Нужно учитывать и другой аспект проблемы, выделенный в структуре и иерархии приоритетов безопасности – система информирования населения [18]. Крайне редко проводится общественная экологическая экспертиза объектов природопользования. Без этого не решить проблемы концепции экологической безопасности и перехода на стратегию устойчивого развития страны природопользования.

Методы исследования

В работе использованы методы биоиндикации состояния водных и наземных экосистем; методы флористического и фауностического анализа; атомно-абсорбционная спектрометрия для определения содержания тяжелых металлов в организме тест-объектов; газо-жидкостная хроматография определения ПАУ в организме гидробионтов (полихеты, рыбы, моллюски). Проведен анализ способности гидробионтов, насекомых аккумулировать нефтепродукты и тяжелые металлы [12, 16].

Результаты исследований

Современное состояние биоразнообразия казахстанской зоны Каспия

Несмотря на суровый климат, Прикаспийский регион относительно богат на растительный и животный мир. Например, флора Мангистауской области относится к типично пустынным флорам и насчитывает 622 вида. Более половины состава флоры приходится на долю представителей семейства *Chenopodiaceae* (91 вид), *Asteraceae* (78 видов), *Brassicaceae* (62 вида), *Poaceae* (60 видов) и *Fabaceae* (42 вида) [19, 21]. Типичным растением побережья Северного Каспия является тростник, он хорошо адаптирован к сгонно-нагонным явлениям и сезонным колебаниям уровня моря. Он представлен одним видом – тростником южным (*Phragmites australis*) и вместе с другими водными растениями является местом для прикрепления икры и нагула молоди рыб, а также кормом для водоплавающих птиц и некоторых видов рыб. В бассейне Каспийского моря обитает около 130 видов и разновидностей рыб, в том числе осетровые, составляющие 90 % мирового запаса этих рыб. Многие разновидности рыб встречаются только в Каспии. Единственным морским млекопитающим является – Каспийский тюлень, который является одним из самых мелких тюленей в мире, максимальная длина 160 см и масса 100 кг. Прикаспийский регион имеет важное международное значение в жизни обитающих здесь птиц (более 100 видов), а также над территорией ежегодно пролетают миллионы перелетных птиц и в зимний период на заливах Мангистауской области зимуют тысячи лебедей и уток. По характеру пребывания их можно разделить на две группы – гнездящиеся и встречающиеся только на пролете, кочевке и зимовке. Энтомофауна пустынь данного региона изучена недостаточно полно. Из редких видов отряда чешуйчатых, занесенных в Красную книгу встречаются: четырехполосый полоз, гюрза, серый варан, пестрая круглоголовка. Численность до одной особи на один гектар. 6 видов млекопитающих, занесены в Красную книгу Республики Казахстан – длинноиглый еж, перевязка, каракал, манул, джейран и устюртский муфлон. Устюртский муфлон – обитатель чинков, гор и бессточных впадин Мангышлака – единственный представитель горных баранов Казахстана, обитающий в пустынной зоне с резко континентальным климатом. На территории Мангистауской области обитает до 6–6,5 тыс. голов этого животного [21].

Влияние загрязнения на состояние биоты региона

Отмечаются следующие изменения в жизнедеятельности ихтиофауны Северного Каспия [15]: наблюдается высокая естественная смертность приплода тюленей, массовая гибель беременных самок тюленей в весенние месяцы, высокий процент выкидышей; резко сократился объем добычи осетровых рыб; обнаружено присутствие в мышцах рыб углеводородов ряда П-алканов C_{11-36} , свидетельствующие о возможном загрязнении ихтиофауны сырой нефтью. В некоторых случаях отмечены превышение санитарных норм по тяжелым металлам и другим веществам. Отсюда, выявление, определение и количественное определение ПАУ и их метаболитов является достаточно объективным методом для оценки экологического риска. Пирен всегда присутствует в исследуемых пробах нефти (ПАУ) и является основным компонентом, т. е. пирен один из самых преобладающих ПАУ окружающей среды. Отсюда, определение пиренсодержащих компонентов в тест-объектах является доступным методом для оценки канцерогенного риска ПАУ для организма, биологической доступности и биодеградации ПАУ [11, 12, 13].

Таким образом, экологические проблемы нефтегазового комплекса Западного Казахстана, представляют серьезную угрозу всему Прикаспийскому региону, масштаб и характер может привести к катастрофе небывалого размера, ущерб от которой практически невозможно будет оценить.

В качестве биоиндикаторов нами использованы гидробионты и наземные обитатели (насекомые) широко распространенные в исследуемой зоне Каспия и р. Урал.

Проводили также определение содержания сопутствующих нефти тяжелых металлов в организме морских червей (*Nereis diversicolor*), результаты которых приведены в таблице.

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов в морских червях – полихетах вида *Nereis diversicolor* (2009 г.)

Название пробы	Навески, г	Cu мг/кг	Cd мг/кг	Pb мг/кг	Zn мг/кг	Fe мг/кг	Ni мг/кг	Sr мг/кг
Нереис (<i>Nereis diversicolor</i>) в фикс. виде	0,87	6,8	0,098	92,18	30,02	350,71	3,15	7,02

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в морских червях – полихетах вида *Nereis diversicolor* (2010 г.)

Название пробы	Навески, г	Cu мг/кг	Cd мг/кг	Pb мг/кг	Zn мг/кг	Fe мг/кг	Ni мг/кг	Sr мг/кг
Нереис (<i>Nereis diversicolor</i>) в фикс. виде	0,87	7,3	0,91	1,3	32,2	360,3	3,8	8,01

Как следует из данных табл. 1, наибольшую способность к накоплению в организме полихет проявили железо, свинец, цинк и медь.

Таблица 3

Содержание бенз(а)пирена в тканях полихет из прибрежной зоны северного Каспия

Объект	Содержание бенз(а)пирена, мкг/кг	$X_{\text{ср}}$, мкг/кг
<i>Nereis diversicolor</i>	1,20	1,084
<i>Nereis diversicolor</i>	1,01	
<i>Nereis diversicolor</i>	1,04	

Наши исследования показали, что для оценки влияния ПАУ в организме морских червей (*Nereis diversicolor*) и гидробионтов наиболее чувствительным и достоверным является метод анализа с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентными и УФ детекторами. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 4

Содержание бенз(а)пирена в тканях моллюсков из прибрежной зоны северного Каспия

Объект	Содержание бенз(а)пирена, мкг/кг	$X_{\text{ср}}$, мкг/кг
<i>Unio pictorum</i>	1,03	0,38
<i>Unio longirostris</i>	0,09	
<i>Unio pictorum</i>	0,02	

Как следует из приведенных в табл. 3 и 4, отмечается значительное накопление пирена и его производного бенз(а)пирена в организме *Nereis diversicolor* и гидробионтов.

Анализ результатов лабораторных исследований методом ВЭЖХ по определению бенз(а)пирена позволяет сделать заключение, что пиреносодержащие компоненты (бенз(а)пирен) в тканях морских организмов, что ПАУ и его производного пирен вероятно включаются в процессы клеточного метаболизма в организме червей. Более того, разработка предложенного метода убедительно показывает возможность использования производного пирена бенз(а)пирена в качестве биомаркера для определения степени подверженности морских беспозвоночных к воздействию ПАУ, т. е. на основании полученных результатов можно будет судить о реальной канцерогенной и мутагенной опасности загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами.

Обсуждение результатов

Важнейшим направлением современной биологической науки является бурное развитие за последние 20 лет экологической генетики [1, 2, 10]. Чтобы понять суть и содержание, объективные предпосылки развития этого направления необходимо сделать краткий экскурс в прошлое развития биологической науки в недалеком прошлом... XX век [14, 22]: 40-е годы – познание механизмов расщепления атомного ядра и открытие управляемого термоядерного синтеза, 50-е – расшифровка генетического кода, биологической роли ДНК в сохранении и передаче наследственной информации, 60-е – познание механизмов регуляции биосинтеза белка, важнейшей макромолекулы живого вещества, 70-е – разработка методов геной инженерии и биотехнологии, 80-е – управляемый биосинтез и создание методов направленной изменчивости организмов, клонирование организмов, развитие экотехнологий. В то же время наряду с аналитическим подходом в биологии в целом, и экологии в частности, сформировался синтетический, т. е. экосистемный подход [3]. Объектом исследования стали механизмы интеграции живого на самых разных уровнях – молекулярно-генетическом, клеточном, организменном, популяционном. В генетике – науке о закономерностях наследственности и изменчивости – наметилась ярко выраженная тенденция формирования нового направления экологической генетики.

В настоящее время стал реальностью для любого ученого увлекательный мир познания генов и хромосом, их функций. Таковы, например, сейчас проблемы загрязнения окружающей среды, сохранения биологического разнообразия и устойчивости развития экосистем. Первыми негативные последствия НТП ощутили на себе экономически развитые и густонаселенные страны – США, Япония, Германия. Результаты человеческой деятельности оказывают огромное давление на среду обитания человека. Так, на сегодняшний день в мире синтезировано несколько миллионов химических соединений (вот вам всемогущество химии) [18]. Часть их со временем попадает в производство. Уже сейчас свыше 60 тысяч наименований веществ выпускается в коммерческих целях. Но особую значимость приобретает воздействие новых факторов окружающей среды на наследственность человека, животных и растений. Это, если можно так сказать, «бомба замедленного действия», эффект которой очевиден. В последние десятилетия темпы изменения среды стали столь ускоренными, а диапазон их настолько расширился, что проблемы изучения экогенетических последствий стали неотложной задачей. Отрицательное влияние факторов среды на наследственность выражается в 2-х формах: с одной стороны, они способны сами по себе влиять на проявление и функционирование генетического аппарата; они могут, так сказать, «разбудить» «молчащий», либо заставить остановиться «работающий» ген, или изменить его

функции. С другой стороны, факторы окружающей среды могут прямо или косвенно вызывать изменения наследственности, т. е. экогенетический или мутационный эффект. Можно отметить следующие первоочередные задачи, стоящие перед современной экологической генетикой.

1. Познание экогенетических реакций организма на новые факторы среды, темпов мутирования и их распространение в природных популяциях

2. Определение мутационного (экогенетического) «груза» в популяциях животных, растений и человека и разработка методов их контроля. Этот «груз мутаций» может проявляться двояко: вызывает перекомбинацию уже имеющихся мутантных генов, либо посредством образования новых мутаций.

В настоящее время биологические, медицинские и социальные эффекты «груза мутаций» выражаются строго определенными понятиями [4]. Отдельные мутации или их сочетания могут увеличивать генетическое разнообразие природных популяций и человека, вызывать летальные (смертельные) эффекты, сниженную плодовитость. Иногда нас – специалистов-экологов спрашивают: что более опасно для человека с генетической точки зрения – радиация или химия? Как правило, мы отвечаем: и то, и другое, поскольку радиационный фактор прочно вошел в нашу жизнь. К естественному фону радиации постоянно добавляются радиоизотопы от промышленности, от медицинских процедур и т. д. Так, за 30 лет человек накапливает дозу радиации 3 бэр (биологический эквивалент рентгена), а за 70 лет эта доза не должна превышать 35 бэр. Генетические последствия эффектов радиации для человека в случаях аварий АЭС, ядерных испытаний [6, 7, 20].

В Республике Казахстан на современном этапе для ее устойчивого развития в эпоху глобализации серьезную опасность представляют техногенные нарушения экосистем. В первую очередь – зона Каспия, как энергетического и жизненного источника, где со всей очевидностью встают проблемы сохранения биологических и ископаемых ресурсов для устойчивого развития региона [21]. Учитывая особую экологическую опасность региона, подобные исследования необходимы не только для оценки состояния природных комплексов, находящихся под антропогенным прессом, но и для прогнозирования мутагенной и канцерогенной опасности средовых факторов для людей, проживающих на этих территориях.

Заключение

1. Флористический и фаунистический анализ казахстанской зоны Северного Каспия показал значительное влияния техногенного воздействия на видовое разнообразие водных и наземных экосистем. Резко сократился объем добычи осетровых рыб. Реальная опасность возникла в результате интенсивного загрязнения морской среды для вида эндемика Каспийского тюленя, а также для краснокнижных видов водорослей и наземных видов животных и растений.

2. В органах и тканях моллюсков и морского червя (*Nereis diversicolor*) отмечается значимое накопление тяжелых металлов и ПАУ.

3. Обнаружена тканевая и видовая чувствительность к воздействию изученных загрязнителей, имеющие важное значение для биоиндикации.

Литература

1. Бигалиев А.А., Бигалиев А.Б. Проблемы радиационной генетики и экологии в Казахстане в условиях загрязнения природной среды // Медицинский журнал, 2007. № 7. С. 11–16.

2. Бигалиев А.Б., Кожаметова А.Н., Джиенбеков А.К., Кулиббетов А.С., Шалабаева К.З., Шимшиков Б.Е. Оценка отдаленных (генетических) последствий влияния нефтяного

загрязнения на биоту и человека // Известия НАН РК, серия биологическая медицинская, 2018. № 6 (330). С. 37–43.

3. Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающее среды в России. М.: Финансы и статистика, 2000. 256 с.

4. Сафронова И.Н. Пустыни Мангышлака (Очерк растительности). // Труды Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН. С-кт Пбг, 1996. Вып. 18. С. 12–14.

5. Сериков Т.П. Природоохранные методы транспортировки и переработки нефти и газа морских месторождений: Автореф. дис. канд. техн. наук. Тараз, 1999. 28 с.

6. Тилекова Ж.Т., Бигалиев А.Б. Экологическая оценка последствий деградации экосистем Или-Балхашского бассейна и пути сохранения биоразнообразия // Материалы II международной конференции «Современные проблемы геоэкологии и сохранения биоразнообразия. Бишкек. 18–21 сентября. Бишкек, 2007. С. 69–74.

7. Шаймарданова Б.К. Бигалиев А.Б., Жизнеспособность пыльцы *Agropyron repens* в условиях урбэкологии. // Материалы II международной конференции «Современные проблемы геоэкологии и сохранения биоразнообразия. 18–21 сентября. Бишкек. 2007. С. 27–31.

8. Bigaliev A.A., Ishanova N.E., Bigaliev A.B., Bijasheva Z.M. Ecological assessment of oil-gas producing area in Kazakhstan zone of Caspian sea and using bioremediation technology for cleaning of high level oil polluted sites // International journal “Colloid and Surface”. Kyoto, 2008, special issue, IAP2008 Conference materials.

9. Bigaliev A.B., Kobegenova S.S., Adyrbekova K.B., Gutsulyak S.A. Diversity, morphology and karyotypes of species form genus *Neogobius* (*Perciformes*; *Gobiidae*) at coastal zone of the Caspian Sea (Aktau city) // International Journal of Biology and Chemistry, 2017. Vol. 10. No. 1.4. P. 4–8.

10. Bigaliev A.B., Kobegenova S.S., Vasiliev V.P., Vasil'eva E.D., Imentai A.K. Karyotype of Caspian bull *Neogobius* sp. // Bulletin of KazNU, biological series, 2013. No. 3/2 (59). P. 480–483.

11. Bigalyev A. B., Saidina Kobegenova, Viktor Vasil'ev, Elena Vasil'eva, Aiman Imentai and Ashan Shametov Study of Caspian Goby *Neogobius* sp. Karyotype Flexibility from Several Biotops // Journal of Life Sciences, 2014. Vol.8. No 5. P. 442–446.

12. Bonassi S., Hagmar L., Stromberg U., Huici Montagud A., Tinnerber H., Forni A., Heikkila P., Wanders S., Norppa H. Chromosomal aberrations in lymphocytes predict human cancer independently of exposure to carcinogens // Cancer Res., 2000. No. 60. P. 1619–1625.

13. Catalan J., Heilimo I., Jorventatus H. Chromosomal aberrations in railroad transit workers: the effect of genetic polymorphism // Environ Molec. Mutag., 2009. Vol. 50. No. 4. P. 304–316.

14. Diarov M.D., Serikov F.T., Orazbaev B.B. the State of the natural environment and public health in ecologically sensitive areas of Atyrau region // Bulletin of the Eurasian University, 1999. No 2. P. 115–121.

15. Erubaeva G.K., Bigaliev A.B., Silvestrova N.P. Dose-effect relationship in evaluating oil mutagenicity in an experiment // Vestnik KazNU. Ser.ecological, 2002. No. 2 (11). P. 161–165.

16. Galvao, T.B., Carlos Bertollo, L.A., Molina, W.F. Chromosomal complements of some Atlantic Blennioidei and Gobioidae species (*Perciformes*). Comparative Cytogenetics // Inter. Journal of Plant & Animal Cytogenetics, Karyosystematics and Molecular Systematics, 2011. No. 5 (4). P. 259–275.

17. Ishanova N.E., Kozhaxmetova A.A., Dusengaliev N.E., Bigaliyev A.B. The ecology-genetical evaluation of ecosystem status from oil-gas producing area // Materials of International scientific-practical conference «Modernization of natural-science education in the conditions of the updated contents» 2–3 March, 2017. Almaty, 2017. P. 445–451.

18. Landman O.E. The inheritance of acquired characteristics // Ann. Rev. Genet., 1991. Vol. 25. P. 1–20.

19. Shalabaeva, A. K. Kulumbetov, A. K. Jiyenbekov, L. M. Adylova, A. N. Kozhahmetova, A. G. Myrzakhan and N. E. Ishanova, A. B. Bigalyev. K. Z. Ecology-genetical evaluation of radiation and oil pollution (associated with heavy metals) on biota and man. Review // International journal of advanced research (IJAR), 2017. Vol. 5. No. 10. P. 35–41.

20. Tarasov V.A., Aslanyan M.M., Abilev S.K. Principles of a formalized quantitative assessment of the genetic hazard of chemical compounds for humans // Genetics, 1999. Vol. 35. No. 11. P. 1585–1599.

21. Serikov F., Orazbayev B. Environmental monitoring and analysis of the health status of the population of oil and gas regions of the Atyrau region // Search, 2002. No. 4. P. 116–122.

22. Zhanburshin E.T., Bigaliev R.K., Ryskulova A.R., Bildebaeva R.M., Rakhmanova Zh., Kozhakhmetov A., Bigaliev A.B. The current state of socio-economic development of Kazakhstan and the scientific basis of environmental security // International Journal of Science and education. Budapest, 2013, No. 3. P. 18–25.

RESEARCH OF NATURAL AND TECHNOGENIC COMPLEXES AND PROBLEMS OF CONSERVATION OF BIOLOGICAL RESOURCES FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF THE REGIONS OF KAZAKHSTAN

A.B. Bigaliev, A.N. Kozhakhmetova, L.M. Adilova

In regions of intensive development of natural resources, in particular in the northern Caspian zone, environmental problems are deepening. It is necessary to take into account another aspect of the problem, highlighted in the structure and hierarchy of national security priorities – the public information system. This problem is strategically relevant for sustainable development countries, which presented in the concept of environmental safety, in laws on environmental protection and environmental impact assessment. This problem is extremely relevant for the sustainable development of all facilities and sectors – agriculture (food security), industry, energy, transport and other sectors of society. This raises the problem of the urgent need to assess the state of anthropogenically disturbed ecosystems using modern bioindication and biotesting methods using environmental genetic methods at the cellular, organismic and molecular levels. The results of the study allow us to assess the current state of aquatic ecosystems and the long-term (genetic) consequences of the influence of pollutants on biota and the potential danger of human exposure.

Keywords: ecosystem, pollutants, biota, heavy metals, polyaromatic hydrocarbons (PAHs).

УДК: 574.2:574.5

БИОГЕОХИМИЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ

В.Ф. Зайцев¹, Т.С. Ершова¹, В.А. Чаплыгин²

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия,
e-mail: viacheslav-zaitsev@yandex.ru; ershova_ts@mail.ru

²Волжско-Каспийский филиал ФГБНУ «ВНИРО», Астрахань, Россия,
e-mail: wladimirchap@yandex.ru

Распространение металлов в компонентах биогеоценозов определяется не только геохимией среды, но и огромной ролью живых организмов, которые вовлекают их в трофический круговорот [2, 3]. Знание элементного состава организмов разных трофических уровней делает возможным проследить миграцию химических элементов. Кроме того, выявление гидробионтов – концентратов микроэлементов позволяет их использовать в биогеохимическом мониторинге состояния экосистемы Каспийского моря.

Ключевые слова: биогеохимия, микроэлементы, гидробионты, грунты, донные отложения, Каспийское море, бентосные организмы, русский осетр, персидский осетр, каспийский тюлень, миграция микроэлементов в пищевых цепях, организмы-концентраторы.

Введение

Распространение металлов в компонентах биогеоценозов определяется не только геохимией среды, но и огромной ролью живых организмов, которые утилизируют ме-

таллы, делают их, таким образом, более биодоступными, вовлекая их в трофический круговорот [2]. В современную эпоху техногенного изменения биосферы объективной необходимостью становится оценка современных глобальных биосферных процессов и эволюции биогеохимических циклов [2–4, 9, 10, 13].

Каспийское море – уникальный внутренний бессточный водоем (озеро), который сформировался примерно 10 миллионов лет назад. Он пополняется биогенными элементами, благодаря речным стокам и атмосферным осадкам. Каспийское море выступает как особая биогеохимическая провинция, поэтому изучение ее биогеохимического фона, а также особенностей и закономерностей миграции химических элементов из абиотической в биотическую часть и обратно представляет собой актуальность работы.

Биогеохимический мониторинг в настоящее время применяется как на территориях, подверженных воздействию антропогенных источников, так и фоновых. Многие авторы – Моисеенко и др. [13], Андреев, Герштанский [1], Ермаков, Тютиков [9] и т. д. – указывают на возможность использования живых организмов, в частности, гидробионтов, в качестве тест-объектов.

Цель работы заключалась в выявлении особенностей миграции биологически активных микроэлементов (Zn, Cu, Co, Mn, Ni, Cr, Pb, Cd, Hg) в биогеохимической пищевой цепи Каспийского моря (морская вода и донные отложения – гидробионты, включая зообентос, рыбы, каспийский тюлень).

Материал и методы исследования

Образцы проб воды, грунтов и гидробионтов Каспийского моря получены в результате экспедиций ФГУП «КаспНИРХ» в период с 2011 по 2018 гг. Определение тяжелых металлов в гидробионтах выполняли с помощью атомно-абсорбционного метода. Концентрацию ртути выражали в мг/кг сырого веса, а остальных изученных элементов выражали в мг/кг сухого веса. Полученные результаты подвергали статистической обработке.

Результаты

В ходе проведенных исследований показано, что концентрация всех изученных элементов в воде северо-западной части Каспийского моря не превышает предельно допустимый уровень для морской воды. По сравнению с 2012–2014 гг. [14] концентрация таких элементов как кадмий увеличилась в 1,7 раза. Содержание в воде марганца и цинка за последние годы практически не изменилось, тогда как концентрация свинца, меди и никеля снизилась в 1,5; 1,8 и 4,6 раза соответственно. Концентрации изученных элементов меньше их кларков для морской воды, предложенных А.П. Виноградовым [4]. Исключение составляют никель и ртуть, концентрация которых выше кларкового значения почти в 2 и 3 раза соответственно.

В грунтах Северной части Каспийского моря происходит осаждение таких химических элементов как свинец, цинк, никель, хром и марганец, а в грунтах Средней части Каспийского моря – кадмий, медь и ртуть. Существенных различий в накоплении кобальта грунтами Северной и Средней части Каспийского моря не выявлено. Одним из основных факторов, влияющих на процесс адсорбции многих металлов донными отложениями Северного Каспия, является градиент солености. Из-за речного стока соленость северо-западной части Каспийского моря составляет от 1–2 ‰ до 8 ‰, в то время как соленость Среднего Каспия – 10–12 ‰ [11]. В связи с этим площадь Северного Каспия является неким барьером, в котором происходит осаждение микроэлементов, так как по мнению многих авторов [5, 12] особенно четкое убывание микроэлементов выявляется на самых ранних стадиях смешения вод ($S \leq 5 ‰$).

Илистые донные отложения являются аккумуляторами таких микроэлементов как Zn, Mn, Cu, Ni, Cd, Pb, а ракушечные – Co, Cr, Hg [7, 16, 18].

Вода является основным источником микроэлементов для всех исследованных организмов. В то же время на основании рассчитанных коэффициентов накопления показано, что все изученные гидробионты Каспийского моря также обладают способностью аккумулировать ртуть относительно грунта. Среди исследованных представителей ракообразных гаммарусы *Gammarus sp.* являются аккумуляторами цинка, креветки *Palaemon adspersus* – меди, а крабы *Rhithropanopeus harrisi* – свинца, кобальта, марганца и никеля, балянус *Balanus improvises* – ртути, свинца, кадмия, кобальта и марганца.

Моллюски рода *Didacna* в экосистеме Каспийского моря накапливают преимущественно цинк, никель, кадмий и ртуть [7, 16, 17]; *Mytilaster lineatus* – медь, кобальт и свинец; *Cerastoderma lamarcki* – свинец.

Среди исследованных видов рыб – бентофагов вобла *Rutilus caspicus* – концентратор цинка и ртути; пуголовка *Benthophilus microcephalus* – концентратор – свинца и марганца. В экологической группе рыб-планктофагов рыба – игла *Syngnathus abaster caspius* является аккумулятором свинца, кобальта и марганца, а килька обыкновенная *Clupeonella cultriventris caspia* – меди, цинка и ртути.

Отмечено, что исследованные беспозвоночные организмы Каспийского моря практически не способны аккумулировать в своем организме хром.

В печени русского и персидского осетров преимущественно депонируются цинк, медь, марганец, свинец и ртуть, в почках – кобальт, никель и хром, а в жабрах – свинец, кобальт, марганец [6–8, 15, 16, 18]. Сельдь черноспинка и долгинская сельдь способны аккумулировать марганец и свинец в жабрах и печени, а цинк – в печени.

У каспийского тюленя кобальт, свинец депонируется в жировой ткани, марганец и ртуть преимущественно в печени, а никель и кадмий – в почках [8].

Рассчитанные коэффициенты накопления цинка, хрома, кобальта, марганца, свинца в органах русского и персидского осетров, сельди черноспинки и долгинской сельди, а также каспийского тюленя относительно объектов их питания свидетельствуют о том, что вышеуказанные элементы не способны аккумулироваться по пищевой цепи, тогда как медь, никель, кадмий и ртуть имеют особенность накапливаться на различных трофических уровнях пищевой цепи русского и персидского осетров [7, 16, 19], сельди черноспинки и долгинской сельди, а также каспийского тюленя.

Заключение

В результате проведенных исследований выяснено, что химические элементы распределяются в различных компонентах Каспийского моря неравномерно в зависимости от свойств металлов и функциональных особенностей органов и тканей организмов. У персидского и русского осетров, сельди – черноспинки и каспийском тюлене значительные концентрации металлов отмечены в органах, для которых характерно активное протекание процессов метаболизма, которые участвуют в процессах, направленных на поддержание гомеостаза, в таких как печень, почки или занимающих пограничное положение с окружающей средой, такими как жабры или легкие. Таким образом, из всех исследованных организмов медь, никель, кадмий и ртуть способны мигрировать по трофическим цепям гидробионтов Каспийского моря.

Литература

1. Андреев В.В. Влияние дноуглубительных работ на содержание микроэлементов в воде, грунте и некоторых звеньях экосистемы Волго-Каспийского канала // Гидрология юж. морей. Астрахань: КаспНИРХ, 2007. Вып. 3–4. С. 183–198.

2. Вернадский В.И. Геохимическая энергия жизни в биосфере // Труды по биогеохимии и геохимии почв. М.: Наука, 1992. С. 125–134.
3. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994. 671 с.
4. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. Москва: Наука, 1967. 213 с.
5. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. Формы железа, марганца и цинка и меди в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Каспийского и Азовского морей) // Геохимия, 1978. № 8. С. 1211–1229.
6. Зайцев В.Ф., Чаплыгин В.А., Ершова Т.С. Биоаккумуляция ртути в организме русского (*Acipenser gueldenstaedtii*) и персидского (*Acipenser persicus*) осетров Каспийского моря // Материалы международного форума «Каспий – море дружбы и надежд», посвящ. 85-летию Дагестанского гос. ун-та (Махачкала, 11–15 октября 2016 г.). Махачкала: Изд-во Тип. ИПЭ РД. 2016. С. 192–196.
7. Зайцев В.Ф., Ершова Т.С., Чаплыгин В.А., Танасова А.С., Николенков А.А. Содержание некоторых металлов в звеньях трофической сети Каспийского моря // X международная биогеохимическая школа «Современные проблемы состояния и биогеохимической эволюции таксонов биосферы», посвященной 70-летию ГЕОХИ РАН. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 198–205.
8. Зайцев В.Ф., Ершова Т.С., Чаплыгин В.А., Танасова А.С. Ртуть и кадмий в экосистеме Каспийского моря // Ртуть и другие тяжелые металлы в экосистемах // Современные методы исследования содержания тяжелых металлов в окружающей среде: Тезисы Всероссийской научной конференции и школы-семинара для молодых ученых, аспирантов и студентов (Череповец, 14–16 мая 2018 г.). Череповец: Череповецкий гос. ун-т, 2018. С. 22–23.
9. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 315 с.
10. Ковальский, В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 420 с.
11. Катунин Д.Н. Гидроэкологические основы формирования экосистемных процессов в Каспийском море и дельте реки Волги. Астрахань: КаспНИРХ, 2014. 478 с.
12. Лисицын А.П. Потоки вещества и энергии в океане и их биогеохимическое значение // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 201–274.
13. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. Москва: Наука. 2006. 261 с.
14. Островская Е.В. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна. Астрахань: Сорокин Роман Васильевич, 2017. С. 236–251.
15. Чаплыгин В.А., Ершова Т.С., Хурсанов А.С. Содержание ртути в печени русского (*Acipenser gueldenstaedtii*) и персидского (*Acipenser persicus*) осетров // Современные проблемы экологии: тезисы докладов XIV Междунар. науч. – технич. Конференции под общ. ред. В.М. Панарина. Тула: Изд-во «Инновационные технологии», 2016. С. 113.
16. Чаплыгин В.А., Ершова Т.С., Зайцев В.Ф. Миграция ртути по пищевым цепям гидробионтов Каспийского моря // Материалы XVIII Международной научной конференции «Биологическое разнообразие Кавказа и юга России» (г. Грозный, 4–5 ноября 2016 г.). Часть 2. Грозный: Академия наук ЧР, 2016. С. 388–391.
17. Чаплыгин В.А., Танасова А.С., Ершова Т.С., Зайцев В.Ф. Исследование особенностей аккумуляции цинка и ртути гидробионтами Каспийского моря // Научные труды Дальрыбвтуза. Т. 45. 2018.
18. Chaplygin V.A., Ershova T.S., Zaitsev V.F. Trace elements in the body of sturgeon in the Caspian Sea // 3rd International Symposium of Benthological Society of Asia. Vladivostok, Russian Federation. August 24–27, 2016: Abstract Book. Vladivostok: Dalnauka, 2016. 42 p.
19. Zaitsev V. F., Ershova T.S., Chaplygin W.A., Tanasova A.S. The migration of biogenic elements on the trophic chains of the Caspian sea // International Scientific Conference on GREEN ECONOMY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION Beograd 22 – 25 April 2018. P. 16.

BIOGEOCHEMISTRY OF THE CASPIAN SEA IN THE CONDITIONS OF TECHNOGENESIS OF THE BIOSPHERE

V. F. Zaitsev, T. S. Ershova, W. A. Chaplygin

The distribution of metals in the components of biogeocenoses is determined not only by the Geochemistry of the environment, but also by the huge role of living organisms that involve them in

the trophic cycle (Vernadsky, 1992, 1994). Knowledge of the elemental composition of organisms of different trophic levels makes it possible to trace the migration of chemical elements. In addition, the identification of hydrobionts-concentrates of trace elements allows them to be used in the biogeochemical monitoring of the state of the Caspian sea ecosystem.

Keywords: biogeochemistry, trace elements, hydrobionts, soils, bottom sediments, Caspian sea, benthic organisms, Russian sturgeon, Persian sturgeon, Caspian seal, migration of trace elements in food chains, concentrator organisms

УДК:574.24:616.02.6:546.23

ЗНАЧЕНИЕ СЕЛЕНА И ЦИНКА В ПРЕДУПРЕЖДЕНИИ И ЛЕЧЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ. ОБЗОР

Л.Н. Йованович¹, В.В. Ермаков²

¹ALFA BK University, Beograd, Serbia, e-mail: ecologica.drustvo@gmail.com

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия

Краткий обзор литературы посвящен новому направлению в биогеохимии и геохимической экологии – связи микромира (вирусов) с проявлениями патологий животных и человека. Рассмотрены некоторые аспекты биологического действия селена и цинка, их влияние на вирусные инфекции. Обсуждаются вопросы неоднозначных результатов по коррекции патологий.

Ключевые слова: селен, цинк, вирусные инфекции, биологическая роль

Введение

В последние десятилетия человечество все острее испытывает отрицательное воздействие последствий ускоренного техногенного развития. Результатом такого развития явились многочисленные экологические проблемы: кислотные дожди, озоновые дыры, загрязнение природной среды вредными химическими элементами и токсичными соединениями, а также, дефицит эссенциальных микроэлементов в почве, которые ведут к появлению пандемий новых, неизвестных ранее заболеваний. К таким заболеваниям можно отнести синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД), вирусные гепатиты и Коксаки, болезнь Эбола, "бешенство" крупного рогатого скота, а также синдромы и болезни, вызываемые вирусом птичьего гриппа (САРС-1), вирусом Корона (САРС-2) (COVID-19), а также синдром Кавасаки у детей.

Однако конкретные механизмы, связывающие глобальные изменения в ноосфере с теми или иными болезнями, пока еще не раскрыты, и это значительно затрудняет принятие адекватных мер и синтеза новых эффективных лекарственных препаратов для лечения заболеваний. Вместе с тем, за последние 20 лет наметился определенный прогресс и в этой области.

Селен

Биологическая роль селена

Многочисленные исследования показывают, что один из химических элементов, вернее его недостаток в питании человека играет критическую роль в развитии самых опасных болезней нашего времени. Этим микроэлементом является селен [2, 5, 18, 21].

История изучения биологической роли селена включает 3 периода. До 1957 г. селен и его соединения считали исключительно токсичными для организмов. Причина

этого – массовые отравления скота в некоторых районах Великой равнины США. Следующим этапом интереса к селену является открытие К. Шварца и С. Фольца в 1957 г. по предотвращению развития некроза печени крыс и экссудативного диатеза цыплят очень низкими дозами селенита натрия. Это послужило началом использования соединений селена в терапии беломышечной болезни животных и других заболеваний [36].

Третий этап – открытие селенсодержащего фермента глутатионпероксидазы, регулирующего антиоксидантное состояние организма и выявление обширных территорий с недостатком селена в среде, кормах и продуктах питания [2, 22]. Тем не менее, биохимические функции селена у животных и человека не были известны до 1973 г. В 1973 г. почти одновременно Дж. Ротрак и соавт. [34], а также группа немецких ученых под руководством Л. Флое [23] продемонстрировали, что селен входит в состав молекулы ранее известного фермента глутатионпероксидазы (СРх), который, подобно каталазе, защищает мембраны эритроцитов от окисления, разрушая перекись водорода. Следует заметить, что открытие глутатионпероксидаз в эритроцитах было сделано еще в 1957 г. [29], но еще не было известно о существовании фермента, содержащего селен.

Селен абсолютно необходим для роста клеток организма [14]. Например, культуры иммунных и нервных клеток растут на бессывороточных средах только при добавлении селена, инсулина и трансферрина.

Значение селена в профилактике и лечении вирусных заболеваний

Представляет интерес связь недостатка микроэлементов с этиологией вирусных заболеваний [3]. Так, установлена трансформация неvirulentного РНК-ового вируса Коксаки типа В3 (СVB3/0) в virulentный у мышей при содержании их на рационе с недостатком селена в результате необратимой мутации, связанной с видоизменением структуры генома [12, 26]. По-видимому, это имеет непосредственное отношение к миопатии – эндемической болезни Кешана, распространенной в районах КНР с недостатком селена в среде. На конгрессах по проблемам биологической роли микроэлементов (Бангкок, 2005; Херсонес, 2007; Санкт-Петербург, 2017) неоднократно подчеркивалась роль селена, цинка и других микроэлементов в патогенезе некоторых бактериальных и вирусных заболеваний человека и животных. Поэтому проблема оценки недостаточности микроэлементов приобретает особую актуальность.

Представляют несомненный интерес микроэлементные взаимодействия хозяин-паразит, хозяин-микроорганизмы. Известно, что организм человека и животных аккумулирует необходимые микроэлементы, такие как железо, марганец, медь и цинк, с конкретными соединениями (включая белки), чтобы резервировать эти металлы от вторжения патогенов («пищевой иммунитет»). Таким образом связывание металлов отражается на устойчивости к инфекции. Статус селена также может влиять на взаимодействие хозяин-патоген, но патогены имеют механизмы противодействия этой защитной способности хозяина. Как микроорганизмы, так и паразиты (гельминты) весьма устойчивы к воздействию особо высоких и, следовательно, токсичных уровней ионов металлов. Вторичный защитный механизм обусловлен продуцированием (врожденными иммунными клетками хозяина) реактивного кислорода и азота; это также может привести к повреждению тканей хозяина. Кроме того, газотрансмиттеры оксида азота (оксидант) и оксида углерода косвенно участвуют в побочных эффектах (депротекция и защита, связанные с метаболизмом гема), возникающих в результате иммунного ответа.

Доказательства важной роли селена в возникновении и развитии СПИДа получены в ряде исследований. Вначале было замечено, что распространение СПИДа географически связано с областями низкого содержания селена в почвах. В Африке в селенодефицитных областях инфекция ВИЧ приобрела пандемический характер, и от СПИДа страдает свыше четверти населения.



Рис. 1. Влияние дефицита Se на здоровье человека

При пониженном уровне селена наблюдается повышенная смертность от СПИДа. Исследования, проведенные Э. Тейлором, также показывают, что СПИД, саркома Карпоши и другие раковые образования более распространены в областях с селенодефицитными почвами, и что это справедливо, по-видимому, не только применительно к Африке, но и к распространению СПИДа во всем мире [38, 39].

Дефицит селена в значительной мере влияет на выживание пациентов, зараженных ВИЧ. Об этом впервые сообщила группа исследователей, возглавляемая Марианной К. Баум из Университета Майами, США, которые обнаружили, что зараженные ВИЧ-1 пациенты с дефицитом селена, умирают от связанных с ВИЧ причин в 19.9 раз чаще, чем пациенты с адекватными уровнями селена. Из всех исследованных веществ селен имел наиболее сильно выраженный эффект на число смертельных исходов при

заболевании СПИД. Авторы предположили, что взаимосвязь между дефицитом селена и смертностью при СПИД связана с ролью селена, как антиоксиданта и/или его воздействием на регуляцию активности генов в ответ на ВИЧ-инфекцию [40, 42, 43, 46].

Тэйлор предположил, что важную роль в регулировании проявления ВИЧ, должны играть селенопротеины, а именно глутатионпероксидаза. Он предложил новый вирусный механизм, согласно которому ВИЧ вносит вклад в снижение уровня селена, ускоряя прогрессию болезни: в то время как нормальный уровень селена, возможно, предотвращает размножение вируса, и таким образом задерживает прогрессирование болезни [38]. Впоследствии, чтобы доказать, что часть генома ВИЧ-1 действительно кодирует селеноэнзим глутатионпероксидазу млекопитающих, Е. Тэйлор и соавторы клонировали этот гипотетический ВИЧ-1 ген и осуществили его трансфекцию в почечные клетки собаки и клетки МСР7 [38, 40]. В обоих случаях в клетках, приобретших ген ВИЧ-1, сильно увеличился синтез селеноэнзима глутатионпероксидазы. Это убедительно доказывает, что ВИЧ-1 (и вероятно, также ВИЧ-2, вирус Коксаки В, вирусы гепатитов В и С) способны производить глутатионпероксидазу для своих собственных нужд. В свете этих данных, казалось бы, логично ожидать, что инфекции от этих будут минимальными в регионах с высоким содержанием селена. Однако в действительности появились многочисленные свидетельства обратного – высокое диетическое потребление селена приводит к большей устойчивости организма ко всем указанным вирусам [17, 19].

Для взрослых и детей, болеющих СПИДом, характерны как резкий недостаток селена в плазме крови, так и сниженное число Т-хелперов или CD4 клеток, а известно, что эти лимфоциты являются основной мишенью действия ВИЧ. Г. Фостер [24] утверждает, что падение уровня селена вызывает сокращение CD4 клеток, что, в свою очередь, вызывает снижение селена в сыворотке крови.

Г. Фостер [24] отмечает, что и некоторые другие вирусы, подобно ВИЧ, также снижают содержание селена, причем их геном также содержит ген человеческого фермента глутатионпероксидазы, что позволяет вирусу неограниченно размножаться, истощая глутатион организма хозяина, который является ингибитором обратной транскриптазы – фермента, необходимого для репликации вируса. Эта группа вирусов включала ВИЧ-1 и ВИЧ-2, а также, вирус Коксаки В и вирусы гепатитов В и С [3, 12, 26, 38, 24].

Биологическая роль селена неоднократно подчеркивалась при изучении вирусных инфекций, обусловленных COVID-19 [28]. Так, ученые университета Суррея (КНР) установили достоверную корреляцию между содержанием селена в рационе и процентом выздоровления или летальных исходов пациентов с болезнью COVID-19. В провинциях с высоким содержанием селена в почве наблюдалась меньшая смертность от коронавируса COVID-19 по сравнению с районами, где наблюдается дефицит этого микроэлемента [44, 45] (рис. 2).

Экологические причины дефицита селена

Общепризнано, что наиболее сильно загрязняет воздух промышленное производство – сжигание углеводородов для нужд энергетики (образование золы), а также выхлопные выбросы различных двигателей, в том числе, автомобилей, самолетов, мотоциклов. Снижение уровня селена в сыворотке крови можно наблюдать у жителей крупных промышленных городов и работников химической промышленности.

В целом, три главных фактора вносят вклад в дефицит селена в почве. Кислотные дожди, вызванные большими количествами серы и азота в воздухе, которые в атмосфере превращаются в серную и азотную кислоты, изменяют способность почвы

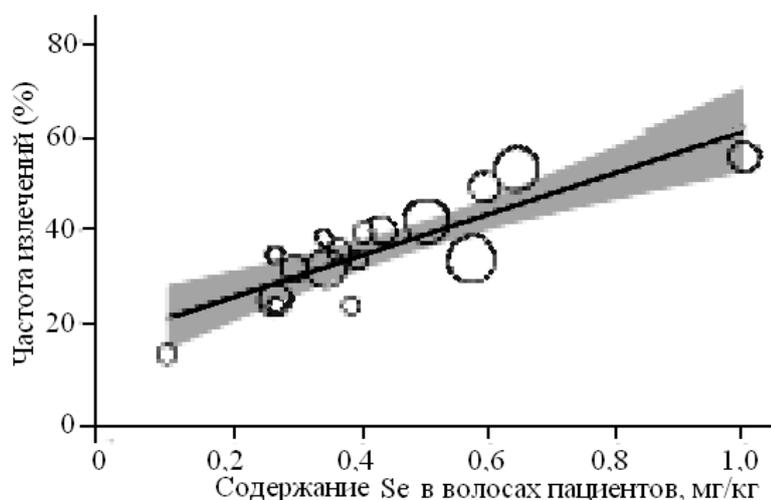


Рис. 2. Корреляция между частотой излечения COVID-19 в 17 городах за пределами Хубэя, Китай, 18 февраля 2020 года и селеновым статусом городского населения (концентрация селена в волосах) анализировалась с использованием взвешенной линейной регрессии (среднее значение $\pm SD = 35,5 + 11,1$, $R^2 = 0,72$, F-тест $P < 0,0001$). Каждая точка данных представляет собой степень излечения, рассчитанную как число вылеченных пациентов, деленное на число подтвержденных случаев, выраженное в процентах. Размер маркера пропорционален количеству случаев. ■ 95 % Ди; — подобранные значения; O – степень излечения [45]

связывать элементы при нейтральном или слабощелочном pH. Изменение баланса pH увеличивает биодоступность одних элементов (в основном токсичных) и уменьшает биодоступность других – таких, как селен, цинк, магний. Поэтому окисление почвы понижает содержание селена и цинка в глобальной цепи питания, что, вероятно, вносит вклад в быстрый рост числа раковых заболеваний, СПИДа и COVID-19.

Существенная роль в снижении экологического статуса селена в биосфере принадлежит техногенной составляющей. В частности, в условиях интенсивного использования фосфорсодержащих удобрений и экстенсивного земледелия снижается усвоение микроэлемента растениями [2, 4].

Повышение кислотности почвы влияет на качество почвы, что приводит к увеличению подвижности ионов тяжелых металлов и алюминия. Это увеличивает скорость выщелачивания ионов тяжелых металлов из почвы и их поглощения корневой системой растений. Интенсивность поглощения тяжелых металлов растениями зависит не только от содержания металлов в почве, но и от взаимодействия с ионами других металлов. В связи с повышением кислотности почвы происходит увеличение подвижности и устранение из верхних слоев почвы эссенциальных (биологически важных) химических элементов, таких как Se, Zn, Mg, Ca и других металлов (рис. 3).

Таким образом, снижается питательная ценность сначала растительных культур, а затем и пищевых продуктов. Пищевые цепи содержат все меньше биологически важных элементов [31].

Производство хлорфторуглеродов во второй половине 20-го столетия обусловило повреждение озонового слоя, поглощающего избыток ультрафиолетовой радиации. Облучение повышенным количеством ультрафиолета уменьшает концентрацию Т-



Рис. 3. Влияние кислотных дождей на развитие растительности [31]

лимфоцитов-хелперов и Т-лимфоцитов-супрессоров в крови, усиливая тем самым восприимчивость организма к болезням (особенно вирусным) [17]. Не решена проблема дезинтоксикации высокотоксичных и персистентных пестицидов в среде обитания организмов.

Химические загрязнения также повреждают иммунную систему организма и уменьшают устойчивость к заболеваниям. По подсчетам ВОЗ, имеется около 5 000 000 случаев заболеваний, связанных с пестицидами, что ежегодно приводит к 20 000 смертей от них.

Значение пищевых добавок для роста иммунитета

В связи с ухудшением экологической обстановки, недостаточным количеством протеинов и витаминов в рационе питания населения, а также дефицитом эссенциальных элементов, прежде всего, селена в продуктах питания вследствие применения современных интенсивных методов сельскохозяйственного производства происходит ослабление селенового статуса населения на фоне общего ослабления иммунитета [2, 4].

Роль пищевых добавок в предотвращении и лечении болезни очевидна. Сооткрыватель ВИЧ профессор Люк Монтанье [29] утверждает, что СПИД характеризуется устойчивым окислительным дисбалансом и уменьшением уровня глутатиона в крови пациентов. Изменения биохимических маркеров приводят к системному окислительному стрессу. Ученый полагает, что антиоксиданты полезны для подавления репликации вируса и апоптоза у пациентов со СПИДом.

Следует заметить, что из препаратов, используемых для повышения иммунитета, часто применяется GE132 Plus. Это диетический препарат, который содержит комбинацию нескольких действенных высоко эффективных антиоксидантов. Состав препарата: экстракт Рейши грибов – 180 мг, маточное молочко – 160 мг, куркума, бета-глутатион, ресвератрол – 100 мг, ликопен – 35 мг, сульфорафан – 25 мг [7].

Лечение вирусных заболеваний

Лечение большинства вирусных заболеваний во период пандемий в основном сводится в назначении пациентам противомаларийных препаратов и антибиотиков (азитромицин). В отдельных случаях, как например, в случае Кавасаки синдрома у детей сразу назначают иммуноглобулин [27, 44, 45].

В терапии COVID-19 нашли применение такие противомаларийные лекарственные препараты как хинин – алкалоид хинного дерева, является самым старым лекарствен-

ным препаратом в лечении малярии. Используют также акрихин, хлорохин, хипоцид, примахин, которые применяются свыше 50 лет. Хиноцид и примахин – убивают шизонтов в крови и служат для превентивной формы предупреждения рецидивов 3-х и 4-х дневной малярии. Бигумаль служит против эритроцитарных форм плазмодий. В течение многих десятилетий считалось, что назначение здоровым людям хлорохина служит как химиопрофилактика. Но в мае этого года в журнале „Ланцет“ объявлены данные о противопоказании назначения хлорохина (гидрооксихлорохина) пациентам с аритмией из-за опасности летальных исходов. Против других заболеваний рекомендуется прием: акрихина против амебиаза, лямблиоза, лейшманиоза; хлорохина – против токсоплазмоза. В лечении COVID-19 также в основном, применяют старые препараты, которые не всегда действенны [27, 45, 47].

Цинк

Биологическая роль цинка

Цинк – жизненно важный микроэлемент для всех организмов [6, 9, 16]. Он не только присутствует в растениях, животных и организме человека, но и участвует в реализации жизненно важных функций, отраженных на рис. 4. Млекопитающие умеренно регулируют пул цинка за счет регуляции его всасывания в кишечнике, взаимодействия с глутатионом и металлотионеинами. Именно избыток цинка в клеточном цитозоле индуцирует синтез металлотионеинов, обеспечивая его относительный гомеостаз.

Если токсическое действие избытка цинка в организме встречается крайне редко, то дефицит этого микроэлемента наблюдается часто. К патологиям, связанным с недостатком цинка в среде и продуктах питания, относят ряд гормональных заболеваний, расстройства функций воспроизведения, пищеварения, алкоголизм, серповидноклеточную анемию, почечную недостаточность, ряд заболеваний печени, болезнь Крона и желудочно-кишечные расстройства (рис. 4). Но особую роль цинк играет в процессах, связанных с иммунитетом и блокированием бактериальных и вирусных патологий [7, 25].

Известно, что цинк участвует в передаче генетической информации практически на всех ее этапах. Он является незаменимым компонентом свыше 20 ДНК- и РНК-полимераз и может сам функционировать в качестве неэнзиматической полимеразы *in vitro*. Он входит также в состав свыше 200 содержащих «цинковые пальцы» белков, регулирующих генетические процессы и выполняющих в большинстве случаев функцию факторов активации транскрипции. Эта функция заключается обычно в том, что они, узнавая определенные последовательности ДНК, обеспечивают связывание с ними специфических регуляторных белков. Zn является также компонентом аминоксил-тРНК-синтетаз и фактора трансляции EF-1 [9, 33, 20].

Необходимость цинка для иммунной системы была известна на протяжении десятилетий. Недостаток цинка часто сочетается с иммунодефицитом [33]. Как правило, следует различать общее влияние цинка на клеточный цикл и пролиферацию, и специфические эффекты на клетки иммунной системы. Поскольку иммунная система – система органа с самым высоким уровнем распространения в человеческом теле (например, 80 миллионов нейтрофилов высвобождаются из костного мозга в минуту), любой дефицит микроэлементов с влиянием на пролиферацию клеток позволит снизить иммунную реакцию из-за лейкопении.

Однако несколько специфических влияний цинка на иммунную систему известны [20]. Первое наблюдение выявило снижение количества Т-клеток вследствие атрофии тимуса, вызванной потерей активного тимулина, нонапептидного гормона тимуса, который активен в его Zn-связанном состоянии (рис. 5).



Рис. 4. Влияние дефицита Zn на здоровье человека

Тимулин участвует в дифференциации Т-клеток. Влияние дефицита цинка на систему В-лимфоцитов является менее выраженным. Никакого влияния на зрелые В-клетки не существует, тогда как число В-клеток предшественника уменьшается. Количество моноцитов/макрофагов и дендритных клеток увеличивается при дефиците цинка, поскольку дефицит цинка способствует дифференциации миелоидных клеток в моноцитах/макрофагах, а также в дендритных клетках созревания. Дифференциация нейтрофилов, однако, не зависит от Zn дефицита [32].

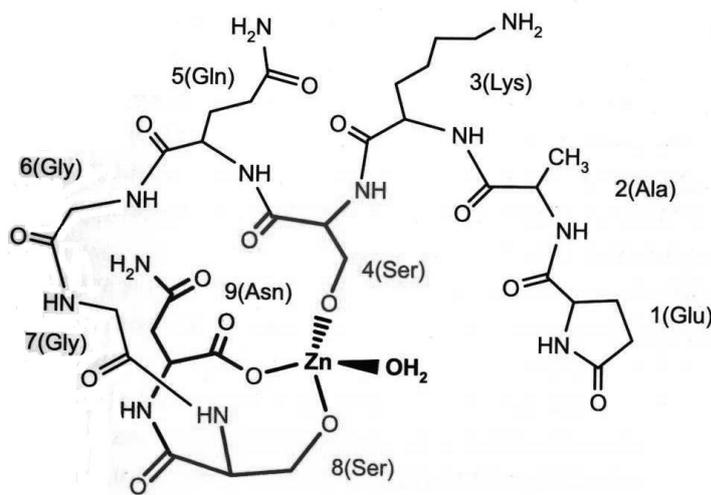


Рис. 5. Связывание Zn^{2+} в тимулоне (активная форма тимулина) [20]

Тимулин участвует в дифференциации Т-клеток. Влияние дефицита цинка на систему В-лимфоцитов является менее выраженным. Никакого влияния на зрелые В-клетки не существует, тогда как число В-клеток предшественника уменьшается. Количество моноцитов/макрофагов и дендритных клеток увеличивается при дефиците цинка, поскольку дефицит цинка способствует дифференциации миелоидных клеток в моноцитах/макрофагах, а также в дендритных клетках созревания. Дифференциация нейтрофилов, однако, не зависит от Zn дефицита [32].

Принципиальная клиническая особенность острого дефицита цинка у человека – задержка роста. Она также приведет к нарушению иммунной системы, к аллергии, потере запаха и вкуса, выпадению волос, белым пятнам под ногтями, к проблемам кожи и нарушению сна. Последствия маргинального или слабого дефицита цинка менее очевидны и могут быть легко преодолены. Снижение темпов роста и ослабление устойчивости к инфекции часто являются единственными проявлениями слабого дефицита цинка у человека.

Симптомы токсичности возникают при повышенном потреблении цинка (4–8 г) и могут нанести вред иммунной системе, а не помочь ей. Кроме того, было показано, что длительное воздействие высоких доз потребления цинка существенно превышает требования, что приводит к нарушению обмена веществ и других микроэлементов. Использование меди особенно чувствительно к избытку цинка [15].

Взаимодействие, вызванное высоким потреблением железа, как представляется, усиливается при увеличении потребления аскорбата. Пагубное воздействие цинка на усвоение железа индуцировано соотношением железо : цинк 2:1 и также ухудшается снижением содержания диетического аскорбата при высоком содержании диетического фитата. Возможно, антагонизм зависит не от общего уровня железа, а от доли железа, присутствующего в окисленной или восстановленной форме [35].

Необходимо отметить, что цинк и железо присутствуют в организме млекопитающих практически в одних и тех же количествах. Кроме того, потребление цинка не должно превышать 100 мг/сутки. Потребление железа в больших количествах может привести к тошноте, диарее, головокружению, сонливости и галлюцинациям [28].

Основные источники цинка: красное мясо, птица, рыба, зерновые, орехи, яйца и семена. Зеленые листовые овощи и фрукты являются лишь скромными источниками цинка из-за высокого содержания воды [6].

Полагают, что канцерогенное действие тяжелых металлов, замещающих цинк в факторах транскрипции, объясняется генерированием ими свободных радикалов, повреждающих ДНК. В настоящее время ведется конструирование искусственных факторов транскрипции с цинковыми пальцами, узнающими известные последовательности ДНК (ТАТА-бокс и сайт связывания р53) или синтетических олигонуклеотидов длиной 18–27 п.о. Создание искусственных факторов транскрипции, позволяющих адресно регулировать экспрессию определенных генов, открывает принципиально новые подходы в области молекулярно-генетических исследований и лечении широкого круга заболеваний, включая рак [9, 16].

Цинк и вирусы

Таким образом, цинк модулирует противовирусный и антибактериальный иммунитет и регулирует воспалительные реакции в организме человека и животных. Несмотря на отсутствие широких клинических исследований, существуют данные о том, что модуляция цинкового статуса может быть важной при COVID-19. Так, опыты *in vitro* показывают, что Zn^{2+} обладает противовирусной активностью за счет ингибирования РНК-полимеразы SARS-CoV-2. Этот эффект может лежать в основе терапевтической эффективности хлорохина, известного как ионофор цинка. Косвенные данные также указывают на то, что Zn^{2+} может снижать активность ангиотензин-превращающего фермента 2 (ACE2), являющегося рецептором для вируса SARS-CoV-2 [9, 16].

Усиление противовирусных иммунных реакций, активируемых цинком, может происходить в результате повышения синтеза некоторых компонентов интерферона. При этом цинк, обладая противовоспалительной активностью, в ряде случаев способствует снижению развития бактериальной инфекции. Благодаря своим иммуностимулирующим свойствам, цинк входит в число БАД при простуде. Однако результаты исследований о лечебном эффекте препаратов цинка при простудных заболеваниях противоречивы [37, 41].

В связи с возникшей пандемией, вызванной коронавирусом COVID-19, соединения цинка и селена в сочетании с другими препаратами (хлорохин, гидроксихлорохин) проходят испытания в КНР и Италии для снижения патологических проявлений заболевания [17]. Ученые подчеркивают, что комбинация цинка и транспортной молекулы, содержащей цинк, облегчает проникновение его в клетки, эффективно подавляя репликацию РНК-вирусов [10]. Представляет интерес комбинация соединений цинка с флавоноидами (квертицин). По-видимому, в данном случае усиливается антиоксидантное действие препаратов при развитии патологий, обусловленных как бактериями, так и вирусами. Однако существуют неоднозначные заключения [27].

Заключение

Приведенные выше факты участия селена и цинка в укреплении иммунитета, а также в предотвращении развития рака, некоторых опасных вирусных заболеваний (гепатит, геморрагическая лихорадка Эбола, COVID-19) свидетельствуют о новых гранях биологической роли микроэлементов. Оба микроэлемента профилактируют сердечно-сосудистые заболевания, участвуют в регулировании репродуктивных функций и работы щитовидной железы, предупреждении развития катаракты и других офтальмологических заболеваний. Это, несомненно, указывает на важность селена и цинка в поддержании здоровья населения.

В определенной мере, развитие этих патологических явлений связано с уменьшением биодоступности микроэлементов в результате существенного ухудшения экологической обстановки (увеличение кислотности почв, вод), качества продуктов питания. Особую отрицательную роль играют техногенные факторы (интенсивное приме-

нение фосфорсодержащих удобрений, загрязнение органическими и минеральными компонентами, промышленные катастрофы и войны). Все это требует тщательного изучения статуса как селена и цинка, так и других микроэлементов у населения, а также экспертных оценок их содержания в продуктах питания и среде.

Литература

1. Голубкина Н.А., Папазян Т.Т. Селен в питании. Растения, животные, человек. М.: Печатный город, 2006. 254 с.
2. Голубкина Н.А., Синдирева А.В., Зайцев В.Ф. Внутрирегиональная вариабильность селенового статуса населения // Медицинская экология, 2017. Том 12. № 1. С. 107–127.
3. Гусейнов В.Г., Сафаров Н.С. Селен и некоторые вирусные заболевания // Биомедицина, 2007. № 2. С. 3–6.
4. Ермаков В.В. Эволюция биогеохимических провинций в России // Изменение природной среды в XX веке/ Ответ. Ред. В.М. Котляков, Д.И. Люри. М.: Молнет, 2012. С. 307–321.
5. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
6. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов. М.: издание РАН, 2018. 386 с.
7. Коронавирус сегодня. 16.06.2020. <https://koronavirustoday.ru/info/lekarstvo-ot-koronavirusa-v-rossii-chem-lechat-v-stacionare-i-doma/>
8. Мохнач В. Селенсодержащие ферменты и их значение в эндокринологии// <https://www.health-ua.com/article/26117-selensoderzhashie-fermenty-i-ih-znachenie-v-endokrinologii/>
9. Риш М.А. Наследственные микроэлементозы // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. Труды Биогеохим. лаб.; Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 301–348.
10. Aartjan J. W., Te Velthuis, van den Worm S.H. Zn⁽²⁺⁾ Inhibits Coronavirus and Arterivirus RNA Polymerase Activity *in Vitro* and Zinc Ionophores Block the Replication of These Viruses in Cell Culture// PLoS Pathog., 2010. Vol. 6. No. 11. doi: 10.1371/journal.ppat.1001176
11. Arthur Y.R. The Glutathione peroxidase // Cell Mol. Life, 2000. Vol. 556. P. 1825–1835.
12. Beck M.A., Shi Q., Morris V.C., Levander O.A. Rapid genomic evolution of a non-virulent coxsackievirus B3 in selenium-deficient mice results in selection of identical virulent isolates // Nat. Med., 1995. Vol. 1. No. 5. P. 433–436.
13. Behne D., Kyriakopoulos A. Mammalian selenium-containing proteins // Annu Rev Nutr., 2001. Vol. 21. P. 453–473.
14. Cancer Net, National Cancer Institute, "Kaposi's Sarcoma Treatment – Health Professionals", posted at <http://cancel-net.nci.nih.gov/cgi-bin/srehcgi.exe?DBID=pdq&Type=search&VID=208+01>
15. Chan S., Gerson B., Subramaniam S. The role of copper, molybdenum, selenium, and zinc in nutrition and health // Clin. Lab. Med., 1998. Vol. 18. No 4. P. 673–685.
16. Chasapis C.T., Loutsidou A.C., Spiliopoulou C., Stefanidou M.E. Zinc and human health: an update // Archives of Toxicology, 2012, Vol. 86. No. 4. P. 521–534.
17. Clark L.C., Combs Jr., G.F., Turnbull, B.W., et al. (1996) Effects of Selenium Supplementation for Cancer Prevention in Patients with Carcinoma of the Skin. A Randomized Controlled Trial. Nutritional Prevention of Cancer Study Group // Journal of American Medical Association, 1996. 276. P. 1957–1963. <http://dx.doi.org/10.1001/jama.1996.03540240035027>
18. Combs G.F. Biomarker of selenium status // Nutrients, 2015. Vol. 7. P. 2209–2236. DOI: 10.3390/nu7042209
19. Combs G.F., Gray W.P. Chemopreventive agents: Selenium // Pharmacol Ther., 1998. Vol.79. P. 179–192.
20. Dardenne M. and Jean-Marie Pleau. Interactions between zinc and thymulin // Metal-Based Drugs, 1994. Vol. 1. No. 2–3. P. 233–239. <https://doi.org/10.1155/MBD.1994.233>
21. Ermakov V., Jovanovic L. Selenium deficiency as a consequence of human activity and its correction // Journal of Geochemical Explor., 2010. Vol. 107. P. 193–199.
22. Ermakov V., Jovanovic L. Characteristics of selenium migration in soil-plant system of East Meshchera and Transbaikalia // J. Geochemical Explor., 2010. Vol. 107. P. 200–205.

23. Flohe L.W., Gunzler W.A., Schock H.H. Glutation peroxidase: a selenensyme // FEBS Letters, 1973. Vol. 32. P. 132–134.
24. Foster H.D. What really causes AIDS, Victoria: Trafford Publishing, 2002. 198 p.
25. Keen C.L., Gershwin M.E. Zinc Deficiency and Immune Function. Review // Annu Rev Nutr., 1990. Vol. 10. P. 415–431. Doi: 10.1146/annurev.nu.10.070190.002215
26. Levander O.A., Beck M.A. Selenium and viral virulence // Brit. Med. Bull., 1999. Vol. 66. No. 3. P. 528–533.
27. Magagnoli Joseph, Narendran Siddharth, Pereira Felipe et al. Outcomes of hydroxychloroquine usage in United States veterans hospitalized with Covid-19 // medRxiv., 2020. doi: <https://doi.org/10.1101/2020.04.16.20065920>
28. Mehri A., Marjan. R.F. Trace Elements in Human Nutrition: A Review // Int. J. Med. Invest., 2013. Vol. 2. No. 3 P. 115–128.
29. Montagnier, L. (with Sartarelli, S, translator) Virus: the Co-Discoverer of HIV Tracks its Rampage and Charts the Future. New York: WW, Norton, 1999. 256 p.
30. Patching S.G., Gardiner P.H.E. Recent developments in selenium metabolism and chemical speciation: a review // J. Trace Elements Med. Biol., 1999. Vol. 13. P. 193–214.
31. Radosavljevic Z., Jovanovic L., Ermakov V.V., Anelkovic A., (Eds). Challenges of green economy: International Monograph. Publisher: University Union – Nikola Tesla, Belgrade (Serbia), 2018. 236 p. <https://www.researchgate.net/publication/323414396>
32. Rehder D., Black R.E., Bomhorst J. et al. Metals in Host-Microbe Interaction. The Host Perspective // Nriagu J.O., Skaar E.P. (eds) Trace Metals and Infectious Diseases. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2015. P. 199–221.
33. Rink L, Kirchner H. Zinc-altered immune function and cytokine production // J. Nutr., 2000. Vol. 130. P. 1407S-1411S.
34. Rotruck J., Pope A., Ganther H., et al. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase // Science, 1973. Vol. 179. No. 73. P. 588–590.
35. Sandstrom B. Effects of inorganic iron on the absorption of zinc from a test solution and a composite meal // Mills C.D., Brenner L., Chester J.K. eds. Trace elements in man and animals-TEMA 5. Farnham Royal, CAB International, 1985. P. 414–416.
36. Schwarz K., Foltz C. Selenium as an integral part of factor 3 against necrotic dietary liver degeneration // J. Am. Chem. Soc., 1957. Vol. 79. P. 3292–3293.
37. Takkouche Bahi, Regueira-Méndez Carkos, García-Closas Reina et al. Intake of Vitamin C and Zinc and Risk of Common Cold: A Cohort Study // Epidemiology, 2002. Vol. 13. No. 1. P. 38–44. DOI: 10.1097/00001648-200201000-00007
38. Taylor E.W. Selenium and viral diseases: facts and hypotheses // J. Orthomolecular Medicine 1997. Vol. 12. No. 4. P. 227–239.
39. Taylor E.W., Bhat A., Nadimpalli R.G., Zhang W., Kececioglu J. HIV-1 encodes a sequence overlapping env.gp41 with highly significant similarity to selenium dependent glutathione peroxidases // Journal of AIDS and Human Retrovirology, 1997. Vol.15. No. 5. P. 393–394.
40. Taylor E.W., Nadimpalli R.G., Ramanathan C.S. Genomic structures of viral agents in relation to the biosynthesis of selenoproteins // Biol Trace Elem Res., 1997. Vol. 56. No. 1. P. 63–91.
41. Turner R.B., Cetnarowski W.E. Effect of Treatment With Zinc Gluconate or Zinc Acetate on Experimental and Natural Colds // Clin Infect Dis., 2000. Vol. 31. No. 5. P. 1202–1208. DOI: 10.1086/317437
42. Turner R.J., Finch J.M. Selenium and the immune response // Proc. Nutr Soc, 1991. Vol. 50. P. 275–285.
43. Urban T.C. Jarstrand. Selenium effects on human neutrophilic granulocyte function *in vitro* // Immunopharmacol., 1986. Vol. 12. P. 167–172.
44. Zhang Lei, Liu Yunhui Potential interventions for novel coronavirus in China: A systematic review // J. of Medical Virology, 2020. Vol. 92. P. 479–490.
45. Zhang I., Taylor E.W., Bennett K., Saad R., Rayman M.P. Association between regional selenium status and reported outcome of COVID-19 cases in China // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2020. Vol. 111. Issue 6. P. 1297–1299. <https://doi.org/10.1093/ajcn/nqaa095>

46. Zhao L. Cox A.G., Ruzicka J.A., Dhat A.A., Zhang W., Taylor E.W. Molecular modeling and *in vitro* activity of an HIV-1–encoded glutathione peroxidase // *Proc Nad Acad Sci USA*, 2000. Vol. 97. No. 12. P. 6356–6361.

47. Yao Xueting, Ye Fei, Zhang Miao et al. *In Vitro* Antiviral Activity and Projection of Optimized Dosing Design of Hydroxychloroquine for the Treatment of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) // *Clinical Infectious Diseases*, 2020. March. doi: 10.1093/cid/ciaa237. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32150618/>

THE IMPORTANCE OF SELENIUM AND ZINC IN THE PREVENTION AND TREATMENT OF CERTAIN DISEASES. REVIEW

L.N. Jovanovic, V.V. Ermakov

A brief review of the literature is devoted to a new direction in biogeochemistry and geochemical ecology – the relationship of the microcosm (viruses) with the manifestations of animal and human pathologies. Some aspects of the biological action of selenium and zinc and their influence on viral infections are considered. The mixed results in the correction of pathologies are discussed.

Keywords: selenium, zinc, viral infections, biological role.

УДК: 550.47

ОСОБЕННОСТИ БИОГЕОХИМИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОЛДАВИИ

И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: imkapital@mail.ru, kapitalim@mail.ru*

В статье выполнен обобщенный анализ результатов биогеохимических исследований, проведенных в Молдавии за 80-летний период. Дана характеристика геохимических условий, влияющих на миграцию химических элементов в ландшафтах. Описаны особенности распределения микроэлементов и их соотношение в компонентах геоэкосистем Молдавии. Охарактеризованы биогеохимические провинции, выделенные на территории этой страны. Обоснованы приоритетные направления развития биогеохимических исследований в Молдавии на перспективу.

Ключевые слова: биогеохимия, геохимия, геохимический ландшафт, геоэкосистема, микроэлементы, миграция.

Введение

Современная биогеохимия изучает процессы миграции и массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой [7]. Безусловно, эти процессы являются чрезвычайно сложными, поскольку они не ограничиваются обменом с окружающей средой химическими элементами отдельного организма или даже целого вида, но неразрывно связаны с многочисленными взаимосвязями, обуславливающими существование и функционирование экосистем. В то же время, биогенная миграция химических элементов, наряду с механической и физико-химической миграцией изучается геохимией ландшафта. В связи с этим, по мнению В.В. Добровольского, «разграничение биогеохимических, эколого-геохимических, почвенно-геохимических и ландшафтно-геохимических исследований весьма условно» [7, с. 15].

Биогеохимические исследования в Молдавии, стартовав в 1938 г. с изучения влияния меди на развитие растений [37], постепенно охватили все обозначенные выше разнотипные аспекты современной биогеохимии. В рамках статьи невозможно сделать подробный анализ результатов по всем направлениям биогеохимических исследований, накопленных в течение прошедшего 80-летия. В связи с этим авторы поставили перед собой более скромную задачу – охарактеризовать биогеохимические особенности территории Молдавии, определяющие биогенную миграцию микроэлементов.

Основная часть

Особенности геохимических условий

На миграцию и концентрацию химических элементов в геоэкосистемах значительное влияние оказывают геохимические условия территории. В Молдавии, расположенной на границе лесостепи и степи, диапазон варьирования от сбалансированного до дефицитного атмосферного увлажнения обусловил формирование широкого спектра геоэкосистем, различающихся по характеру и интенсивности всех видов миграции химических элементов [18]. Изменение геохимических условий и зональных типов геоэкосистем происходит здесь как в направлении с севера на юг, так и под влиянием рельефа, абсолютные отметки которого охватывают интервал от 0 до 430 метров над уровнем моря. В дифференциацию геохимических условий Молдавии вносит также и разнообразие почвообразующих пород, в роли которых выступают глины, суглинки и лессовидные суглинки, различного механического состава, а также супеси, аллювиальные и аллювиально-делювиальные наносы, известняки и галечники. Доминирующая роль при этом в северной части страны принадлежит легким глинам и тяжелым суглинкам, а в южной – тяжелым лессовидным суглинкам.

В результате взаимодействия климатических факторов, литогенной основы и живых организмов в условиях пересеченного рельефа на территории Молдавии, имеющей протяженность с севера на юг всего 350 км и с запада на восток – 150 км, сформировался пестрый почвенный покров, отражающий специфические черты протекавших здесь биогеохимических процессов. В состав почвенного покрова этой страны входят несколько зональных типов почв и их подтипов [2]: бурые лесные почвы (оподзоленные и неоподзоленные), серые лесные почвы (светло-серые, серые и темно-серые), дерново-карбонатные почвы, черноземы (оподзоленные, выщелоченные, типичные, обыкновенные, ксерофитно-лесные, карбонатные, южные, слитые). Азональные почвы в Молдавии представлены делювиальными почвами, сформировавшимися под лесной или лугово-лесной растительностью, делювиальными лугово-черноземными почвами, луговыми внепойменными почвами, приуроченными к западинам, блюдцам, межувальным понижениям, нижним частям балочных склонов, аллювиальными почвами, солонцами (степными и луговыми), солончаками (луговыми и лугово-болотными). Несмотря на столь значительное почвенное разнообразие, наибольшее распространение в Молдавии получили черноземы, которые занимают около 70 % ее территории.

Поскольку критерии для выделения геохимических ландшафтов на сегодняшний день являются достаточно определенными, а биогенная миграция химических элементов в значительной мере зависит от геохимических условий, целесообразно, на наш взгляд, при проведении системных биогеохимических исследований выделять геоэкосистемы в рамках границ геохимических ландшафтов.

Следуя геохимической классификации, представленной в [30, 31], на уровне рядов в Молдавии преобладают культурные геохимические ландшафты, в то же время коренные биогенные ландшафты сохранились лишь фрагментарно. В условиях тотального уничтожения естественной растительности границы ареалов распространения типов

(подтипов) почв, часто служат ориентиром для определения пространственных рубежей биогенных геохимических ландшафтов (геоэкосистем), существовавших на данной территории до их преобразования в культурный ландшафт.

По соотношению биомассы и ежегодной продукции геохимические ландшафты Молдавии относятся к двум группам – лесные (I), степи и луга (II). Подразделение ландшафтов на территории этой страны на более низких таксонах – типы, семейства, классы, роды и виды – выполнил Е.С. Фельдман [1, с. 77–80; 35]. В частности, в пределах Молдавии он выделил пять типов геохимических ландшафтов: 1) *европейский лесной тип*, включающий два семейства – лесное на бурых лесных почвах с грабово-дубовыми лесами с участием бука и лесное на серых лесных почвах с грабово-дубовыми лесами; 2) *лесостепной тип*, состоящий из одного семейства – луговая черноземная степь на выщелоченных, оподзоленных и типичных черноземах; 3) *степной тип*, также представленный одним семейством – злаковая черноземная степь на обыкновенных, карбонатных и южных черноземах; 4) *луговой тип* с семейством пойменных лугов степной зоны и 5) *болотный тип* с семейством южных травянистых болот (плавни).

На территории Молдавии главным лимитирующим фактором распространения различных зональных типов ландшафтов является влагообеспеченность [18]. В частности, территории со сбалансированным ($K_y \approx 1,0$) атмосферным увлажнением соотносятся с лесными ландшафтами, в условиях слабо дефицитного ($0,75 < K_y < 1,0$) атмосферного увлажнения формируются лесостепные ландшафты, районы с относительным увлажнением $0,42–0,75$ заняты разнотравно-типчачково-ковыльными степями, причем, крайние низкие значения этого диапазона увлажнения приближаются к условиям сухих степей.

По Е.С. Фельдману [1, с. 77–80; 35], геохимические ландшафты Молдавии подразделяются на следующие классы: 1) переходный от кислого к кальциевому ($H^+–Ca^{2+}$), 2) карбонатный (Ca^{2+}), 3) карбонатно-глеевый ($Ca^{2+}–Fe^{2+}$), 4) кальциево-натриевый ($Ca^{2+}–Na^+$), 5) соленосно-глеевый ($Ca^{2+}–Na^+–SO_4^{2-}–Cl–Fe^{2+}$). Широкое распространение здесь получили ландшафты кальциевого и переходного от кислого к кальциевому классу. Остальные классы имеют ограниченное локальное распространение.

В целом рельеф Молдавии по своему характеру соответствует пересеченным эрозионно-денудационным равнинам, поэтому здесь преобладают геохимические ландшафты второго рода. В условиях низкогорного и сильно холмистого рельефа молдавских Кодр распространены геохимические ландшафты третьего рода. Некоторые участки на крайнем юге и юго-востоке Молдавии со слабо расчлененным рельефом можно соотнести с ландшафтами первого рода.

Признаки для выделения видов геохимических ландшафтов многочисленны и определены не столь однозначно, как для вышестоящих таксонов. Тем не менее, сегодня понятно, что эти признаки связаны с горными породами или формациями. Проблема заключается главным образом в геохимической классификации пород с точки зрения потребности геохимии ландшафта [31].

Е.С. Фельдман в основу выделения видов ландшафтов положил вид материнской породы, а затем объединил выделенные виды в группы в зависимости от их возраста и положения в рельефе. Таким образом, на территории Молдавии были выделены 12 групп видов геохимических ландшафтов [35, с. 83–85].

Природные воды являются важным индикатором геохимических условий и экологического статуса химических элементов в ландшафтах. Несмотря на незначительные размеры территории, химический состав поверхностных вод Молдавии отличается разнообразием. На основной части Днестровско-Прутского междуречья распространены

сульфатно-кальциево-натриевые воды с минерализацией 1000–2000 мг/л. Для Кодр и северных районов Молдавии характерны гидрокарбонатно-магниевые-натриевые воды с минерализацией 500–1000 мг/л. В долине Днестра преобладают гидрокарбонатно-кальциевые воды с минерализацией 200–500 мг/л, а на левобережном Приднестровье те же воды с минерализацией 500–1000 мг/л. На юге страны в бассейне малых рек, где распространены сульфатно-натриево-кальциевые и сульфатно-хлоридно-натриевые воды, минерализация может достигать до 2000–5000 мг/л [1].

Таким образом, территория Молдавии характеризуется значительным разнообразием геохимических условий, определяющих особенности миграции химических элементов в сформировавшихся здесь геоэкосистемах.

Особенности распределения микроэлементов в компонентах геоэкосистем

Стартовым звеном биологического круговорота микроэлементов в геоэкосистеме является почва, содержание химических элементов в которой изначально определяется их количеством и соотношением в материнской породе.

Несмотря на приведенный выше разнообразный перечень почвообразующих пород Молдавии, оказалось, что эти литолого-генетические группы мало отличаются по содержанию микроэлементов. Наибольшее количество микроэлементов содержится в глинах и органогенных осадках, а наименьшее их содержание присуще пескам, песчаникам и известнякам. При этом в Молдавии четко проявляется известная зависимость содержания элементов от гранулометрического состава пород.

Региональные геохимические особенности территории можно представить путем соотнесения среднего содержания химических элементов в ее почвообразующих породах с их кларком в литосфере по [6]. Так, почвообразующие породы Молдавии меньше кларка в литосфере в среднем содержат Ba (360 мг/кг), Be (2,0 мг/кг), Co (11 мг/кг), Cu (22 мг/кг), F (510 мг/кг), Mn (610), Li (30 мг/кг), Ni (38 мг/кг), Rb (78 мг/кг), Sr (210 мг/кг), Ti (4000 мг/кг), V (86 мг/кг), Zn (65 мг/кг) и, наоборот, установлено превышение кларка для Ag (0,35 мг/кг), B (65), Cr (86 мг/кг), I (3,1), Mo (3,1 мг/кг), Pb (17 мг/кг), Sn (5,4 мг/кг), Zr (440 мг/кг) [25, с. 22–23; 34].

Подобное сопоставление среднего содержания микроэлементов в почвенном покрове Молдавии с их кларком в почвах по [5] показало, что в почвах этой страны в среднем превышение кларка наблюдается для следующих 14 элементов: Ag (0,5 мг/кг), B (70 мг/кг), Co (13 мг/кг), Cu (32 мг/кг), F (485 мг/кг), Hg (0,19 мг/кг), I (5,3 мг/кг), Li (38 мг/кг), Mo (3,0 мг/кг), Pb (20 мг/кг), Sb (2,0 мг/кг), Ti (4900 мг/кг), Zn (71 мг/кг), Zr (450 мг/кг), в то же время в среднем ниже кларка содержание таких элементов, как Ba (460 мг/кг), Be (2,2 мг/кг), Cd (0,41 мг/кг), Cr (91 мг/кг), Ga (17 мг/кг), Mn (790 мг/кг), Ni (39 мг/кг), Rb (75 мг/кг), Sr (240 мг/кг), V (91 мг/кг) [25, с. 29–30; 34].

Сравнительный анализ показывает, что для одних элементов повышенное (Ag, B, I, Mo, Pb, Zr) или пониженное (Ba, Be, Mn, Ni, Rb, Sr, V) среднее содержание относительно соответствующих кларков наблюдается как в материнской породе, так и в почве. Для других элементов такого совпадения нет. В частности, количество Cr в породах Молдавии в среднем выше кларка в литосфере, а в почвенном покрове его меньше кларка для почв. Для Co, Cu, F, Li, Ti, Zn это соотношение обратное.

Вместе с тем абсолютное содержание микроэлементов в почвах в основном выше, чем в почвообразующих породах. В почвах Молдавии в среднем наибольшие превышения относительно почвообразующих пород наблюдается для I (71 %), Cu (45 %), Ag (43 %), Mn (30 %), Ba (28 %), Ti (22 %), менее значительные – для Co (18 %), Pb (18 %), Sr (14 %), Be (10 %), незначительные – для Zn (9 %), B (8 %), V (6 %), Ni (3 %), Zr (2 %). Уменьшение в почвенном покрове относительно среднего содержания в почвообразующих породах обнаружено для F (10 %), Rb (4 %) и Mo (3 %),

На территории Молдавии в полной мере проявляются типичные для степей геохимические условия [7, 30, 31]: слабокислая, нейтральная и слабощелочная среда, наличие слаборастворимых гуминовых кислот, значительное количество органических коллоидов, высокая емкость поглощающего комплекса черноземов, непромывной водный режим, которые обуславливают низкую интенсивность миграции многих металлов и других химических элементов. Так, в золе гуминовых кислот здесь обнаружена высокая концентрация (в 10–100 раз больше, чем в почве) Ag, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn [25].

В связи с низкой подвижностью многих химических элементов, содержание их валовых форм в почвах дает лишь ориентировочное представление об обеспеченности почв доступными для растений микроэлементами. Для определения подвижных форм металлов в почве уже около 50 лет в Молдавии применяется ацетатно-аммонийный буфер $pH = 4,8$ и водная вытяжка для F и I. Считается, что в эти вытяжки переходят главным образом воднорастворимые соединения и легко обменивающиеся ионы.

В соответствии с принятыми в Молдавии нормами обеспеченности сельскохозяйственных растений подвижными микроэлементами в среднем в категорию низкой обеспеченности попадают В (1,4 мг/кг), Mn (24 мг/кг), Cr (0,91 мг/кг), Pb (0,40 мг/кг) и в категорию средней обеспеченности – Cu (1,6 мг/кг), F (7,4 мг/кг), I (0,53), Mo (0,15 мг/кг), Co (1,3 мг/кг), Ni (0,80 мг/кг), Zn (4,4 мг/кг). Значительные площади земель могут также относиться к категории с очень низким содержанием подвижных форм Mn, Zn и Cu [25, с. 90].

Таким образом, содержание подвижных форм многих микроэлементов в почвах Молдавии не в состоянии в полной мере удовлетворить потребности растений, что подтверждается многолетним опытом применения микроудобрений, дающих положительный эффект в виде повышения урожайности и качества сельскохозяйственных культур [33, 34, 37].

В связи с потребностями сельского хозяйства наиболее пристальное внимание молдавских исследователей привлекали прежде всего Cu, Zn, Ni, Co, Mo, I, для которых не только накоплен обширный материал, но также составлены карты их пространственного распределения в почвах и почвообразующих породах [1, 3–4].

Важнейшим звеном в биологическом круговороте химических элементов являются растения, среди которых многие виды избирательно концентрируют те или иные микроэлементы. Так в условиях Молдавии бобовые проявляют способность к накоплению Mo и V; подсолнечник – Zn; пасленовые – Li, B, Co, I; виноградные – Co, Cu, Pb; кукуруза – Ba, F; табак – Cr, Cu, F, Ni, V, Zn, Zr; сахарная свекла – Ti; розовые – Ag, Cu, Mn, Pb, Sr; капуста – Mo. Среди дикорастущих трав, зачастую являющихся сорняками, также ряд семейств отличается повышенным содержанием некоторых микроэлементов: бобовые – Cu, Mo, Ni, Pb, V; щирцевые – B, Ba, Co, Cr, Pb, Ti; зонтичные – Fe, Al, Mn, Cu; осоковые – Ag, Mn, Ni; маревые – Ba, Pb, Zn; молочайные – Co, Sr; губоцветные – Ni, Zn; крестоцветные – Co [25].

Сравнительный анализ содержания микроэлементов в сельскохозяйственных растениях Молдавии с другими бывшими республиками СССР, проведенный В.П. Кирилюком [25], показал, что сельскохозяйственные растения, выращенные в геохимических условиях Молдавии, отличаются большим содержанием Cr, Cu, F, Fe, Li и меньшим содержанием I, Pb, Sr, V, Zn.

Эти результаты для Cu, F, Li, Pb, Sr, V хорошо коррелируют с региональной геохимической обстановкой, для остальных элементов эта взаимосвязь не столь очевидна. Действительно, как указывалось выше, среднее валовое содержание Cu, F, Li в почвенном покрове Молдавии превышает соответствующие кларки для почвы, а также почвы обладают средней обеспеченностью их подвижными формами, что в принципе

может обеспечить региональную повышенную концентрацию этих микроэлементов в растениях. В то же время повышенное региональное содержание Sr в растениях выявлено в условиях повышенного его содержания в почвообразующих породах (относительно кларка в литосфере), но пониженного содержания в почвенном покрове (относительно кларка для почв) и низкой обеспеченности почв подвижными формами этого микроэлемента.

Пониженное содержание в растениях Sr и V хорошо согласуется с низким их содержанием в почвообразующих породах и почвах (ниже соответствующих кларков). Низкое накопление Zn и Pb растениями в Молдавии происходит в условиях относительно высокого их валового содержания в почвах, но низкой обеспеченности почв биодоступными формами за счет связывания этих элементов труднорастворимыми гуминовыми кислотами и карбонатами. Слабая аккумуляция I растениями происходит на фоне относительно высокого его валового содержания в почвообразующих породах и почвах, и, по мнению молдавских исследователей, средней обеспеченности почв его подвижными формами. Причины такого несоответствия еще предстоит выяснить.

Субаквальные ландшафты занимают немногим более 1 % территории Молдавии. При этом основной объем стока приходится на р. Днестр (10,7 км³/год) и р. Прут (2,9 км³/год), сток малых рек составляет всего около 1 км³/год [9]. В советский период в Молдавии на малых реках и временных водотоках было сооружено более 3,5 тыс. искусственных водоемов, но к 1990 году вследствие заиления исчезли 1200 прудов [36]. Рассмотрение водного объекта в экологическом аспекте предполагает три главные составляющие с разными гидрохимическими, гидрофизическими и гидробиологическими параметрами: водную массу, донные отложения и биоту.

Сведения о содержании микроэлементов в воде субаквальных ландшафтов Молдавии представлены в многочисленных статьях и обобщающих монографиях [3–4, 25, 32, 35, 37 и др.]. Однако, используя такие данные, следует помнить, что гидрохимические параметры очень динамичны, их значения существенно варьируют во времени и пространстве, а также в значительной степени зависят от характера и величины антропогенного воздействия. Например, 25-летний промежуток наблюдений гидрохимических показателей в Нижнем Днестре у г. Бендеры можно разделить на три периода, соответствующих разной степени антропогенной нагрузки на реку [10]: 1) 1984–1991 гг. (экономический максимум – период устойчивого превышения допустимых норм загрязнения нефтепродуктами и эпизодического превышения ПДК – СПАВ и Fe, 2) 1992–2000 гг. (экономическая депрессия) – период соответствия качества воды по рассматриваемым показателям установленным нормам, 3) 2001–2008 гг. (выход из экономической депрессии) – период эпизодического превышения допустимых норм загрязнения Pb, нефтепродуктами и СПАВ. Для днестровской воды является характерным низкое содержание металлов. В среднем содержание Fe в Днестре за рассматриваемый период времени составил 0,3 ПДК, Cu – 0,007 ПДК, Pb – 0,01 ПДК.

Начиная с 2000 года, стала проявляться тенденция к увеличению в днестровской воде Fe, Cu, Pb и F. В 2001, 2002 и 2005 годах наблюдались случаи превышения установленных пределов Pb с максимальным значением 2 ПДК [10]. В период 2010–2016 гг. в среднем частота превышения ПДК по общему железу в Дубоссарском водохранилище варьировала от 82,9 до 91,7 %, а ниже плотины ГЭС – от 75,7 до 93,3 %. Расположение максимальной частоты загрязнения Fe на входе в водохранилище указывает на значительное его поступление с верхних участков Днестра. Эпизодически фиксируемым загрязнителем в водах Днестра, стал Mn, для которого превышения ПДК выявлено у Дубоссар в 2014 году, у Тирасполя в 2013 году и в районе Бендер в 2013 и 2014 годах.

Представление о пространственных вариациях концентраций ряда микроэлементов дают данные «единовременного» среза измерений в поверхностных и грунтовых водах долины Днестра (табл. 1).

Таблица 1

Содержание химических элементов в поверхностных и грунтовых водах в водных объектах долины Днестра [13]

Статистические показатели	Химические элементы (мкг/л)							
	Fe	Mn	Zn	Ni	Se	Cu	Pb	Cd
Поверхностные воды в целом								
Диапазон значений	<50 – 3338	6 – 217	7 – 22	0,090 – 30,700*	0,200 – 6,090	<1 – 6,300*	<0,1 – 10,430*	0,016 – 0,096
Среднее	480	81	12	2,830	1,831	<1	0,842	0,042
Станд.откл.	±928	±75	±4	±2,887	±1,423	0	±0,575	±0,032
Вариаци., %	193	92	33	101	78	0	68	76
Колодцы								
Диапазон значений	<50	52 – 58	<10 – 52	0,100 – 4,700	0,930 – 3,200	<1 – 11,500*	<0,1 – 3,570*	<0,02 – 0,060
Среднее	<50	55	33	1,750	1,795	<1	<0,1	0,035
Станд.откл.	0	±2	±27	±2,125	±0,978	0	0	0,018
Вариаци., %	0	5	82	121	54	0	0	51

Согласно таблице 1, наибольшей пространственной изменчивостью отличается концентрация Fe, которая колебалась в диапазоне 0,17–11,13 ПДК. Однако высокие концентрации Fe были обнаружены лишь в реке Днестр и Кучурганском водохранилище. В водных объектах с низкой антропогенной нагрузкой, питающихся за счет местного стока, и в колодцах содержание Fe оказалось достаточно стабильным и не превышало 50 мкг/л.

В отличие от Fe, наибольшие вариации Ni, наоборот, наблюдались в местных водных объектах и грунтовых водах, но все же максимальная средняя концентрация Ni (5,150 мкг/л) зафиксирована в Кучурганском водохранилище, находящегося под воздействием ТЭС.

Широким размахом колебаний концентрации Mn отличаются воды Днестра (41–217 мкг/л), Кучурганского водохранилища (9–172 мкг/л) и городских прудов (6–139 мкг/л). В остальных водных объектах количество Mn остается стабильным, изменяясь в пределах 48–58 мкг/л.

Содержание Zn во всех водных объектах изменялось в узком диапазоне (7–33 мкг/л). Если исключить аномальные значения, вызванные, локальным характером загрязнения, то можно констатировать низкие концентрации в поверхностных водах Pb (0,842 мкг/л), Cd (0,042 мкг/л), Cu (менее 1 мкг/л). Значительное количество в водах долины Днестра содержится Se, концентрация которого варьирует в интервале 0,200–6,090 мкг/л, а средние значения составляют 1,831 мкг/л для поверхностных и 1,795 мкг/л для грунтовых вод.

Важной депонирующей средой для химических элементов в субкавальных ландшафтах являются донные отложения, которые имеют практическое значение, так как могут быть использованы в качестве мелиоранта для восстановления эродированных почв. В прудах, на малых реках и временных водотоках Молдавии накопилось порядка 200–240 млн. тонн седиментов, которых достаточно для мелиорации 75 тыс. га смытых почв [36]. В связи с этим встает закономерный вопрос об обеспеченности донных от-

ложений микроэлементами. Обобщенные данные о содержании химических элементов в седиментах Молдавии приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Содержание элементов (мг/кг)
в седиментах водных объектов и почвах Молдавии [15]**

Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	V	Cu	Pb	Se
Седименты								
3700–39600	17,0–5620	1,0–992	8–263	7–217	0,7–257	4–398	0,5–137	0,089–3,937
Почвы								
12300– 37700	150–2250	10–166	25–145	5–75	15–165	2–400	5–30	0,01–0,86

Из таблицы 2 следует, что верхняя граница диапазона варьирования микроэлементов в седиментах в целом превышает аналогичные пределы для почв. По оценкам В.П. Кирилюка [25], из перечня рассматриваемых здесь микроэлементов в целом для Молдавии донные отложения загрязнены Mn, Cu, и Ni, возможно иногда загрязнены – Cr и V, не загрязнены – Zn и Pb. Несмотря на значительные расхождения данных о количестве микроэлементов в седиментах, полученных разными исследователями, видимо, для территории Молдавии можно считать, что количество элементов в седиментах и почвах водосбора, по крайней мере, сопоставимы. Так, по данным [15], в водоемах левобережного Приднестровья содержание элементов в среднем сопоставимо и даже несколько меньше их концентрации в почвах. Эти результаты согласуются с выводом других исследователей о близком соотношении содержания микроэлементов в донных отложениях и горизонте А полнопрофильных почв [36].

Известно, что нормальное функционирование растительного организма зависит не только от количества биогенных элементов во внешней среде, но и от их соотношения, способного вызвать антагонистические или синергические взаимоотношения между ними. Кроме того, антагонистические и синергические взаимодействия элементов в растительных клетках могут вызывать химические стрессы у растений [8]. В связи с этим изучение соотношения и взаимодействия элементов в компонентах окружающей среды и живых организмах является важным аспектом биогеохимических исследований.

Соотношение микроэлементов в почве, растениях (мг/кг) и водных объектах (мг/л) Молдавии (долина Днестра) могут быть представлены в виде следующих последовательностей [14]:

– для почв

$$n \cdot 10^4 \text{ Fe} > n \cdot 10^2 \text{ Mn} > n \cdot 10^1 \text{ Zn} > n \cdot 10^1 \text{ Cu} > n \cdot 10^{-1} \text{ Cd} > n \cdot 10^{-1} \text{ Se};$$

– для растений

$$n \cdot 10^2 \text{ Fe} > n \cdot 10^2 \text{ Mn} > n \cdot 10^1 \text{ Zn} > n \cdot 10^1 \text{ Cu} > n \cdot 10^0 \text{ Cd} > n \cdot 10^{-2} \text{ Se};$$

– для местных водоемов

$$n \cdot 10^{-2} \text{ Mn} > n \cdot 10^{-2} \text{ Fe} > n \cdot 10^{-2} \text{ Zn} > n \cdot 10^{-3} \text{ Se} > n \cdot 10^{-3} \text{ Cu} > n \cdot 10^{-5} \text{ Cd};$$

– для реки Днестр

$$n \cdot 10^{-1} \text{ Fe} > n \cdot 10^{-1} \text{ Mn} > n \cdot 10^{-2} \text{ Zn} > n \cdot 10^{-3} \text{ Se} > n \cdot 10^{-3} \text{ Cu} > n \cdot 10^{-5} \text{ Cd}.$$

В почвах взаимосвязь между элементами, как правило, не проявляется. Статистически значимая (на 5 %-ном уровне) положительная корреляция установлена лишь для следующих пар элементов: Fe–Mn ($r = 0,79$), Fe–Zn ($r = 0,59$), Se–Zn ($r = 0,57$), то есть увеличение и уменьшение в почве этих пар элементов происходит синхронно [12].

В наземной части растений порядок следования элементов такой же, как в почвах. Но количество Fe в растениях на два порядка меньше, чем в почвах, и становится срав-

нимым с содержанием в них Mn. На порядок ниже в растениях концентрация Se по сравнению с почвами. Содержание Zn и Cu в растениях остается соизмеримым с почвами, в зависимости от конкретных геохимических условий эти элементы могут меняться местами в представленной выше последовательности. Концентрация Cd в растениях даже превышает его содержание в почве. Статистически значимой взаимосвязи в растениях не выявлено, за исключением Fe и Mn, для которых установлена положительная корреляция ($r = 0,74$) [12].

Наибольший интерес представляет оценка зависимости накопления элементов растениями от их соотношения в почве. Обычно валовое содержание элементов в почве редко коррелирует с их концентрацией в растениях. Тем не менее, в геохимических условиях Молдавии выявлена статистически значимая (на 5 %-ном уровне) положительная взаимосвязь между валовым Mn в почве и величиной накопления его подсолнечником ($r = 0,53$), между валовой Cu в почве и Zn в растениях ($r = 0,53$), между валовым Cd в почвах и Cu в растениях ($r = 0,54$).

Соотношение элементов в малых водоемах, зависящее от химических свойств среды местных водосборов, во-первых, косвенно отражают наличие растворимых форм этих элементов в почвах и породах на площади водосбора, а во-вторых, позволяют выявлять привнесение элементов на изучаемую территорию транзитными водотоками.

Представленная выше последовательность элементов для местных водоемов значительно отличается от подобных соотношений для почв и растений. В воде местных водоемов Fe уступает свое первенство Mn, возрастает статус Zn, концентрация которого становится одного порядка с Mn и Fe. Кардинально изменяется место Se в последовательности, который становится не только однопорядковым с Cu, но в среднем даже опережает ее в количественном отношении. Вместе с тем, статус Cd в местных водоемах понижается на два порядка по сравнению с его содержанием в растениях.

В молдавской части Днестра за счет антропогенного воздействия и транзитной составляющей по сравнению с местными водоемами содержание Mn и Fe возрастает на порядок, кроме того, Fe занимает свое традиционное первое место в последовательности элементов, при этом статус и местоположение остальных элементов в последовательности не изменилось.

Обобщенные результаты по изучению закономерностей накопления микроэлементов в водных растениях, беспозвоночных животных, органах и тканях рыб на разных этапах онтогенеза, роли микроэлементов в развитии икры, личинок и молоди ценных промышленных видов рыб изложены в коллективной монографии [37, с. 78–107]. Значительное внимание уделялось важному биогенному элементу Se [12 – 15, 19 – 21, 24].

Биогеохимические провинции

На основе анализа содержания I, Co, Zn, Cu, Mn в почвах, сельскохозяйственных растениях и природных водах Я.В. Бумбу [3, 4] выделил на территории Молдавии несколько биогеохимических провинций. Наиболее значимая биогеохимическая провинция связана с недостаточным количеством I и отчасти Co в объектах внешней среды, для которой характерно распространение эндемического зоба среди населения, а при недостатке Co – это же заболевание и акабальтоз у животных. Одной из причин физиологического недостатка I называется несбалансированный избыток валового содержания Mn в почвах, растениях и природных водах. Недостаток I в компонентах окружающей среды Я.В. Бумбу считает характерным для всей территории Молдавии, однако проявляется он в неодинаковой степени для разных районов страны. Наиболее низкое

содержание I в почвах, водах и растениях установлено в северной лесостепной почвенной провинции, а наиболее высокое – в юго-восточной степной почвенной провинции.

В отличие от этого Е.С. Фельдман [1, с. 77–80; 35] при проведении медико-географического районирования Молдавии, распространение эндемической патологии щитовидной железы связал с определенными классами геохимических ландшафтов, в которых наблюдается йодная недостаточность. В частности, наибольший риск возникновения зубной эндемии III–IV степени (повышенная опасность) в основном соотносится с Центральномолдавским лесным геохимическим ландшафтом на бурых лесных почвах и Кодринским лесным на серых лесных почвах переходного класса от кислого к кальциевому. Наличие риска развития эндемического увеличения щитовидной железы I и II степени (средняя опасность) связывается с лесостепными геохимическими ландшафтами карбонатного, переходного от кислого к кальциевому, карбонатно-глеевого и соленосно-глеевого классов на оподзоленных, типичных и выщелоченных черноземах, широко распространенных в Северомолдавском, Днестровско-Реутском, Баймаклийском, Среднепрутском и Бельцком медико-географических районах. К неопасными в отношении зубной эндемии отнесены степные геохимические ландшафты карбонатного класса на обыкновенных и карбонатных черноземах, являющихся господствующими в Южной Молдавии. Однако на территории степных медико-географических районов могут наблюдаться отдельные ареалы со средней опасностью возникновения патологии щитовидной железы.

На территории центральной лесной и юго-восточной степной почвенных провинций Молдавии Я.В. Бумбу [3, 4] выделил биогеохимическую провинцию с недостаточным количеством цинка и распространением розеточной болезни у плодовых деревьев. В южной части Молдавии, где распространены богатые карбонатами почвы, им выделена биогеохимическая провинция с повышенным количеством меди, для которой характерно распространение хлороза виноградной лозы. В качестве главной причины высокого содержания меди в этой провинции Я.В. Бумбу считает многолетнее использование медных препаратов против вредителей и болезней виноградных и садовых насаждений, то есть данная биогеохимическая провинция имеет не природное, а антропогенное происхождение.

Е.С. Фельдман [1, с. 77–80; 35] определил на территории Молдавии очаги проявления кариеса и флюороза, хорошо коррелирующих с недостатком и избытком F в питьевой воде, а также провел районирование территории по вероятной опасности возникновения сердечно-сосудистых заболеваний, литиаза и заболеваний желудочно-кишечного тракта в зависимости от гидрохимического фактора.

По данным Ж.Е. Крейдман [26] на всей территории Молдавии преобладают почвы со средним содержанием F, геохимическая провинция с высоким содержанием этого микроэлемента охватывает в основном Бельцкую степную равнину и лесостепную Припрутскую возвышенность. Почвы с очень высоким содержанием F, приурочены к поймам рек.

Сегодня проблему биогеохимического районирования территории Молдавии нельзя считать окончательно решенной, поскольку в данном вопросе имеется ряд принципиальных противоречий, особенно в части йодной недостаточности.

Приоритетные направления биогеохимических исследований

Основной объем данных о содержании микроэлементов в объектах окружающей среды Молдавии был получен в результате массовых биогеохимических измерений, проведенных главным образом в 1960–1980-х годах. Однако в последние три десятилетия кризисные явления, охватившие все сферы экономики, не могли не сказаться на со-

стоянии научной отрасли, в том числе на объемах экспериментальных биогеохимических исследований, которые вследствие недостаточного финансирования стали проводиться эпизодически и охватывали ограниченное число объектов. В значительной степени сохранили свои позиции, созданные еще в советское время, системы мониторинга загрязнения атмосферного воздуха в городах и гидрохимического мониторинга водных объектов, проводимых гидрометеорологическими подразделениями и санитарного мониторинга компонентов окружающей среды, осуществляемого санитарно-эпидемиологическими службами. Но и эти службы остро нуждаются сегодня в оснащении современными средствами измерений и лабораторно-аналитической базы.

Геохимическая обстановка в почвенном покрове изменяется не столь динамично, как в атмосфере и водных объектах. Однако в последнее тридцатилетие в Молдавии кардинальным образом изменился характер сельскохозяйственного производства. В условиях экономического кризиса и ликвидации крупных хозяйств на смену интенсивной химизации пришел период резкого спада применения минеральных удобрений, а упадок животноводческой отрасли привел к катастрофическому дефициту органических удобрений, что вызвало ускоренное истощение почвы и снижение урожайности основных сельскохозяйственных культур [11]. Не восполняемые потери органики ускорили процессы дегумификации почв [27], что в долговременной перспективе должно отразиться на свойствах гумусового геохимического барьера, а значит и на концентрации в нем микроэлементов.

На состояние геохимической обстановки в значительной степени сказывается эрозия, которой по оценкам Т.Г. Лях [29] охвачено 70 % сельскохозяйственных земель Молдавии. В ходе нарастающего смыва чернозема происходит уменьшение гумуса и возрастание CaCO_3 , перераспределение микроэлементов по склону и по вертикальному профилю, изменяются также формы химических соединений микроэлементов и их биодоступность [28].

Для эффективного ведения сельскохозяйственного производства и кадастровой оценки земель в условиях изменившейся геохимической обстановки назрела необходимость проведения биогеохимической инвентаризации земель на всей территории Молдавии.

Не менее актуальным для Молдавии остается изучение биогеохимических эндемий. Так, по оценке, проведенной Р. Стурза (R. Sturza) [37, с. 174–194] за последние два десятилетия проявление эндемической патологии щитовидной железы в Республике Молдова возросло в 8–10 раз, в том числе наблюдался рост случаев развития рака щитовидной железы. Вследствие недостатка Fe в продуктах питания широкое распространение в стране получила анемия, охватившая 30–32 % школьников и до 47 % детей дошкольного возраста. В питании 40–45 % взрослого населения Молдавии выявлен недостаток Ca, способствующий росту частоты остеопороза и переломов.

Если проблеме йодной недостаточности в Молдавии в прошлом уделялось достаточно много внимания и, как указывалось выше, даже проведено соответствующее районирование [1, 3, 4], то проявление дефицита Fe в продуктах питания при повышенном его содержании в растениях [25], и недостаток у населения Ca при господстве на территории страны геохимических ландшафтов Ca-класса, вызывают вопросы, на которые предстоит ответить. Впрочем, имеющиеся на сегодня данные по содержанию I в компонентах геоэкосистем и в организме человека столь противоречивы, что свидетельствует о необходимости более глубокого изучения причин проявления эндемической патологии щитовидной железы на территории Молдавии [22].

Кроме того, публикации последних лет [12, 14, 16, 19, 23 и др.] говорят о том, что необходимо уточнить экологический статус в ландшафтах Молдавии таких элементов

как Cr, Cu, Mn, Mo, Zn и Pb. Несмотря на достигнутые успехи в биогеохимическом исследовании Se, в ближайшей перспективе предстоит провести районирование по его содержанию в компонентах геозкосистем, определить пространственное распределение селенового статуса населения и взаимосвязь Se-статуса жителей выделенных районов с их биогеохимическими условиями.

Общую задачу биогеохимических исследований в Молдавии можно определить, как переход от реализации частных задач по определению содержания химических элементов в отдельных компонентах природной среды к изучению собственно их миграции и механизмов депонирования в различных звеньях геозкосистем во взаимосвязи с другими элементами, а также реакцию биоты (в т.ч. и человека) на определенные состояния и изменения геохимических условий среды обитания. Примерами обращения к системному подходу в биогеохимических исследованиях Молдавии являются работы [12, 14, 16, 20, 28, 35].

Заключение

За свою 80-летнюю историю биогеохимические исследования в Молдавии приобрели многоаспектный характер, охватывая почвенно-геохимическое, ландшафтно-геохимическое, эколого-геохимическое и медико-географическое направление.

Несмотря на небольшую площадь территории (33,7 тыс. км²) и незначительную протяженность с севера на юг, Молдавия обладает значительным разнообразием геохимических ландшафтов.

Геохимические условия Молдавии в основном обладают типичными для лесостепи и степи свойствами, оптимальным содержанием и соотношением в почвах и растениях большинства микроэлементов. Тем не менее, на территории этой страны разными исследователями выделены биогеохимические провинции с недостаточным содержанием I, Co, Zn и с повышенным содержанием F и Cu, установлен высокий экологический статус Se.

Динамично изменяющаяся геохимическая обстановка в новых условиях хозяйствования выдвигает ряд приоритетных направлений развития биогеохимических исследований в Молдавии на ближайшую и среднесрочную перспективу.

Литература

1. Атлас Молдавской ССР. М.: ГУ ГИК, 1978. 132 с.
2. Атлас почв Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1988. 176 с.
3. Бумбу Я.В. Биогеохимическое районирование Молдавии // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. Труды биогеохимической лаборатории. Т. XIX. М.: Наука, 1981. С. 129–148.
4. Бумбу Я. В. Биогеохимия микроэлементов в растениях, почвах и природных водах Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1981. 273 с.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 237 с.
6. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия, 1962. № 7. С. 555–571
7. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Академия, 2003. 400 с.
8. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
9. Казак В. Современные речные водные ресурсы Республики Молдова и их возможные изменения предстоящим потеплением климата // *Mediul Ambient*. Кишинев, 2009. Nr. 1(43). С. 40–43.
10. Капитальчук И.П., Кирста Д.Г., Ершов Л. А., Капитальчук М.В., Вашкевич А.А., Колумбина Л.Ф., Тышкевич Т.В. Динамика гидрохимических показателей загрязнения вод Дне-

стра в районе Бендер за период 1984–2008 гг. // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья. Материалы III Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь: Изд-во Приднестровского ун-та, 2009. С.79–81.

11. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Шеларь И.Н., Аникеев Е.А., Захаров Д. Почвы Приднестровья: от проблемы загрязнения к угрозе истощения // Бассейн реки Днестр: экологические проблемы и управление трансграничными природными ресурсами. М-лы Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь: Изд-во Приднестровского ун-та, 2010. С. 86–88.

12. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Голубкина Н.А. О взаимосвязи микроэлементов Se, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd в компонентах экосистем долины Днестра // Проблемы региональной экологии, 2011. № 6. С. 174–180.

13. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. О содержании Fe, Mn, Zn, Ni, Se, Cu, Pb, Cd в поверхностных и грунтовых водах Молдовы // Проблемы региональной экологии, 2012. № 3. С. 41–45.

14. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. О соотношении некоторых микроэлементов в компонентах окружающей среды долины Днестра // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья. Мат-лы IV Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь. Изд-во Приднестровского ун-та, 2012. С.129–131.

15. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Голубкина Н.А., Шешнищан С.С., Шешнищан Т.Л. Седименты как источник микроэлементов для восстановления эродированных почв Молдовы // Проблемы региональной экологии, 2015. № 4. С. 38–43.

16. Капитальчук И.П., Шешнищан Т.Л., Шешнищан С.С., Капитальчук М.В. Миграция марганца, цинка, меди и молибдена в ландшафтно-геохимических катенах долины Нижнего Днестра // Юг России: экология, развитие. 2018. Том 13. № 2. С.96–112.

17. Капитальчук И., Ерошенкова В. Сравнительный анализ риска загрязнения экосистем Дубоссарского водохранилища и Нижнего Днестра // Hydropower impact on river ecosystem functioning. Proc. of the Inter. Conf. Tiraspol: Eco-Tiras, 2019. P. 139–142.

18. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П. Особенности биогеохимии металлов в гидроклиматических условиях Молдавии // Акад. Е.К. Федорову – 100 лет: Сб. науч. статей. Бендеры: Eco-TIRAS, 2010. С. 115–118.

19. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Капитальчук И.П. Накопление Fe, Mn, Zn, Cu, Se растениями в условиях долины Днестра // Актуальные проблемы биоэкологии. Сб. мат-лов II Междунар. научно-практ. конф. Москва: Изд-во МГОУ, 2010. С. 163–167.

20. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П., Голубкина Н.А. Аккумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва–растения–человек» в условиях Молдавии // Поволжский экологический журнал, 2011. № 3. С. 323–335.

21. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Капитальчук И.П. Аккумуляция селена грецкими орехами в экосистемах Днестровско-Прутского междуречья // Проблемы региональной экологии, 2012. № 1. С. 71–74.

22. Капитальчук М.В. Проблемные вопросы биогеохимии йода в Приднестровье // Вестник Приднестровского университета. Серия «Медико-биологические и химические науки», 2018. № 2 (59). С. 36–44.

23. Капитальчук М.В., Богатая Т.И., Капитальчук И.П. Хром в лесостепных и степных экосистемах Молдавии // Степи Северной Евразии: мат-лы VIII междунар. симпозиума / под науч. ред. А.А. Чибилева. Оренбург: ИС УрО РАН, РАН, 2018. С. 454–457.

24. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Капитальчук И.П., Тищенко А.А. Селеновый статус животных Молдавии // Биогеохимия – научная основа устойчивого развития и сохранения здоровья человека. В 2 т. – Тула: Тул. гос. пед. ун-т, 2019. Том 2. С. 55–59.

25. Кирилюк В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. Chişinău: Pontos, 2006. 156 p.

26. Крейдман Ж.Е. Фтор в почвах Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1992. 134 с.

27. Крупеников И.А. Черноземы: Возникновение, совершенство, трагедия деградации, пути охраны и возрождения. Кишинев: Pontos, 2008. 288 с.

28. Лях Т.Г. Влияние эрозии на содержание химических форм соединений микроэлементов в карбонатном черноземе Молдовы // *Academicianul I.A. Krupenikov – 100 ani: Culegere de art. şt. / red.resp. T. Leah. Chişinău: S.n., 2012. P. 111–114.*
29. Лях Т.Г. Освоение деградированных земель и повышение плодородия почв – основа устойчивого развития сельского хозяйства Молдовы // *Transboundary Dniester River Basin Management in Frames of a Nea River Basin Treaty. Proc. of the Inter. Conf. Chişinău: Eco-Tiras, 2013. P. 223–227.*
30. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд. 2. М.: Высш. шк., 1975. 342 с.
31. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. Учебник. М.: МГУ, 1999. 610 с.
32. Проблемы качества, использования и охраны водных ресурсов ССР Молдова / Под ред. Р.П. Кацера. Кишинев: Штиинца, 1991. 286 с.
33. Тома С.И. Микроэлементы в полеводстве Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1973. 198 с.
34. Тома С.И., Рабинович И.З., Велисар С.Г. Микроэлементы и урожай. Кишинев: Штиинца. 1980. 172 с.
35. Фельдман Е.С. Медико-географическое исследование территории Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1977. 170 с.
36. Эрозия почв. Сущность процесса. Последствия, минимизация и стабилизация. Пособие / Отв.ред. Д.Д. Ноур. Кишинев: Pontos, 2001. 428 с.
37. *Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură.* Coord. S.I. Toma. Chişinău: Pontos, 2016. 264 p.

FEATURES OF BIOGEOCHEMISTRY OF MICROELEMENTS IN MOLDOVA

I.P. Kapitalchuk, M.V. Kapitalchuk

The article provides a generalized analysis of the results of biogeochemical studies conducted in Moldova over an 80-year period. The characteristic of geochemical conditions affecting the migration of chemical elements in landscapes is given. The features of the distribution of trace elements and their ratio in the components of the geocosystems of Moldova are described. Biogeochemical provinces isolated on the territory of this country are characterized. The priority directions for the development of biogeochemical studies in Moldova for the future are justified.

Keywords: biogeochemistry, geochemistry, geochemical landscape, geocosystem, microelements, migration.

УДК 550.47

СЕЛЕН В МОЛДАВИИ

М.В. Капитальчук¹, Н.А. Голубкина², И.П. Капитальчук¹

¹*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: kapitalim@mail.ru, imkapital@mail.ru*

²*Всероссийский НИИ селекции и семеноводства овощных культур, Московская область, Россия, e-mail: segolubkina45@gmail.com*

В статье представлены обобщенные результаты изучения селена (Se) на территории Молдавии, полученные авторами за последние 15 лет. Показано, что благоприятные условия для миграции Se по трофическим цепям наземных и водных экосистем обеспечили высокий селеновый статус животных и человека на территории этой страны.

Ключевые слова: микроэлемент, селен, миграция, экосистема, почва, растения, водные объекты, животные, человек.

Введение

Состояние изученности селена (Se) в Молдавии на начало 2000-х годов предельно точно охарактеризовал В.П. Кирилук в монографии «Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы», изданной в 2006 году: «Крайне сложна и противоречива биологическая роль селена, который, к сожалению, очень слабо изучен в Молдове» [20, с. 111]. К этому моменту все же некоторые данные о Se в компонентах экосистем этой страны были известны. В частности, в 1970-х годах молдавскими исследователями были выявлены высокие концентрации Se в подземных водах: пресных – 5–40 и соленых – 10–100 мкг/л [4, 22], в начале 2000-х годов установлены значительные концентрации Se в колодцах – 0,0–4000 и местных реках – 1–41 мкг/л [31], хотя в главной водной артерии края – р. Днестр фиксировалось значительно меньшее количество микроэлемента – 0,01–0,1 мкг/л [21].

Широкий диапазон концентрации Se в водах Молдавии вполне увязывался со значительными колебаниями его содержания в почвообразующих породах (10–3300 мкг/кг) и почвах (10–860 мг/кг) [31]. Однако в четвертичных лессовых отложениях, являющихся основной почвообразующей породой южной части Молдавии, среднее содержание Se оценивалось всего в 56 мкг/кг, а в почвах – 125–175 мкг/кг [26], что соответствует области его маргинальной недостаточности [33]. Вместе с тем на фоне низких значений Se в почвах его содержание в пшеничной муке (более 200 мкг/кг) и в сухом молоке (140–150 мкг/кг) [2] указывали на оптимальный экологический статус этого микроэлемента. В такой ситуации начинались авторские исследования Se на территории Молдавии.

Цель данной работы – обобщить результаты исследований Se в Молдавии за прошедшее 15-летие.

Основная часть

Селен в наземных экосистемах Молдавии

Начальным звеном миграции Se в наземных экосистемах являются почвы, в которых первоначальная его концентрация задается содержанием микроэлемента в материнской породе, отличающегося на территории Молдавии широким диапазоном варьирования [31]. Авторами не проводилось целенаправленное определение Se в почвообразующих породах, но при закладке почвенных шурфов в долине Днестра [6] в почвообразующих лессовидных средних и тяжелых суглинках в долине Днестра в слое 140–150 см количество Se составило 140–180 мкг/кг, против 56 мкг/кг по данным [26].

Авторами проведена оценка содержания Se в почвах, сформировавшихся на наиболее распространенных в Молдавии почвообразующих породах, из которой следует, что минимальные средние концентрации Se (200 мкг/кг) наблюдаются в супесчаных почвах, при переходе к почвам, образовавшимся на лессовидных суглинках, его количество в почвах возрастает до 240–242 мкг/кг, и достигает максимума (261 мкг/кг) в глинистых почвах [8]. Высокими концентрациями Se отличаются также аллювиально-делювиальные почвы (среднее – 252, максимальное – 668 мкг/кг). Обратим внимание, что полученное авторами среднее содержание Se в почвах, образовавшихся на разных материнских породах, гораздо выше по сравнению с имевшимися ранее данными [26] и соответствуют оптимальным значениям по критериям, предложенным в [33], хотя в некоторых образцах отмечались селенодефицитные концентрации.

По почвенному профилю Se распределен не равномерно. Обычно в верхнем горизонте почвы с глубиной происходит увеличение содержания Se, на глубине 40–70 см достигается максимум, а затем, уменьшение его концентрации при переходе к материн-

ской породе [6]. В пойменных почвах вертикальный профиль Se, как правило, отражает слоистый характер этого почвенного типа.

Хотя первоначальное количество Se в почве задается его содержанием в почвообразующем геологическом субстрате, дальнейшее его перераспределение в почве зависит от характера почвообразующих процессов и, прежде всего, от режима увлажнения и типа растительности, обуславливающих формирование различных типов и подтипов почв. В связи с этим авторами была проведена оценка содержания Se в разных типах почв (табл. 1) [16, 28].

Таблица 1

Среднее содержание общего селена в почвах (0–20 см) Молдавии

Тип почвы	Кол-во проб	Среднее значение, мкг/кг	Стандартное отклонение, мкг/кг
Бурая лесная	3	232	±56
Серая лесная	11	229	±94
Темно-серая лесная	7	259	±71
Чернозем оподзоленный	3	230	±54
Чернозем выщелоченный	12	249	±65
Чернозем типичный	12	290	±97
Ч/з ксерофитно-лесной	2	200	
Чернозем обыкновенный	43	236	±56
Чернозем карбонатный	24	238	±68
Чернозем южный	3	227	±50
Пойменная луговая	19	262	±109
Для всех типов	139	246	±73

Согласно таблице 1, диапазон колебаний содержания Se в различных типах почв достаточно широк и составляет от 100 до 668 мкг/кг, что не выходит за рамки интервала полученных ранее значений [31] и соответствует изменению концентрации от селенодефицитной до оптимальной [33], но в среднем концентрация Se является оптимальной для всех типов почв. Наибольшее количество Se (1933 мкг/кг) в почве было обусловлено антропогенным фактором и в связи с этим не включено в общую выборку.

В целом различия средних концентраций Se в разных типах почв невелики. Это обстоятельство обусловлено прежде всего тем, что разные типы почв сформировались на близких по химическому составу литолого-генетических группах. Как указывалось выше, количество Se зависит от механического состава почвы, при этом, как правило, наблюдается тенденция к повышению концентрации микроэлемента с увеличением в почве глинистых частиц. Так, минимальная концентрация Se (100 мкг/кг) была зафиксирована в супесчаном карбонатном черноземе.

На дифференциацию геохимических условий оказывает влияние не только литологическая неоднородность территории, но также абсолютные высоты и характер рельефа. Абсолютные отметки рельефа на территории Молдавии варьируют от 0 до 430 м над уровнем моря. Для оценки влияния высоты рельефа на содержание Se в зональных почвах, они условно были разделены на три высотных уровня: 1) верхний уровень – бурые и серые лесные почвы, а также оподзоленные черноземы, 2) средний уровень – выщелоченные и типичные черноземы, 3) нижний уровень – обыкновенные, карбонатные и южные черноземы. В отдельную группу были выделены азональные пойменные луговые почвы. Установлено, что распределение частот концентрации Se в почвах на всех высотных уровнях имеют сходный характер. В частности, моды всех распределений лежат в узком интервале значений концентраций от 200 до 250 мкг/кг. Однако

имеются отличия в средних значениях данных распределений. Максимальное значение средней концентрации Se (270 мкг/кг) в почвах наблюдается на среднем высотном уровне, в то время как в почвах верхнего и нижнего уровня содержание Se в среднем заметно меньше и составляет 238 и 235 мкг/кг соответственно. Среднее содержание Se в пойменно-луговых почвах (262 мкг/кг) соизмеримо с почвами среднего уровня. При этом расхождения между средними для почв среднего и нижнего высотных уровней оказались статистически значимы на уровне $p = 0,05$ [3].

Значительные концентрации Se на среднем высотном уровне, видимо, обусловлены биогенным накоплением микроэлемента в верхнем слое почв за счет более высокой ежегодной продукции луговой степи, по сравнению с более сухими типчаково-ковыльными степями нижнего высотного уровня.

Повышенное содержание Se в пойменно-луговых почвах является результатом его водной и механической миграции с прилегающих к поймам склонов. Действительно, в верхнем звене почвенно-геохимических катен (водоразделы) среднее содержание Se в почвах составляет 252 мкг/кг, в транзитном звене (склоны) понижается до 226 мкг/кг, а в аккумулятивном звене возрастает до 285 мкг/кг. Данный характер распределения средних значений концентрации селена по элементам рельефа, проявляется и для конкретных геоморфологических профилей [11].

По величине среднего содержания в почвах Se соотносится с другими элементами следующим образом (мг/кг): $n \cdot 10^4 \text{ Fe} > n \cdot 10^2 \text{ Mn} > n \cdot 10^1 \text{ Zn} > n \cdot 10^1 \text{ Cu} > n \cdot 10^{-1} \text{ Cd} > n \cdot 10^{-1} \text{ Se}$ [10]. Взаимосвязь Se в почве с другими элементами оказалась слабой. На уровне значимости 0,05 положительная корреляция Se выявлена лишь для следующих элементов Se–Zn ($r = 0,57$), Se–Cu ($r = 0,49$), Se–Cd ($r = 0,46$) [7].

Для растений Se является условно необходимым микроэлементом питания, однако способен участвовать в их метаболических процессах, изоморфно замещая серу в сульфидах благодаря близости ионных радиусов [23]. Сера усваивается растениями в виде анионов SO_4^{2-} , которым могут составить конкуренцию анионы SeO_4^{2-} . Кроме того, селениты (Se^{4+}) и селенаты (Se^{6+}) могут поступать прямо из почвенных растворов в растения [35]. Селен содержится в растениях главным образом в виде селенометионина, встраивающегося в структуру белков вместо метионина, и служащего в качестве средства для хранения Se в органах и тканях растений [34]. Знание о количестве накапливаемого растениями Se на конкретной территории необходимо, поскольку они являются источником этого жизненно необходимого для животных и человека микроэлемента.

Селен в растениях на территории Молдавии изучен не столь детально, как почвы. В исследованных авторами образцах сельскохозяйственных растений из днестровской долины концентрация Se находилась в интервале 80–166 мкг/кг в их надземной части и 78–157 мкг/кг в зерне. На основе среднего значения содержания Se (мкг/кг) в сельскохозяйственных растениях, произрастающих на различных почвах, черноземы можно расположить в следующей последовательности: **типичный (124) > выщелоченный (118) > обыкновенный (114) > карбонатный (102)**. Для коэффициента биологического накопления (КБН), равного отношению количества Se в растении к его валовому содержанию в почве, последовательность черноземов почти не изменяется: **выщелоченный (0,446) > типичный (0,388) > обыкновенный (0,364) > карбонатный (0,342)** [5]. Статистически значимой корреляции между содержанием валового селена в почвах и его концентрацией в растениях не выявлено, однако обратим внимание на то, что черноземы выщелоченный и типичный, возглавляющие приведенные выше последовательности, относятся к почвам среднего высотного уровня, где отмечалась максимальная средняя концентрация микроэлемента.

Исходя из средних концентраций Se (мкг/кг), сельскохозяйственные растения можно расположить в следующей последовательности: **сорго (147) > подсолнечник (125) > кукуруза (117) > клевер (111) > люцерна (110) > овес (107) > ячмень (106) = пшеница (106)** [14].

В построенном для растений подсолнечника ряду следование химических элементов остается такой же, как и в почвах (мг/кг): $n \cdot 10^2 \text{ Fe} > n \cdot 10^2 \text{ Mn} > n \cdot 10^1 \text{ Zn} > n \cdot 10^1 \text{ Cu} > n \cdot 10^0 \text{ Cd} > n \cdot 10^{-2} \text{ Se}$, но при этом изменились весовые коэффициенты [7, 10]. В частности, содержание Se в растениях на порядок ниже, чем в почвах. Парные коэффициенты корреляции Se с другими рассматриваемыми элементами во всех случаях были отрицательными, но статистически значимо не отличались от нуля. Возможное влияние потенциальных элементов-антагонистов в почве на величину накопления Se растениями подсолнечника также оказалось статистически не значимым, за исключением Cd в почве, но и для него коэффициент корреляции с Se в растении составил всего $-0,426$ [13].

На территории бывшего СССР пределы нормального содержания Se в наземной части зерновых составляют 10–200 мкг/кг, зерне – 20–500 мкг/кг, бобовых травах – 100–900 мкг/кг [20, с. 46]. Исходя из этих пределов, можно констатировать, что оптимальное содержание Se в почвах Молдавии обеспечивает нормальное накопление микроэлемента сельскохозяйственными растениями.

Этот вывод подтверждает интенсивное накопление Se в плодах грецкого ореха (в среднем $258 \pm 64,2$ мкг/кг) на всей территории Молдавии. Концентрация селена в плодах грецкого ореха в среднем выше содержания этого микроэлемента в почвах, на которых произрастают ореховые деревья (среднее значение КБН = $1,19 \pm 0,38$). Максимальная аккумуляция Se плодами грецкого ореха наблюдается в поймах ($293 \pm 68,1$ мкг/кг), второй максимум ($265 \pm 55,0$ мкг/кг) приходится на экосистемы луговой степи на типичных и выщелоченных черноземах, что согласуется с характером распределения Se в почвах по высотным уровням [17].

Чувствительным Se-индикатором оказались грибы, особенно, шампиньон двуспоровый (*Agaricus bisporus*), который в условиях днестровской долины аккумулирует Se в диапазоне 1980–24920 мкг/кг сухого вещества с максимальным накоплением микроэлемента в пойменной экосистеме [29].

Важным звеном в миграции Se по пищевым цепям и интегральным биоиндикатором химических элементов в экосистемах являются пчелы и продукты их жизнедеятельности, поскольку эти насекомые «работают» на значительной территории, отбирая случайным образом нектар, пыльцу, медвяную росу, смолу и др., а также контактируя с абиотическими компонентами среды. В долине Днестра аккумулируется Se непосредственно в теле медоносных пчел в пределах 308–1234 мкг/кг (в среднем 667 мкг/кг), перге – 214–312 мкг/кг (в среднем 249 мкг/кг), прополисе – 99–257 мкг/кг (в среднем 142 мкг/кг), полифлорном меде – 72–149 мкг/кг (в среднем 109 мкг/кг), отражая высокую доступность Se в пищевых цепях экосистем [24, 27].

Благоприятные биогеохимические условия для миграции Se обеспечивают на территории Молдавии высокий Se-статус дикой фауны. Так, содержание Se варьирует в мышечной ткани дикого кабана в диапазоне 373–394 мкг/кг, зайца русака – 155–228 мкг/кг, птиц – 89–1158 мкг/кг. Концентрация Se в мышечной ткани домашних животных, выращенных на территории Молдавии, примерно такого же порядка: парнокопытных (коровы, овцы, козы, свиньи) – 135–348 мкг/кг, кроликов – 153–308 мкг/кг, птиц (куры, утки, гуси) – 147–590 мкг/кг (крестьянские хозяйства) и 223–241 мкг/кг (птицефабрики) [19]. Обратим внимание, что максимальное содержание Se в мышечной ткани птиц превышает ПДК, установленное для мясопродуктов (1000 мкг/кг) [1].

Таким образом, в целом биогеохимические условия Молдавии являются благоприятными для миграции Se в наземных экосистемах.

Селен в водных экосистемах Молдавии

Режим поверхностных и подземных вод, а также атмосферных осадков определяет особенности водной миграции элементов в экосистемах. Кроме того, химический состав вод служит индикатором экологического статуса химических элементов на данной территории, так как отражает наличие их воднорастворимых биодоступных форм.

Авторами установлено содержание Se в местных водных объектах в интервале 0,200–6,090 мкг/л, при среднем значении 1,831 мкг/л для поверхностных и 1,795 мкг/л для грунтовых вод [9]. Эти концентрации Se в водах Молдавии несоизмеримо меньше указанных в [4, 22], и более близки к значениям, представленным в сообщении [31], хотя занимают более узкий интервал концентраций. В главной водной артерии региона – р. Днестр концентрации Se зафиксированы в пределах от 0,200 до 3,730 мкг/л, при среднем значении 1,541 мкг/л [9], что существенно выше установленных ранее значений для этого транзитного водотока [21].

Несмотря на некоторое расхождение оценок разных исследователей, в целом можно сделать вывод о высоком содержании Se в водах Молдавии. Для сравнения, в реках Европейской части России и Кавказа концентрация Se колеблется в пределах от 0,2 до 0,5 мкг/л, а в речных водах Белоруссии – от 0,35 до 0,85 мкг/л [23]. О повышенном содержании Se в малых водоемах Молдавии свидетельствует и его положение относительно других элементов (мг/л): $n \cdot 10^{-2} \text{Mn} > n \cdot 10^{-2} \text{Fe} > n \cdot 10^{-2} \text{Zn} > n \cdot 10^{-3} \text{Se} > n \cdot 10^{-3} \text{Cu} > n \cdot 10^{-5} \text{Cd}$, которое отличается от представленных выше подобных соотношений для почв и растений [10]. Содержание Se в воде становится не только сравнимым с медью, но в среднем даже опережает ее в количественном отношении. От 89 до 3937 мкг/кг (в среднем 0,477) Se депонировано в донных отложениях, что существенно превышает его среднее содержание в почвах [12].

Повышенное содержание Se в воде и донных отложениях обеспечивают его накопление водорослями и растениями водных экосистем от 19 до 2917 мкг/кг, что может превышать его количество в воде в 3740 раз. Относительно среднего содержания Se (мкг/кг воздушно-сухого вещества) группы растений водных экосистем располагаются в следующей последовательности: **прибрежные растения (139) < гелофиты (182) < водоросли (532) < гидрофиты (855)**. Внутри групп межвидовые различия в способности накапливать Se составили для водорослей – 2,4; гидрофитов – 1,7–2,0; гелофитов (надводная часть) – 1,7; прибрежных растений – 2,1–3,8. Сравнение концентрации микроэлемента в разных видах растений, собранных в одной точке, показало, что в одинаковых экологических условиях сальвиния (*Salvinia natans*) аккумулирует Se (1657 мкг/кг) лучше ряски (*Lemna trisulca*) в 1,1 раза, роголистника (*Ceratophyllum demersum*) – в 2,3 раза, тростника (*Phragmites australis*) – в 9 раз, рогоза (*Typha angustifolia*) – в 10,4 раза. Межвидовые различия в способности аккумулировать Se уступают внутривидовым колебаниям концентрации Se, вызванных геохимическими условиями местообитания. Интервалы внутривидовых колебаний (превышения максимального значения над минимальным в размах) концентраций Se для разных групп составляют: водоросли – 16–154, гидрофиты – 3–30, гелофиты – 2–5, прибрежные растения – 2–3 [18].

Se-статус ихтиофауны водных экосистем Молдавии заведомо оказался высоким. Так, количество Se в мышечной ткани рыб фоновых водных объектов варьировал в диапазоне 323–517 мкг/кг сырой массы, в рыбных хозяйствах – 409–646 мкг/кг, Кучурганском водохранилище-охладителе тепловой электростанции – 665–1277 мкг/кг.

В мышечной ткани водоплавающих птиц в фоновых водоемах максимальное содержание Se достигало 1158 мкг/кг, а в Кучурганском водохранилище – 2370 мкг/кг [19]. Отметим, что в Кучурганском водохранилище максимальные концентрации Se в мышечной ткани водоплавающих птиц и рыб превышают ПДК для мясных и рыбных продуктов (1000 мкг/кг) [1], а для птиц превышение данного норматива наблюдалось и в фоновых водоемах.

Se-статус населения

Нижняя граница оптимума содержания Se в сыворотке крови составляет 120 мкг/л [32], когда достигается максимальная активность глутатионпероксидазы тромбоцитов [30], глубокий дефицит Se организм испытывает при снижении его концентрации в сыворотке крови менее 50 мкг/л.

Se-статус населения Молдавии определялся пока лишь для жителей долины Днестра, у которых концентрация Se в сыворотке крови варьировала в пределах 76–254 мкг/л при среднем значении 146 мкг/л. Случаи глубокого селенодефицита (менее 50 мкг/л) среди респондентов не встречались, случаи с относительным дефицитом Se (50–100 мкг/л) составили 12 %, со значениями, близкими к оптимуму (100–120 мкг/л) – 25 %, с оптимальным уровнем концентрации Se в сыворотке крови (более 120 мкг/л) – 63 % [14]. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными для граничащей с Молдавией Одесской области Украины, где интервал концентраций селена в сыворотке крови населения составил 66–644 мкг/л при среднем значении 122 мкг/л [25].

Se-статус сельских жителей в целом оказался выше, чем городского населения. Так, в сельской местности по сравнению с общей выборкой доля населения, испытывающего относительный дефицит Se, сокращается с 12 % до 8 %, а доля с оптимальной обеспеченностью микроэлементом увеличивается на 7 %. В то время как доля городских жителей с относительным дефицитом Se по сравнению с сельской местностью возрастает на 10 %, а число городских жителей с оптимальной обеспеченностью микроэлементов составляет 53 % [14].

Таблица 2

Содержание селена в продуктах питания Молдавии [15]

Наименование продукта	Кол-во проб	Содержание селена, мкг/кг продукта			
		сырой массы		сухой массы	
		Интервал концентраций	среднее	интервал концентраций	среднее
Хлеб черный	6			78–168	110 ± 32
Хлеб белый	6			89–264	193 ± 66
Чеснок	7	231–355	274 ± 32		
Грецкий орех	32	171–595	279 ± 60		
Говядина	7	190–231	211 ± 16		
Рыба карась	6	202–658	391 ± 197		
Куриное яйцо	20	281–465	356 ± 39		
Брынза коровья	6	164–213	187 ± 14	256–459	363 ± 97
Брынза козья	3	214–216	215 ± 1	354–376	367 ± 12
Брынза овечья	3	250–281	264 ± 16	482–536	512 ± 27

Высокий Se-статус населения Молдавии вполне закономерен на фоне благоприятной миграции Se по пищевым цепям экосистем, обеспечивающей оптимальное накопление микроэлемента в зерновых культурах, высокое его содержание в мышечных тка-

нях животных и рыб, которые могут использоваться в качестве продуктов питания для человека. В дополнение к представленным выше данным о содержании Se в ряде звеньев пищевых цепей в таблице 2 приведены сведения о содержании Se непосредственно в некоторых продуктах, произведенных в Молдавии.

Обратим внимание, что среднее содержание Se в черном хлебе сопоставимо с его количеством в зерне местной пшеницы, а в белом хлебе близко к оценке, выполненной для образцов молдавской муки [2]. Количество Se в говядине и мышечной ткани караса находится в пределах интервалов значений, выявленных для домашних парнокопытных (147–590 мкг/кг), рыб фоновых водоемов (323–517 мкг/кг) и рыбных хозяйств (409–646 мкг/кг), то есть наблюдается хорошая сходимость результатов, полученных на разных объектах.

Значительным количеством Se отличаются и другие продукты питания, произведенные в Молдавии. Так, одно куриное яйцо в Молдавии может обеспечить 25–30 %, 100 г брынзы – от 30 до 50 %, 100 г грецких орехов – от 30 до 100 % суточной нормы потребления селена для человека [15].

Заключение

Представленные в статье результаты по изучению селена в Молдавии, полученные авторами за последние 15 лет, свидетельствует о том, что биогеохимические условия территории этой страны являются благоприятными для миграции селена в наземных и водных экосистемах, обеспечивая высокий Se-статус животных и человека.

Литература

1. Временные гигиенические нормативы содержания некоторых химических элементов в основных пищевых продуктах (утв. Гл. сан. врачом СССР 30.09.1981 г. N2450–81). 80 с.
2. Голубкина Н.А. Влияние геохимического фактора на накопление селена зерновыми культурами и сельскохозяйственными животными в условиях России, стран СНГ и Балтии // Проблемы региональной экологии, 1998. № 4. С. 94–101.
3. Голубкина Н.А., Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Селен в почвах на разных высотных уровнях рельефа Днестровско-Прутского междуречья // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2012. № 1. С. 98–101.
4. Зеленин И.В. Естественные ресурсы подземных вод Молдавии. Кишинев, 1972. 214 с.
5. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Голубкина Н.А. Накопление селена зерновыми культурами в различных геохимических условиях долины Днестра // Вестник Приднестровского Университета, 2007. № 2 (28). С.176–181.
6. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Особенности распределения селена по вертикальному профилю различных типов почв на территории Приднестровья // Вестник Приднестровского университета, 2009. № 2 (34). С. 234–237.
7. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Голубкина Н.А. О взаимосвязи микроэлементов Se, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd в компонентах экосистем долины Днестра // Проблемы региональной экологии, 2011. № 6. С. 174–180.
8. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Голубкина Н.А. Содержание биогенного микроэлемента селена в почвах Днестровско-Прутского междуречья в зависимости от типа почвообразующих пород // Вестник КазНПУ им. Абая. Серия «Естественно-географические науки», 2012. № 2 (32). С. 53–55.
9. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. О содержании Fe, Mn, Zn, Ni, Se, Cu, Pb, Cd в поверхностных и грунтовых водах Молдовы // Проблемы региональной экологии, 2012. № 3. С. 41–45.
10. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. О соотношении некоторых микроэлементов в компонентах окружающей среды долины Днестра // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья. Мат-лы IV Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь: Изд-во Приднестровского ун-та, 2012. С. 129–131.

11. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Шешнищан С.С., Голубкина Н.А. Влияние рельефа на распределение селена в почвах Молдовы // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2015. № 3. С. 44–53.
12. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Голубкина Н.А., Шешнищан С.С., Шешнищан Т.Л. Седименты как источник микроэлементов для восстановления эродированных почв Молдовы // Проблемы региональной экологии, 2015. № 4. С. 38–43.
13. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Капитальчук И.П. Селен и его антагонисты в биогеохимической цепи «почва-растение» в условиях Приднестровья // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2011. № 2. С. 137–141.
14. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П., Голубкина Н.А. Аккумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва–растения–человек» в условиях Молдавии // Поволжский экологический журнал, 2011. № 3. С. 323–335.
15. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П., Голубкина Н.А. Продукты питания как индикатор обеспеченности ландшафтов Молдавии селеном // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2011. № 4. С. 90–93.
16. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П., Голубкина Н.А. Оценка содержания селена в почвах Днестровско-Прутского междуречья // Вестник Приднестровского университета, 2012. № 2. С. 105–108.
17. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Капитальчук И.П. Аккумуляция селена грецкими орехами в экосистемах Днестровско-Прутского междуречья // Проблемы региональной экологии, 2012. № 1. С. 71–74.
18. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Шешнищан С.С., Капитальчук И.П. Особенности аккумуляции селена растениями водных экосистем Молдавии // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2013. № 3. С. 104–109.
19. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Капитальчук И.П., Тищенко А.А. Селеновый статус животных Молдавии // Биогеохимия – научная основа устойчивого развития и сохранения здоровья человека. В 2 т. Тула: Тул. гос. пед. ун-т им. Л.Н. Толстого, 2019. Том 2. С. 55–59.
20. Кирилюк В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. Ch.: Pontos, 2006. 156 p.
21. Проблемы качества, использования и охраны водных ресурсов ССР Молдова / Под ред. Р.П. Кацера. Кишинев: Штиинца, 1991. 286 с.
22. Свеженцов А.И., Тома С.И., Петраков Е.В., Скрипник М.Д., Вайнберг Н.Г., Мельник И.Г. Содержание микроэлементов в кормах и водоисточниках МССР. Кишинев: Карта Молдовеныскэ, 1976. 80 с.
23. Сидельникова В.Д. Геохимия селена в биосфере // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. Труды биогеохимической лаборатории. М.: Наука, 1999. С. 81–99.
24. Шешнищан С.С., Голубкина Н.А., Капитальчук М.В. Особенности биоаккумуляции селена в экосистемах, контрастных по ландшафтно-геохимическим условиям // Вестник Омского гос. аграрного ун-та, 2016. № 3 (23). С. 107–114.
25. Щелкунов Л.Ф., Голубкина Н.А. Содержание селена в почвах, растениях и у человека в Одесской области // Экология моря, 2000. Вып. 54. С. 62–68.
26. Bogdevich O., Hannigan R.E., Moraru C. et al., The investigation of selenium in the environment // Abstract book of the second inter. conf. on Ecological chemistry, Chisinau, 2002. P.168.
27. Golubkina N.A., Sheshnitsan S.S., Kapitalchuk M.V., Erdenotsogt E. Variations of chemical element composition of bee and beekeeping products in different taxons of the biosphere // Ecological Indicators, 2016. V. 66. P. 452–457.
28. Kapitalchuk I., Golubkina N., Kapitalchuk M., Sheshnitsan S. Selenium in Soils of Moldova // Journal of Environmental Science and Engineering A, 2014. V. 3. N 5 (29). P. 268–273.
29. Kapitalchuk I., Golubkina N., Sheshnitsan S., Kapitalchuk M., Grishina T. Selenium and other elements accumulation by higher fungi in ecosystems of the Dniester river valley // Studia Universitatis Moldaviae, 2014. № 6 (76). P. 103–107.

30. Levander O., Alfthan G., Arvilommi H. et al. Bioavailability of selenium to Finnish men as assessed by platelet glutathione peroxidase activity and other blood parameters // *Am. J. Clin. Nutr.* 1983. V. 37. P. 887–897.

31. Moraru C. Selenium in groundwater and surrounding media of the Republic of Moldova: country overview. // Abstract book of the second inter. Conf. on Ecological chemistry, Chisinau, 2002. P. 54.

32. National Research Council. Recommended Dietary Allowances. Washington, 1989.

33. Tan J., Zhu W., Wang W., Li R., Hou S., Wang D., and Yang L. Selenium in soil and endemic diseases in China. // *Sci. Tot. Environ.*, 2002. V. 284. P. 227–235.

34. Schrauser G.N. The nutritional significance, metabolism and toxicology of selenomethionine. // *Adv. Food Nutr. Res.*, 2003. V.47. P. 73–112.

35. Ulrich J.M., Shrift A. Selenium absorption by excised *Astragalus* roots // *Plant. Physiol.*, 1968. V.43. P.14–20.

SELENIUM IN MOLDOVA

M.V. Kapitalchuk, N.A. Golubkina, I.P. Kapitalchuk

The article presents the generalized results of the study of selenium (Se) in the territory of Moldova, obtained by the authors over the past 15 years. It was shown that favorable conditions for the migration of Se along the trophic chains of terrestrial and aquatic ecosystems ensured a high selenium status of animals and humans in this country.

Keywords: microelement, selenium, migration, ecosystem, soil, plants, water, animals, man.

УДК: 550.47

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ БИГЕОХИМИИ ЙОДА В МОЛДАВИИ

М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: kapitalim@mail.ru, imkapital@mail.ru*

В статье обсуждается проблема взаимосвязи эндемического зоба с содержанием йода в окружающей среде Молдавии. Показано, что имеются существенные противоречия данных о содержании йода в компонентах окружающей среды и оценки риска возникновения эндемического зоба. Обоснован вывод о необходимости проведения исследований комплекса зобогенных факторов, воздействующих на население Молдавии.

Ключевые слова: йод, окружающая среда, эндемический зоб, Молдавия, нормирование, районирование.

Введение

Йод является жизненно важным элементом, как недостаток, так и избыток которого в организме вызывает ряд патологических состояний, которые сопровождаются разнообразными функциональными и структурными нарушениями, одним из которых является эндемический зоб.

Существует устойчивое мнение, что для Молдавии характерна высокая заболеваемость щитовидной железой в разной степени тяжести, причиной которой является выраженный дефицит йода в компонентах окружающей среды. В то же время, данные по содержанию йода в компонентах экосистем Молдавии, полученные разными исследо-

вателями, существенно отличаются, а отсутствие единых критериев привело к неоднозначным оценкам экологического статуса этого микроэлемента, его районирования на территории этой страны и взаимосвязи йодной обеспеченности экосистем с риском возникновения эндемической патологии щитовидной железы [11–14]. Цель настоящей работы – провести ретроспективный анализ разработки проблемы йоддефицита в Молдавии и выявить не решенные вопросы.

Основная часть

Системные исследования содержания йода в компонентах окружающей среды Молдавии и заболеваемости населения эндемическим зобом активно проводились в 60–70-е годы XX века. В.И. Строкатая [30] изучала содержание йода в водах, почвах и пищевых продуктах и провела районирование эндемического зоба, И.З. Рабинович [26, 32] определил валовый и подвижный йод в почвах и почвообразующих породах, А.Д. Ириневич [10] получил результаты по миграции йода в почвах, породах, природных водах, растениях и воздухе Молдавии. Комплексный характер имели биогеохимические исследования йода, проведенные Я.В. Бумбу [3–5] и Е.С. Фельдманом [1, 33]. Оценку обеспеченности йодом сельскохозяйственных животных провели М.М. Левин [22–23] и А.И. Свеженцов [27–28]. Обобщая результаты, полученные этими исследователями, можно выделить следующие особенности содержания йода в компонентах экосистем Молдавии.

В породах на территории Молдавии содержание йода колеблется от 0,1 до 4,0 мг/кг [4–5], по другим данным – от 0,6 до 7,6 мг/кг при среднем значении 3,1 мг/кг [32], что значительно превышает его кларк в литосфере (0,4 мг/кг [6]). Количество йода в наиболее распространенных в северной части страны почвообразующих породах – легких глинах и тяжелых суглинках – составляет: а) под лесными почвами в среднем 1,8 при колебаниях 0,8–5,7 мг/кг, б) под черноземами в среднем 3,7 при колебаниях 1,7–6,3 мг/кг. В южной части Молдавии в качестве основных почвообразующих пород выступают четвертичные лессовидные легкие глины и тяжелые суглинки, в которых содержание йода под лесными почвами колеблется от 0,6 до 4,4 при среднем значении 1,5 мг/кг, а под черноземами – от 1,0 до 7,6 мг/кг. Минимальное количество йода содержится элювий третичных песков: от 0,7 до 1,7 при среднем значении 0,85 мг/кг [32].

По данным [5, с. 132] валовое содержание йода в почвах Молдавии варьирует в диапазоне 0,1–6,0 мг/кг (в гумусовом горизонте – 0,5–6,0 мг/кг), в то время как авторы работы [32] приводят более широкий интервал его колебаний (от 0,5 до 15 мг/кг) при среднем значении 5,3 мг/кг, что близко к кларку для почв (5,0 мг/кг [6]). Количество йода в почвенном покрове Молдавии соизмеримо с его содержанием в почвах юга Западной Сибири, которое колеблется в интервале 1,21–6,40 мг/кг [20] при среднем значении 4 мг/кг [31]. Среднее содержание йода в черноземах Молдавии составляет 5,6 мг/кг, что несколько выше, чем в соседней Румынии – 3,8 мг/кг [32].

Несмотря на расхождение данных о количестве йода в почвенном покрове Молдавии, общим для всех исследователей является вывод о степени обеспеченности йодом разных типов почв, которые можно расположить в порядке убывания микроэлемента следующим образом: черноземные – серые лесные – пойменные луговые почвы [3–5, 15, 26, 32].

Йод в черноземах накапливается благодаря высокому содержанию в них органического вещества, нейтральному реакции среды, непромывному характеру водного режима, наличию на небольших глубинах карбонатов, ограничивающих вертикальную миграцию йода. Низкое содержание йода в лесных почвах обусловлено тем, что в условиях кислой среды и периодически промывного водного режима йод приобре-

тает высокую подвижность и интенсивно выносятся за пределы почвенной толщи глубже иллювиального слоя, накапливаясь над карбонатным горизонтом. Вымывание йода наиболее интенсивно протекает в бурых и светло-серых лесных почвах. Этому процессу способствует также формирование данных почв на хорошо дренированных территориях с легким гранулометрическим составом почвообразующих пород. В серых и темно-серых лесных почвах элювиальный процесс протекает более умеренно, на распределение йода в них большое влияние оказывают географические условия [32, с. 41–42].

По данным [32], низкая обеспеченность йодом (1–3 мг/кг) характерна для пойменных почв Прута и Днестра, где основная масса обедненного йодом аллювиального материала поступила из горных районов Карпат. В то время как в поймах малых рек, сложенных поступившим с водосборов тонкодисперсным материалом, обеспеченность йодом в центральных и северных районах лежит в пределах 5–7 мг/кг, а в южных степных районах достигает 7–9 мг/кг.

Широкий интервал колебаний количества йода в почвах Молдавии, обуславливает неоднородность его пространственного распределения. Тем не менее известны общие закономерности его распространения по территории. В связи с тем, что йод является воздушным мигрантом, его концентрация в воздухе и атмосферных осадках в значительной мере определяется удаленностью территории от моря. Действительно, среднее содержание йода в воздухе южных и юго-восточных районов Молдавии, располагающихся ближе к Черному морю (порядка 100 км и более), в 2–3 раза больше (2,7 мкг/м³), чем северных и центральных (0,93–0,97 мкг/м³) [10].

В почвах также наблюдается тенденция к уменьшению содержания йода в направлении с юга и юго-востока к северу. Так, в карбонатных черноземах на юге Молдавии содержание йода (6,9 мг/кг) почти в 1,5 раза выше, чем в типичных черноземах (4,9 мг/кг) на севере, интенсивность аккумуляции этого микроэлемента в верхнем горизонте почв по отношению к породе в обыкновенных и карбонатных черноземах юга составляет 3,1–3,4, центральной части – 1,7–1,9, а в выщелоченных и типичных черноземах севера – 1,3 [32]. Нарушает это постепенное понижение концентрации йода в почвах Центральномолдавская возвышенность, где отмечается локальный минимум микроэлемента [1, с. 53; 32, с. 84]. В то же время по данным Я.В. Бумбу [4, с. 133; 5, с. 186] пространственное распределение йода в почвенном покрове Молдавии, варьируя в диапазоне 0,5–6,0 мг/кг, имеет более мозаичный характер с максимумом, охватывающим нижнюю часть водосборов рек Реут, Икель и Бык, и минимумом на Северомолдавском плато. То есть имеются значительные различия как в данных по содержанию йода в почвах, так и в характере пространственного распределения микроэлемента в почвенном покрове, полученных разными исследователями.

Содержание микроэлемента в почве является важным фактором для проведения биогеохимического районирования территории, поскольку из почв происходит его поступление в растения, а также в поверхностные и грунтовые воды. Поэтому необходимо знать, насколько существенны расхождения имеющихся данных о количестве йода в почвенном покрове. В таблице 1 представлены данные о среднем содержании йода в черноземах Молдавии, полученные Я.В. Бумбу [5] и И.З. Рабиновичем [32].

Чтобы оценить значимость расхождения данных в таблице 1, соотнесем их с существующими градациями уровня экологической обеспеченности почв валовым йодом. Так, В.В. Ковальским [16], установлены следующие пороговые концентрации йода в почвах: меньше 2–5 мг/кг – недостаточное, 5–40 мг/кг – норма, больше 40 мг/кг – избыточное. Данными градациями оперируют также и авторы работы [9].

Таблица 1

Среднее содержание йода в верхнем горизонте черноземов Молдавии (мг/кг)

Район	Подтип чернозема							
	Оподзоленный и выщелоченный		Типичный		Обыкновенный		Карбонатный	
	по [5]	по [31]	по [5]	по [31]	по [5]	по [31]	по [5]	по [31]
Северный	2,2–3,4	4,9	3,6	4,9	3,0	–	–	5,0
Центральный	1,8–3,1	5,2	–	4,8	2,6	5,4	–	6,0
Южный	1,7–2,6	7,6	–	–	2,4	6,7	1,7–3,5	6,9
Левобережный	–	5,3	–	–	3,6	6,2	2,7–2,9	6,9

Для оценки экологической обеспеченности валовым йодом характерных для Молдавии почв со слабощелочной и нейтральной реакцией (рН=6–8,5) В.П. Кирилюк [15, с. 89] предложил следующие градации уровня его содержания (мг/кг): очень низкий – < 2,5; низкий – 2,6–5,0; средний – 5,1–7,5; повышенный – 7,6–10,0; высокий – 10,1–25; очень высокий – 25,1–40,0. Верхняя граница последней градации соответствует максимально допустимой концентрации валового йода в почве [7]. Достоинством разработанных В.П. Кирилюком [15] критериев является их детальность и учет регионального характера почв, но в своей основе они представляют собой детализацию пороговых концентраций йода в почвах, установленных В.В. Ковальским.

Исходя из региональных градаций нормирования валового йода [15], содержание этого микроэлемента в черноземах Молдавии по [5] оценивается от очень низкого до среднего, а по [32] – от очень низкого до высокого, а в среднем соответствует градации «средний уровень».

Если рассматривать весь спектр почв, то по данным [4–5] обеспеченность почв йодом в целом на территории Молдавии в среднем оценивается как низкая и очень низкая, а по данным [26, 32] – в северном районе как низкая, в центральном районе как низкая и средняя, а в южном и левобережном районах как средняя.

Водорастворимые формы йода в Молдавии установлены в пределах от 0,01 до 0,75 мг/кг при среднем значении 0,53 мг/кг [15]. Градации для уровня обеспеченности подвижным йодом почв представлены следующими интервалами значений (мг/кг) [15, с. 90]: очень низкий – <0,2; низкий – 0,21–0,5; средний – 0,51–1,0; высокий – 1,1–3,0; очень высокий – 3,1–5,0. С другой стороны, российские исследователи [19] при оценке уровня водорастворимых форм йода в почвах часто основываются на критериях Ю.Г. Покатилова [25] со следующими градациями: 0,011–0,03 – низкое содержание, 0,03–0,05 – пониженное, 0,05–0,1 мг/кг – оптимальное.

Расхождение результатов оценки экологической обеспеченности йодом почв по приведенным выше системам [15] и [25] является весьма существенным. Поэтому остается открытым вопрос, какая из этих систем наиболее адекватно отражает степень доступности йода для растений, являющихся основным поставщиком микроэлемента в пищевые цепи.

В связи с расхождением данных по обеспеченности почв Молдавии йодом логично предположить, что имеют место подобные расхождения и для других компонентов окружающей среды. Возникает закономерный вопрос, как это отражается на результатах биогеохимического районирования территории страны во взаимосвязи с опасностью возникновения эндемической патологии щитовидной железы. Для ответа на данный вопрос авторами проведено пространственное сопоставление содержания йода в почвах, водах и растениях, а также результатов оценки опасности зубной эндемии, выполненные Е.С. Фельдманом [1, 33] и Я.В. Бумбу [5] (табл. 2). Привязка данных к

медико-географическим районам, выделенных Е.С. Фельдманом [1, 33], осуществлялась методом наложения соответствующих карт [1, с. 53, 79; 5, с. 186, 188, 189, 190].

Для установления пространственного распространения эндемии зоба Е.С. Фельдман [33] использовал результаты проведенного в Молдавии в период 1957–1967 гг. массового целевого осмотра, охватившего 279542 взрослых, 160660 детей школьного возраста и 8548 дошкольников. При этом у взрослых выявлено увеличение щитовидной железы I–II степени в 24,3 % случаев, зоб III–IV степени и узловой зоб – 1,2 % случаев, у школьников соответственно – 35 % и 0,7 % [33, с. 93]. На основе этих данных были выделены районы, не опасные в отношении зобной эндемии (Но), районы с проявлением эндемического увеличения щитовидной железы I–II степени (Ср) и районы зобной эндемии III–IV степени (Пв).

Степень пораженности населения Молдавии эндемическим зобом (в % на 1000 человек обследованных) определялась Я.В. Бумбу [5, с. 52] на основе обработки первичных материалов республиканского противозобного комитета (период автором не указан). В результате интенсивность пораженности населения эндемическим зобом была подразделена на следующие градации: 1–20 % – слабое распространение (Сл), 21–40 % – среднее (Ср), 41–60 % – выше среднего (Вс), 61–80 % – сильное (Си). Даже если учесть, что к проявлению эндемического зоба Я.В. Бумбу [5] отнес все случаи эндемического увеличения щитовидной железы, результаты его оценки пораженности жителей Молдавии эндемическим зобом являются совершенно не сопоставимыми с полученными на большом статистическом материале данными, которыми оперировал Е.С. Фельдман [33].

Тем не менее, если соотнести слабую (Сл) и сильную (Си) распространенность эндемии по Я.В. Бумбу [5] соответственно с неопасной ситуацией (Но) и повышенной опасностью (Пв) по Е.С. Фельдману [1, 33], то качественная оценка эндемической опасности для медико-географических районов по критериям обоих исследователей примерно одинаковая, но несоизмерима по степени остроты ситуации.

Таблица 2

Биогеохимические показатели медико-географических районов

Район	Почвы, мг/кг		Воды, мкг/л		Растения, мг/кг [Б]		Опасность эндемии*	
	[А]	[Б]	поверхностные [Б]	грунтовые [Ф]	кукуруза	подсолнечник	[Б]	[Ф]
I	1,2–3,0	1,1–4,0	11–30	1,5–6,0	0,16–0,25	0,06–0,10	Си	Пв
II	1,5–3,0	1,1–6,0	1–30	2,0–6,0	0,11–0,30	0,06–0,30	Си–Сл	Пв–Ср
III	1,5–4,0	0,5–4,0	1–10	1,0–7,0	0,01–0,10	0,01–0,05	Вс	Ср
IV	1,5–5,0	2,1–5,0	11–40	1,5–5,7	0,01–0,20	0,11–0,30	Ср–Сл	Ср–Но
V	5,0–7,0	2,1–3,0	1–10	4,0–7,0	0,06–0,10	0,11–0,15	Сл	Но
VI	4,0–5,0	1,1–2,0	11–20	4,0–7,0	0,06–0,10	0,06–0,10	Ср	Ср–Но
VII	3,0–5,0	2,1–5,0	11–30	0,8–7,0	0,01–0,20	0,06–0,15	Си–Сл	Но–Пв
VIII	3,0–5,0	1,1–4,0	11–30	2,0–4,0	0,06–0,20	0,06–0,15	Ср–Сл	Ср
IX	3,0–7,0	2,1–6,0	1–10	4,0–7,0	0,06–0,25	0,01–0,20	Сл	Но
X	5,0–7,0	1,1–4,0	1–10	4,0–7,0	0,01–0,20	0,01–0,15	Сл–Ср	Но–Ср
XI	5,0–8,0	3,1–4,0	1–20	4,0–10,0	0,11–0,25	0,21–0,25	Сл	Но–Ср

*Опасность эндемии: Си – сильная, Вс – выше средней, Сл – слабая; Пв – повышенная, Ср – средняя, Но – не опасная,

Е.С. Фельдман [1, с. 79] при районировании территории Молдавии по зубной эндемии опасность ее проявления соотносит не в целом с медико-географическими районами, а с определенными геохимическими ландшафтами, слагающими эти районы. Всего выделено 77 геохимических ландшафтов, из которых всего 14 отнесены к районам с повышенной опасностью возникновения эндемического увеличения щитовидной железы и эндемического зоба, 30 районов – со средней опасностью, а остальные 33 – неопасные. На территории одного района могут наблюдаться геохимические ландшафты неопасные по отношению к зубной эндемии, со средней и даже повышенной опасностью ее возникновения (например, Днестровско-Реутский (IV) и Бельцкий (VII) медико-географические районы). Наиболее неблагоприятные и однородные по опасности возникновения зубной эндемии являются Центральнокодринский (I) и Кодринский (II) медико-географические районы. Примером достаточно однородного по степени проявления эндемического увеличения щитовидной железы (средний уровень опасности) служит Северомолдавский медико-географический район (III). В остальных районах на фоне в целом благоприятной геохимической обстановки наблюдаются локальное проявление зубной эндемии.

На территориально ограниченный характер проявления зубной эндемии в Молдавии указывала также В.И. Строкатая [30], подчеркивая, что в северных и центральных ее районах, а также в долинах Прута и Днестра имеется эндемия зоба легкой степени. Только в некоторых селах Центральномолдавской и Северомолдавской возвышенностей эндемический зоб по тяжести приближается к средней степени, но не тяжелой.

В отличие от этого Я.В. Бумбу [4–5] считает всю территорию Молдавии в той или иной степени опасной в отношении возникновения зубной эндемии. Действительно, по его данным [5], нижняя граница интервала концентрации йода в почве всех медико-географических районов соответствует градации очень низкой обеспеченности, а верхняя граница интервала – градации низкой обеспеченности почв этим микроэлементом (по В.П. Кирилюк [15]). Лишь в восточной части Кодринского района (II) и Южномолдавском районе (IX) по данным [5] максимальное содержание йода в почве (6 мг/кг) достигает средней обеспеченности (табл. 2).

Содержание йода в почвах по [5] слабо коррелирует с уровнем опасности эндемии. Например, концентрация йода в интервале 1,1–4,0 относится к районам с разной степенью проявления зубной эндемии (районы I, III, VI, VIII, X). В то же время концентрации йода в почве, представленные в [33], более адекватно отражают ситуацию с распространением эндемической патологии щитовидной железы. Так в районах с I по IV при практически одинаковом значении нижней границы наблюдается рост значений верхней границы интервала колебаний концентрации йода в почве, который сопровождается уменьшением опасности зубной эндемии. Концентрации средней обеспеченности почв йодом (5,1–7,5 мг/кг) приурочены к районам с минимальной опасностью возникновения эндемии.

Содержание элемента в поверхностных и грунтовых водах является важным индикатором его экологического статуса на данной территории. В водных объектах Молдавии концентрация йода изменяется в широких пределах (мкг/л) [15, с. 57]: в колодцах – 3–63; ручьях – 1–10; водохранилищах и прудах – 1–40; малых реках – 1–60; р. Днестр – 0,5–20; подземных пресных водах – 10–1030.

Если принять физиологически оптимальное значение йода в питьевой воде на уровне 10 мкг/л [17], то в Молдавии во всех видах водных объектов присутствуют йододефицитные. Согласно таблице 2, дефицит йода (1–10 мкг/л) в поверхностных водах наблюдается, как в районах с широким распространением зубной эндемии (районы II и

III), так и в районах, отнесенных к категории «неопасных» (районы V, IX, X, XI). В то же время в Центральнокодринском районе (I) с наибольшим распространением эндемического зоба концентрация йода в поверхностных водах оказалась оптимальной.

Содержание йода в грунтовых водах на территории всех медико-географических районов оказалось менее 10 мкг/л, то есть ниже оптимального. При проведении биогеохимического районирования Е.С. Фельдман использовал следующие градации по содержанию йода в грунтовой воде в отношении опасности возникновения зобной эндемии [33, с. 93]:

- 1) $7,6 \pm 2,7$ до $8,4 \pm 2,7$ мкг/л – районы, неопасные в отношении зобной эндемии;
- 2) $3,8 \pm 0,45$ до $4,1 \pm 1,5$ мкг/л – районы, где наблюдается эндемическое увеличение щитовидной железы I – II степени;
- 3) $1,9 \pm 0,63$ до $2,7 \pm 0,67$ мкг/л – районы зобной эндемии.

Для питьевого водоснабжения чаще всего используются межпластовые воды. В Центральнокодринском (I) и Кодринском (II) районах с распространением зобной эндемии содержание йода в используемых среднесарматских и нижнесарматских горизонтах 7–9 мкг/л [33], что, хотя и не достигает оптимума, но значительно выше, чем концентрация йода в грунтовых водах. Концентрация йода в среднесарматских и нижнесарматских водоносных горизонтах на территории других районов также не высокая [33]: Северомолдавском (III) – 5–8 мкг/л, Бельцком (VII) – 4–7 мкг/л, Буджакском (X) – 7–10 мкг/л (нижнесарматский горизонт), 6–17 мкг/л (среднесарматский горизонт). Воды более глубоких горизонтов обычно насыщены йодом в большей степени. Так, в глубоководной Унгенской впадине, расположенной в центральной части Молдавии, содержание йода более 1000 мкг/л, в Преддобруджской впадине, находящейся на крайнем юге страны, концентрация йода в воде на глубине 200–210 м – 4600 мкг/л, а на глубине 750–900 м – 55900 мкг/л.

В качестве важнейшего источника поступления йода в организм животных и человека служат сельскохозяйственные растения, которые в геохимических условиях Молдавии накапливают 0,01–0,80 мг/кг в надземной части и 0,01–0,50 мг/кг в зерне, клубнях и плодах [15].

Пороговые концентрации йода в кормах (мг/кг воздушно-сухого вещества) выражаются следующими градациями: менее 0,1 – недостаток; 0,1–1,2 – норма (пределы нормальной регуляции); 0,8–2,0 – избыток (верхняя пороговая концентрация); 2–6 – максимально допустимый уровень (МДУ) [9, с. 114]. Эти градации практически совпадают с биогеохимическими критериями по йоду [20]: 0,05–0,1 – кризис, 0,1–0,2 – риск, 0,2–2,0 – относительно удовлетворительный экологический статус, 2,0 – 5,0 – риск, 5,0–20,0 – кризис.

Исходя из пороговых концентраций йода в кормах, содержание йода в сельскохозяйственных растениях Молдавии варьирует от дефицитных до оптимальных значений. По данным [32], содержание йода в кормах Молдавии в большинстве случаев (за исключением Центральных Кодр) укладывается в пределы, обеспечивающие нормальную регуляцию функций у животных, однако в 34 % случаев содержание микроэлемента в кормах оказалось на нижнем уровне обеспеченности – 0,07–0,2 мг/кг, а в Центральнокодринском районе – на дефицитном уровне (0,035–0,069 мг/кг).

Согласно таблице 2, содержание йода в кукурузе и подсолнечнике слабо коррелирует с его содержанием в почве и степенью проявления зобной эндемии. Так, дефицитные концентрации йода (0,01–0,1 мг/кг) в кукурузе выявлены как в районах с низким содержанием йода и средней степенью опасности зобной эндемии (район III), так и в районах с относительно высоким содержанием йода в почвах и неопасных в отношении эндемического зоба (районы V, VI). Оптимальные концентрации йода в ку-

кукурузе установлены как в неопасном в отношении зобной эндемии районе (XI), так и в районах с максимальным распространением зоба (районы I и II).

По другим данным, между содержанием йода в почве и кукурузе корреляция проявляется достаточно тесно [32, с. 100]: район III темно-серая лесная почва – 2,1 мг/кг, кукуруза (зеленая масса) – 0,282 мг/кг сухого вещества; район I серая лесная почва – 1,7 мг/кг, кукуруза – 0,207, бурая лесная почва – 1,4 мг/кг, кукуруза – 0,155 мг/кг; район IX чернозем обыкновенный – 5,3 мг/кг, кукуруза – 0,738 мг/кг; район X чернозем карбонатный – 5,9 мг/кг, кукуруза – 0,312 мг/кг. Обратим внимание, что во всех случаях концентрация йода в кукурузе соответствовала оптимальным значениям. Для зерна кукурузы сохраняется та же закономерность, но содержание йода здесь меньше по сравнению с зеленой массой примерно в два раза и достигает дефицитных значений в Центральнокодринском районе (I).

Таким образом, количество йода, накапливаемого растениями в Молдавии, варьирует от дефицитных до оптимальных значений, при этом нет однозначного ответа на вопрос о тесноте корреляции концентрации микроэлемента с его валовым содержанием в почвах, а также с распространением зобной эндемии. Содержание йода в молоке и волосяном покрове животных не всегда находятся в соответствии с количеством этого элемента в кормах. Так, например, обеспеченность коров йодом Ниспоренского района (медико-географические районы I и II) была выше, чем Слободзейского (медико-географический район XI), хотя корма последнего богаче этим элементом. Это несоответствие связывают с использованием для водопоя скота в Ниспоренском районе артезианской воды с более высоким содержанием йода [22]. Более того, в Слободзейском районе с высоким содержанием йода в почвах установлено локальное проявление зобной эндемии [33, с. 95].

Достаточно чувствительным йодным индикатором оказались грибы. Шампиньоны (*Agaricus bisporus*), выросшие в пойме Днестра аккумулировали йода 340 ± 41 мкг/кг, что в 3 раза превысило содержание йода (110 ± 13) в искусственно выращенных шампиньонах [37].

Эффективным биогеохимическим индикатором в ряде случаев могут служить пчелы и продукты их жизнедеятельности, поскольку пчелы собирают необходимые им «природные материалы» со значительной территории. Содержание йода в теле рабочих пчел в Молдавии колеблется в диапазоне 0,290–0,350 мг/кг, прополисе 0,201–0,281, перге 0,200 – 0,270, мёде 0,095 – 0,130, что значительно превышает концентрацию йода в аналогичных продуктах из йододефицитных регионов России [11–12, 34–35].

Более 50 лет назад было обосновано использование волосяного покрова коров как индикатора йодистого питания. Согласно обобщенным на 2008 год данным [8] в волосяном покрове крупного рогатого скота России содержание йода составляет от 0,13 до 0,20 мг/кг, стран Европы – от 0,06 до 1,65 мг/кг.

Йодный статус животных и человека на территории Молдавии изучен весьма слабо. По имеющимся у нас данным [14], в медико-географических районах VI и XI количество йода составляет в волосяном покрове коров – 0,48–0,96 мг/кг, коз – 0,82–1,34 мг/кг, что не уступает значениям этого показателя по Оренбургской (среднее содержание йода 0,78 мг/кг) и Курганской (среднее содержание йода 0,41 мг/кг) областям России [24]. В когтях кур, выращенных в крестьянских хозяйствах на местных кормах, в среднем накапливается йода $0,49 \pm 0,099$ мг/кг, против $0,27 \pm 0,053$ мг/кг у кур с птицефабрик.

В волосах людей, проживающих в этих же биогеохимических условиях Приднестровья, концентрация йода колеблется от 0,4 до 7,8 мг/кг (среднее 2,3 мг/кг) [14], то есть больше, чем в волосяном покрове и коров и коз. В ногтях жителей днестровской доли-

ны в среднем зафиксировано 0,5 мг/кг, то есть соизмеримо с содержанием йода в когтях кур.

Референтное содержание йода для 25–75 центильного интервала в волосах взрослых жителей России 0,27–4,2 мг/кг [29, с. 194]. Региональные значения порогов нормального содержания йода в волосах могут существенно отличаться от среднероссийского, так в Оренбургской области порог для 25 центилей составляет 0,21 мг/кг, а для 75 центилей – 1,24 мг/кг [24, с. 41]. Для Молдавии подобный расчет референтных значений по содержанию йода в волосах людей и волосяном покрове животных не производился. Тем не менее, из имеющихся данных можно сделать вполне уверенное предположение, что в среднем по этому параметру сельскохозяйственные животные и жители Молдавии должны иметь оптимальный йодный статус. Однако, при этом следует помнить, что центильные шкалы представляют собой статистические характеристики исследуемых групп, но не являются непосредственным отражением здоровья [29, с. 69].

Эффективным индикатором обеспеченности йодом организм человека считается моча. Согласно [36, с. 6], критерии для оценки йодного питания на основе средних концентраций йода в моче у детей школьного возраста таковы (мкг/л): < 20 – тяжелый дефицит йода, 20–49 умеренный дефицит йода, 50–99 – легкий дефицит йода, 100–199 – оптимальное йодное питание, 200–299 – избыток, ≥ 300 – чрезмерный избыток.

По сообщению Р. Стурза (R. Sturza) [38, с.179] в Молдавии содержание йода в моче у детей 7,84 мкг/л. На основании этого сделан вывод о наличии глубокого йододефицита в организме детей. Указывается, что за последние 10–15 лет проявление йододефицитных болезней выросло в Республике Молдова в 8–10 раз, а число детей и подростков у которых обнаружена эндемическая гиперплазия щитовидной железы достигает 33–47 %, у 2,8–5,7 % регистрируется эндемический зоб, который проявляется появлением видимых узлов, в то время как 1,5–4,2 % страдают гиперщитовидностью. К сожалению, в [38] не указано какие районы Молдавии были охвачены обследованием.

Напомним, что по результатам массового обследования населения в целом по Молдавии в период 1957–1967 годы увеличение щитовидной железы I–II степени выявлено у школьников в 35 % случаев, а зоб III–IV степени и узловой зоб – 0,7 %, в то же время в отдельных селах, расположенных в Кодрах, эндемическое увеличение щитовидной железы среди школьников в 1963 и 1965 годах варьировало в пределах 32–78 % [33, с. 70], а по данным Я.В. Бумбу [5, с. 52] вариации интенсивности пораженности населения республики эндемическим зобом составили от 1 до 80 %. На фоне этих цифр сообщение Р. Стурза [38] о 8–10-кратном возрастании йододефицитных болезней в Республике Молдова является сомнительным и, видимо, обусловлено неоднородностью сравниваемых выборок.

Между тем, по данным ВОЗ [36, с. 26] среднее содержание йода в моче детей Республики Молдова составляет 78 мкг/л, в связи с чем ситуация оценивается как «легкий дефицит йода», а концентрация микроэлемента в моче менее 100 мкг/л обнаружена у 62 % обследованных.

Велика вероятность того, что вывод Р. Стурза [38] о глубоком йододефиците в организме детей обусловлен ошибкой в единицах измерения концентрации микроэлемента (7,84 мкг/л по [38] и 78 мкг/л по [36]). В подтверждение этого предположения приведем результаты определения концентраций йода в моче обследованных в республиканской больнице г. Тирасполь (медико-географический район XI, не опасный в отношении зубной эндемии), полученные с помощью полуколичественного метода: менее 70 мкг/л – 2 %, 70–100 мкг/л – 10 %, 100–200 мкг/л – 19 %, 200–300 мкг/л – 12 %, 300–400 мкг/л – 43 %, равно или менее 400 мкг/л – 14 %. В то же время результаты по содержанию йода в моче жителей этого же района, полученные с помощью воль-

тамперометрического метода для ограниченной выборки, показали очень низкое содержание микроэлемента: менее 10 мкг/л – 40 %, 10–15 мкг/л – 40 %, 15–20 мкг/л – 7 %, 20–25 мкг/л – 7 %, 25–50 мкг/л – 6 % случаев [13], хотя приведенные выше данные о содержании йода в ногтях для этой выборки свидетельствуют о его достаточно высоком содержании.

Очевидно, вследствие большой подвижности йода существует серьезная проблема его сохранения в исследуемых образцах и метода определения. Локальный характер распространения зобной эндемии на территории Молдавии налагает дополнительные требования к однородности сравниваемых выборок по результатам медицинского обследования населения и к периоду наблюдений. Относительно небольшая численность населения в селах и, возможно, наличие вспышек заболевания приводит к значительным вариациям результатов обследования. Так, например, в с. Бахмут эндемическое увеличение щитовидной железы среди школьников в 1963 году выявлено у 78 % обследованных, а в 1965 году – всего 38 % [33, с. 70].

Масштабы проявления собственно эндемического зоба на территории Молдавии должны быть невелики, ограничиваясь, как правило, геохимическими ландшафтами с бурыми и серыми лесными почвами и отдельными йододефицитными участками в долинах Днестра и Прута [30, 33]. Действительно, бурые лесные почвы занимают всего лишь 0,6 % от общей площади Молдавии, а серые лесные почвы – около 5 % [2].

При обнаружении чрезмерно широкого распространения эндемического заболевания у населения следует очень детально и комплексно анализировать причины возникновения такой чрезвычайной ситуации, поскольку еще полвека назад было замечено, что недостаточное или избыточное содержание в среде определенных химических элементов вызывает не только нарушения обмена веществ и эндемические заболевания (в среднем у животных до 10–20 %), но приводит к выработке устойчивых форм адаптации – в среднем в 80–90 % случаев [18, с. 232]. При чрезмерно широком распространении патологии щитовидной железы возникает вопрос, действительно ли данное заболевание носит чисто эндемический характер, связанный с дефицитом йода в окружающей среде, или имеет место наложение дополнительных зобогенных факторов. На это указывает факт выявленных в Молдавии очагов зобной эндемии на фоне отсутствия явного дефицита йода в окружающей среде [33].

Заключение

Проведенный анализ показал, что на территории Молдавии содержание йода в почвах, растениях и водах варьирует от дефицитных до оптимальных значений. Вместе с тем имеются существенные различия данных о концентрации и пространственном распределении йода в окружающей среде, полученные разными исследователями.

Йодный статус животных и человека на территории Молдавии изучен слабо, а в его оценке также имеет место противоречивость данных. Проявление зобной эндемии носит ограниченный локальный характер и не во всех случаях коррелирует с дефицитом йода в окружающей среде. Степень риска проявления зобной эндемии на территории Молдавии разными исследователями также оценивается не однозначно.

Данные о содержании йода в окружающей среде и результаты массового медицинского обследования населения получены в основном более полувека назад. За столь продолжительный период содержание йода в компонентах окружающей среды могло существенно измениться, особенно в почвах под воздействием интенсивного сельскохозяйственного использования и процессов ускоренной эрозии. Вследствие урбанизации значительная доля сельских жителей переселилась в города, где в составе диеты

значительную долю составляют импортные продукты, что должно было сказаться на характере проявления зобной эндемии.

Эти аргументы свидетельствуют о том, что назрела необходимость проведения на территории Молдавии системных биогеохимических исследований по проблеме зобной эндемии с применением современных методов и охватом всего комплекса зобогенных факторов.

Литература

1. Атлас Молдавской ССР. М.: ГУ ГиК, 1978. 132 с.
2. Атлас почв Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1988. 176 с.
3. Бумбу Я.В. Биогеохимические провинции йода и кобальта в Молдавии. Кишинев: РИО АН МССР, 1971. 128 с.
4. Бумбу Я.В. Биогеохимическое районирование Молдавии // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. Труды биогеохимической лаборатории. Т. XIX. М.: Наука, 1981. С. 129–148.
5. Бумбу Я. В. Биогеохимия микроэлементов в растениях, почвах и природных водах Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1981. 276 с.
6. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия, 1962. № 7. С. 555–571.
7. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник. М.: Химия, 1989. 368 с.
8. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных» [отв. ред. В.Т. Самохин]; Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского РАН. М.: Наука, 2008. 315 с.
9. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов / Отв. ред. Т.И. Моисеенко. М., 2018. 386 с.
10. Ириневич А.Д. Йод в почвах Молдавии. Автореф. канд. дис. биол. наук. Кишинев, 1973. 20 с.
11. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Шешницан С.С., Кекина Е.Г., Капитальчук И.П. Экологический статус йода в контексте эндемического зоба в Молдавии // IV Съезд Российского общества медицинской элементологии: Сб. мат-лов. Ярославль, 2014. С. 22–24.
12. Капитальчук М.В., Голубкина Н.А., Шешницан С.С. К проблеме эндемического зоба в Молдавии // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья: Мат-лы V Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь: Изд-во ПГУ, 2014. С. 122–125.
13. Капитальчук М.В., Кекина Е.Г., Капитальчук И.П. Проблемные вопросы к оценке йод-дефицита в Молдавии // Микроэлементы в медицине, 2018. Т.19. Вып.3. С. 4–8.
14. Капитальчук М.В. Проблемные вопросы биогеохимии йода в Приднестровье // Вестник Приднестровского университета. Серия «Медико-биологические и химические науки», 2018. № 2 (59). С. 36–44.
15. Кирилук В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. Кишинев: Pontos, 2006. 156 с.
16. Ковальский В.В. Биологическая роль йода. М.: Колос, 1972. С. 3–32.
17. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Громяк И.Н. Химический состав питьевых вод в районах распространения эндемических заболеваний щитовидной железы в связи с геохимическими особенностями областей их формирования // Биогеохимия – научная основа устойчивого развития и сохранения здоровья человека. В 2 т. Тула: Тул. гос. пед. ун-т им. Л.Н. Толстого, 2019. Т.1. С. 139–143.
18. Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. Микроэлементы в медицине. М.: Изд-во «Медицина», 1970. 288 с.
19. Конарбаева Г.А. Галогены в природных объектах юга Западной Сибири. Автореф. дис. докт. биол. наук. – Новосибирск, 2008. – 32 с.
20. Конарбаева Г.А. Бром и йод в почвах г. Новосибирска // Агрохимия, 2012. № 7. С. 62–67.
21. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / Рыбальский Н.Г., Кузмиц

В.Н., Шакин В.В. и др. М.: Мин-во охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. РД ГНТУ, 1992. 58 с.

22. Левин М.М. К вопросу обеспеченности коров йодом в условиях Молдавской ССР // Микроэлементы в сельском хозяйстве Молдавии. – Кишинев, 1977. С. 93–95.

23. Левин М.М. Потери йода при различных способах заготовки и хранения кормов // Микроэлементы в сельском хозяйстве Молдавии. Кишинев, 1977. С. 99–100.

24. Мирошников С.А., Нотова С.В., Мирошников С.В., Лебедев С.В., Завьялов О.А., Фролов А.Н. Оценка элементного гомеостаза человека и животных. Оренбург: ИПК Университет, 2016. 220 с.

25. Покатилов Ю.Г. Биогеохимия биосферы и медико-биологические проблемы. Новосибирск, 1993. 165 с.

26. Рабинович И.З. Редкие и рассеянные химические элементы в почвах Молдавии. Автореф. канд. дис. биол. наук. Кишинев, 1969. 20 с.

27. Свеженцов А.И. Микроэлементы в кормопроизводстве и животноводстве // Микроэлементы в сельском хозяйстве Молдавии. Кишинев, 1977. С. 82–93.

28. Свеженцов А.И. Эффективность добавок хлористого кобальта и препарата «Кайод» в рационы дойных коров // Микроэлементы в сельском хозяйстве Молдавии. Кишинев, 1977. С. 101–108.

29. Скальная М.Г., Нотова С.В. Макро- и микроэлементы в питании современного человека: эколого-физиологические и социальные аспекты. М.: «РОСМЭМ», 2004. 310 с.

30. Строкатая В.И. Эндемия зоба в Молдавской ССР (Содержание йода в водах, почвах и пищевых продуктах, районирование зоба и профилактика). Автореф. канд. дис. биол. наук. Кишинев, 1967. 20 с.

31. Сысо А.И., Ильин В.Б. Эколого-агрохимическая оценка содержания микроэлементов в почвах и растительной продукции на юге Западной Сибири // Проблемы агрохимии и экологии, 2008. № 2. С. 33–36

32. Тома С.И., Рабинович И.З., Велисар С.Г. Микроэлементы и урожай. Кишинев: Штиинца, 1980. 172 с.

33. Фельдман Е.С. Медико-географическое исследование территории Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1977. 170 с.

34. Шешницан С.С., Голубкина Н.А., Кекина Е.Г., Капитальчук М.В. Биогеохимия йода в долине Среднего и Нижнего Днестра // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья: Материалы V Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь: Изд-во ПГУ, 2014. С. 327–330.

35. Golubkina N.A., Sheshnitsan S.S., Kapitalchuk M.V., Erdenotsogt E. Variations of chemical element composition of bee and beekeeping products in different taxons of the biosphere // Ecological Indicators, 2016. V. 66. P. 452–457.

36. Iodine status worldwide: WHO Global Database on Iodine Deficiency / editors: Bruno de Benoist ... [et al.], 2004. Geneva: Department of Nutrition for Health and Development, World Health Organization, 48 p.

37. Kapitalchuk I., Golubkina N., Sheshnitsan S., Kapitalchuk M., Grishina T. Selenium and other elements accumulation by higher fungi in ecosystems of the Dniester river valley // Studia Universitatis Moldaviae, 2014. Nr.6 (76). P. 103–107.

38. Sturza R. Microelementele în produse alimentare // Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură. Coord. S.I. Toma. Chișinău: Pontos, 2016. P. 174–194.

PROBLEMATIC ISSUES OF BIGEOCHEMISTRY OF IODINE IN MOLDOVA

M.V. Kapitalchuk, I.P. Kapitalchuk

The article discusses the problem of the relationship between endemic goiter and iodine content in the environment of Moldova. It is shown that there are significant contradictions between the data on the content of iodine in environmental components and the assessment of the risk of endemic goi-

ter. The conclusion about the need to conduct research on the complex of goitrogenic factors affecting the population of Moldova is substantiated.

Keywords: iodine, environment, endemic goiter, Moldova, regulation, zoning.

УДК 550.4.01

О СОСТОЯНИИ И ПЕРСПЕКТИВАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЧВ В РЕСПУБЛИКЕ МОЛДОВА

Т.Г. Лях

Институт почвоведения, агрохимии и охраны почв "Н.А. Димо", Кишинев, Молдова

Описана история становления и развития геохимических исследований почв в Республике Молдова. Представлены обобщенные результаты по содержанию микроэлементов в почвах и применение этих результатов в сельском хозяйстве. Определены перспективные направления развития геохимических исследований в республике.

Ключевые слова: микроэлементы, геохимия, почва, содержание, распределение, методы.

Введение

Изучению микроэлементов в почвенном, геохимическом, физиологическом, сельскохозяйственном, медицинском и др. аспектах, в мире придают настолько большое значение, что вопрос о микроэлементах в настоящее время превратился в самостоятельную науку. Начиная с 1960 г., регулярно проводятся национальные и международные мероприятия, были изданы ряд обобщающих работ, составлены схематичные карты геохимических провинций, карты больших регионов, городов.

Микроэлементы широко применяются в сельское хозяйство для увеличения урожая и качества культур; используются в медицине для профилактики и лечения различных болезней, вызванных избытком или недостатком микроэлементов и др.

Основная часть

В Республике Молдова изучение микроэлементов началось в 1938 году с использованием колориметрического метода их определения. Так, впервые появились данные о содержании микроэлементов, о закономерностях распределения их в почвах. Но, этих данных было очень мало, хотя к тому времени было проведено немало опытов по выяснению влияния микроэлементов, преимущественно в форме внекорневых подкормок, на урожай и качество винограда, подсолнечника, кукурузы и бобовых культур [24, 26].

Также, приводятся данные о содержании марганца в почвах Молдавии в сопоставлении с количеством этого элемента в почвах Украины. Результаты указывают, что верхние горизонты почв Молдавии достаточно обеспечены растворимыми формами марганца, причем богаче им оказался чернозем Бельцкой степи по сравнению с черноземами южных районов. Довольно богаты подвижным марганцем почвы под виноградниками в центральных районах [1].

Систематическое изучение вопроса о микроэлементах впервые было начато в 1960 г. в лаборатории отдела почвоведения Научно-исследовательского института почвоведения и агрохимии им. Н.А. Димо, хотя на необходимость изучения рассеянных элементов в почвах и грунтах республики указывал Н.А. Димо. ещё в 1948 г. в работе

"Почвоведение в Молдавии и его основные задачи" [3]. Позже к решению этого вопроса подключились и другие научные учреждения республики: Кишиневский сельскохозяйственный институт, Кишиневский государственный университет, институт животноводства, и др. Каждое учреждение проводило исследования по этой проблеме соответственно своему профилю работы.

Таким образом, начиная с 1960 г. исследовательская работа по микроэлементам значительно усилилась, что выразилось в увеличении публикаций. К этому периоду уже появился значительный материал по микроэлементному составу почв, позволяющий сделать некоторые обобщения. Это относится в первую очередь к таким биологически важным микроэлементам, как Cu, Zn, Mn, Mo, Ni, Co, B, I и F [6].

Многочисленные работы [12, 15, 21, 22, 23] были посвящены общему содержанию и профильному распределению микроэлементов в почвах Молдавии. В исследованиях были применены различные методы определения микроэлементов: спектральный, полярографический и колориметрический, поэтому и средние значения некоторых элементов у разных авторов несколько различаются, хотя разница эта невелика. Так, например, по кобальту и бору спектральный анализ дает завышенные результаты по сравнению с другими методами, а по марганцу – наоборот, заниженные.

Полученные данные показали, что содержание микроэлементов в почвах республики неодинаково и зависит от сложности и пестроты условий почвообразования. Особенно отразилось на профильном и пространственном распределении микроэлементов разнообразие почвенного покрова, в котором примерно 80 % занимают различные подтипы черноземов, 12 % – серые лесные почвы и 8 % – пойменно-луговые. Обобщив на основе статистического анализа весь экспериментальный материал, в основном по шести микроэлементам, было выявлены определенные закономерности в их миграции [22].

Таким образом, валовое содержание микроэлементов (мг/кг) в лесных почвах колеблется: Mn 300–3800, Cu 11–42, Zn 32–50, Ni 19–29, Co 3,3–12,0, Mo 1,5–3,5; в черноземах: Mn 300–2500, Cu 9–67, Zn 19–90, Ni 12–49, Co 3–14, Mo 0,8–6,3; в пойменных почвах: Mn 300–1200, Cu 15–98, Zn 27–72, Ni 16–43, Co 2–16, Mo 1,0–3,9. Данные показывают, что лесные почвы беднее микроэлементами, чем черноземы, это связано с различными условиями формирования данных почв. Аккумуляция в верхних горизонтах особенно четко прослеживается в черноземах для цинка (коэффициент аккумуляции, $K_a=1,54$), никеля ($K_a=1,35$), меди ($K_a=1,21$); распределение марганца и молибдена по профилю почв довольно равномерное ($K_a=1,10$ и $0,96$), а кобальта больше в материнской породе. В лесных почвах ясно выражена аккумуляция в верхнем слое марганца, в то время как для меди, цинка, никеля намечается лишь тенденция к аккумуляции, а распределение молибдена и кобальта подобно профилю в черноземах [13]. Пойменные почвы обогащены микроэлементами и, кроме того, профильное распределение их отражает слоистость, присущую большинству этих почв: опесчаненные горизонты содержат меньше микроэлементов, чем более глинистые. Колебания содержаний валовых кобальта и молибдена значительные (коэффициент вариации $V=40–70\%$), а меди, цинка, никеля – сравнительно меньше ($V=30\%$). По содержанию микроэлементов, как и вообще в вещественном составе почв, отмечается заметное пространственное варьирование в почвах [10].

Для выявления биогеохимических провинций, роли и поведения микроэлементов в почвообразовательном процессе, условий их миграции и общих закономерностей геохимической эволюции элементов были вычислены средние значения содержания микроэлементов в почвах Молдавии для пахотного (слой 0–30 см), подпахотного (30–40 см) горизонтов почв и породы (слой 160–200 см). Для сравнения взяты кларки соот-

ветствующего микроэлемента в литосфере (по Е.А. Ферсману), среднее содержание в почвах земного шара (по А.П. Виноградову).

При сопоставлении средних данных содержания меди в почвах Молдавии наблюдается вынос ее по сравнению с кларком литосферы, но в тоже время в сопоставлении со значением для почв земного шара (20 мг/кг) её накопление как наиболее биогенного элемента. Таким образом, среднее содержание цинка в почвах составляет – 50 мг/кг, никеля – 30 мг/кг, кобальта – 6 мг/кг, молибдена – 2 мг/кг, марганца – 1100 мг/кг.

Определение спектральным методом некоторых редких элементов показало, что содержание ванадия в почвах Молдавии составляет в среднем – 86 мг/кг, хрома – 90 мг/кг, бора – 20–140 мг/кг, бария – 390–500 мг/кг. Распределение стронция, иттрий, иттербий, свинец, галлий, бериллий, довольно равномерное и часто зависит от механического состава почв [21]. Черноземы юга Молдавии и Левобережья, содержат в среднем 7 мг/кг йода; в черноземах центра и севера его количество равно в среднем 5 мг/кг и меньше всего йода в лесных почвах (2 мг/кг).

Содержание микроэлементов в почве зависит от многих физико-химических показателей. Для выявления корреляционных зависимостей были обработаны результаты определения микроэлементов в пахотном слое почв республики и почвообразующих породах. В большинстве случаев корреляция между содержанием микроэлементов и некоторыми физико-химическими показателями почв оказалась положительной.

В почвах, так же, как и в породах, проявляется тенденция к ассоциации микроэлементов с определенными основными элементами. Известно, что кобальт концентрируется в марганцевых конкрециях, никель – в железистых, серных; распределение молибдена зависит от содержания фосфора и титана.

Наряду с валовым содержанием микроэлементов, имеются данные и по подвижным формам, в основном по меди, цинку, никелю, кобальту и молибдену. Количество подвижных форм микроэлементов (мг/кг) в лесных почвах варьирует: Cu 0,30–2,41, Zn 0,50–2,38, Ni 0,13–1,31, Co 0,14–0,87, Mo 0,02–0,43 в черноземах: Cu 0,30–1,89, Zn 0,75–2,88, Ni 0,05–2,39, Co 0,19–1,31, Mo 0,02–0,34; в пойменных и засоленных почвах: Cu 0,90–1,90, Zn 1,72–3,82, Ni 0,42–0,83, Co 0,77–1,31, Mo 0,19–0,77.

Накопленный экспериментальный материал позволил вычислить запасы валовых и подвижных форм в верхнем полуметровом слое почв Молдавии. По средним запасам меди, цинка, никеля и кобальта на территории республики выделяются следующие биогеохимические районы или группы почв, которые располагаются в ряд от более богатых к более бедным: 1) Черноземы Северомолдавской лесостепной провинции – щелоченные и типичные; 2) Пойменные луговые долин Днестра и Прута; 3) Черноземы Придунайской степной провинции – обыкновенные, карбонатные и ксерофитно-лесные; 4) Лесные почвы Центральномолдавской провинции – бурые и серые. Самые высокие запасы молибдена установлены в черноземах Придунайской степной провинции, где отмечено также высокое содержание общего фосфора, спутником которого является молибден; далее следуют черноземы Северомолдавской лесостепной провинции и пойменные почвы [22].

На основании средних величин содержания микроэлементов составлены карты-схемы содержания их и в почвах и почвообразующих породах (Cu, Zn, Ni, Co, Mo). Карты-схемы в известной мере отражают развитие почвообразовательного процесса, сопровождающееся выносом или накоплением микроэлементов, служат также основой для медико-географического картографирования, для выявления районов различных эндемических заболеваний [11, 14, 20].

Кроме исследований закономерностей распределения микроэлементов в основных типах и подтипах "нормальных" почв было проведено изучение их в почвах разных

степеней смывости. Многочисленными исследованиями показано, что эрозионные процессы приводят к уменьшению в почве запасов гумуса, общего азота, фосфора, калия, к потере ила, а также микроэлементов [17].

В результате эрозии в обыкновенных черноземах, серых лесных почвах разной степени смывости происходит уменьшение содержания меди, незначительно уменьшается никель, а содержание цинка в сильносмывтой разновидности увеличивается, возможно за счет высокого содержания карбонатов в ней. В намытой (делювиальной) почве накапливается в основном медь, привнесенная с почв высоких элементов рельефа (со склона).

Проводились также работы по изучению содержания микроэлементов в органическом веществе темно-серой лесной почве. Результаты показали, что с фракцией гуминовых кислот извлекаются до 50 % никеля, до 39 % кобальта и меди, при декальцировании – соответственно до 2 % и 39 % [27].

Спектральным методом [27] было определено, что в золе гуминовых кислот серой лесной почвы содержится меньшее количество микроэлементов по сравнению с золой гуминовых кислот черноземов. Больше всего концентрируются в золе гуминовых кислот ванадий, кобальт, медь, свинец, цинк, молибден, никель; среднее положение занимают галлий, хром, иттербий, марганец, и меньшая концентрация титана, циркония, бора, бария, бериллия, стронция. Это доказывает, что определенную роль в накоплении и миграции микроэлементов играют комплексные соединения, которые образуют данные элементы с молекулой гуминовой кислоты.

Исследован такой важный и интересный вопрос, как распределение содержания микроэлементов по механическим фракциям почв [28]. Установлено, что в выщелоченном, обыкновенном и карбонатном черноземах, медь, цинк и никель, в большем количестве содержится во фракции мелкой пыли и илистой, чаще всего с преобладанием в последней, а в верхнем горизонте слитого чернозема и серой лесной почвы этими микроэлементами обогащена фракция мелкой пыли. Такое распределение данных микроэлементов по гранулометрическим фракциям совпадает и с распределением гумуса. Обогащение илистой фракции микроэлементами указывает на их активную роль в биогенных миграциях, совершавшихся в процессе генетического развития почв.

Также на ряду с исследованиями закономерностей распределения микроэлементов в почвах был изучен вопрос содержания микроэлементов в растениях. Были проведены исследования микроэлементного состава различных кормовых растений, произрастающих в разных районах Молдавии [29]. Самое высокое содержание меди отмечено в эспарцете, а самое низкое в кукурузе. Невысокое содержание никеля и кобальта в почвах республики отразилось на их содержании и в кормовых растениях.

Исследования микроэлементов по органам растений показало, что количество цинка в зерне и во всей надземной массе кукурузы и пшеницы колеблется от 5 до 37 мг/кг сухого вещества (с.в.), а меди – от 4 до 38 мг/кг. В зерне пшеницы содержание цинка больше (20–22 мг/кг с.в.) по сравнению с зерном кукурузы (5–11 мг/кг с.в.). Каждый орган растения концентрирует определенный микроэлемент, в целом же растение будет обладать разной степенью выноса данного микроэлемента из почвы, а это в свою очередь зависит от почвенных условий и биологических особенностей растений. Также установлено, что кукуруза содержит в несколько раз меньше микроэлементов, чем сахарная свекла; количество микроэлементов зависит от возраста растений. Внесение микроудобрений одновременно с посевом или внекорневая подкормка растений в молодом возрасте приводят к повышению урожайности и улучшению его качества [30].

Обобщенные данные по микроэлементам опубликованы в книге “Черноземы Молдавии” [8], которая затем повторена с изменениями в 1974 году в “Черноземах СССР” [9].

В начале 80-х годов началась плановая работа по обобщению всех имеющихся материалов для создания монографии по всесторонней характеристике почв республики, в частности и раздела “Геохимическая характеристика” [19, 20], где отражено содержание и распределение 15 микроэлементов в почвах.

Установленные общие закономерности содержания и миграции подвижных форм микроэлементов, разделения почв по степени обеспеченности способствовали широкому развитию исследований и картированию почв по содержанию микроэлементов, что в свою очередь позволило более обоснованно и дифференцировано применять микроудобрения в полеводстве. Этот этап исследований в области микроэлементов получил свое обобщение в Атласе Молдавской ССР [20], где в разделе “Почвы” были приведены карты содержания ряда микроэлементов в почвах и почвообразующих породах.

Использование атомно-абсорбционного метода определения микроэлементов позволило расширить их исследование в компонентах биосферы. Тематические программы исследования содержали информацию о микроэлементах как источниках загрязнения. Таким образом, появляются новые данные о содержании микроэлементов в деградированных и антропогенно-преобразованных почвах, изучается влияние различных антропогенных факторов на накопление тяжелых металлов в почвах и растениях: минеральные и органические удобрения, ирригация, цементный завод, автомобильный транспорт, различные органические и растительные отходы и т. д. [2, 4, 5, 7]. Результаты показали, что загрязнение и деградация почв увеличились как на национальном, так и на международном уровнях. Это требует от исследователей разработки новых направлений для изучения микроэлементов, основанных на их разложении в почве, и разработка неотложных мер по поддержанию плодородия почвы.

В разделе геохимии появляется новое направление: изучение химических форм микроэлементов в деградированных и загрязненных почвах из разных источников. Так, в 1991 г. появились первые результаты по содержанию и химическим формам микроэлементов в лесных серых почвах, затем в карбонатных черноземах, в эродированных и загрязненных почвах. Результаты по содержанию и химическим формам микроэлементов показали, что тяжелые металлы вызывают загрязнение из-за избытка или недостатка, поскольку они накапливаются в положениях катионного обмена и очень трудно удаляются из почвы [17]. Изучение химических форм тяжелых металлов в почвах, особенно в загрязненных почвах, завершает знание этой проблемы тем фактом, что некоторые составляющие удерживают тяжелые металлы в виде соединений, недоступных для растений. Увеличение степени эрозии на склонах приводит к увеличению химических форм, связанных с карбонатами, оксидами и глинами, уменьшению подвижных химических форм и связанных с органическим веществом.

В 2006 г. опубликована монография «Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы» [4]. В книге обобщены результаты по содержанию микроэлементов в компонентах биосферы Молдовы, проведенных различными учреждениями республики. Представлены сравнительные результаты содержания микроэлементов мира и различных стран.

Спустя 10 лет, в 2016 опубликована коллективная монография по содержанию микроэлементов в объектах биосферы [18], где представлены результаты многочисленных исследований роли микроэлементов, проведенных в Молдове на основе системного подхода в биологическом цикле “почва – вода – растения – пищевые продукты – животноводство – здоровье человека”.

Геохимия – интересная наука, с точки зрения региональной экологии, поскольку впереди большая научно-практическая работа по разным направлениям. Прежде всего должно вестись нормирование антропогенной деятельности до уровня, обеспечивающего рациональное природопользование и охрану специальных систем, исключающего существенные и длительные структурно-функциональные изменения экосистем.

Приоритетная задача – изучение состава и свойств отходов и загрязнителей, поведения их в системе почва-растение для управления их судьбой в окружающей среде. Важно создание продуктов человека и кормов животноводства с заданным элементным составом.

Литература

1. Власюк П.А., Ленденская Л.Д. Содержание различных форм марганцевых соединений в почвах южных областей Украины и Молдавской ССР // Почвоведение. 1953. № 4.
2. Данилов Н.И. Микроэлементы в естественных и агротехногенно-преобразованных почвах Молдавии. Автореферат диссерт., 1985. Одесса: ОГУ, 24 с.
3. Димо Н.А. Почвоведение в Молдавии и его основные задачи // Научные записки Молдавской научно-исследовательской базы АН СССР. Кишинев, 1948 (1). С. 3–18.
4. Кирилюк В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. Chişinău: Pontos, 2006. 156 p.
5. Кирилюк В.П., Лях Т.Г. Вклад И.А. Крупеникова в развитие учения о микроэлементах // Академику И.А. Крупеникову – 100. Сб. научных статей. Chisinau: Eco-TIRAS, 2013. С. 108–110.
6. Крейдман Ж.Е. Фтор в черноземах, лесных и пойменных почвах Юго-Запада СССР. Автореферат диссертации, 1983. Одесса: ОГУ, 21 с.
7. Крупеников И.А. Карбонатные черноземы. Кишинев: Штиинца, 1979. 105 с.
8. Крупеников И.А. Черноземы Молдавии. Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1967. 427 с.
9. Крупеников И.А. Черноземы Молдавии // Черноземы СССР. Т. 1. М.: Колос. 1974. С. 282–524.
10. Крупеников И.А. Черноземы: Возникновение, совершенство, трагедия деградации, пути охраны и возрождения. Кишинев: Pontos, 2008. 288 p.
11. Крупеников И.А., Балтянский Д.М., Стрижова Г.П. Опыт составления крупномасштабных карт содержания микроэлементов в почвах ОПХ “Дурлешты” // Микроэлементы в сельском хозяйстве Молдавии. Кишинев: Реклама, 1977. С. 40–41.
12. Крупеников И.А., Подымов Б.П., Стрижова Г.П. Содержание и профильное распределение микроэлементов (цинка, меди, никеля) в почвах Молдавии // Вопросы исследованной и использования почв Молдавии. Сб. 2, 1964. С. 24–35.
13. Крупеников И.А., Стрижова Г.П. Географическое и профильное распределение меди, цинк, никеля, кобальта и молибдена в почвах Юго-запада СССР // Всесоюз. совещ. по проблеме „Микроэлементы и естественная радиоактивность почв”. Тез. докл. Кн. 1. Петрозаводск, 1965. С. 90–91.
14. Крупеников И.А., Стрижова Г.П. Картографирование подвижных форм микроэлементов в почвах Молдавии // Генезис и рациональное использование почв Молдавии. Кишинев, 1977. С. 18–23.
15. Крупеников И.А., Стрижова Г.П., Синкевич З.А. Динамика подвижных форм микроэлементов в черноземах Молдавии // Биол. роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. Т. 1. Наука, 1970. С. 153.
16. Лях Т.Г. Геохимическая характеристика почв транзитно-аккумулятивных ландшафтов. LAP Lambert Academic Publishing, 2014. 148 с.
17. Лях Т.Г. Содержание и формы соединений микроэлементов в серых лесных эродированных и делювиальных почвах. Баку: Институт почвоведения и агрохимии Академии Наук Азербайджана, 1991.
18. Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură. Coord. S.I. Toma. Chişinău: Pontos, 2016. 264 p.

19. Почвы Молдавии. Т. 1. Кишинев: Штиинца, 1984. 352 с.
20. Почвы // Атлас Молдавской ССР. М.: ГУГК, 1984. С. 49–56.
21. Рабинович И.С. Распределение редких и рассеянных элементов в почвах Молдавии // Научная сессия проф.-препод. состава и сотрудников университета (тезисы докладов). Кишинев, 1965.
22. Стрижова Г.П. Микроэлементы – медь, цинк, никель, кобальт, молибден в почвах Молдавии. Автореферат диссертации, 1967. Москва: МГУ.
23. Стрижова Г.П. Микроэлементы в почвах Молдавии // Вопросы исследования и использования почв Молдавии. Сб. VI. Кишинев: Картя молдовеняскэ. 1970. С. 107–116.
24. Тимошенко А.Г. Влияние меди на растения в условиях черноземной почвы. Автореферат диссертации. Кишинев, 1952.
25. Тома С.И. Актуальность и достижения в изучении и применении микроэлементов // *Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură și medicină*. Chișinău: Pontos, 2016. P. 6–10
26. Vasiliu N., Huber L., Pîntea C., Timoșenco A. Influența cuprului asupra dezvoltării plantelor // *Buletine ale Facultății de Agronomie*. Chișinău. Vol. II, 1938–1939.
27. Дубин В.Н. Физико-химическая характеристика гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. Автореферат диссертации. Кишинев, 1969. 24 с.
28. Синкевич З.А., Стрижова Г.П. Содержание микроэлементов в гранулометрических фракциях черноземов и серых лесных почвах // Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Петрозаводск, 1965. С. 101–109.
29. Левин М.М. Содержание микроэлементов в некоторых кормах Молдавской ССР // *Тр. Молд. НИИ животноводства и ветеринарии*, т.1, Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1963. С. 88–94.
30. Тома С.И. Содержание микроэлементов (марганец, бор, цинк, медь, никель) в почвах Молдавии и их доступность для растений. Автореферат диссертации. Кишинев, 1967. 24 с.

ON THE STATE AND PROSPECTS OF GEOCHEMICAL STUDIES SOILS IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

T.G. Leah

The history of the formation and development of geochemical studies of soils in the Republic of Moldova is described. The generalized results on the content of microelements in soils and the application of these results in agriculture are presented. The promising directions for the development of geochemical research in the republic have been determined.

Keywords: trace elements, geochemistry, soil, content, distribution, methods.

UDC: 550.4.02:631.421.2

TECHNOSOL DESIGN FOR LAND RESTORATION IN QUARRY AREAS: A CONCISE REVIEW BASED ON OWN EXPERIENCES

M.M. Jordán¹, J. Bech²

¹*Department of Agrochemistry and Environment (GEA-UMH),
University Miguel Hernández Elche (Alicante), Spain
e-mail: manuel.jordan@umh.es*

²*University of Barcelona, Barcelona, Spain, e-mail: jaumebechborras@gmail.com*

The restoration technologies for land restoration in quarry areas require the use of their own mine spoils. An adequate technosol selection can constitute a valuable and cost-effective solution for mine rehabilitation and waste management. However, it is important to preserve the conservation of the

environment with less risk of pollution of the environment. The experimentation was carried out using percolation columns. Different treatments were applied, which depended on the biosolid composition and the doses applied. The biosolid was applied on the surface and mixed with the mine spoil, producing a homogenous mixture. The experiment was carried out using different types of mine spoils rich in carbonates. The electrical conductivity, pH, nitrate, phosphate, chloride, sulfates, Na, K, Ca, Mg and heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) were determined. The pH values were found to be within the limit value range. The limit values for the chlorides, phosphates and sulfates were much higher than those obtained in all the irrigations. Significant nitrate concentrations appeared that may pose an environmental contamination risk. No significant displacements and mobility of micro-nutrients and heavy metals in the technosol have been determined.

Keywords: technosols, biosolid, mine spoils, leachates, ion mobility, correlations

Introduction

The restoration technologies in for land restoration in extractive areas require the use of their own mine spoils [4–6, 8, 13]. It is proposed to reduce deficiencies in organic matter, nutrients and in physical properties with the use of biosolids [8]. Technosols are one of the latest additions to the World Reference Base for Soil Resources [2]. This new reference soil group contains a large range of materials of natural and human origin. They include a variety of mine spoils, landfills, cinders, or sludge, whose properties and pedogenesis are dominated by their design technical origin [11].

An adequate technosol selection can constitute a valuable and cost-effective solution for soil rehabilitation and residue management [11]. Biosolid application for land restoration in quarry areas has demonstrated its efficiency in previous studies [7, 9, 10, 12]. Nevertheless, it is important to preserve the conservation of the environment with less risk of contamination of environment.

This work is a concise review of the research carried out, from the year 2006 to 2017, with the aim of establishing a good protocol that allows the rehabilitation of limestone quarries in Spain with a guarantee of success and in an environmentally friendly way. Readers can amplify information by consulting the recommended literature [5, 6, 8].

Materials and methods



Fig. 1. Photograph corresponding to the design of the experiment. Testing on PVC columns

The experimentation was carried out in a controlled study using percolation columns (Figure 1). A control and different treatments were applied, which depended on the biosolid composition (Table 1) and the doses applied. The biosolid was applied on the surface (1–20 cm) and mixed with mine spoils producing a homogenous mixture [5]. The experiment was carried out using different types of mine spoils rich in carbonates (calcite and dolomite). The technosols contained in the percolation columns were irrigated for nine months. Irrigation water was provided by a device that simulated a flood irrigation system that covered the surface and then percolated into the soil [5].

The electrical conductivity was determined by an electrical conductivity meter. The chloride content was determined by the Mohr method. The nitrate content was determined by second-derivative ultraviolet spectroscopy. The method for the determination of phosphorous is based on the formation of a phosphomolybdic complex in an acid medium, reduced by ascorbic acid, producing a blue coloration that is measured at 825 nm. Ions were measured by atomic emission spectrophotometry in the case of the Na⁺ and K⁺, and by atomic absorption for Mg²⁺ and Ca²⁺ ions. Heavy metals content was analyzed by ICP-MS.

Table 1

Average composition of biosolids from WWTPs in the Province of Alicante (SE, Spain)

WWTP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Organic C (%)	29.9	39	40.7	46.2	44.4	29.4	32.2	34	20.54	25
N (%)	2.3	3	3.7	2.1	3.7	4.2	4.6	6.8	5.2	2.7
C/N	13	13	11	22	12	7	7	5	7	15
P (%)	0.44	0.47	0.44	0.26	0.29	0.37	0.76	0.41	0.39	0.59
K (%)	0.05	0.06	0.02	0.02	0.02	0.2	0.1	0.06	0.05	0.01
Ca (%)	0.14	0.13	0.1	0.09	0.09	0.14	0.09	0.05	0.08	0.09
Mg (%)	0.14	0.18	0.09	0.09	0.08	0.04	0.18	0.09	0.08	0.05
Fe (ppm)	12231	15480	16097	3983	5484	59855	6165	2069	2781	49209
Cu (ppm)	512	294	355	214	289	261	432	129	237	110
Cd (ppm)	2.028	0.4	1.18	1.37	0.71	0.4	1.42	0.97	1.01	0.82
Ni (ppm)	30	53	49	28	18	26	22	13	13	9
Pb (ppm)	97	53	89	103	54	78	58	35	53	23
Zn (ppm)	1095	1007	698	941	432	740	855	355	538	671
Hg (ppm)	3.54	6.27	4.06	3.5	1.23	2.17	1.75	2.39	2.17	1.26
Cr (ppm)	69	108	77	45	21	839	34	21	20	24

Results and discussion

There were no significant changes in the pH between treatments. The lowest pH values coincided with the beginning of the experiment and when the greatest degradation of the organic matter seems to have occurred. The addition of biosolid to the calcareous mine spoil has modified the pH, noting on the horizon of the surface where the residue was applied. The observed pH decrease may promote the increase in the availability of essential nutrients for plants and heavy metals.

An increase in electrical conductivity was observed. This is due to the resulting washing of the soluble salts contained in the biosolid applied. The values were only worrisome during the first three irrigation applications. An increase in electrical conductivity has been determined on surface horizons.

An increase in nitrate concentration was observed in the water resulting from the soils treated with biosolid with respect to the control soil. The treatments with the highest biosolid doses were those that contributed higher NO₃⁻ contents. The highest NO₃⁻ concentration in the leachates occurred in the first three irrigations (Figure 2). The nitrates exceeded the recommended values. From the fourth irrigation onward, the leaching of this anion was scarce.

Significant concentrations of nitrates appear that can present a risk of environmental contamination. There is some environmental concern in the excessive mobility of nitrates, which can contaminate groundwater. One of the most striking results is the high concentration of nitrates found in the leachates of the first irrigations. This is because both ammonium and nitrites present have been transformed into nitrate through the nitrification process. This loss of nitrates is due in large part to the highly soluble ions of nitrates and their low retention by technosol. Besides the loss of nitrates, the high losses of ammonium in the first irrigations are

useless. However, authors must consider that the use of this type of organic waste for land restoration in quarry areas would be accompanied by reforestation and development of plant cover that would assimilate much of the leached nitrates.

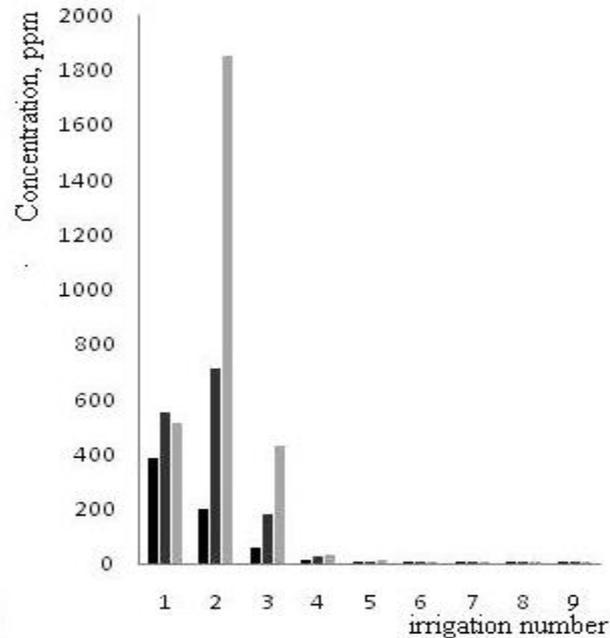


Fig. 2. Concentrations of nitrates obtained for each treatment and irrigation.

Phosphates values increase with the biosolid applications. The highest values were obtained in the columns with high doses of biosolid. High contents of carbonates (calcite and dolomite) in mine spoils impeded the loss of phosphorus from the technosol in the first irrigations, probably due to Ca phosphate precipitation [8].

Significant differences in chlorides appeared between the biosolid and control treatments. The most influential factor in determining the content of Cl^- in the leachates is the contribution of the biosolid, although the mine spoil used contains abundant salts. The chlorides were washed out in the first three irrigations. In the case of sulfates, the highest values were reached in the second irrigation application. Organic sulfur may have undergone organic matter mineralization processes and appeared in leachates more significantly in the third sampling [8]. The concentration of soluble K^+ in the biosolid does not seem to produce an increase of this element in the leachates. The clayey nature of these technosols limits the displacement and loss of K^+ that fixes in some clay minerals as illite [8]. For Na, an increase was noticed in the first and second irrigation. The Ca and Mg increased significantly with the treatment, and diminished over time. The electrical conductivity correlated well with the cations analyzed in the wash water, with the exception of K^+ . In the case of Ca^{2+} , this correlation ($R^2 = 0.9222$) was very good. The washed Ca^{2+} comes from both the mine spoil used and the biosolid.

Electrical conductivity correlations with the anions presented a heterogeneous behavior. This correlation ($R^2 = 0.9729$) was excellent with NO_3^- (Figure 3), but less for either SO_4^{2-} or Cl^- . This behaviour is due to greater mobility and concentration of the NO_3^- anion [8]. The resulting nitrate values in the first irrigation applications were very high and, consequently, they were washed out quickly. In the case of chlorides, the concentrations were lower.

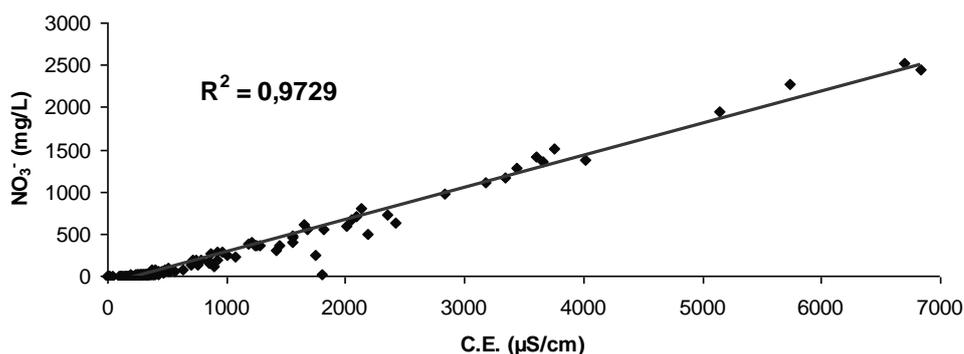


Fig. 3. Correlation between the electrical conductivity and nitrates.
Legend: C.E. (Electrical conductivity).

Sulfates are salts that have a lower solubility than halite. There were significant correlations between SO_4^{2-} and Mg^{2+} , K^+ or Ca^{2+} . The highest correlation was obtained with Mg^{2+} ($R^2 = 0.8044$) that comes mainly from the substratum formed by magnesium limestone and dolomite subjected to a crushing process in the quarry. This may be because to the epsomite has a higher solubility than gypsum.

The good correlations obtained between the NO_3^- anion and the alkaline earth elements ($R^2 = 0.9156$ for Mg; $R^2 = 0.8748$ for Ca) and Na^+ ($R^2 = 0.7215$) were mainly due to their rapid percolation through the columns (Figure 4).

The correlations obtained between the ions that formed highly soluble salts (250 and 400 g/L) have been analyzed. The only statistically significant correlation occurred with Na^+ and Cl^- ($R^2 = 0.9305$). Chlorides presented an excellent correlation with Na^+ . NaCl (halite) is a highly soluble salt and, therefore, geochemically it is very unstable and its mobility is very high [8].

The increase in organic matter content on the surface has been quintessential. The data studied seem to indicate that strong processes of degradation and mineralization of organic matter occur. The mobility of macronutrients in the soil has been generally low. No significant displacements or mobility of micronutrients in the percolation columns have been determined.

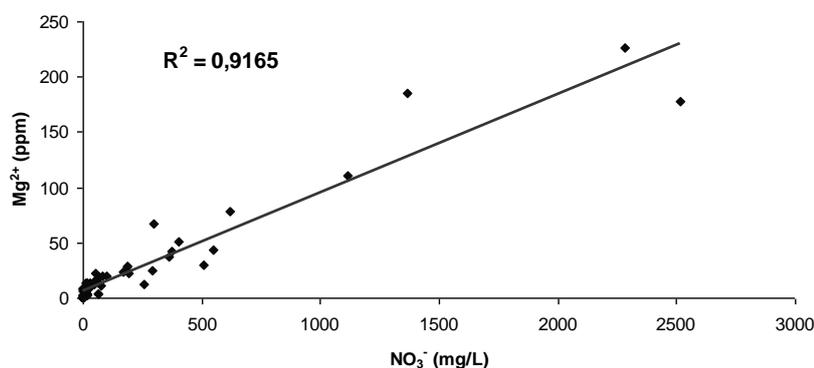


Fig. 4. Correlation between the nitrates and magnesium

Cadmium is found in a very low concentration in the soil samples, making it difficult to determine. The contributions of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb are more important (Table 2). Proof of this is the increased in concentration at the surface horizons. Despite trying to make a homogeneous application on the horizon 0–20 cm of the column, there is considerable heterogeneity

ty in the distribution of the applied biosolids, obtaining somewhat dispersed values in columns analyzed with the same treatment.

Table 2

Metal content (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in percolation columns

Sample	[Cr], ppm	[Ni], ppm	[Cu], ppm	[Zn], ppm	[Cd], ppm	[Pb], ppm
Biosolid (average)	22.8	19.0	255.2	768.7	0.97	121.4
0–20 cm without application of biosolid	11.8	12.1	7.8	13.6	0.1	3.7
0–20 cm with biosolid application (40.000 kg/ha)	12.0	9.0	11.3	26.4	0.3	5.3
0–20 cm with biosolid application (90.00 kg/ha)	13.8	12.1	16.4	41.9	0.7	8.6

Following our own experiences, a new line of research is opened that highlights the possibility of using joint mixtures of calcareous mine spoils and biosolids in the restoration of limestone quarries in Spain and other Mediterranean countries.

This research should be carried out in experimental plots (Figure 5) from two different but complementary perspectives: i) to know the fertility of the formulated substrates (mine spoil + biosolid) and ii) to analyze the environmental risks of biosolid application in rocks of medium or high porosity (limestones and dolomites).



Fig. 5. Various aspects of the experimental plots used. Mine spoils used and detail of a subplot once the vegetation has been implanted

Conclusion

pH values were found to be within the limit value range (5.5–9). The electrical conductivity limit value is $< 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Jordán et al. 2008). The limit values for the chlorides ($< 700 \text{ mg}/\text{L}$), phosphates ($< 27 \text{ mg}/\text{L}$), and sulfates ($< 800 \text{ mg}/\text{L}$) were much higher than to those obtained in all the irrigations. Significant nitrate concentrations appeared which may present a risk of environmental pollution. An increase in the content of organic nitrogen and ammonium was observed with the application of biosolid, proportional to it, on the surface horizon where the residue was added. There is a tendency for the Kjeldahl nitrogen content to decrease over time, which is observed on the horizon 0–20 cm. This significant decrease shows strong biological activity in the technosol and it is undoubtedly a reflection of extraordinarily remarkable nitrification processes. The elapsed time period indicates that the nitrogen mineralization of the biosolid is fast. Due to the low content of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb present in the organic residues used in these experiments, there is no environmental risk of heavy metals contamination.

Electrical conductivity correlated well with the cations, with the exception of the potassium. Regarding the correlation of electrical conductivity with the anions, they were found to be excellent in the case of nitrates. In the case of sulfates, significant correlations were obtained with the Mg^{2+} , Ca^{2+} , and K^+ cations, with the highest magnesium correlation, which could be due to the fact that it is more soluble. The good correlations between nitrates and the Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Na^+ cations could mainly be due to their high solubility, since they quickly infiltrated in the first irrigation applications. Chlorides showed excellent correlation with sodium. Halite is very soluble and its mobility is high [3].

References

1. Albiach R., Canet R., Pomares F., Ingelmo F. Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendments to a horticultural soil // *Bioresour Technol.*, 2001. Vol. 76. P. 125–129.
2. Almendro-Candel M.B., Jordán M.M., Navarro-Pedreño J., Gómez I., Melendez-Pastor I. Use of municipal solid waste compost to reclaim limestone quarries mine spoils as soils amended: Effects on Cd and Ni // *J Geochem Explor*, 2014. Vol. 144. P. 363–366.
3. FAO: In IUSS (Ed.), *World reference base for soil resources*. 2006, ISRIC, Rome.
4. Galán E., Gozález I., Romero A., Aparicio P. A methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. Application to a case study // *Journal Soils Sediments*, 2014. Vol. 14. P. 810–818.
5. Jordán M.M., Almendro M.B., Pina S., García-Orenes F., García-Sánchez E., Sabater M.C., Navarro J., Gómez I. Sewage sludge application for soil reclamation of limestone quarries. Test in columns using a calcareous mineral rejection // *Water management and soil conservation in semi-arid environments*. INRA, Marrakech, 2006.
6. Jordán M.M., García-Sánchez E., Almendro-Candel M.B., Pardo F., Vicente M.B., Sanfeliu T., Bech J. Technosols designed for rehabilitation of mining activities using mine spoils and biosolids. Ion mobility and correlations using percolation columns // *Catena*, 2017. Vol. 148. P. 74–80.
7. Jordán M.M., Mateu J., Juan P., Navarro J., García E. Spatial dynamics of soil salinity under arid and semiarid conditions: geological and environmental implications // *Environ Geol.*, 2004. Vol. 45. No. 4. P. 448–456.
8. Jordán M.M., Pina S., García-Orenes F., Almendro-Candel M.B., García-Sánchez E. Environmental risk evaluation of the use of mine spoils and treated sewage sludge in the ecological restoration of limestone quarries // *Environ Geol.*, 2008. Vol. 55. P. 453–462.
9. Jordán M.M., Pina S., García-Sánchez E., García-Orenes F., Sanfeliu T. Uso conjunto de estériles mineros y lodos de depuradora en la restauración ecológica de canteras de roca caliza. Movilidad de nitratos, cloruros y sulfatos en columnas // *Geoderma*, 2008. Vol. 19. P. 93–96.

10. Novo L.A.B., Covelo E.F., González L. The potential of *Salvia verbenaca* for Phytoremediation of Copper Mine Tailing Amended with Technosol and Compost // *Water Air Soil Pollut*, 2013. Vol. 224. P. 1513.
11. Pond A.P., White S.A., Milczarek M., Thompson T.L. Accelerated weathering of biosolid-amended copper mine tailings // *J Environ Qual.*, 2005. Vol. 34. No. 4. P. 1293–1301.
12. Ram L.C., Srivasta N.K., Tripathi R.C., Jha S.K., Sinha A.K., Singh G., Manoharan V. Management of mine spoils for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments // *J Environ Manag*, 2006. Vol. 79. No. 2. P. 173–187.
13. Soriano-Disla J. M., Gómez I., Jordán M.M.: The transfer of heavy metals to barley plants from soils amended with sewage sludge with different heavy metals burdens // *J Soils Sediments*, 2014. Vol. 14. P. 667–696.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОСОЛА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗЕМЕЛЬ В КАРЬЕРАХ: КРАТКИЙ ОБЗОР НА ОСНОВЕ СОБСТВЕННОГО ОПЫТА

М. М. Жордан, Дж. Беч

Ремедиационные технологии для восстановления земель в карьерных зонах требуют использования собственных шахтных останков. Адекватный выбор техносоля может стать ценным и экономически эффективным решением для восстановления шахт и управления отходами. Однако важно сохранить состояние окружающей среды с меньшим риском ее загрязнения. Эксперименты проводились с использованием перколяционных колонок. Применялись различные методы рекультивации, которые зависели от состава биосолида и применяемых доз. Биосолид наносился на поверхность и смешивался с рудничными отходами, образуя однородную смесь. Эксперимент проводился с использованием различных видов шахтных останков, богатых карбонатами. Определяли электропроводность, pH, нитрат, фосфат, хлорид, сульфаты, Na, K, Ca, Mg и тяжелые металлы (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb). Было установлено, что значения pH находятся в пределах предельного диапазона значений. Предельные значения для хлоридов, фосфатов и сульфатов были значительно выше тех, которые были получены при всех орошениях. Появились значительные концентрации нитратов, которые могут представлять опасность загрязнения окружающей среды. Существенных перемещений и подвижности микроэлементов и тяжелых металлов в техносоле не выявлено.

Ключевые слова: техносол, биосолид, рудничные останки, выщелачивание, подвижность ионов, корреляции

**ФИЛОСОФСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
АНТРОПОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ**

УДК 57:61

ФИЛОСОФСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АНТРОПОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ

Е.В. Кирсанова, Д.А. Данилова

*Запорожский государственный медицинский университет, Запорожье, Украина
e-mail: kirsanova@zsmu.zp.ua*

Современный период антропогенных преобразований на планете можно сопоставить с переломными моментами в развитии биосферы и ее преобразования. Сейчас, в XXI веке, человечество став монополистом на Земле и поставив себе на службу природу, оказалось на грани глобальной экологической катастрофы, способной повлечь за собой уничтожение жизни на Земле. В статье рассматриваются вопросы коэволюции человечества и окружающей среды с целью обеспечения гармоничного развития общества и природы.

Ключевые слова: человек, биосфера, антропогенез, преобразование, коэволюция, ноосфера.

Введение

Современной науке широко известны факты как отрицательного воздействия человека на окружающую среду, так и попытки улучшить качественное состояние экосистем. Однако, несмотря на очевидный прогресс в познании современных изменений в окружающей среде и экосистемах, сложно сказать, что все протекающие процессы в биосфере поняты до конца, и тем более законы преобразования природы под влиянием человеческой деятельности. Без изучения взаимодействия живых организмов с окружающей средой, процессов самоорганизации и регуляции биологических систем, которые являются предметом экологии, невозможно понять эволюцию биогеохимических циклов. В эволюции едва ли можно осмыслить явления, не опираясь на экологическую точку зрения, т. е. на представление о взаимодействии между организмами и их физическим, химическим и биологическим окружением [1]. Поэтому актуальным становится понятие о ноосфере, высказанное в начале XX века великим русским ученым, космистом В.И. Вернадским. Он высказал идею о трансформации роли Homo Sapiens, его эволюционирующей разумности в биосфере. Взгляд основоположника учения о биосфере на человечество как на новую геологическую силу, как на новый эволюционный этап «живого вещества», подготовил научные основания для теории о ноосфере.

Основная часть

Ноосфера – эволюционный этап развития биосферы, главной особенностью которого является реализация человеком необходимых мер для достижения биосферосовместимости и коэволюции. Ноосфера выступает целью развития цивилизации, новой культурной парадигмой. Важной задачей учения является достижение биосферосовместимости развития человеческой цивилизации [2, 3].

По сути, идея ноосферы в своих научных основах строится на идее эволюционно-стихийной цефализации биосферы (принцип Дана) и на утверждениях о разумности человека, принятии ответственности перед природой в связи с возрастающей ролью человечества в биогеохимической динамике. Виднейший исследователь его творчества Ф.Т. Яншина пишет, что В.И. Вернадский был убежден в том, что научная мысль и коллективный труд объединенного человечества в будущем, несомненно, приведут к решению важнейших экологических проблем и согласию в человеческом обществе [9].

Признание терминов «ноосфера» и «устойчивое развитие» началось только после 1972 г., когда в Стокгольме по инициативе ООН была проведена первая международная

конференция по оценке состояния окружающей человека природной среды. Участники конференции пришли к выводу, что состояние это стало угрожающим для развития и даже для дальнейшего существования человечества, а потому требует принятия неотложных мер со стороны правительств всех цивилизованных и технически развитых государств, к которым они и обратились с призывом начать осуществление мер по охране природы.

Высказанные учёными мысли ясно давали понять, что если дальнейший рост населения, индустриализации, загрязнения природной среды, производства продовольствия и истощения ресурсов будут продолжаться, то к середине следующего столетия произойдет сильнейшая катастрофа. Конфликт в системе «общество-природа» был вызван последствиями научно-технического прогресса, призванного создать новые мощности для удовлетворения потребностей растущего населения Земли. Этот конфликт был уже создан на фундаментальном уровне: в мировоззрении человека XX века природа была лишь ресурсом без границ. Экстенсивный тип производства, увеличение объемов добываемых ресурсов, загрязнение окружающей среды, рост городов, рост фабрик и заводов, стремящихся обеспечить предложением быстро растущий спрос все увеличивающегося населения.

В 70-е годы XX века Н.Н. Моисеев с группой исследователей начал изучение биосферы как единой комплексной системы с помощью компьютерных моделей, спрогнозировал эффект ядерной зимы [5, 6]. Эти исследования подтвердили гипотезу о надвигающейся экологической катастрофе и необходимости кардинального изменения образа жизни человека. Никита Николаевич в своих научных трудах сравнивает окружающий мир с домом, в котором мы живём и на который влияем, изменяя его своими поступками. «Чем больше мы воздействуем на него, тем опаснее на нем могут сказаться просчеты. Чем более деятельным, более могучим становится общество, тем точнее должны быть наши знания об особенностях нашего дома. В конце XX века общество подошло к такому рубежу, когда недостаточность знаний о доме, где мы обитаем, и даже простая неосторожность могут иметь катастрофические последствия, причем общепланетарные – для человечества как биологического вида. Вот почему экологию человека, действительно, следует назвать «наукой XXI века». Несмотря на то количество знаний, что накопило человечество, все равно очень мало, а от наших знаний и нашего умения их использовать в повседневной деятельности будет зависеть наша общая судьба, судьба всей планеты Земля.

Главное противоречие современности – это противоречие между человеком и природой. Как справедливо указывал Владимир Иванович Вернадский, «лик планеты – биосфера – химически резко меняется человеком сознательно и главным образом бессознательно. Меняется человеком физически и химически воздушная оболочка суши, все ее природные воды». Бесконтрольное использование природных ресурсов и загрязнение окружающей среды поставили человечество на ту грань, перешагнув которую, сложно уже будет говорить о восстановлении биосферы.

Разрушение окружающей среды усиливается, и человечество всё ближе приближается к точке невозврата. За последние 200 лет в мире в два раза сократилась площадь лесов. В мире ежегодно из-за эрозии теряется 24 млрд тонн почвы в год. Экстенсивное потребление пресной воды может оказаться угрожающим фактором. По данным ООН, уже сейчас более 1,2 млрд людей живут в условиях постоянного дефицита пресной воды, около 2 млрд страдают от него регулярно. За последние 40 лет потребление природных топливных ресурсов (нефти, газа, угля) увеличилось в 2,5 раза, и они составляют почти 90 % энергобаланса. К тому же население планеты постоянно растет на 100 млн ежегодно. Необходимость срочного принятия мер очевидна уже на протяже-

нии нескольких десятилетий, однако в правильном направлении сделано еще совсем немного, а негативные тенденции по-прежнему остаются. Современный человек исповедует потребительскую идеологию, он ориентирован на изъятие ресурсов и их использование, что отвечает антропоцентристским принципам. Изменение парадигмы на биоцентризм предполагает отказ от ориентации на идеалы потребления, что должно отвечать принципам гармонизации и в конечном итоге привести к изменению отношения к природе. Это отношение к внешнему миру как среде, коэволюционно и гармонично отвечающей внутренней сущности человека как неотъемлемой части природы должно прежде всего выразиться в культуре, в этической, нравственной и познавательной ее составляющих.

Как справедливо считал В.И. Вернадский, «развитие цивилизации, мощь ее производственной сферы нарастают так быстро, что человеческая деятельность становится уже основным «геологообразующим» (и преобразующим) фактором развития планеты, во всяком случае, ее верхней оболочки – биосферы. В результате биосфера может начать приобретать свойства, отнюдь не способствующие развитию цивилизации. Первая основная, практически очень важная задача экологии человека – познать механизмы развития биосферы и тех процессов, которые в ней происходят. Какие-либо эксперименты с биосферой недопустимы. Лик планеты изменен человеком настолько глубоко, что оказался затронутым ее биогеохимический метаболизм. Вот почему сложившаяся ситуация требует, чтобы человек начал контролировать это развитие, разумно распоряжаться своим могуществом, дабы сохранить на планете условия, благоприятствующие жизни. Отсюда следует и нечто большее – дальнейшее развитие не только биосферы, но и человеческого общества должно проходить под контролем человеческого Разума. Это и будет означать, что биосфера постепенно превратится в сферу Разума, то есть в ноосферу. А для общества начнется переход в эпоху ноосферы. Целью этого эволюционного процесса становится человек». Вот почему нам так важно развитие науки и более глубокие знания об окружающем мире, жизнь в тесной взаимосвязи с природой.

Именно поэтому сейчас так актуальны работы Н.Н. Моисеева, В.И. Вернадского, Ю.В. Яковца [8], свидетельствующие о том, что жизненно необходимо найти пути создания общества, способного к совместному развитию с биосферой. На сегодняшний день человек – самый могущественный травматический, но одновременно и самый уязвимый фактор биосферы. Поэтому бытует мнение, что «спасти человека – это означает, прежде всего, – защитить природу». Однако это невозможно без учёта деятельности каждого конкретного человека, его мировоззрения, этических принципов, понимания уровня личной ответственности перед природой и будущими поколениями. В этом контексте мы вспоминаем слова В. И. Вернадского о необходимости вмешательства Разума в нашу судьбу, о внесении качественных изменений во взаимоотношения человека с окружающим, качественных изменений в экологической нише. Для современного человека крайне важно пересмотреть собственную шкалу ценностей и внести необходимые поправки, от этого будет зависеть возможность дальнейшего сосуществования человека как вида и планеты Земля, как единственного пригодного для существования места.

Полезно будет вспомнить слова Н.Н. Моисеева, обращённые в последние месяцы жизни великого учёного к его последователям: «Я убежден, что современное миропонимание должно обрести новые точки зрения... Сегодня мы еще не готовы к тому, чтобы говорить о Стратегии переходного периода как о некотором целостном замысле. Однако уже просматривается несколько направлений человеческой деятельности, которые могут сыграть роль обоснования будущей Стратегии и, может быть ее первых шагов. Вот некоторые из них:

- изучение структуры коэволюции как некоторого равновесного состояния Природы и общества;
- разработка возможных вариантов техникотехнологического преобразования производительных сил и выработка соответствующих рекомендаций правительствам и корпорациям;
- изучение особенностей новой модернизационной волны и попытка спрогнозировать возможные реакции на нее различных цивилизаций;
- политологический анализ возможных противостояний и выявление наиболее опасных цивилизационных рубежей и отдельных точек, их серьезное обсуждение на общепланетарном уровне;
- самое главное – проинформировать общество о реальном состоянии дел, начать его экологическое и политологическое просвещение с ориентацией на то общее, что должны содержать все цивилизации XXI века».

Коэволюция должна стать новой стратегией развития человеческой цивилизации. Необходимо создание новых научных дисциплин, переход человека к компромиссу с природой, а не её подчинение, развитие экологически направленного общественного сознания. Человечеству нужно разумно использовать природные ресурсы, разработать новую технологию природопользования, развивать малоотходные ресурсосберегающие технологии, усилить природоохранные мероприятия. Человечество должно стать на путь самоограничения и самодисциплины, развить нравственное отношение к природе. Необходимо развить понятия о витацентризме, экологическом воспитании, экологической политике. Научно-технический прогресс, искусство и информационные технологии должны служить на благо и человеку, и природе. Нам необходимы альтернативные решения экологических проблем (структурная перестройка экономики, изменение экспортной политики, конверсия, экологосбалансированные макроэкономические мероприятия), новая идеология природопользования и новая общепланетарная парадигма (универсальный эволюционизм и теория о ноосферном развитии). Концепция ноосферы в настоящее время требует серьезного теоретического осмысления на базе современных достижений естественных наук, техники и технологии для создания основ теории ноосферы. К числу основополагающих принципов теории ноосферы должны быть отнесены «гармонизация» и коэволюция применительно к развитию человечества и биосферы [4, 7].

В основе теории ноосферогенеза лежат новые принципы нравственности, универсальные для всей планеты, при всем различии культур населяющих ее народов. Помимо нравственных начал, необходима более глубокая моральная перестройка самого духа и смысла человеческой культуры, обретение нового смысла существования. Кардинальные изменения должны претерпеть структуры общественного устройства и общественных ценностей. Человек обязан чувствовать себя частицей Вселенной. Мысли наши должны быть устремлены в будущее, строится на принципе, что ценности будущего не менее важны, чем ценности настоящего. Мы должны передать Природу, наш общий дом нашим детям и внукам, чтобы им в нем было жить лучше и удобнее, чем нам.

Заключение

По свидетельствам многих ученых и умов современности мир, который включает в себя и человека, и природу, и их совокупность, подходит к определенной черте, которая кардинально изменит все сферы деятельности и существования людей. Способность предвидеть результаты своей деятельности, направить развитие человеческой цивилизации по пути коэволюции, биосферосовместимости сейчас жизненно важна для каждого

конкретного человека и всей биосферы Земли. Встав на путь созидания и единства с природой, человечество сможет избежать неумолимо приближающейся экологической катастрофы и начать новый, высший виток своего развития. Путь коэволюции и учение о ноосферогенезе станут научной базой судьбоносных решений для человечества.

Литература

1. Введение в теорию устойчивого развития / под ред. Н.М. Мамедова. М.: Мир, 2002. 180 с.
2. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление / Отв. ред. А.Л. Яншин. М.: Наука, 1991. 270 с.
3. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. М.: Мысль, 2003. 208 с.
4. Гирусов Э.В. Энергетика человечества в глобальном измерении // Век глобализации, 2008. № 2. С. 66–76.
5. Моисеев Н.Н. Думая о будущем, или напоминание моим ученикам о необходимости единства действий, чтобы выжить // В кн.: Моисеев Н.Н. Заслон средневековью. М.: Тайдекс Ко, 2003. 312 с. (Библиотека журнала «Экология и жизнь»).
6. Моисеев Н.Н. Коэволюция природы и общества. Пути ноосферогенеза // Экология и жизнь, 1997. № 2–3.
7. Привалов Н.Г. О возможной катастрофе 2030–2050-х гг. // Век глобализации, 2009. № 1. С. 63–69.
8. Яковец Ю. В. Школа русского циклизма: истоки, этапы развития, перспективы. М.: Мир 1998. С. 65.
9. Яншина Ф.Т. Ноосфера В. Вернадского: утопия или реальная перспектива // Общественные науки и современность, 1993. № 1. С. 163–173.

PHILOSOPHICAL PROBLEMS OF ANTHROPOGENESIS OF THE BIOSPHERE

E.V. Kirsanova, D.A. Danilova

The modern period of anthropogenic transformations on the planet can be compared with the turning points in the development of the biosphere and its transformation. Now, in the 21st century, humanity, having become a monopolist on Earth and putting nature at its service, has found itself on the verge of a global environmental catastrophe that could entail the destruction of life on Earth. The article discusses the issues of co-evolution of humanity and the environment in order to ensure the harmonious development of society and nature.

Keywords: man, biosphere, anthropogenesis, transformation, co-evolution, noosphere.

UDC: 17.01 : 17.025 : 17.037 : 502.315 : 502.316

THE IMPORTANCE OF ETHICS IN MODERN SOCIETY

A.V. Galchenko^{1,2}, A.A. Sherstneva³

¹ Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology, and Food Safety, Moscow, Russia
e-mail: gav.jina@gmail.com

² Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

³ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

With the development of philosophical thought, ideas about good and evil underwent certain changes. Religion and the degree of its influence on society played a huge role in it. In various philosophical schools of Ancient Greece, there were sometimes directly opposing views on how to

live and what is happiness. In scholastic Europe, service to God was the main category of good, while in the Renaissance and especially the Enlightenment there was a significant shift from theocentrism to anthropocentrism. The Reformation played a huge role in this. In the 20th century, atheism began to spread with great speed, with all the ensuing consequences. The lack of prospects for the afterlife sharply shifted the priorities of earthly life. One of the main ideas of the 20th century philosophy was the search for the meaning of existence; many existentialists, such as Albert Camus, concluded, that there is no sense at all. The «moral of success» becomes the predominant morality in society. Meanwhile, today's population density and the degree of human's destructive effect on nature poses the consumer society to a new, perhaps most important challenge of the entire time of its existence: humanity will either reconsider its attitude to its own home or simply destroy it.

Keywords: ethics, moral, posthuman, religion, meaning of life, environment.

Does posthuman need ethics? Does a modern man need it? And what is ethics in general?

Ethics is, one might say, a branch of philosophy [13]. Whilst another branch of philosophy – ontology – deals with a very specific question – «who am I? (if there is any «I»)» [8], the subject of ethics is somewhat more difficult to determine. At first glance, ethics is trying to answer the question «how to live?». But this question seems incomplete. Probably, it should be expanded somewhat: «how to live right?». Or «how to live well?». Or maybe «how to live naturally?». Such additions repeatedly complicate the problem of even the subject of ethics, not to mention the ways to solve it, because «correctness», «goodness» and «naturalness» are almost metaphysical categories. And how many more options were not announced? It turns out that to at least start solving ethical problems, several «conditionally unsolvable» issues must be resolved.

How did the philosophers of different eras perceive ethics? Perhaps the central category of ethics is «good» [18]. Also a very metaphysical concept. For example, the Epicureans understood under the «good» the satisfaction of natural needs [11]. It's a biological look. For the Stoics, one of the manifestations of the «good» was the absence of suffering caused by excessive aspirations [1, 6]. One gets the feeling that the ideas of Shakyamuni reached Greece in the IV century BC [15]. However, the causes of asceticism among the Stoics were possibly somewhat different, probably even different among different philosophers.

The Stoics also came up with an interesting comparison regarding the place of ethics in philosophy, which is similar to the orchard: logic corresponds to the fence that protects it, physics is a growing tree, and ethics is the fruit [17]. However, they had other less well-known but equally biological comparisons: logic is the bones of an animal, physics is the muscles, and ethics is the soul. Or this: logic is the shell of an egg, physics is a protein, ethics is a yolk, respectively [7].

But let's get back to the definition of «good». Socrates who is considered one of the founders of ethics (of course, this «foundation» is very arbitrary, probably it is about the basis of the concept of «ethics») saw the good in truth [24]. It's a very unfortunate word by today's standards since now different «types» of truths that are little similar to each other are distinguished. Therefore, we will say «knowledge». If a person knows how to act right, i.e. well (good – adj., well – adv.), then why should he act badly? We see something similar with Yeshua Ga-Nozri: «All people are kind from birth», he says [5]. Even Mark the Ratslayer? Even he is. Why then are people cruel? There is no direct answer in the novel, but we can reflect on this topic. Indeed, the authors of this manuscript, as well as a respected reader, can reproach the vast majority of familiar persons about some «wrong» actions. At the same time, we always consider our own actions to be correct. We find an excuse even for the vilest things. After all, if the act is «wrong», I will not commit it, right? So, there were a «necessity», or «force majeure circumstances», and in the end I made the only right decision. But is it possi-

ble that I am the only righteous person, and all the others are conscious villains? Of course, it's possible! But still unlikely (from our point of view). But how then can it be explained that different people consider the same things to be good or evil? Socrates considered that a person can act «badly» only if he does not know that he is acting «badly» [24]. It turns out that knowledge is the key to good. So, ethics appears to be the pinnacle of philosophy, and a person needs to get through the thorns of physics, ontology, epistemology, and metaphysics to get to it. Involuntarily we came to a comparison similar to the Stoics' one [1, 6].

One of the greatest philosophers in the field of ethics of the New Age is Immanuel Kant, born in Königsberg, Prussia (modern Kaliningrad, Russia) [26]. From his point of view, the main category of ethics is a duty. In his work «Critique of Practical Reason» one can find several ethical postulates, such as the «categorical imperative». It contains some principles, the main of which are: «Act only on that maxim through which you can at the same time will that it should become a universal law», as well as «Act in such a way that you treat humanity, whether in your own person or in the person of any other, never merely as a means to an end, but always at the same time as an end.» [14]. Confucianism, which is very popular in the most populated country in the world today, puts forward partly similar ideas.

It contravenes to the Golden Rule of Morality, which has been encountered in various formulations since ancient times [28]. It says «Don't do unto others what you do not want others to do unto you» – in a negative way, and «Do unto others as you would have them do unto you» – in a positive way. According to our opinion, there are significant differences between the two versions of the Golden Rule, but this is a question for another discussion.

The main point is that today's prevailing public morality is very different from that which was even a century and a half ago – the moral of success. This ideology can be called a product of capitalism. And precisely this, in many ways, was called «decay» in the «land of soviet» [2]. A «good» person is the one who is «successful». And what does «successful» mean? This means that a person is relatively wealthy, related to the median of a particular society, has popularity, and «recognition». Thus, this is probably the most hedonistic public morality of all in the foreseeable historical past. And the most consumer. What a striking difference from the «morality of service» of scholastic Europe, despite its persecution and the «holy» Inquisition [16]!

We came to the question, whether the «posthuman» needs ethics. We need to deal with who the post-man is, first. According to the interpretation of Friedrich Nietzsche, this is a product of the further biological evolution of Homo sapiens [23]. Given the speed of natural evolutionary processes, we are talking about an interval of at least 10^6 years [12]. Thus, the influence of natural evolutionary processes on the fate of mankind can be neglected, although genetic engineering is already being fully used in agriculture [21], and its introduction into practical medicine, from our point of view, is a matter of time. However, it is necessary to return to the multifaceted concept of «naturalness» now.

How will bioengineering affect human properties? Of course, the primary plans of geneticists are hereditary somatic diseases [22]. But how will this field of science develop in the future? We will not undertake to predict.

If we turn to cyberpunk, a posthuman is a cyborg, often with various mental restrictions, primarily emotional ones [29]. But what is a person without emotions? Is this a person at all?

The question, if ethics is necessary in a world without emotions, gets even more difficult. Is ethics possible in a world without emotions? Are «correctness» and «goodness» not emotional categories? Is a person without emotions an individual? And a person with emotions?

Also, it is necessary to consider the development of a cyberpunk situation. To date, it contradicts public morality. What needs to happen to change the situation? Which way should the development of society go to come to this?

Unfortunately, we have no answers to these questions. And are they needed? Much more pressing problems seem to us much less distant in time. The population growth, deforestation [27], pollution of the oceans [19], the accumulation of toxic household waste [20], the extinction of plant and animal species [25]... All this poses completely different questions. What will your home – Earth – look like in just 50 years? Will your great-grandchildren see trees in the forests? Will they be able to swim in the ocean, which is not protected by a barrier from the wall of pushing plastic? Will they be able to breathe without special devices? The fantastic novel by Alexander Belyaev «The Air-Seller» does not look so fantastic anymore [3]. Just the air does not need to be specially stolen by anyone.

The most terrible scenes of anti-utopian works can become a reality [4, 9, 10]. And much sooner than it seems to us all.

In our humble opinion, ethics is more relevant today than ever. This is, without exaggeration, a matter of survival of our species and maybe the entire biosphere. How to live under conditions of an unprecedented increase in population density? How to feed this population? How to deal with the rapid oppression of the environment and its preservation?

Probably, contemporaries of any epoch considered their time to be especially important, revolutionary. Also, we believe (probably naively) that the point of no return falls precisely at the time of our active life, or on the period immediately following it. And just what humanity will now consider right, good, and natural will determine the fate of our amazing, magnificent, and unique Planet.

References

1. Aurelius M. Na edine s soboj. Drevnerimskaya filosofiya. Ot Epikteta do Marka Avreliya. [Alone with myself. Ancient Roman philosophy. From Epictetus to Marcus Aurelius]. Harkov: Falio, 1999. 830 p. (In Russ.).
2. Bakshtanovsky V.I. Etika uspekha: ot idejno-nravstvennoj doktriny – k proektno-orientirovannoj konkretizacii v cennostyah vysokih professij. [Ethics of success: From Ideological and Moral Doctrine to Project-oriented Specification in Values of High Professions] // Eticheskaya mysl [Ethical Thought], 2016. № 16(2). P. 123–141. (In Russ.).
3. Belyaev A.R. Prodavec vozduha. [The Air-Seller]. M.: Izdatelstvo AST [Publishing house AST], 2017. 224 p. (In Russ.).
4. Boyle T.C. A Friend of the Earth. US: Viking, 2000. 271 p.
5. Bulgakov M.A. Master i Margarita. [The Master and Margarita]. M.: Izdatelstvo «E» [Publishing house «E»], 2018. 480 p. (In Russ.).
6. Cicero. O druzhbe. Ob obyazannostyah. Drevnerimskaya filosofiya. Ot Epikteta do Marka Avreliya. [About friendship. About duties. Ancient Roman philosophy. From Epictetus to Marcus Aurelius]. Harkov: Falio, 1999. 830 p. (In Russ.).
7. Diogenes Laertius. O zhizni, ucheniyah i izrecheniyah znamenityh filosofov. [On the life, teachings and sayings of famous philosophers]. Pod red. Loseva A.F. [editor Losev A.F.]. M.: Mysl [Thought], 1979. 624 p. (In Russ.).
8. Drach G.V. Rozhdenie antichnoj filosofii i nachalo antropologicheskoy problematiki. [The birth of ancient philosophy and the beginning of anthropological problems.]. M.: Gardariki, 2003. 318 p. (In Russ.).
9. Elton B. Stark. UK: Sphere Books, 1989. 496 p.
10. Elton B. This Other Eden. UK: Sphere Books, 1993. 400 p.
11. Epikurus. Pismo k Menekeyu. [Letter to Menoeceus]. // Diogenes Laertius. O zhizni, ucheniyah i izrecheniyah znamenityh filosofov. [On the life, teachings and sayings of famous philosophers]. Pod red. Loseva A.F. [editor Losev A.F.]. M.: Mysl [Thought], 1979. 624 p. (In Russ.).
12. Grant V. The Evolutionary Process: A Critical Review of Evolutionary. US: Columbia Univ Pr, 1987. 499 p.

13. Gusejnov A.A. Novaya filosofskaya enciklopediya. [New Philosophical Encyclopedia] / Edited by Styopin V.S., Gusejnov A.A., Semigin G.Y., Ogurcov A.P. 2d Ed. V. 1–4. M.: Mysl [Thought], 2010. 2816 p. (In Russ.).
14. Kant I. Osnovy metafiziki nravstvennosti. Kritika prakticheskogo razuma // Immanuel Kant. Sochineniya v shesti tomah. [Fundamentals of the metaphysics of morality. Criticism of practical reason // Immanuel Kant. Works in six volumes.]. V. 3–4. M.: Mysl [Thought], 1963–1966. 1821 p. (In Russ.).
15. Karyagin K.M. Shakyamuni (Budda). Ego zhizn i religioznoe uchenie. [Shakyamuni (Buddha). His life and religious teaching.]. M.: Direkt-Media, 2014. 67 p. (In Russ.).
16. Katunina Y.K. Soderzhanie i osobennosti filosofii Srednevekoviya v period skholastiki. [The content and features of the philosophy of the Middle Ages during the scholasticism] // Molodoj uchenyj, 2016. № 5(109). P. 838–841. (In Russ.).
17. Knyazev V.V. Ciceron – master publicnyh vystupenij, ili Roman ob istinnom rimlyanine. [Cicero – a master of public speaking, or a novel about a true Roman]. Ridero, 2018. 395 p. (In Russ.).
18. Kuznecov V.G. Slovar filosofskih terminov. [Dictionary of Philosophical Terms]. M.: INFRA-M, 2013. 730 p. (In Russ.).
19. Lebreton L., Slat B., Ferrari F., Sainte-Rose B., Aitken J., Marthouse R., Hajbane S., Cunsolo S., Schwarz A., Levivier A., Noble K., Debeljak P., Maral H., Schoeneich-Argent R., Brambini R., Reisser J. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic // Scientific Reports, 2018. № 8(1). P. 4666.
20. Lehtonen K.K., Bignert A., Bradshaw C., Broeg K., Schiedek D. Chemical pollution and ecotoxicology // Biological Oceanography of the Baltic Sea, 2017. P. 547–587.
21. Mahgoub S.E.O. Genetically Modified Foods: Basics, Applications, and Controversy. Boca Raton, US: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2016. 411 p.
22. Mavilio F., Ferrari G. Genetic modification of somatic stem cells // EMBO reports, 2008. № 9. P. 64–69.
23. Nietzsche F.W. Thus Spoke Zarathustra: a Book for All and None. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 272 p.
24. Plato. Apologiya Sokrata. Sochineniya v chetyrekh tomah. [The Apology of Socrates. Works in four volumes]. Vol. 1. Pod red. Loseva A.F. i Asmusa V.F. [Editors Losev A.F. & Asmus V.F.]. SPb.: Izdatelstvo S.-Peterb. un-ta; «Izdatelstvo Olega Abyshko» [Publishing house of Saint Petersburg State University; «Oleg Abyshko's publishing house»], 2006. 632 p. (In Russ.).
25. Ripple W.J., Abernethy K., Betts M.G., Chapron G., Dirzo R., Galetti M., Levi T., Lindsey P.A., Macdonald D.W., Machovina B., Newsome T.M., Peres C.A., Wallach A.D., Wolf C., Young H. Bushmeat hunting and extinction risk to the world's mammals // Royal Society Open Science, 2016. № 3(10). P. 160498.
26. Rohlf M. Immanuel Kant. The Stanford Encyclopedia of Philosophy. Stanford: Metaphysics Research Lab, Stanford University, 2020.
27. Shukla J., Nobre C., Sellers P. Amazon Deforestation and Climate Change // Science, 1990. № 247(4948). P. 1322–1325.
28. Singer M.G. The golden rule // Philosophy. Vol. 38. 1963. P. 299–301.
29. Vladlenova I.V. Obraz cheloveka budushchego: socialnofilosofskie issledovaniya. [The image of a man of the future: social-philosophical research]. // Future Human Image, 2014. № 2. P. 112–133. (In Russ.).

ЗНАЧЕНИЕ ЭТИКИ В СОВРЕМЕННОМ ОБЩЕСТВЕ

А.В. Гальченко, А.А. Шерстнева

С развитием философской мысли представления о добре и зле претерпевали определенные изменения. Огромную роль в этом играла религия и степень её влияния на общество. В различных философских школах Древней Греции существовали порой прямо противоположные взгляды на то, как надо жить, и что есть счастье. В схоластической Европе служение Богу являлось основной категорией добра, тогда как в эпоху Возрождения и особенно Про-

свещения произошло значительное смещение от теоцентризма к антропоцентризму. Огромную роль в этом сыграла Реформация. В XX веке с огромной скоростью стал распространяться атеизм со всеми вытекающими последствиями. Отсутствие перспективы загробной жизни резко сместило приоритеты жизни земной. Одной из главных идей философии XX века был поиск смысла существования, многие экзистенциалисты, такие как А. Камю, приходили к выводу, что смысла, возможно, и нет вовсе. В обществе же преобладающей моралью становится «мораль успеха». Между тем сегодняшняя плотность населения и степень разрушительного воздействия человека на природу ставит сложившееся общество потребителей перед новым, возможно, важнейшим вызовом за все время его существования: человечество или пересмотрит свое отношение к своему собственному дому, либо попросту разрушит его.

Ключевые слова: этика, мораль, постчеловек, религия, смысл жизни, окружающая среда.

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ
ДЛЯ РАЗВИТИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗНАНИЙ
И БИОТЕХНОЛОГИЙ**

УДК: 631.4:502.76

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ ФИТОЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

В.Н. Башкин¹, Р.В. Галиулин², Р.А. Галиулина²

¹*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
Пущино, Московская область, Россия, e-mail: vladimirbashkin@yandex.ru*

²*Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино, Московская область, Россия,
e-mail: galiulin-rauf@rambler.ru*

Представлен биогеохимический подход при фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв. Суть этого подхода заключается в использовании растений, а также эффекторов фитоэкстракции, способствующих повышению накопления тяжелых металлов в надземной биомассе растений.

Ключевые слова: почва, тяжелые металлы, растения, фитоэкстракция, эффекторы фитоэкстракции.

Введение

Тяжелые металлы представляют собой большую группу химических элементов с атомной единицей массы более 50, и в почву они попадают различными путями: в составе газопылевых выбросов, атмосферных осадков, поливных вод, загрязняемых промышленными стоками и т. д. Человек может получить «свою долю» тяжелых металлов не только напрямую с вдыхаемым воздухом и почвенной пылью, но и через продукты питания, производимые на загрязненных сельскохозяйственных угодьях. Пагубное влияние тяжелых металлов на человека состоит в том, что ряд их соединений характеризуются высокой токсичностью и канцерогенностью. Особенно опасны выбросы металлургических производств, вызывающие повышение заболеваемости и смертности от злокачественных новообразований, среди которых первое место занимает рак легких. В этой связи проблема очистки почв от тяжелых металлов становится чрезвычайно актуальной для территорий с высокой техногенной нагрузкой.

Цель нашего исследования состояла в разработке биогеохимического подхода при решении проблемы очистки почв от тяжелых металлов, путем восстановления нарушенных биогеохимических циклов химических элементов на уровне травяных экосистем. Суть данного подхода заключалась в рассмотрении известных способов очистки почв от тяжелых металлов, особенностей фитоэкстракции тяжелых металлов из почв и конкретного примера фитоэкстракции тяжелых металлов из почвы.

Способы очистки почв от тяжелых металлов

Между тем известны различные способы очистки почв от тяжелых металлов, среди которых особый интерес вызывает фитоэкстракция. Она заключается в посеве и выращивании в течение определенного периода времени на загрязненных участках специально подобранных видов сельскохозяйственных растений для извлечения из почвы тяжелых металлов корневой системой и накопления их в надземной биомассе, в последующем утилизируемой [4]. При этом коэффициент накопления металлов в растениях повышают благодаря внесению в почву, так называемых эффекторов фитоэкстракции. Данная технология считается простой в исполнении, щадящей почву и экономически целесообразной по сравнению с механическими и физико-химическими

способами очистки почвы от тяжелых металлов, о чем свидетельствуют их краткие характеристики.

Так, механические способы связаны со срезанием наиболее загрязненного поверхностного слоя почвы и его размещением на свалках (секвестрирование), или перемешиванием с менее загрязненными, глубже лежащими слоями почвы посредством плантажной вспашки (разбавление), или покрытием его с привозной чистой почвой (землевание). Физико-химические методы очистки основаны на промывке почвы специальными реагентами для извлечения из нее тяжелых металлов (хемозэкстракция) или ее очистки посредством воздействия на загрязненный слой постоянного электрического тока через электроды (электрокинетическая ремедиация).

Особенности фитоэкстракции тяжелых металлов из почв

Как показывают наблюдения, для фитоэкстракции лучше использовать специально подобранные виды сельскохозяйственных растений, чем растения-гипераккумуляторы из числа диких видов, таких как ярутка синевавшая (*Thlaspi caerulescens*), бурачок стенной (*Alyssum murale*), резуха Галлера (*Cardaminopsis halleri*) и др.; они хотя и накапливают в десятки раз больше металлов, чем другие растения, но отличаются низкой скоростью роста и небольшой надземной биомассой [4]. Между тем фитоэкстракция, как и любой другой подход к очистке почв, имеет ряд своих особенностей.

Так, содержание тяжелых металлов в почве загрязненного участка должно быть приемлемым для растений, то есть не вызывать у всходов выраженных фитотоксических симптомов (обесцвечивание, пигментация и пожелтение листьев, задержка роста и др.), что будет характеризовать их толерантность к тяжелым металлам и одновременно способность поглощать последние корневой системой и перемещать в надземную биомассу за счет потока, создаваемого испарением воды листовой поверхностью растений.

Растения, используемые для очистки почв должны отличаться высокой скоростью роста и производить большую надземную биомассу, иметь глубоко разрастающуюся корневую систему, высокую сопротивляемость к болезням и вредителям, быть отзывчивыми к обычной агротехнике, удобными для уборки и непривлекательными для домашних и диких животных, чтобы не вызывать случаи токсикоза при поедании насыщенной тяжелыми металлами надземной биомассы.

Для повышения накопления в растениях тяжелых металлов необходимо применять эффекторы фитоэкстракции в виде комплексонов из числа полиаминополиуксусных кислот, таких как, например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), диэтилен-триаминпентауксусная кислота (ДТПА) и др. [1–3]. Эти вещества способны образовывать прочные водорастворимые внутрикомплексные соединения со многими металлами, повышать растворимость, подвижность металлов в почве, а, следовательно, их поглощение корневой системой растений и накопление в надземной биомассе. Обычно эффекторы фитоэкстракции в виде водных растворов их солей вносят под растения в фазу достижения ими максимальной надземной биомассы. Данный прием позволяет производить кратный посев и возделывание растений в течение одного вегетационного сезона, а значит, сократить время очистки почв от тяжелых металлов. Необходимо также отметить, что при внесении эффекторов фитоэкстракции в почву надо избегать дождливых дней для уменьшения риска загрязнения грунтовых вод тяжелыми металлами вследствие возрастания их содержания в почвенном растворе и миграции по почвенному профилю.

Так, исследования [1] по выращиванию кукурузы (*Zea mays*) и подсолнуха [*Helianthus annuus*] на загрязненной свинцом почве с внесением растворов ЭДТА и ДТПА показали, что содержание свинца в подсолнухе увеличивалось в 19 раз, а в кукурузе –

11 раз по сравнению с контрольным вариантом. Данные растения характеризовались также высокими показателями наращиваемой биомассы.

Очистку почвы от тяжелых металлов необходимо проводить вплоть до достижения соответствующих санитарно-гигиенических нормативов, то есть предельно допустимых концентраций (ПДК) или ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) при отсутствии ПДК. При этом экономически целесообразным для фитоэкстракции считается период продолжительностью 5–10 лет.

Завершающим этапом фитоэкстракции является жатва, сбор и утилизация загрязненной тяжелыми металлами надземной биомассы растений, так как уборка всей корневой биомассы, первоначально насыщаемой тяжелыми металлами, практически невозможна. Надземная биомасса растений в дальнейшем может быть использована для извлечения из нее цветных металлов, путем ее предварительного высушивания, озоления и последующей специальной обработки.

Пример фитоэкстракции тяжелых металлов из почвы

О перспективности фитоэкстракции тяжелых металлов из почвы свидетельствуют результаты, проведенного нами опыта с горчицей сизой или сарептской (*Brassica juncea*). Данный вид горчицы широко используется в практике очистки почв от тяжелых металлов. В опыте моделировалась ситуация, связанная с накоплением меди и никеля в течение нескольких лет в почве участка, находящегося в зоне влияния предприятия металлургии. Выбор металлов для опыта не случаен, так как медь и никель наряду с хромом, цинком, свинцом и кадмием относятся к основным загрязнителям почв в окружающей среде.

Почву обрабатывали водными растворами солей меди и никеля в количествах по 100 мг/кг, затем производили посев семян горчицы и наблюдали за ростом и развитием растений в течение нескольких недель. По достижении горчицей максимальной надземной биомассы под растения вносили наиболее часто применяемый на практике эффектор фитоэкстракции – ЭДТА в виде водного раствора ее натриевой соли в дозах от 1 до 10 ммоль/кг. Спустя неделю надземную биомассу горчицы срезали, высушивали, анализировали на содержание меди и никеля в ней. Как оказалось, с увеличением дозы ЭДТА коэффициенты накопления тяжелых металлов, то есть отношения содержания металлов в растении и почве (потенциал очистки почвы) возрастали относительно контроля (без внесения ЭДТА) для меди в 3–44 раза, для никеля – 2–25 раз.

Расчеты, проведенные с использованием экспоненциальной зависимости, показали, что кратность посева и выращивания горчицы с применением эффектора фитоэкстракции значительно сокращает время очистки почвы от тяжелых металлов. Так, период достижения исходных фоновых концентраций меди (32 мг/кг) и никеля (64 мг/кг), то есть до добавления их солей, при внесении в почву ЭДТА в дозах от 1 до 10 ммоль/кг, сокращалось относительно контроля (без внесения ЭДТА) соответственно от 2 до 3 и ~3 и 3 раза. В целом двукратный посев и выращивание горчицы в течение одного вегетационного сезона позволяет в 2 раза сократить время очистки почвы от тяжелых металлов по всем вариантам опыта.

Заключение

Таким образом, насущной задачей сегодняшнего дня является реализация представленного способа очистки почв от тяжелых металлов с помощью растений на территориях с высокой техногенной нагрузкой с целью планомерного возвращения дефицитных пахотных земель в севообороты. Для этой цели должны быть использованы сельскохозяйственные растения, обладающие целым рядом преимуществ перед дикорасту-

щими видами. Без сомнения, крупномасштабное осуществление фитоэкстракции имеет смысл только при условии прекращения массивованного загрязнения земель тяжелыми металлам.

Литература

1. Гул К., Турметова Г.Ж., Убайдуллаева А.К., Бабаева Г.А. Применение метода фитоэкстракции для очистки загрязненных тяжелыми металлами почв // *Manas Journal of Agriculture and Life Science*. 2015. V. 5 (1). P. 87–91.
2. Койгельдинова М.Т., Торопов А.С. Использование эффекторов фитоэкстракции для увеличения поступления тяжелых металлов в растения *Brassica napus* // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2017. № 5 (151). С. 60–67.
3. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Birch P., Kucharski R. Influence of phytoextraction effectors on the ferment activity of heavy metal polluted soil // *Land Contamination and Reclamation*. 1999. V. 7. No. 2. P. 133–141.
4. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A., Kucharski R. Airborne soil contamination by heavy metals in Russia and Poland, and its remediation // *Land Contamination and Reclamation*. 2002. V. 10. No. 3. P. 179–187.

BIOGEOCHEMICAL APPROACH AT PHYTOEXTRACTION OF HEAVY METALS FROM CONTAMINATED SOILS

V.N. Bashkin, R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

The biogeochemical approach at phytoextraction of heavy metals from contaminated soils is presented. The essence of this approach is concluded in use of plants and also effectors of phytoextraction, which contribute to increase of heavy metals accumulation in above-ground biomass of plants.

Keywords: soil, heavy metals, plants, phytoextraction, effectors of phytoextraction.

УДК: 579.6–577.13

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРА В СРЕДЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ НА НАКОПЛЕНИЕ БИОМАССЫ И ЛИПИДОБРАЗОВАНИЕ ШТАММОМ *STREPTOMYCES MASSAPOREUS* CNMN-AC-06

А.А. Братухина

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: antonina.bratuhina@gmail.com

Проведенные исследования показали, что культивирование *S. massaporeus* CNMN-AC-06 на питательной среде SP-I с добавлением K_2HPO_4 способствует увеличению биомассы на 36,2–63,8 % и содержанию в ней липидов на 65,9–175,3 %, а также увеличению фракции фосфолипидов (на 33,1–43,6 %) и таких ненасыщенных жирных кислот, как олеиновая и линолевая (в 1,3–2,2 раза).

Ключевые слова: стрептомицеты, биомасса, липиды, жирные кислоты.

Введение

Одним из приоритетных направлений исследований в области фундаментальной биотехнологии является управление скоростью биохимических процессов, лежащих в основе биосинтеза биологически активных веществ. Исследованиями ряда авторов

показано, что концентрация фосфора в среде оказывает значительное регулирующее действие на первичный и вторичный метаболизм микроорганизмов, в том числе и у стрептомицетов. Недостаток или избыток фосфора в среде нарушает физиологические функции клетки и резко сказывается на процессе развития и образования метаболитов. Оптимальное же содержание фосфора в среде способствует хорошему росту микроорганизма и высокому уровню его биосинтетической активности, но требует подбора, так как зависит от штамма стрептомицета и состава среды [3, 8, 10, 11].

Потребление фосфора стрептомицетом в большей мере зависит от исходной концентрации этого элемента в субстрате. Так, на среде с исходным количеством фосфора, равным 29 мкг/мл, к 48-му часу потребляется 21 мкг/мл, а при исходной концентрации, равной 128 мкг/мл, количество потребленного фосфора возрастает до 118 мкг/мл за тот же период [3]. Эти данные указывают на то, что, в зависимости от начальной концентрации фосфора в среде, существенно меняется качество выросшего мицелия стрептомицета, а, следовательно, и его биосинтетическая активность.

Учитывая литературные данные, целью исследования было определение оптимальной концентрации фосфора в среде культивирования, способствующей увеличению количества биомассы и повышению доли липидов в ней у *S. massasporeus* CNMN-Ас-06.

Материалы и методы исследования

Объектом исследований являлся штамм *Streptomyces massasporeus* CNMN-Ас-06 из Национальной коллекции непатогенных микроорганизмов АНМ, выделенный из почвы Молдовы.

Штамм поддерживался при +4°C на агаризованной среде Чапека (%): NaNO₃ – 0,2, K₂HPO₄ – 0,1, MgSO₄·7H₂O – 0,05, KCl – 0,05, FeSO₄ – 0,001, агар – 2,0, глюкоза – 2,0, pH 7,0–7,3. Для получения инокулюма суспензию спор засевали в 250-мл колбы на среду Дюлоне (%): NaCl – 0,5, K₂HPO₄ – 0,2, CaCl₂ – 0,04, ZnSO₄·7H₂O – 0,001, FeSO₄·7H₂O – 0,001, MgSO₄ – 0,1, (NH₄)₂HPO₄ – 0,7, глюкоза – 2,0, pH 7,0–7,2. Инокулят выращивали в течение 72ч при 27°C на вибростоле (180–200 об/мин). Готовый инокулят засевали в колбы Эрленмейера на среды следующего содержания (%): М-І-Р: кукурузная мука – 2,0, дрожжи – 0,5, CaCO₃ – 0,15, K₂HPO₄ – 0,3, pH 7,0–7,2; SP-І: кукурузная мука – 2,0, соевая мука – 1,0, NaCl – 0,5, CaCO₃ – 0,1, pH 7,0–7,2. Дополнительным источником фосфора в среде культивирования SP-І являлось соединение K₂HPO₄, которое добавляли в среду в количестве 1,0; 3,0 и 5,0 г/л. Культивирование вели при 27°C на вибростоле (180–200 об/мин). Количество биомассы определяли на 5-е сутки роста культуры. Биомассу отделяли от культуральной жидкости центрифугированием. Количество биомассы и общих липидов, качественный состав общих липидов, количество отдельных фракций и жирнокислотный состав липидов определяли по методикам, описанным в работах [1, 2, 4, 6].

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что добавление фосфата калия в среду культивирования SP-І оказывает положительное влияние на накопление биомассы. Увеличение выхода биомассы штамма *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 происходило прямо пропорционально увеличению концентрации фосфора в среде культивирования SP-І, и максимальное ее количество наблюдалось при добавлении к питательной среде SP-І 5,0 г/л фосфата калия (13,02 ± 0,44 г/л). Отмечено, что культивирование штамма *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 на питательной среде SP-І с добавлением K₂HPO₄ способствует

увеличению выхода биомассы на 12,46–35,2 % по сравнению с культивированием на среде М-I-P (таб. 1).

Таблица 1

**Накопление биомассы и липидообразование штаммом
S. massasporeus CNMN-Ас-06 при культивировании
на средах с разной концентрацией фосфора**

Среда +K ₂ HPO ₄	Биомасса			Липиды					
	АСБ X ± m, г/л	% к X ± m на среде		X ± m, % в АСБ	% к X ± m на среде		X ± m, г/л	% к X ± m на среде	
		SP-I	М-I-P		SP-I	М-I-P		SP-I	М-I-P
SP-I кон- троль	10,55 ± 0,27	100,0	109,55	7,84 ± 0,59*	100,0	110,89	0,83 ± 0,08	100,0	122,06
SP-I+1г	10,83 ± 0,38*	102,65	112,46	13,01 ± 0,68*	165,94	84,02	1,41 ± 0,11*	169,88	207,35
SP-I+3г	11,93 ± 0,16*	113,08	123,88	13,79 ± 0,79*	175,89	95,05	1,64 ± 0,11*	197,59	241,18
SP-I+5г	13,02 ± 0,44*	123,41	135,20	4,81 ± 0,65*	61,35	68,03	0,63 ± 0,05	75,90	92,65
М-I-P	9,63 ± 0,15*	91,28	100,0	7,07 ± 0,45	90,18	100,0	0,68 ± 0,04	81,93	100,0

Примечание:

Среда культивирования +K ₂ HPO ₄	SP-I контр.	SP-I+ 1 г	SP-I+ 3 г	SP-I+ 5 г	М-I-P
Содержание фосфора в среде, г/л	0,20	0,43	0,88	1,34	0,74

* – достоверные различия между контрольными и опытными значениями ($T_{95} > 2,78$);
X – среднее арифметическое значение, m – стандартная ошибка.

Анализ содержания липидов в биомассе *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 показал, что их продуктивность также зависит от концентрации K₂HPO₄ в питательной среде. Отмечено, что добавление 1,0 и 3,0 г/л фосфата калия в среду SP-I способствует увеличению содержания липидов в биомассе стрептомицета на 65,94–75,89 % по сравнению с контрольными значениями на среде SP-I и на 84,02–95,05 % по сравнению со значениями на среде М-I-P.

Культивирование штамма на среде SP-I, содержащей 5,0 г/л K₂HPO₄, вызывало ингибирование липидогенеза и уменьшение содержания липидов в биомассе на 36,10 и 31,97 % по сравнению с контрольными значениями на средах SP-I и М-I-P соответственно. Увеличение продуктивности липидов отмечали также при добавлении в среду 1,0 и 3,0 г/л K₂HPO₄. Сравнение данных с контрольными значениями на средах SP-I и М-I-P выявило, что количество липидов в биомассе увеличивалось в 1,6–1,9 раз и 2,0–2,4 раза соответственно. Наибольшая продуктивность липидов отмечена при добавлении в среду культивирования 3,0 г/л фосфата калия и составляла 1,64 ± 0,11 г/л (таб. 1).

При постоянстве качественного состава липидов были выявлены изменения в соотношении основных липидных фракций у *S. massasporeus* CNMN-Ас-06, выращенного на питательной среде SP-I, в состав которой входило разное количество K₂HPO₄ (рис. 1).

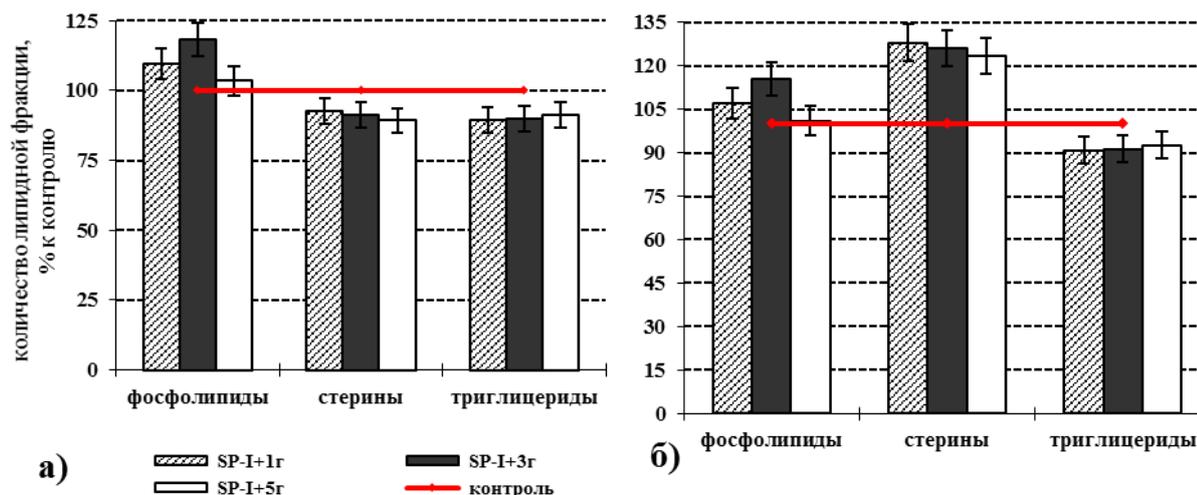


Рис. 1. Содержание основных липидных фракций в биомассе *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 при культивировании на среде SP-I с разной концентрацией фосфора. Контроль: а) SP-I, б) M-I-P

Анализ результатов исследований показал, что стимуляцию процесса образования фосфолипидов вызывало добавление 1,0 и 3,0 г/л K_2HPO_4 в среду культивирования стрептомицета. Отмечено повышение содержания фосфолипидов в липидах биомассы от 107,09–109,68 до 115,58–118,38 % по сравнению с контрольными значениями на средах SP-I и M-I-P. Максимальное накопление фосфолипидов ($18,10 \pm 0,92$ % от суммы общих липидов) отмечалось при добавлении в среду культивирования 3,0 г/л фосфата калия.

Полученные данные при изучении изменения количества другой биологически важной липидной фракции – стеринами показали, что добавление исследуемых количеств соли в среду культивирования стрептомицета снизило их содержание в липидах на 7,41–10,72 % по сравнению с контролем на среде SP-I. Однако количество стеринами при росте на среде SP-I с добавлением исследуемых количеств K_2HPO_4 превышало на 20,71–27,81 % их накопление в вариантах опыта на среде M-I-P.

Сравнительный анализ содержания фракции триглицеридов показал, что присутствие в среде SP-I фосфата калия способствовало уменьшению ее содержания как по сравнению с контрольными значениями на среде SP-I, так и на среде M-I-P (рис. 1).

В связи с тем, что для продуцентов липидов первостепенное значение приобретают требования к качеству липидов и особенно его жирнокислотному составу, были проведены исследования по изучению способности синтезировать липиды разной степени насыщенности (таб. 2).

Из представленных в таблице 2 данных следует, что набор ЖК внутриклеточных липидов *S. massasporeus* CNMN-Ас-06, выращенных на среде SP-I с добавлением K_2HPO_4 , в целом типичен для актиномицетов рода *Streptomyces*. Доминирующими насыщенными ЖК являются изо- ($i-C_{15:0}$) и антеизопентадекановая ($a-C_{15:0}$), изоальмитиновая ($i-C_{16:0}$) и пальмитиновая ($C_{16:0}$) кислоты. Моноеновые кислоты представлены пальмитоолеиновой ($C_{16:1}$) и олеиновой ($C_{18:1}$) кислотами, а полиеновые – диеновой C_{18} -ряда. Количество каждой из выявленных ЖК в биомассе *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 при добавлении K_2HPO_4 в среду культивирования варьировало незначительно. Исключение составляли миристиновая ($C_{14:0}$) и пентадекановая ($C_{15:0}$) кислоты, содержание которых при концентрации 1,0 г/л соли фосфора в среде культивирования снижалось

в 2,0 раза по сравнению с контролем на среде SP-I, а при добавлении в среду 3,0 и 5,0 г/л K_2HPO_4 эти кислоты отсутствовали. Соотношение диеновых кислот к моноеновым на среде SP-I с K_2HPO_4 повысилось на 35,1–44,3 % по сравнению с данными, полученными после выращивания этого штамма на среде M-I-P.

Таблица 2

Жирнокислотный состав липидов биомассы *S. massasporeus* CNMN-Ac-06 при культивировании на средах с разной концентрацией фосфора

Название ЖК	Краткое* обозначение	Жирнокислотный состав, % от суммы ЖК				
		SP-I контроль	SP-I + 1г K_2HPO_4	SP-I + 3г K_2HPO_4	SP-I + 5г K_2HPO_4	M-I-P
12-метилтридекановая (изомиристиновая)	(i-14:0)	4,15 ± 0,43	4,15 ± 0,83	4,83 ± 0,37	5,65 ± 0,80	2,76 ± 0,55
тетрадекановая (миристиновая)	(14:0)	0,84 ± 0,38	0,48 ± 0,17	0	0	1,06 ± 0,26
13-метилтетрадекановая (изопентадекановая)	(i-15:0)	7,14 ± 0,31	6,98 ± 0,25	7,73 ± 0,59	6,70 ± 0,68	11,24 ± 0,83
12-метилтетрадекановая (антеизопентадекановая)	(a-15:0)	11,39 ± 0,54	11,43 ± 0,29	11,44 ± 0,38	8,57 ± 0,16	12,01 ± 0,68
пентадекановая	(15:0)	1,49 ± 0,19	0,72 ± 0,21	0	0	1,59 ± 0,25
3-окситридекановая (оксимиристиновая)	(h-14:0)	0	0	0	0	0,54 ± 0,09
14-метилпентадекановая (изопальмитиновая)	(i-16:0)	11,27 ± 0,58	11,0 ± 0,34	13,14 ± 1,89	14,11 ± 2,04	11,77 ± 0,91
цис-гексадекановая (пальмитоолеиновая)	(16:1)	1,08 ± 0,83	0,68 ± 0,80	1,94 ± 0,40	1,48 ± 0,37	5,00 ± 0,43
гексадекановая (пальмитиновая)	(16:0)	14,10 ± 1,96	13,94 ± 1,89	13,58 ± 1,50	14,10 ± 1,58	11,40 ± 0,83
15-метилгексадекановая (изогептадеценная)	(i-17:1)	0	0	0	0	0,81 ± 0,32
15-метилгексадекановая (изомаргариновая)	(i-17:0)	2,37 ± 0,25	2,81 ± 0,32	2,14 ± 0,19	2,57 ± 0,12	3,28 ± 0,13
14-метилгептадекановая (антеизомаргариновая)	(a-17:0)	3,96 ± 0,47	3,91 ± 0,29	3,51 ± 0,25	3,50 ± 0,13	4,49 ± 0,34
9,10-гептадекановая	(цис 9,10 17:0)	0	0	0	0	0,68 ± 0,11
9,12-октадекадиеновая (линолевая)	(18:2)	22,12 ± 2,33	23,93 ± 1,74	23,89 ± 3,10	23,72 ± 2,84	17,79 ± 1,02
цис-9-октадекановая (олеиновая)	(18:1)	15,37 ± 1,45	16,42 ± 2,04	15,99 ± 2,22	16,64 ± 0,85	12,48 ± 1,86
октадекановая (стеариновая)	(18:0)	2,00 ± 0,43	2,38 ± 0,23	2,18 ± 0,30	2,75 ± 0,51	1,25 ± 0,20
Коэффициент:						
$\sum_{\text{ненасыщ}}/\sum_{\text{насыщ}}$		0,6 ± 0,21	0,71 ± 0,19	0,71 ± 0,25	0,72 ± 0,09	0,58 ± 0,24
$\sum_{\text{диен}}/\sum_{\text{моноен}}$		1,34 ± 0,35	1,40 ± 0,12	1,33 ± 0,15	1,31 ± 0,21	0,97 ± 0,29

Опыты показали, что качественный состав жирных кислот биомассы *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 изменялся в зависимости от состава питательной среды. Такие жирные кислоты, как оксимиристиновая (3ОН-С_{14:0}), изогептадеценовая (i-С_{17:1}) и 9,10-гептадекановая (цис 9,10 С_{17:0}) отсутствовали в биомассе стрептомицета, выращенного на среде SP-I, включая среды с добавлением К₂НРО₄. В количественном отношении жирнокислотный состав липидов биомассы при культивировании стрептомицета на среде SP-I с дополнительным источником фосфора также отличался от показателей, полученных на среде М-I-P. Характер изменений имел следующую направленность: зарегистрировано значительное снижение (в 1,5–7,4 раза) количества миристиновой, изопентадекановой, пентадекановой и пальмитоолеиновой кислот и увеличение (в 1,3–2,2 раза) олеиновой, линолевой и стеариновой кислот по сравнению с их содержанием в липидах биомассы стрептомицета, выращенного на среде М-I-P.

Изменение среды культивирования также приводило к сдвигам в насыщенности липидов биомассы *S. massasporeus* CNMN-Ас-06. Культивирование штамма на среде SP-I с К₂НРО₄, в отличие от выращивания на среде М-I-P, способствовало увеличению степени ненасыщенности жирных кислот с 0,6 до 0,7.

Литературные данные об изменении жирнокислотного состава липидов актиномицетов в зависимости от состава среды культивирования немногочисленны. Из всего многообразия мира микробов, по литературным данным, как перспективные продуценты полиненасыщенных жирных кислот рассматриваются, в основном, грибы рр. *Mortierella*, *Pythium*, *Saprolegnia*, мукоровые грибы, оомицеты и микроводоросли [7]. Поэтому следует отметить как положительный момент способность *S. massasporeus* CNMN-Ас-06, выделенного из почвы Молдовы, синтезировать имеющие важное физиологическое значение полиненасыщенные жирные кислоты на недорогих питательных средах М-I-P и SP-I, так как, согласно литературным данным, эссенциальная линолевая кислота является предшественником биосинтеза моноеновых простаноидов (простагландинов; простациклинов; тромбоксанов), а также триеновых лейкотриенов, триеновых липотриенов, липоксинов, передающих различную химическую информацию в организме, регулируя таким образом многие жизненно важные процессы. Действие же моноеновых кислот, в частности, олеиновой, равнозначно влиянию полиненасыщенных жирных кислот на снижение холестерина в сыворотке крови [5, 9].

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что у *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 рост биомассы и процесс липидообразования происходили наиболее активно при культивировании на питательной среде SP-I с добавлением 3,0 г/л К₂НРО₄. Выращивание штамма *S. massasporeus* CNMN-Ас-06 на такой среде позволило увеличить прирост биомассы по сравнению с культивированием на средах SP-I и М-I-P на 13,1 и 23,9 % соответственно. Продуктивность липидов при этом была больше в 2,0–2,4 раза. Процентное содержание липидов в биомассе изучаемого штамма превышало их количество на средах SP-I, М-I-P на 75,9 и 95,1 % соответственно. Наличие 3,0 г/л К₂НРО₄ в среде культивирования SP-I способствовало повышению содержания фракции фосфолипидов в липидах биомассы этого штамма на 18,4 и 15,6 % по сравнению с полученными данными при культивировании его на средах SP-I и М-I-P соответственно. В зависимости от среды культивирования варьировал качественный и количественный состав жирных кислот.

Литература

1. Братухина А.А. Влияние электромагнитного излучения миллиметрового диапазона низкой интенсивности на рост, липидообразование и антимикробные свойства стрептомицета *Streptomyces massasporeus* CNMN-36 // Buletinul AȘM. Științele vieții, 2006, № 3 (300). P. 148–155.
2. ГОСТ Р 1486-99. Получение метиловых эфирных жирных кислот. Гост. станд. Рос. Федерации. Введ. 01.01.01. Москва, 2001. С. 2–3.
3. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. Определение антибиотической активности микроорганизмов. М.: Наука, 2004. 155 с.
4. Кейтс Е.М. Техника липидологии. М.: Мир, 1985. 304 с.
5. Кушнерова Н.Ф. Коррекция липидного состава плазмы крови и мембран эритроцитов при экспериментальной дислипидемии липидным комплексом из экстракта бурой водоросли *Saccharina japonica* // Здоровье. Медицинская экология. Наука, 2018. № 3 (75). С. 65–73.
6. Burțeva S., Usafii A., Toderaș A. Variabilitatea formelor spontane a tulpinii *Streptomyces sp.* 36 producatoare de substanțe bioactive // Buletinul AȘM. Științe biologice și chimice, 1996. № 4. P. 27–32.
7. Certik M., Shimizu S. Biosynthesis and regulation of microbial polyunsaturated fatty acid production // J. Bioscience and Bioengineering, 1999. V. 87. P. 1–14.
8. Hodgson D.A. Primary metabolism and its control in streptomycetes: a most unusual group of bacteria // Microbial Physiology, 2000. V. 42. P. 247–238.
9. Hopwood D. Streptomyces in nature and medicine. The Antibiotic Makers. New York: Oxford University Press, 2007. 250 p.
10. Martín J., Sola-Landa A. Network mechanisms of phosphate control of primary and secondary metabolism // Streptomyces: Molecular Biology and Biotechnology, 2011. V. 5. P. 137–150.
11. Rodríguez-García A. et al. Phosphate control over nitrogen metabolism in *Streptomyces coelicolor*: direct and indirect negative control of *glnR*, *glnA*, *glnII* and *amtB* expression by the response regulator PhoP // Nucleic Acids Research, 2009. V. 37 (10). P. 3230–3242.

THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF PHOSPHORUS IN CULTIVATION MEDIUM ON THE GROWTH OF BIOMASS AND THE FORMATION OF LIPIDS BY THE *STREPTOMYCES MASSASPOREUS* CNMN-AC-06 STRAIN

A.A. Bratuhina

The investigation has shown that the cultivation of *S. massasporeus* CNMN-Ac-06 in the SP-I nutritional medium with the addition of K_2HPO_4 triggers the growth of biomass by 36.2–63.8 % and the amount of lipids in it by 65.9–175.3 %, as well as an increase in phospholipids (by 33.1–43.6 %) and such unsaturated fatty acids as oleic and linoleic acids (by 1.3–2.2 times).

Keywords: streptomyces, biomass, lipids, fatty acids.

УДК: 632.786:574.34

БИОКОРРЕКЦИЯ ПОПУЛЯЦИИ ХЛОПКОВОЙ СОВКИ ПРИ ВОЗДЕЛЫВАНИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В УСЛОВИЯХ ПРИДНЕСТРОВЬЯ

Л.И. Волошина¹, В.С. Церковная²

¹ Приднестровский НИИ сельского хозяйства, Тирасполь, Приднестровье, Молдова,
e-mail: Terkovnaia@gmail.com

² Приднестровский Государственный Университет им. Т. Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, Молдова

В статье показано влияние культур на жизнеспособность и инвазионную активность хлопковой совки. Погодные условия Приднестровья являются благоприятными для развития двух полных поколений вредителя и третьего – факультативного. В годы исследований хлопковая совка находилась в фазе массового размножения. Большинство возделываемых в Приднестровье культур (кукуруза, подсолнечник, бобовые, овощные) оказались восприимчивыми к вредителю и являлись накопителями хлопковой совки. По нашим наблюдениям в 2018–2019 гг., повреждение отдельных культур достигало 85 %. Вредоносность хлопковой совки складывается из прямых потерь урожая в результате повреждения плодов, нарушения опыления и поражения болезнями. Использование биопрепаратов в защите культур позволяет эффективно подавлять вредителя без загрязнения окружающей среды химикатами.

Ключевые слова: хлопковая совка, генерация, культура, куколки, вес, диапауза, защита, биопрепараты.

Введение

В зависимости от возделываемой культуры, формируются разные по состоянию куколки (зимующая стадия). Для перехода к зимней диапаузе гусеницам перед окукливанием необходимо накопить жировые отложения, которые будут постепенно расходоваться в зимний период [2]. Если жира накоплено было мало, то куколки возвращаются к активному состоянию в более ранние сроки в то время, как погодные условия еще не благоприятствуют развитию, и куколки погибают. А если количество жирового тела оказывается достаточным до вылета бабочки, то расход его в первые дни ее жизни приведет к бесплодию.

В течение вегетации состояние кормовых растений по мере роста, развития, старения и созревания меняется: закономерные изменения физиологических и биологических процессов в растении вызывают соответствующие изменения и в состоянии хлопковой совки из-за меняющегося качества пищи гусениц. В процессе развития гусеницы накапливают необходимые резервные отложения в жировом теле, с которыми тесно связаны стадийность в развитии, выживание и созревание, вместе с этим в организме насекомых наступают изменения биохимического характера, нарушающие непрерывность развития [5].

При питании генеративными органами до наступления фазы созревания семян в пищу поступает в основном белковый азот (углеводная пища). Жировые элементы накапливаются при употреблении в пищу созревающих семян [3]. Чем лучше развита жировая ткань, тем физиологически полноценнее насекомое, а при сильном недоразвитии или разрушении клеток жировой ткани жизнедеятельность организма прекращается [5].

Без учета кормовых растений, особенностей развития и созревания трудно выявить причины очаговых заражений полей с различной численностью, выживающих

в зимовке диапазирующих куколок [4]. Условия питания являются решающим фактором, влияющим на физиологию и поведение насекомых, их устойчивость и выживание в зимовке.

Методика проведения исследований

Для получения данных о динамике лёта и закономерностях развития вредителя наблюдения проводили методом феромонных ловушек [1], расположенных на участках возделывания томата, кукурузы и хлопчатника в количестве 1 ловушка/га. Диспенсеры меняли через 10 дней, подсчет имаго осуществляли каждые три дня, при массовом лёте – ежедневно.

Зимующий запас хлопковой совки уточняется в условиях лаборатории и поля в садках на стационарном участке путем наблюдения за гусеницами и куколками, собранных в природе и полученных в лабораторных условиях.

Раскопки для определения плотности куколок на 1 м² проводились на опытных и контрольных участках путем взятия 6 почвенных проб размером 25×25 см на 8 участках возделывания кормовых культур. Действие биопрепаратов уточняли в условиях поля (*in vivo*) и лаборатории (*in vitro*). Для этого поверхность плодов перца протирали спиртом и прodelывали на боковой стенке отверстие стерильным инструментом диаметром 1,0–1,5 см. Через полученное «окошко» помещали гусениц 3–4 возраста и впрыскивали рабочий раствор биопрепаратов. Результаты обработки фиксировали на третий и пятый дни после обработки.

Результаты

В хозяйствах республики возделываются многие сельскохозяйственные культуры. Большинство из этих культур, особенно томат, кукуруза, подсолнечник, соя подвергаются повреждению хлопковой совкой (*Helicoverpa armigera* Нв.). Площади, заселенные вредителем, представляют потенциальную опасность распространения популяции хлопковой совки с последующим ростом потерь урожайности повреждаемых культур (табл. 1).

Таблица 1

Посевная площадь сельскохозяйственных культур в Приднестровье, повреждаемые хлопковой совкой, 2019 г.

Культура	Площадь, тыс. га	Процент от посевной площади	Средняя урожайность, ц/га
Зерновые и зернобобовые	121,2	65,7	47,6
в т.ч. горох на зерно	0,265	0,1	14,0
кукуруза на зерно	20,0	10,8	66,7
Технические культуры	60,7	32,9	–
в т.ч. подсолнечник	54,1	29,3	21,1
соя	1,38	0,7	14,6
Овощные культуры	2,7	1,5	111,6
в т.ч. томат	0,117	0,1	141,3
кукуруза сахарная	1,792	1,0	188,3
зеленый горошек	0,134	0,1	37,8
Всего посевной площади	184,6	–	–

Всего в Приднестровье было засеяно в 2019 году 77788 га основных кормовых культур хлопковой совки или 42 % посевных площадей республики.

В условиях Приднестровья за сезон набирается свыше 1600° эффективных температур, что достаточно для развития двух поколений в летний период и частичного третьего (факультативного). При этом перезимовавшее (нулевое, весеннее) поколение хлопковой совки после питания на сорняках [6] продолжает своё развитие на томате в безрассадной культуре (май, июнь). Имаго первой (летней) генерации распространяется на томат в рассадной культуре, всё чаще посещая участок возделывания бобовых культур (соя, нут, горох) и подсолнечника. Имаго второго поколения также обеспечены богатой кормовой базой в виде сельскохозяйственных культур в фазе бутонизации. Это и летние посевы кукурузы на силос, и томат в безрассадной культуре позднего срока посева (конец мая), и растения – резерваторы в виде цветочных культур астры, львиного зева, розы и др.

Хлопчатник, как и томат позднего срока созревания, процесс цветения которых растянут вплоть до сентября, становятся наиболее часто посещаемыми культурами бабочками хлопковой совки в течение всего периода жизнедеятельности вредителя (рис. 1).

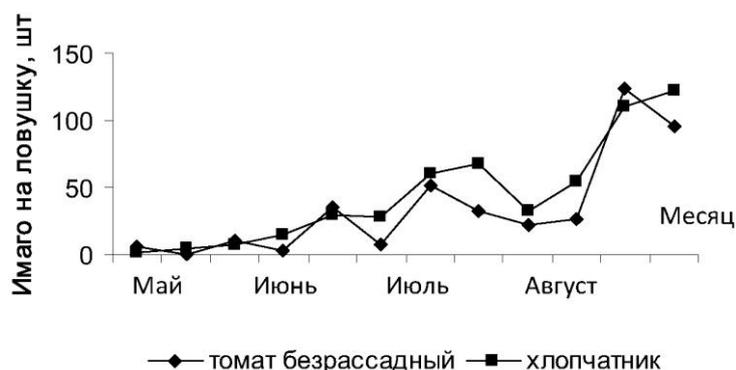


Рисунок 1. Изменение численности хлопковой совки (имаго) на гектар посевных площадей в зависимости от культуры

Так как период созревания плодов меняется в зависимости от сорта, сроков посева, экологических условий и различных агротехнических приемов возделывания культур, а сроки развития хлопковой совки меняются под влиянием температурных условий, то в конечном итоге сдвигаются и те сроки питания, которые обеспечивают подготовку хлопковой совки к переживанию зимовки.

Численность диапазирующих куколок имеет большое значение при прогнозировании ее развития на следующий год возделывания сельскохозяйственных культур. В течение сезона отдельные культуры высеваются повторно, что также существенно влияет на численность хлопковой совки и развитие популяции.

Роль кормового растения в формировании диапазирующих куколок хлопковой совки изучалась в условиях лаборатории при докармливании гусениц вредителя с третьего возраста в количестве по 50 экземпляров на вариант опыта. Результаты формирования куколок в опыте отражены в таблице 2.

Наибольший процент окукливания отмечался при питании плодами томата и кукурузы (86,7 и 91,6 % соответственно). При питании хлопчатником только 24,1 % гусениц перешли в стадию куколки. Возможно, это связано с тем, что местная популяция хлопковой совки, приспособившаяся к питанию на культурах данного региона (томат, кукуруза, перец), адаптируется к новой для региона культуре (к новой кормовой базе), несмотря на исторически сложившиеся вкусовые предпочтения.

Таблица 2

Количество образовавшихся куколок при докармливании гусениц хлопковой совки в условиях лаборатории, 2019 г.

Исходная культура	Культура для докорма			Среднее значение
	Томат	Хлопчатник	Кукуруза	
Томат	86,7	38,5	100	75,1
Хлопчатник	50	24,1	62,5	45,5
Кукуруза	100	19,4	91,6	70,3
Среднее значение	78,9	27,3	84,7	63,6

Уход куколок в диапаузе на разных культурах наблюдается в течение сентября и октября. В августе диапаузирующие куколки не встречаются.

Куколки, полученные в течение полутора месяцев, были разнокачественны по состоянию, так как гусеницы с первого возраста питались различным по биохимическому составу кормом. С разнокачественным состоянием особей связаны выживаемость, длительность жизни и плодовитость.

Сведения о факторах, влияющих на формирование куколок с повышенным потенциалом к размножению (упитанные), имеют практическое значение при разработке долгосрочного прогноза о темпах размножения на следующий год (табл. 3).

Таблица 3

Вес куколок в зависимости от кормового растения, мг

Исходная культура, гусеницы до 3 возраста (фактор А)	Дополнительная культура, гусеницы с 3 возраста (фактор В)			Средние по фактору А (НСР ₀₅ = 20,4)
	Томат	Хлопчатник	Кукуруза	
Томат	278,6	318,2	304,3	300,4
Хлопчатник	308,0	259,6	333,5	300,4
Кукуруза	294,1	273,4	310,4	292,6
Средние по фактору В (НСР ₀₅ = 20,4)	293,6	283,7	316,0	297,8

НСР₀₅ = 35,3 для сравнения частных средних

При питании плодами томата средний вес куколки достиг 278,6 мг. Максимальный средний вес (333,5) достигал у куколок, гусеницы которых питались на семенах кукурузы, минимальный (259,6 мг) – при питании хлопчатником.

Таким образом, в агробиоценозах сельскохозяйственных угодий посеvy томата и кукурузы (на зерно и силос) в настоящее время являются ключевым фактором, оказывающим влияние на состояние популяции и динамику численности хлопковой совки. Наблюдения за куколками хлопковой совки показали, что в июне, июле и августе они развивались при отсутствии диапаузы. Количество диапаузирующих особей нарастало в течение сентября – октября, и до наступления низких температур на полях встречались ещё взрослые гусеницы и куколки. С 26 сентября по 7 октября процент диапаузирующих куколок резко возрастал и доходил до 93 %, а с 14 октября развивающиеся куколки уже полностью отсутствовали и отмечался 100 %-й уход в диапаузу. Зимующий запас вредителя уточняли в середине октября методом раскопок площадок площадью по 0,25 м², глубиной до 25 см по диагонали участка (табл. 4).

Таблица 4

**Численность куколок хлопковой совки
на полях возделывания культур (ПНИИСХ), 2019 г.**

Культура	Среднее количество куколок, шт/м ²
Томат безрассадный	3
Кукуруза на силос	4
Хлопчатник: на орошении без орошения	2*
	2
Кукуруза на зерно	0
Подсолнечник	0
Соя	1

Примечание: 2* – куколки мертвые

Количество зимующих куколок на полях кормовых культур, выявленное проведенными учетами, может служить научным обоснованием для прогнозирования численности хлопковой совки на следующий год. Поля, вышедшие из-под томата и кукурузы на силос, являются основным местом весенней резервации хлопковой совки.

Также было установлено, что наличие водообеспечения культуры вызывают гибель куколок в почве и в дальнейшем сводят вредоносность хлопковой совки до минимума.

При постоянно возрастающих экономических и экологических требованиях к защите растений особое внимание привлекают биопестициды лечебно-профилактического действия. Особое место среди них занимают биофунгициды микробиологического происхождения и их аналоги.

В Приднестровском НИИ сельского хозяйства были широко испытаны 5 биопрепаратов на посевах томата в безрассадной культуре, а также в условиях лаборатории. Данные опыта представлены в таблице 5.

Таблица 5

**Действие биопрепаратов в условиях лаборатории (*in vitro*)
и поля (*in vivo*) на пятый день после обработки**

Биопрепарат	Норма расхода, мл/л	Эффективность препарата, %	
		<i>in vitro</i>	<i>in vivo</i>
Контроль, стерильная вода	–	–	–
Битоксибациллин, <i>Bacillus thuringiensis</i> var. <i>thuringiensis</i>	2	45,5	19,5
Вертимек, абамектин (<i>Streptomyces avermectilis</i>)	2	72,7	53,4
Лепидоцид, <i>Bacillus thuringiensis</i> var. <i>kurstaki</i>	10	27,3	15,7
Метаризин, <i>Metarhizium anisopliae</i>	50	100,0	93,0
Фитоверм, аверсектин <i>Streptomyces avermectilis</i>	2	100,0	81,8

Из пяти биопрепаратов для контролирования численности хлопковой совки в условиях открытого грунта можно рекомендовать Метаризин и Фитоверм (93 % и 82 % эффективности соответственно). В условиях лаборатории достаточно хорошо сдерживает численность вредителя Вертимек (73 % эффективности), который можно рекомендовать для условий закрытого грунта.

Заключение

Погодные условия Приднестровья благоприятствуют развитию двухлетних поколений хлопковой совки и частичной (факультативной) третьей генерации. Все поколения (кроме весеннего или нулевого) можно наблюдать на посевах томата позднего срока созревания и хлопчатника.

Формирование качественного состава диапаузирующих куколок зависит от кормовой базы вредителя и сроков её потребления. Уход куколок в диапаузе на разных культурах наблюдается в течение сентября и октября. Наибольший процент окукливания и веса куколок отмечался при питании плодами томата и кукурузы. При питании хлопчатником только 24,1 % гусениц перешли в стадию диапаузы с минимальным весом куколок.

Уточнение численности зимующих куколок хлопковой совки на полях возделывания культур свидетельствует о том, что поля, вышедшие из-под томата и кукурузы на силос, являются основным местом весенней резервации вредителя.

Из пяти биопрепаратов для контролирования численности хлопковой совки в условиях открытого грунта можно рекомендовать Метаризин и Фитоверм (93 % и 82 % эффективности соответственно). В условиях лаборатории достаточно хорошо сдерживает численность вредителя и Вертимек (73 % эффективности). В связи с этим данные биопрепараты можно рекомендовать дополнением, а иногда и альтернативой химическим средствам в качестве биологических средств защиты растений.

Литература

1. Завтони П.С. Мониторинг хлопковой совки на томатах в Молдове // Фитосанитарная безопасность агроэкосистем. Мат. Межд. конф. Новосиб. гос. аграр. ун-т, Сиб. науч.-исслед. ин-т земледелия и химизации сел. хоз-ва; под общ. ред. Н.Г. Власенко. Новосибирск: Новосиб. гос. аграр. ун-т, 2010. С. 96–98.
2. Ларченко К.И., Запевалова С.Б. Экологические особенности хлопковой совки. Разнокачественное состояние хлопковой совки в течение вегетационного периода в связи с условиями питания гусениц // Экология хлопковой совки и сроки борьбы с ней. Ташкент, 1968. С. 51–66.
3. Миралиев Г.М. Влияние посевов кукурузы, томатов и тыквы на численность хлопковой совки. Тр. САНИИЗР, ВБП. 15. 1981. С. 52–53.
4. Никитина Е.С. Диапауза хлопковой совки и фенология хлопчатника. // Защита растений, № 6. 1980. С. 37.
5. Севумян А.А. Экологические особенности хлопковой совки. Формирование зимующих куколок в связи с условиями питания гусениц в Ферганской и Андижанской областях в 1959 г. // Экология хлопковой совки и сроки борьбы с ней. Ташкент. 1968. С. 32–34.
6. Фефелова Ю.А., Фролов А.Н. Роль сорных растений в динамике численности хлопковой совки // Защита и карантин растений, 2007. С.58–60.

BIOCORRECTION OF POPULATION OF COTTON BOLLWORM DURING GROWING CROPS UNDER THE CONDITIONS OF TRANSNISTRIA

L.I. Voloshina, V.S. Terkovnaia

In the Transnistria lately is considerable distribution of *Helicoverpa armigera* Hb. The purpose of this study was to assess the role of crops on the viability and infectivity of cotton bollworm. Weather conditions of Transnistria are favorable for development of two full generations *Helicoverpa armigera* and the third – facultative develop. In both years cotton bollworm occupies a dominant place among the phytophages and in the phase of mass reproduction. Majority of crops, cultivating in Transnistria (corn, sunflower, beans, vegetables), are the accumulators of cotton bollworm. On our supervisions in 2018–2019 years the damage of separate crops reaches 85 %. Harmfulness of cotton bollworm is folded from the direct losses of harvest due to a damage of the fruits, violations of pollination and the abil-

ity to provoke infection for diseases. An use of biopreparations in crops management for cotton bollworm effectively suppresses without pollution by chemicals.

Keywords: cotton bollworm, generation, crop, pupae, weight, diapause, protection, biopreparations.

УДК: 631.4:502.76

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГАЗОВЫМ КОНДЕНСАТОМ

Р.В. Галиулин¹, В.Н. Башкин², Р.А. Галиулина¹

¹Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пуццино, Московская область, Россия,
e-mail: galiulin-rauf@rambler.ru

²Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пуццино,
Московская область, Россия, e-mail: vladimirbashkin@yandex.ru

Разработан биогеохимический подход при ремедиации почв, загрязненных газовым конденсатом на территории дожимной компрессорной станции, а также на территории амбара, то есть хранилища отходов газового конденсата. Ремедиацию почв осуществляли с использованием торфяного компоста и выращиванием многолетних злаковых трав, а эффективность этого процесса оценивали посредством анализа активности ферментов каталазы и дегидрогеназы, а в первом случае также путем анализа содержания углеводов газового конденсата в почве.

Ключевые слова: почва, загрязнение газовым конденсатом, восстановление растительного покрова, эффективность ремедиации, анализ активности ферментов.

Введение

Газовый конденсат представляет собой смесь жидких углеводородов (C_5H_{12} + высшие гомологи), которая выделяется из природных газов при эксплуатации газоконденсатной залежи в результате снижения пластовых давлений и температуры. Данное вещество может попадать в окружающую среду не только в результате аварийных ситуаций на конденсатопроводах, но и при хронических продувках (очистках) технологического оборудования природным газом (постоянного давления) на дожимных компрессорных станциях, обеспечивающих расчетное давление магистрального газопровода по мере снижения пластового давления газа.

Между тем газовый конденсат, попадающий на почву, создает на ней эффект «техногенной пустыни», характеризующийся полным отсутствием растительности и эрозией (разрушением) почвы, приводящих со временем к образованию промоин и оврагов под действием водных потоков, возникающих при выпадении атмосферных осадков. В результате возникает реальная угроза геологической устойчивости инженерно-технических сооружений газовой промышленности, расположенных на территориях, подверженных эрозии почвы. Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо провести ремедиацию почвы посредством регенерации на ней растительности, защищающей от эрозии.

Другой проблемой, которая может возникнуть при хранении отходов газового конденсата в амбаре является возгорание почвы, приводящее к уничтожению растительного покрова на данной территории. Обычно газовый конденсат поступает в это хранилище в составе жидких отходов после очистки полостей газопроводов и резервуаров и

придает горючесть почве в результате ее пропитки парами газового конденсата. Исследования [1] показали, что риск возгорания такой почвы сохраняется при концентрациях газового конденсата даже в 4–8 раз меньших, чем при содержании, при которых данное горючее вещество способно выделиться в отдельную фазу и образовать жидкие скопления на поверхности почвы. В этой связи важное значение приобретает также ремедиация почвы посредством регенерации на ней растительности, защищающей от эрозии.

Основная цель исследования состояла в разработке биогеохимического подхода по ремедиации техногенно нарушенных почв на уровне микроорганизмов, выявляемых по активности ключевых ферментов, и когда ремедиацию осуществляют с использованием торфяного компоста, посева и выращивания многолетних злаковых трав.

Ремедиация почвы на территории дожимной компрессорной станции

Один из участков на территории дожимной компрессорной станции характеризовался постоянным ощущением специфического запаха бензиновых и керосиновых компонентов газового конденсата в атмосферном воздухе, а также полным отсутствием растительности на почвенном покрове. В опытах для ремедиации почвы применяли торфяной компост «Пикса» марки «Премиум», получаемый путем ферментации торфа с навозом (4:1) и обогащения микроорганизмами и питательными веществами [3]. Торф, используемый для приготовления данного компоста, характеризовался объемной массой (при влажности 60 %) – 570 кг/м³, степенью разложения 20 %, зольностью 25 % и pH 5,5. Сорбционная емкость, в частности, торфа по отношению к углеводородам составляла 8–10 г на 1 г сухого вещества торфа.

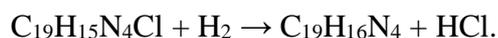
В отдельные делянки размерами 0,5 x 0,5 м, после разрыхления почвы, вносили с заделкой в поверхностный ее слой (0–6 см) торфяной компост (в дозах 4 и 8 кг/м²). Для создания густого травостоя и плотной дернины, защищающей почву от эрозии, производили посев смеси многолетних злаковых трав (30 г семян на 1 м²) из числа корневищных и корнеотпрысковых растений – мятлика лугового (*Poa pratensis*), овсяницы красной (*Festuca rubra*), полевицы белой (*Agrostis alba*) и др. Контрольный вариант представлял собой делянку без внесения торфяного компоста. Для оценки эффективности ремедиации почвы через 6 недель в образцах почвы, отобранных с делянок, проводили анализ активности ферментов каталазы и дегидрогеназы, методами, представленными в работе [4].

Для количественного определения активности каталазы использовали пероксид водорода, который разлагается под действием данного фермента на кислород и воду:



При этом измеряли скорость разложения пероксида водорода при его взаимодействии с почвой или со смесью почвы с торфяным компостом (в количествах по 1 г) по объему выделяющегося кислорода (в мл за 1 мин), и активность каталазы выражали в мл O₂/(мин·г).

Для количественного определения активности другого фермента – дегидрогеназы использовали 2,3,5-трифенилтетразолийхлорид (C₁₉H₁₅N₄Cl, бесцветное вещество), который, акцептируя мобилизованный дегидрогеназой водород, превращается за 1 сутки в почве или смеси почвы с торфяным компостом (в количествах по 1 г) в 2,3,5-трифенилформазан (C₁₉H₁₆N₄, вещество красного цвета), экстрагируемый этиловым спиртом, а также в хлористый водород:



Интенсивность окрашивания спиртовых вытяжек из почвы и смеси почвы с торфяным компостом измеряли спектрофотометром при длине волны 490 нм. Активность дегидрогеназы выражали в мкг 2,3,5-трифенилформазана/(г·сут).

Кроме того, измеряли сырую биомассу целых растений в различных вариантах опыта. Анализ содержания углеводов газового конденсата в поверхностном слое почвы проводили методом инфракрасной спектроскопии, при экстракции веществ четыреххлористым углеродом (CCl₄) [2].

Как показали наблюдения, при внесении в почву торфяного компоста в дозах 4 и 8 кг/м² активность каталазы и дегидрогеназы повышалась, соответственно, в среднем в 2 и более 2 раза, и 6 и 9 раз по сравнению с вариантом без внесения компоста. Повышение активности данных ферментов при внесении торфяного компоста свидетельствует о процессе ремедиации почвы при непосредственном участии каталазы и дегидрогеназы в разложении углеводов газового конденсата.

Так, если каталаза, ускоряет окисление углеводов путем разрушения пероксида водорода до необходимого для этой реакции кислорода, то дегидрогеназа, катализирует отщепление водорода от молекул продуктов окисления углеводов. Участие, в частности, пероксида водорода в данной биохимической реакции связано с его образованием в процессе дыхания микроорганизмов и в результате окисления углеводов.

Результаты посева и выращивания многолетних злаковых трав показали, что растения были на порядок более продуктивными на делянках с внесением торфяного компоста в дозах 4 и 8 кг/м² (470 и 930 г/м²) по сравнению с делянкой без его внесения (55 г/м²). Так, вес сырой биомассы растений был выше по сравнению с контролем в среднем в 9 и 17 раз. Между тем содержание углеводов газового конденсата за наблюдаемый период (6 недель) снизилось на 15–20 % при исходной концентрации веществ 2–5 г/кг почвы, что свидетельствует об их разложении под действием вышеуказанных ферментов.

Ремедиация почвы на территории амбара

Амбар, предназначенный для хранения отходов газового конденсата, представляет собой бетонированное углубление в почве, и его берма (выступ) после возгорания почвы оказалась по контуру выжженной в виде запекшегося субстрата терракотного цвета. Для восстановления растительного покрова на берме амбара устраивали делянки (0,25 м²), в которые после разрыхления почвы (слой 0–15 см) заделывали торфяной компост «Пикса» (6,5 и 13,0 кг/м²) [3]. Затем осуществляли посев и выращивание смеси многолетних злаковых трав, как и в первом опыте. Контрольный вариант представлял собой делянку без внесения торфяного компоста, но также с посевом и выращиванием трав. Отбор образцов почвы и растений на анализ производили через 6 недель. Эффективность рекультивации пирогенной почвы оценивали посредством определения активности ферментов каталазы и дегидрогеназы, а также биомассы смеси многолетних злаковых трав, как и в первом опыте.

Внесение торфяного компоста «Пикса» в пирогенную почву повышало активность ферментов каталазы и дегидрогеназы в зависимости от дозы компоста, соответственно, в 1,4 и 1,6; 2,5 и 3,0 раза относительно контрольного варианта. Что касается биомассы смеси многолетних злаковых трав, то она возрастала с повышением дозы вносимого в почву торфяного компоста, соответственно, в 1,8 и 2,3 раза относительно контрольного варианта.

Заключение

Таким образом, ремедиация почвы, загрязненной газовым конденсатом на территории дожимной компрессорной станции, а также на территории амбара, заключалась

в восстановлении нарушенных биогеохимических циклов на уровне микроорганизмов, путем внесения в почву торфяного компоста, посева и выращивания на участке многолетних злаковых трав. Оценка эффективности этого подхода осуществлялась посредством анализа активности ферментов. Разработанный подход по ремедиации загрязненных почв позволяет активно противодействовать процессу их эрозии, а, следовательно, избежать явной угрозы геологической устойчивости инженерно-технических сооружений газовой промышленности.

Литература

1. Галишев М.А. Исследование пожарной опасности дисперсных систем // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2017. № 1 (22). С. 17–22.
2. Концентратомер нефтепродуктов ИКН-025. Руководство по эксплуатации. Санкт-Петербург, 2005. 13 с.
3. Семенцов А.Ю. Применение суперкомпоста ПИКСА для реабилитации городских почв. Методические рекомендации. М.: ВНИИА, 2006. 32 с.
4. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.

BIOGEOCHEMICAL APPROACH AT REMEDIATION OF SOILS, CONTAMINATED BY GAS CONDENSATE

R.V. Galiulin, V.N. Bashkin, R.A. Galiulina

Biogeochemical approach at remediation soils contaminated with gas condensate in the territory of the booster compressor station, as well as in the territory of the barn, i.e. the storage of gas condensate waste is developed. Soil remediation is carried out using peat compost, and growing of perennial cereal grasses, and the effectiveness of this process was evaluated by analyzing of catalase and dehydrogenase enzyme activities, and in the first case also by analyses the hydrocarbons content of gas condensate in soil.

Keywords: soil, contamination by gas condensate, restoration of vegetation cover, efficiency of remediation, analysis of enzyme activity.

УДК: 550.47:574.24

БИОГЕОХИМИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗВИТИЯ НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЙ БИОТЕХНОЛОГИИ

Ю.В. Ковальский¹, В.В. Ермаков¹, Н.Б. Градова²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,
e-mail: vad-ermak@yandex.ru; yukovalsky@mail.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
e-mail: gradova_nb@mail.ru

Рассмотрены фундаментальные и прикладные вопросы геохимической экологии организмов и ее связь с биотехнологией. Приведены примеры современных инноваций в области технологии применения биопрепаратов на основе живых клеток микроорганизмов для биоремедиации нефтезагрязнённых почв и повышения плодородия почв. Показана перспективность и эффективность технологии использования микробной биомассы, обогащённой микроэлементами, для коррекции микроэлементов и профилактики биогеохимических эндемий.

Ключевые слова: биогеохимия, биотехнология, геохимическая экология, микроэlementозы, эффективность применения, микробные препараты, техногенез, человек.

Введение

Инновационные направления развития биотехнологии в настоящее время определяются расширением её связей с разными направлениями науки и хозяйственной деятельности для получения продуктов и препаратов разного назначения [16, 18]. Одним из таких направлений развития биотехнологии является использование фундаментальных и прикладных аспектов геохимии, а именно – геохимической экологии. Понятие «геохимическая экология» предложено В.В. Ковальским [14], как развитие исследований В.И. Вернадского и А. П. Виноградова о таксонах биосферы, биогеохимических провинциях и эндемиях [2]. Геохимическая экология является разделом биогеохимии и общей экологии, изучает закономерности взаимодействия организмов и их сообществ с природной и техногенной средой, особенности химического элементного состава организмов и геохимической среды, биогеохимические пищевые цепи, биогенную миграцию химических элементов, пороговые и критические концентрации химических элементов в организмах и среде [15, 17]. Проблемы геохимической экологии приобретают особую актуальность в настоящее время в связи с техногенезом биосферы [6, 23]. Исследованные закономерности геохимической экологии определяют актуальность и направления разработки технологии получения биотехнологических продуктов и препаратов, обеспечивающих снижение дефицита необходимых микроэлементов в трофических цепях; технологии применения биопрепаратов для биоремедиации загрязнённых почв и повышения их плодородия, очистки промышленных сточных вод и почв от тяжёлых металлов и других токсических веществ.

Развитию и реализации идей геохимической экологии и биотехнологии посвящена данная статья.

Биогеохимическая концепция гомеостаза

Биогеохимическая модель гомеостатических регуляторных процессов организмов и их устойчивого функционирования в природных экосистемах, основана на положении об адаптированности микроорганизмов, обитающих в почве, к определенным концентрациям и соотношениям химических элементов; о влиянии различий химического состава почв на состав почвенных микроорганизмов [17]. Эти положения определяют требования к условиям применения биопрепаратов, основанных на функциональной активности живых клеток микроорганизмов, для биоремедиации загрязнённых почв и повышения почвенного плодородия. Эффективность использования данных препаратов, обладающих функциональной активностью, определяется полнотой использования их биохимического потенциала, активность которого при применении может быть лимитирована отсутствием в среде микроэлементов, входящих в каталитический центр ферментов, что в свою очередь может зависеть от почвенно-климатических условий, а также от применения препаратов в дефицитных по данным микроэлементам биогеохимических провинциях [5].

Примеры сочетания геохимической экологии и биотехнологии

Приведем несколько примеров. Так, в течение продолжительного времени широко применяется биопрепарат, Азотобактерин, основой которого являются живые клетки азотфиксирующих микроорганизмов *p. Azotobacter chroococcum*. Функциональная азотфиксирующая активность препарата определяется ферментом нитрогеназой, каталитический центр которого представлен железо-молибденовым кофактором и зависит от присутствия молибдена в среде культивирования, а также от содержания в почве конкурирующих с молибденом таких микроэлементов, как медь, вольфрам и др. [1]. В модельных опытах при исследовании эффективности использования азотобактерина

в обеднённой молибденом дерново-подзолистой почве (Московская обл.) и сероземе (Астраханская обл.) при внесении в почву молибдата натрия в концентрации 5 и 10 мг/кг содержание азота в почве повышалось до 25–30 %. (табл. 1).

Таблица 1

Влияние молибдена на функциональную активность азотобактерина в почвах с недостатком молибдена [1]

Варианты опыта	Тип почвы	Содержание общего азота, %	Степень повышения содержания азота в почве, %
Нативная почва (рыхление, полив)	Дерново-подзолистая/серозем	0.12/0.13	-
Нативная почва+препарат	Дерново-подзолистая/серозем	0.13/0.14	8.3/11.5
Нативная почва + препарат +5мг/кг Na ₂ MoO ₄	Дерново-подзолистая/серозем	0.14/0.16	16.0/23.0
Нативная почва + препарат +10 мг/кг Na ₂ MoO ₄	Дерново-подзолистая/серозем	0.15/0.17	25.0/30.8

Характеристика почв: дерново-подзолистая – рН – 4.8, серая рН = 5.5; содержание подвижных форма железа в подзолистой почве 250.0 мг/кг; в сероземе – 400.0 мг/кг; содержание молибдена в почвах около 0,1 мг/кг.

Снижение функциональной активности микробных биопрепаратов в почвах, дефицитных по микроэлементам, обеспечивающих их биохимический потенциал, необходимо учитывать при описании условий применения рекомендуемых практических препаратов.

Следующий пример касается наиболее широко применяемых в настоящее время в разных почвенно-климатических зонах биопрепаратов для биоремедиации нефтезагрязнённых почв и грунтов. Эти технологии основаны на функциональной активности живых микроорганизмов, отобранных активных углеводородокисляющих бактерий или комплекса углеводородокисляющих бактерий и дрожжей [19]. Для биоремедиации нефтезагрязнённых почв северных регионов разработана технология получения препарата иммобилизованных клеток бактерий и дрожжей, получены активные генномодифицированные бактерии [21]. При биоремедиации нефтезагрязнённых почв регионов с вечной мерзлотой [11] показана эффективность применения накопительных культур штаммов дрожжей и бактерий, выделенных из почв загрязнённого объекта [11]. Это имеет большое значение для биоремедиации почв и грунтов северных территорий, в которых идентифицирован ряд «экологических горячих точек», в том числе, нефтезагрязнённых участков, требующих практически немедленного восстановления.

Следует отметить, что в активный центр ферментов, участвующих в окислении углеводов, входит железо. Экспериментально показано, что при внесении в загрязнённую нефтью серую почву (Астраханская обл.) биопрепарата, включающего штаммы бактерий *Rhodococcus erythropolis* и дрожжей *Candida tropicalis*, на 28-е сутки экспозиции в контрольном варианте опыта (почва рыхлилась и увлажнялась) содержание углеводов снизилось на 37 % [5]. При внесении в почву только биопрепарата содержание углеводов снизилось на 41 %. При внесении биопрепарата и железа в виде FeSO₄ в концентрации 15 и 35 мг/кг содержание углеводов снижалось, соответственно, на 55 % и 70 % (рис. 1).

В связи с этим при обследовании почв как объектов биоремедиации, необходима их характеристика по содержанию подвижных форм железа, которую следует учитывать при технологии их использования.

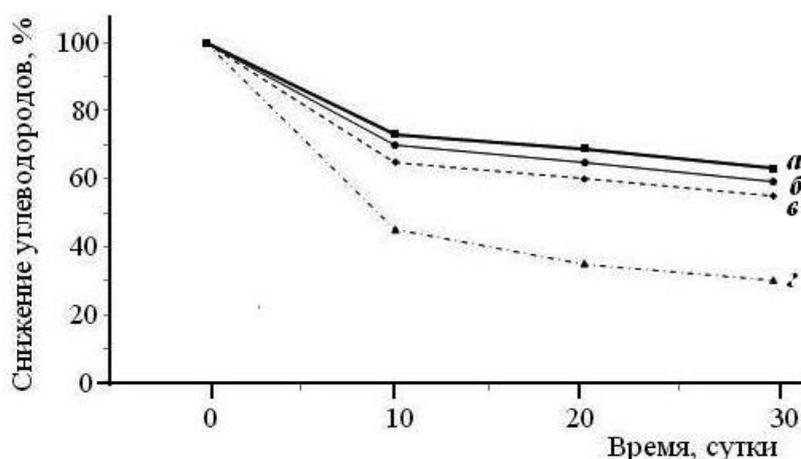


Рис. 1. Влияние железа на функциональную активность биопрепарата при биоремедиации нефтезагрязнённых почв.

1 – нативная почва (рыхление, увлажнение); 2 – внесение биопрепарата в нативную почву; 3 – внесение биопрепарата в нативную почву и 15 мг/кг железа; 4 – внесение биопрепарата в нативную почву и 35 мг/кг железа [5]

В результате геохимических исследований была установлена важная биогеохимическая функция микроорганизмов, превышающая функцию почвы и растений в биогенной миграции химических элементов в биосфере [8]. Как правило, при высоком содержании ртути в почвах и питательных средах выход биомассы снижается. Однако даже при концентрации ртути в окружающей среде 300 мг/кг (отвал) наблюдается слабый рост бактерий. Рост растений (злаки и др.) был полностью подавлен при этой концентрации ртути. При этом установлена прямая положительная корреляция между уровнем содержания металла в почвах и его концентрацией в сухой биомассе микроорганизмов. Коэффициент корреляции (r) для ртути оказался равным +0,827. Коэффициент биологического поглощения ртути (Кб) микроорганизмами в большинстве анализируемых пробах почвы превышает 1, достигая 34,64, что указывает на большую способность микроорганизмов аккумулировать ртуть из почв, что является одним из оснований использовать микроорганизмы для ремедиации почв.

Сравнительное аккумулирование ртути почвенной микрофлорой и растениями, произрастающими в пределах рудников Хайдаркен и Чаувай (Кыргызстан) представлено на рис. 2.

Высокая аккумулирующая способность микроорганизмов определена по отношению к ряду микроэлементов, в том числе, таких токсических как ртуть, мышьяк, цинк, сурьма и свинец, степень аккумулирования которых зависит от их концентрации в почве (рис. 3).

Выявленные закономерности являются основой для разработки технологии снижения содержания металлов в природных и техногенных средах с использованием микроорганизмов.

Так при исследовании динамики и кинетики сорбции разных концентраций цинка (^{65}Zn) из сточных вод производства искусственных волокон биомассой гриба *Aspergillus niger* была показана перспективность использования биомассы микроорга-

низмов при разных технологических решениях для очистки промышленных сточных вод от высоких концентраций металлов [20].

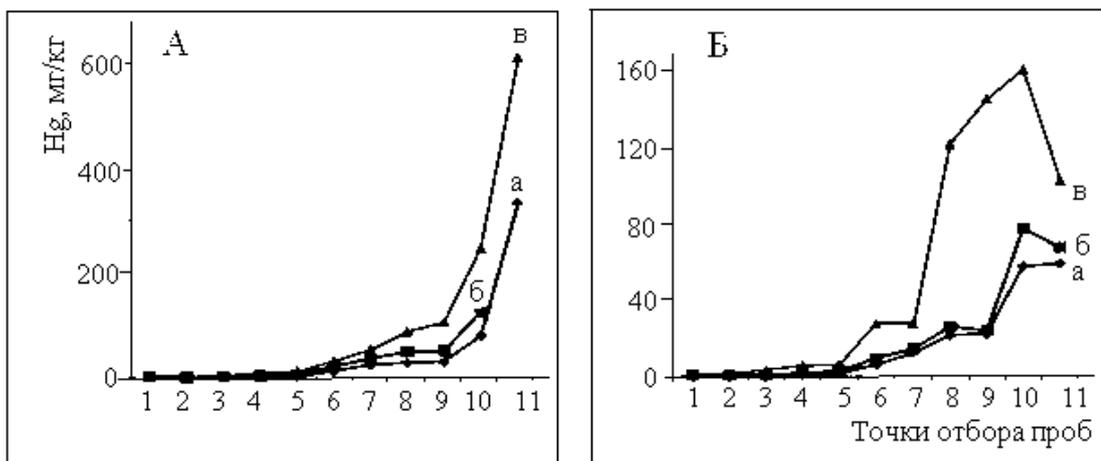


Рис. 2. Сравнительное аккумулярование ртути почвенной микрофлорой из почвенной среды и растениями, произрастающими в пределах рудников Хайдаркен и Чаувай [8]

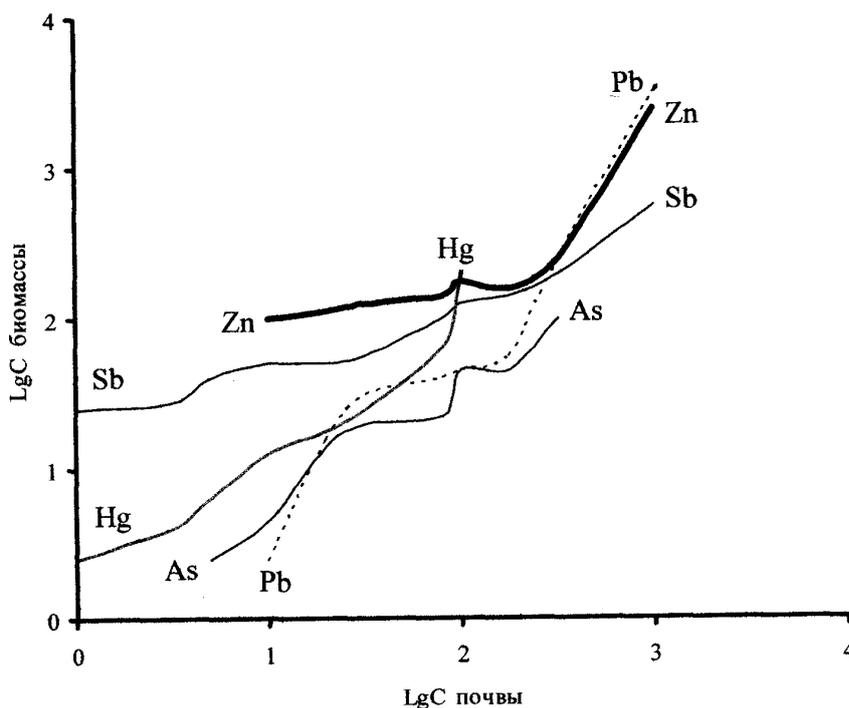


Рис. 3. Аккумулярование микроэлементов биомассой почвенных микроорганизмов [10]

Экспериментально показано, что на стационарной фазе развития культуры аспергиллов при высоком содержании цинка (до 40–50 г/л) в среде культивирования цинк с высокой активностью накапливается в биомассе, что обусловлено физико-химическими процессами его сорбции. Содержание цинка в биомассе достигало 13 г/кг био-

массы. При более низких концентрациях цинка в среде (до 20 г/л) в биомассе определялось металла до 2 г/кг (рис. 4).

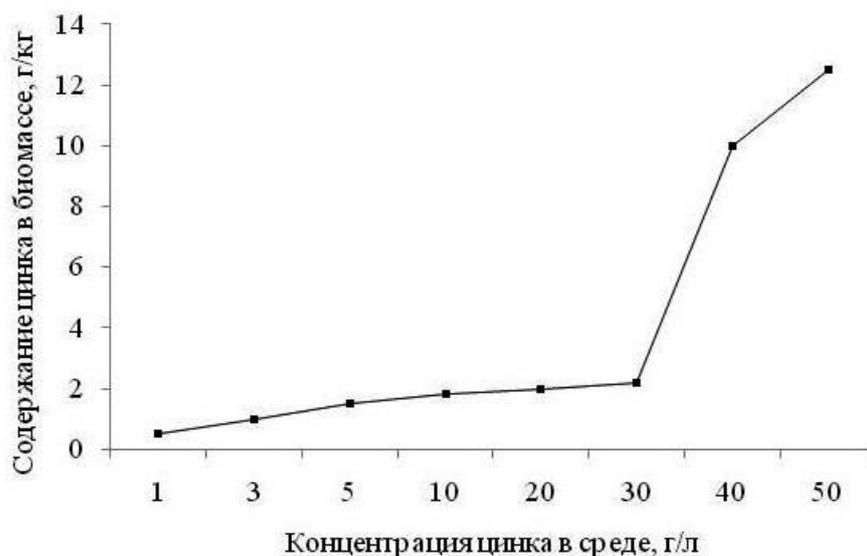


Рис 4. Включение цинка в биомассу грибов *Asperguillus niger*

Исследование распределение цинка (^{65}Zn) в биомассе показало, что и при низкой и высокой его концентрации в среде 11–12,5 % от содержащегося в биомассе изотопа локализовалось в полимерах клетки. Остальное количество цинка удалялось методом десорбции [20].

Биотехнологии микробиологических микроэлементных препаратов

Актуальность проблемы снижения дефицита белка и коррекции нутрицевтиков (витамины, микроэлементы) в трофической цепи, обусловленной необходимостью обеспечения рационального питания человека, определена международными организациями ФАО и ВОЗ [20]. Недостаток микроэлементов в трофических цепях, развитие эндемий, связанных с биогеохимическими провинциями, в настоящее время усугубляется рядом социальных факторов, в частности, изменением структуры питания человека, снижением разнообразия используемых натуральных традиционных продуктов, а также техногенным загрязнением окружающей среды. Загрязнение экосистем тяжёлыми металлами, широкое применение фосфорных удобрений, кислотные дожди, увеличение содержания в экосистемах соединений серы снижает подвижность многих неорганических соединений в почве. Как правило, наблюдается их конкуренция с рядом жизненно важных микроэлементов. Они блокируют доступность последних и миграцию в трофические цепи, что приводит к широкому распространению микроэлементозов растений, животных и человека [9].

Конкурентные взаимодействия между макро- и микроэлементами часто проявляются в природе. Так, увеличение содержания в экосистемах соединений серы, конкурирующих с селеном, приводит к снижению экологического статуса селена в трофических цепях. Селен как необходимый микроэлемент обладает высокой биологической активностью, является антиоксидантом, поддерживает гомеостаз организма, обладает радиопротекторными свойствами и входит в состав целого ряда ферментов, регулирующих гормональный и пероксидный статус. Функционально селен рассматривается как ультрамикроэлемент, поскольку выявлены незначительные различия между концентра-

циями селена, являющимися физиологически активными и токсичными [3, 7, 9]. Селен абсолютно необходим для роста клеток организма.

На основании исследований влияния селена на рост микроорганизмов и закономерностей обогащения их данным микроэлементом, разработана технология получения обогащённой селеном микробной биомассы:

– при культивировании дрожжей рода *Candida* с использованием в качестве сырья *n*-парафинов нефти, этанола, целлюлозосодержащих субстратов (отходов производства стевиозита);

– при культивировании дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* на средах с мелассой, дрожжей *S. carlbergensis* на гидролизованном зерне, дрожжей *Kluyveromyces marxianum*;

– на молочной сыворотке и фотосинтезирующих цианобактерий *p. Spirulina* в присутствии NaHCO_3 [22, 24].

При определённой для каждого штамма концентрации селена в среде наблюдается резкое снижение активности роста и отсутствие влияния дальнейшего повышения концентрации селена на рост дрожжей (рис. 5).

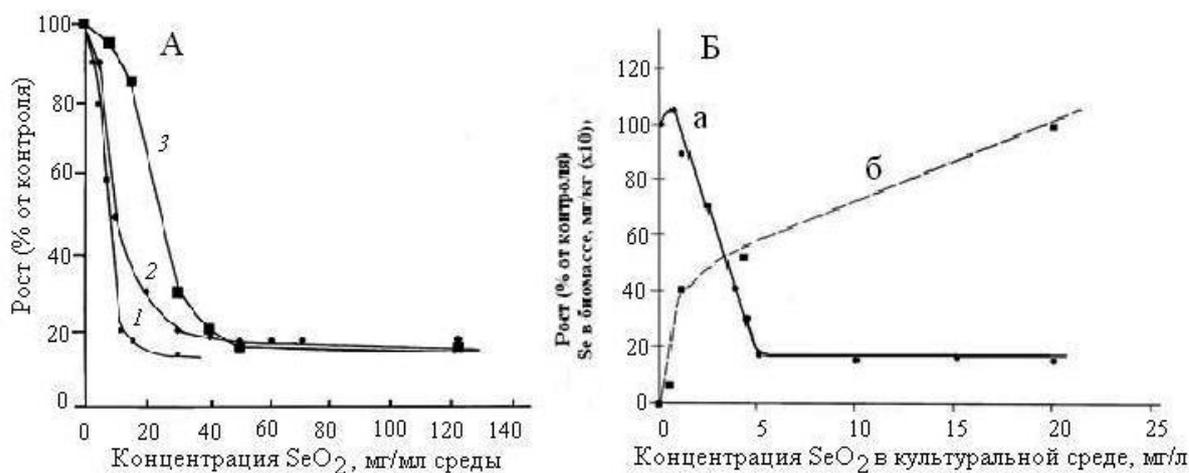


Рис. 5. А. Влияние концентраций SeO_2 на рост: 1 – цианобактерий; 2, 3 – дрожжей на среде с *n*-алканами. Б. Влияние концентрации селена в среде культивирования в присутствии этанола на активность роста дрожжей *Candida utilis* и накопление селена в биомассе (а – активность роста, б – аккумуляция селена в биомассе) [24, 25]

Уровень накопления селена в клетках дрожжей рода *Candida* возрастает при повышении концентрации селена в среде культивирования. При увеличении концентрации селена в среде от 2–3 мг/л до 10–20 мг/л уровень накопления селена в биомассе культуры повышался соответственно с 80 мг/кг до 900 мг/кг (рис. 6). На уровень накопления селена в биомассе микроорганизмов существенное влияние оказывает концентрация серы в среде культивирования. При повышении концентрации серы в среде от 6,8 до 193,0 мг/л, возрастает активность роста дрожжей и снижается уровень накопления селена в биомассе с 106,9 до 14,9 мг/кг.

Для эффективного использования препаратов, обогащённых селеном, большое значение имеет строгое их дозирование при использовании, в зависимости от содержания в препарате селена в органически связанной форме, что повышает его усвояемость,

биологическую ценность и снижает токсичность определённых концентраций микроэлемента, содержащегося в не органической форме [12]

Исследования закономерностей поступления селена (^{75}Se) и его распределение по структурам и фракциям клеток дрожжей, содержащих 300 мг/кг селена, показали, что в клеточной стенке содержалось 16 % селена, в мембранах клетки – 32 %, в аминокислотах и растворимых белках – 52 %, 13 % микроэлемента включалось в селеноаминокислоты, половина которых находилась в виде свободных аминокислот [12].

Содержание неорганического селена (удаляемого диализом) зависело от его содержания в биомассе и составляло 14–25 %. Полученные данные показывают высокую биологическую ценность селена в обогащённой селеном биомассе микроорганизмов, большая часть которого содержится в органических компонентах клетки. Микробная биомасса, кормовые белково-витаминные добавки в зависимости от содержания селена могут использоваться в качестве кормовых, профилактических и ветеринарно-лечебных препаратов в селено-дефицитных биогеохимических провинциях, в техногенных зонах, включая территории радиоактивного загрязнения.

Учитывая, низкий статус йода на большей части территории Российской Федерации, были разработаны режимы получения биомассы дрожжей, обогащённой йодом [4, 22]. При исследовании влияния КJ на рост дрожжей и его накопления в биомассе было показано, что йод не оказывает влияния на активность роста дрожжей *Yarrowiia lipolytica* на целлюлозосодержащих субстратах в широком диапазоне концентраций от 0,05 до 45,0 г/л. Рост дрожжей полностью ингибировался при концентрации йодида калия равной 100 г/л.

При исследовании закономерностей йодирования микробной биомассы установлено, что введение йода в клетки дрожжей основывается на реакции окисления йодида в присутствии окислителя (перекись водорода) с образованием молекулярного йода, который встраивается в биополимеры клетки, в частности, в тирозин, а также находится в водорастворимой фракции. Уровень обогащения биомассы йодом возрастает при повышении его концентрации в среде культивирования (табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации КJ в среде на содержание йода (^{125}J) в биомассе дрожжей *Yarrowiia lipolytica*, культивируемых на отходах производства стевиозида [22]

Содержание йода в среде культивирования, мг/л	Содержание йода в биомассе, мг/кг
1,0	14,0
5,0	92,0
15,0	340,0
90,0	740,0

Оценка процессов включения йода (^{125}J) в дрожжи при их культивировании на целлюлозосодержащих отходах растениеводства показала, что йод включается не только в клетки дрожжей, но и в целлюлозосодержащие компоненты непрогидролизованых остатков сырья. Так, если в биомассе дрожжей определялось 0,37 мкг йода/г, то в шроте и стеблях стевии (*Stevia rebaudiana*), соответственно, 300 и 130 мкг/г. 75 % йода, аккумулированного растительной массой стевии, ковалентно связано с белками, а около 20 % микроэлемента включалось в низкомолекулярные органические соединения подобные йодтироzinу.

Особый интерес представляют технологии обогащения кормов и продуктов питания комплексом жизненно важных микроэлементов. С этой целью оказалось возмож-

ным разработать режимы, обеспечивающие одновременное обогащение дрожжей: – селеном и йодом, при их культивировании на отходах производства стевиозида [4] и на углеводсодержащих средах. Получен продукт с содержанием селена 187 мг /кг и йода около 500 мг /кг.

Подобные технологии разработаны в отношении селена, йода и железа. Установлено, что присутствие в среде культивирования железа в широком диапазоне концентраций от 1,0 до 500 мг/л не оказывает существенного влияния на рост дрожжей и накопление в биомассе селена и йода. Получены биологически активные препараты при культивировании пивных дрожжей на углеводсодержащих средах с содержанием селена до 825 мг/кг, йода – 740 мг/кг и железа – 1,3 г/кг, которые могут быть использованы в качестве ветеринарно-лечебных препаратов.

Представленные результаты исследований закономерностей обогащения микробной биомассы микроэлементами определяют перспективность развития данного направления для коррекции содержания необходимых микроэлементов в трофических цепях, снижения уровня микроэlementозов. На основании оценок влияния микроэлементов селена и йода на рост микроорганизмов и закономерностей включения микроэлементов в клетки были разработаны технологии управляемого культивирования дрожжей на разных видах сырья, обеспечивающие получение микробной биомассы с заданным содержанием микроэлементов селена и йода, включённых в органические компоненты клеток, что определяет высокую биологическую ценность данных продуктов.

Заключение

На основании биогеохимических идей В.И. Вернадского и принципов геохимической экологии В.В. Ковальского в России и ряде других стран были разработаны технологии получения разного рода препаратов премиксов для коррекции микроэlementозов животных, человека и растений, решена проблема получения микроудобрений. При использовании сочетания методов молекулярной генетики, биотехнологии и геохимической экологии оказалось возможным получить эффективные препараты, содержащие не только микроэлементы – йод, селен, и железо, но также кобальт и молибден, применяемые для коррекции микроэlementозов животных и человека [24]. Разработаны способы утилизации углекислого газа [13], добычи и извлечения редких химических элементов и многие другие. Особо перспективно выделение селективных штаммов микроорганизмов из почв и донных осадков с повышенным содержанием микроэлементов и применение их для разработки новых биотехнологий для коррекции биогеохимических эндемий, извлечения редких химических элементов и восстановления нарушенных ландшафтов. При этом специфика биотехнологических процессов, свойств биотехнологических препаратов и продуктов, основанных на процессах биосинтеза, определяют экологичность и эффективность использования процессов и продуктов биотехнологии для решения практических задач биогеохимии. Необходимость использования биогеохимических закономерностей для обеспечения биотехнологического потенциала микробных препаратов при их применении, в частности, в почвенных экосистемах, очевидна.

Разработанные технологии биоремедиации нефтезагрязнённых почв и грунтов могут быть широко и эффективно использованы при выполнении федерального проекта «Чистая страна», направленного на ликвидацию накопленного ущерба, в частности, и при биоремедиации нефтезагрязнённых почв северных территорий и регионов с вечной мерзлотой, в которых идентифицирован ряд «экологических горячих точек», в том числе, нефтезагрязнённых участков, требующих практически немедленного восстановления [11].

Учитывая биологическую ценность для организмов микроэлементов, включённых в органические компоненты клетки, а также доступность сырьевых источников (отходы пищевой промышленности и сельского хозяйства) получение препаратов и БАД может стать основой новых направлений биотехнологии. При этом особую роль играют промышленные наработки производства микробной биомассы, как на промышленных, так и возобновляемых видах сырья, отходах сельского хозяйства и пищевой промышленности, опыт применения микробной биомассы в качестве кормовых добавок и разработанные технологии обогащения биомассы дрожжей микроэлементами. Востребованность использования кормовых добавок, микробной биомассы с заданным содержанием микроэлементов является чрезвычайно высокой в связи с реальной необходимостью коррекции микроэлементов, а также вирусных и бактериальных патологий сельскохозяйственных животных в условиях техногенного преобразования таксонов биосферы.

Литература

1. Быков В.А., Винаров А.А., Градова Н.Б., Ковальский Ю.В. «Строители России XX–XXI век», Химический комплекс. Раздел «Микробиологическая промышленность». М.: Мастер, 2008. С. 406–424.
2. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки (1922–1932 гг.). М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.
3. Видершпан А.Н., Бойко Е.В., Чигинцова А.Е., Головацкая И.Ф. Селен как регулятор роста клеточной культуры *Lychnis chalconica* L. // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития», 20–22 февраля 2017 г. М.: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 336–338.
4. Градова Н.Б. Микробная биомасса – многофункциональная биологически активная кормовая добавка // Доклады ТСХА, 2016. Вып. 288. Часть 1. С. 290–294.
5. Градова Н.Б. Влияние реализации биохимического потенциала микроорганизмов на функциональную активность микробных биопрепаратов // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития», 20–22 февраля 2017 г. М.: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 459–460.
6. Ермаков В.В., Карпова Е.А., Корж В.Д., Остроумов С.А. Инновационные аспекты биогеохимии / Отв. ред. М.А. Федонкин, С.А. Остроумов. М.: ГЕОХИ РАН, 2012. 345 с.
7. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
8. Ермаков В.В., Мойсеенок А.Г., Сафонов В.А., Ковальский Ю.В. Биогеохимия полиэлементных микроэлементозов // Пищевая промышленность: Наука и технологии (Минск), 2019. Том 12. № 3(45). С. 24–30. <http://www.new.belproduct.com/o-centre/nauchnye-izdaniya/zhurnaly.html>
9. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 310 с.
10. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов. М.: издание РАН, 2018. 386 с.
11. Ерофеевская Л.А. Биоремедиация мерзлотных почв, загрязнённых тяжёлыми фракциями нефти // Труды II Всероссийской научной конференции «Биоразнообразие экосистем крайнего севера; инвентаризация, мониторинг, охрана», 03–07 июня 2013. Сыктывкар: Изд-во: Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 2013. С. 508–510.
12. Жильцова Т.В., Белов А.П., Градова Н.Б. Накопление и распределение селена в клетках обогащённых селеном дрожжей р. *Candida* // Прикладная биохимия и микробиология, 1998. Том 34. № 2. С. 86–88.
13. Карякин Д.О. В.Ю. Кулабухов, Н.В. Мальцевская, Е.А. Большаков, П.П. Макеев. Биотехнологические методы утилизации углекислого газа // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития», 20–22 февраля 2017 г. М.: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 486–488.
14. Ковальский В.В. Геохимическая экология. Очерки. М.: Наука, 1974. 229 с.

- 15 Ковальский В.В. Проблемы биогеохимии микроэлементов и геохимической экологии. Избранные труды / Отв. ред., авт. вступ. ст. Л. К. Эрнст; сост. Ю. В. Ковальский. М.: Россельхозакадемия, 2009. 357с.
16. Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации до 2020 года. Утверждена Председателем Правительства Российской Федерации (№ 1838п-П8 от 24 апреля 2012).
17. Летунова С.В., Ковальский В.В. Геохимическая экология микроорганизмов. М: Наука, 1978. 247 с.
18. Материалы Российской Технологической Платформы «Биоиндустрия и биоресурсы – БиоТех2030». <http://biotech2030.ru/platforma/o-nas/>
19. Пыстина Н.Б., Листов Е.Л., Балакирев И.В., Никишов А.С., Лужков В.А., Градова Н.Б., Шугарев А.С. Разработка биосорбента на основе углеводородокисляющих микроорганизмов, иммобилизованном на гидрофобизированном торфе // Газовая промышленность», 2013. № 2. С. 82–85.
20. Рачинский В.В., Давидова Е.Г., Градова Н.Б., Третьякова В.П., Шкарин Б.И., Волкова Л.В. Поглощение цинка из питательной среды культурами *Trichosporon capitatum* и *Aspergillus niger* // Прикладная биохимия и микробиология, 1975. Том.11. Вып.6. С. 880–884.
21. Филонов А.Е. Роль плазмид в биodeградации углеводов // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 20–22 февраля 2017 г. М: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 460–462.
22. Цугкиева Е.Б., Скаблов Н.С., Градова Н.Б. Обогащение йодом и селеном белково-углеводной кормовой добавки на основе отходов производства стевиозида // Биотехнология», 2007. № 2. С. 290–294.
23. Ermakov V.V., Jovanovic L.N. Biodiversity and the biosphere technogenesis // Ecologica, 2010. Vol. 17. No. 58. P. 77–85.
24. Gradova N., Ermakov V., Kovalsky Yu. The use of microbiological synthesis products for correction of microelementoses // Ecologica, 2013. Vol. 20. No. 72. P. 575–580.
25. Gradova N.B., Sukhinina E., Babusenko E., Baum I. Growth of Spirulina on Selenium Containing Media // J. of Biotechnology, 2001. Vol. 14. P. 244–247.

BIOGEOCHEMISTRY AS THE BASIS FOR THE DEVELOPMENT OF CERTAIN DIRECTIONS OF BIOTECHNOLOGY

Yu.V. Kovalsky, V.V. Ermakov, N.B. Gradova

Fundamental and applied aspects of geochemical ecology of organisms and its relation to biotechnology are considered. Examples of modern innovations in the technology of using biopreparations based on living microbial cells for bioremediation of oil-contaminated soils and increasing soil fertility are given. The prospects and effectiveness of the technology of using microbial biomass enriched with trace elements for the correction of trace elements and prevention of biogeochemical endemics are shown.

Keywords: biogeochemistry, biotechnology, geochemical ecology, microelementoses, efficiency of application, microbial preparations, technogenesis, human.

УДК 551.583.1

ИЗМЕНЕНИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНОСТИ КЛИМАТА НА ТЕРРИТОРИИ ПРИДНЕСТРОВЬЯ

**В.В. Кольвенко¹, И.П. Капитальчук², Ю.А. Долгов², Л.А. Ершов³,
А.В. Горобец³, А.С. Виеру³, В.О. Майборода³, А.В. Сизова³**

¹Республиканский гидрометцентр, Тирасполь, Приднестровье, Молдова
e-mail: kolvenko@mail.ru

²Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, Молдова

³Бендерский теоретический лицей, Бендеры, Приднестровье, Молдова

В работе проведена оценка изменения индекса континентальности климата и его составляющих на территории Приднестровья за период 1952–2018 годы. Выявлен рост индекса континентальности и всех его составляющих. Показано, что за последние три десятилетия скорость изменения рассмотренных климатических показателей возросла.

Ключевые слова: климат, температура воздуха, амплитуда, дефицит влажности, индекс континентальности климата.

Введение

Климат является существенным фактором, оказывающим влияние на биологический круговорот химических элементов. Климат определяет количество накапливаемого живого вещества и интенсивность его минерализации, и, как следствие, задает матрицу для пространственного распределения типов, отделов, семейств и отчасти классов геохимических ландшафтов [5]. Изменение климата приводит к трансформации биогеохимических условий на конкретной территории.

Для оценки климатических изменений чаще всего используется температура воздуха и количество осадков, осредненные за различные временные интервалы. Другие метеорологические параметры для этой цели привлекаются значительно реже. Однако метеорологические величины, являясь важными экологическими факторами, влияют на экосистемы не обособленно друг от друга, а комплексно. Для учета такого комплексного воздействия климатических факторов на естественные экосистемы и различные отрасли хозяйства удобно использовать соответствующие индексы, рассчитанные на основе нескольких метеорологических параметров.

Важной характеристикой климата является степень его континентальности, которая зависит главным образом от амплитуды температуры и дефицита влажности воздуха [2]. Эти метеорологические параметры в определенной степени влияют на характер миграции химических элементов, на рост и развитие растений, определяют интенсивность физического выветривания, обуславливающего скорость разрушения горных пород, асфальтово-бетонных конструкций, дорожного полотна и т. д.

В связи с этим в настоящей работе представлены результаты оценки изменения континентальности климата в Приднестровье за период 1952–2018 годы.

Материалы и методы

В качестве показателя континентальности климата использовался комплексный индекс континентальности, предложенный в 1959 г. Н.Н. Ивановым, рассчитываемый по следующей формуле [2]:

$$K = \frac{A+a+0,25D}{0,36\varphi+14} \times 100,$$

где A – годовая амплитуда температуры воздуха (разность между средними температурами самого теплого и самого холодного месяцев года), a – среднегодовая суточная амплитуда температуры воздуха (вычислялась из средних месячных амплитуд, а те, в свою очередь, из средних суточных амплитуд), D – дефицит влажности (разность между насыщающей и фактической упругостью водяного пара в миллибарах), φ – широта места (для метеостанции Каменка равна $48^{\circ}03'$ с.ш.).

Для анализа использовались данные Гидрометеофонда (г. Тирасполь) по метеостанции Каменка, располагающейся в лесостепной части региона, за период с 1952 по 2018 г. Наблюдения на метеостанции проводились согласно требованиям «Наставлений гидрометеорологическим станциям и постам» [4]. За весь период наблюдений эта метеостанция не переносилась, возле площадки не строились сооружения, антропогенное влияние за счет роста населенного пункта исключено.

Статистические расчеты были произведены по методике, представленной в работе [1], с использованием программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлен график изменения индекса континентальности климата по Н.Н. Иванову за период 1952–2018 гг. по данным метеостанции Каменка.

Исходя из представленного на рисунке графика (ломаная), фактические значения индекса континентальности за рассматриваемый период испытывали значительные колебания в диапазоне от 98 до 158 % с коротким периодом около 3 лет. Столь широкий диапазон колебаний индекса соответствует нескольким поясам континентальности по Н.Н. Иванову [2]: слабо морскому (83–100 %), слабо континентальному (101–120 %), умеренно континентальному (121–146 %) и континентальному (147–177 %).

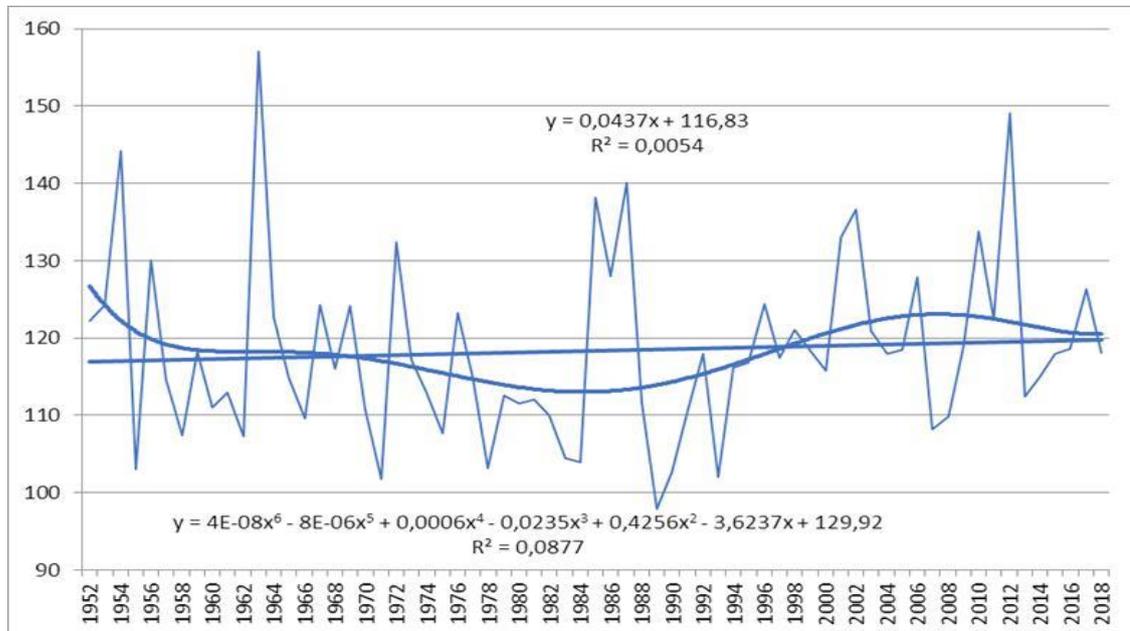


Рис. 1. Изменения индекса континентальности климата (K) по данным метеостанции Каменка за период 1952–2018 гг. (ломаная – фактические значения K, плавная кривая – аппроксимация фактических данных с помощью полинома 6-й степени, прямая (тренд) – линейная аппроксимация)

Полиномиальное сглаживание фактических данных существенно сузило диапазон колебаний индекса, ограничив его вариации в интервале значений 113–127 %, соответствующих пограничной области между слабо континентальным и умеренно континентальным поясами по Н.Н. Иванову [2]. При этом выделяются долговременный цикл с периодом 40 лет (1968–2008 гг.). Четко выделяются два полупериода: один (1968–1998 гг.) с преобладанием отрицательных аномалий индекса (уменьшение континентальности), другой (1998–2018 гг.) с преобладанием положительных аномалий индекса (возрастание континентальности) относительно средних значений.

Линейная аппроксимация фактических данных указывает на наличие тренда к некоторому возрастанию континентальности в среднем от значения 116,83 % до 119,75 %, то есть рост индекса за период наблюдений составил около 3 %. Таким образом, климат Приднестровья в среднем соответствует слабо континентальному поясу, располагаясь в пограничной области, примыкающей к умеренно континентальному климату.

Следует подчеркнуть, что указанное выше возрастание индекса континентальности не является статистически значимым (при $R_{\text{довер.}} = 0,95$), однако оно происходило на фоне статистически значимого роста температуры в целом на территории Республики Молдова [3, 7]. В связи с этим представляется необходимым проанализировать, как изменялись за рассматриваемый период показатели, входящие в формулу расчета индекса континентальности.

На рисунке 2 представлена динамика годовой амплитуды температуры воздуха A , представляющей собой разность между средними температурами самого теплого и самого холодного месяцев года.

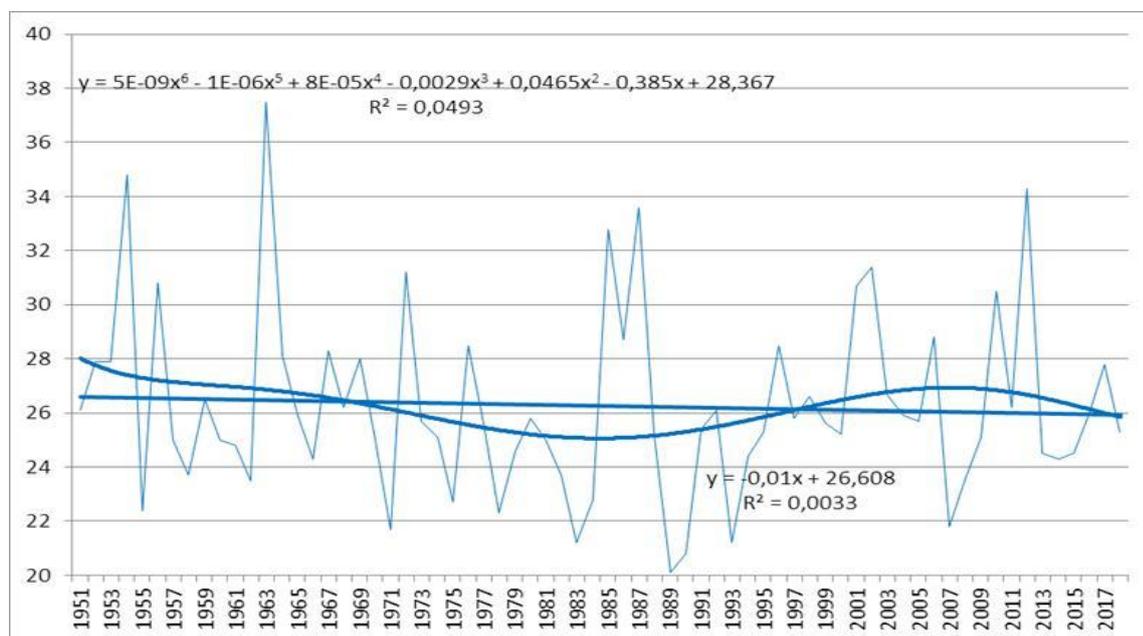


Рис. 2. Изменения годовой амплитуды температуры воздуха (A) по данным метеостанции Каменка за период 1952–2018 гг. (ломаная – фактические значения A , плавная кривая – аппроксимация фактических данных с помощью полинома 6-й степени, прямая (тренд) – линейная аппроксимация)

Фактические значения годовой амплитуды в течение периода наблюдений, как и значения индекса континентальности, испытывали колебания в значительных пределах: от 20 до 38 °C. Сглаживание фактических значений амплитуды полиномом позволяют

выявить долговременные циклы колебаний этого показателя, которые по длительности и фазе (рост – уменьшение) практически совпадают с циклами, выявленными выше для индекса континентальности. Однако линейный тренд годовой амплитуды температуры, в отличие от индекса континентальности, показывает в целом за период наблюдений не рост, а небольшое уменьшение в среднем на $0,01^{\circ}\text{C}$ в год от значения $26,60^{\circ}\text{C}$ до значения $25,94^{\circ}\text{C}$. Впрочем, уменьшение годовой амплитуды температуры также, как и увеличение индекса континентальности, не является статистически значимым (при $P_{\text{довер.}} = 0,95$).

Данные о годовой амплитуде температуры воздуха не позволяют получить представление о характере изменений амплитуды температуры воздуха в течение года. В связи с этим мы провели анализ среднемесячной суточной амплитуды температуры по метеостанции Каменка за период 1952–2018 гг. Этот показатель представляет собой разность средней максимальной и средней минимальной температуры воздуха за каждый месяц и год в целом. На рисунке 3 представлена динамика средней годовой суточной амплитуды температуры воздуха (а).

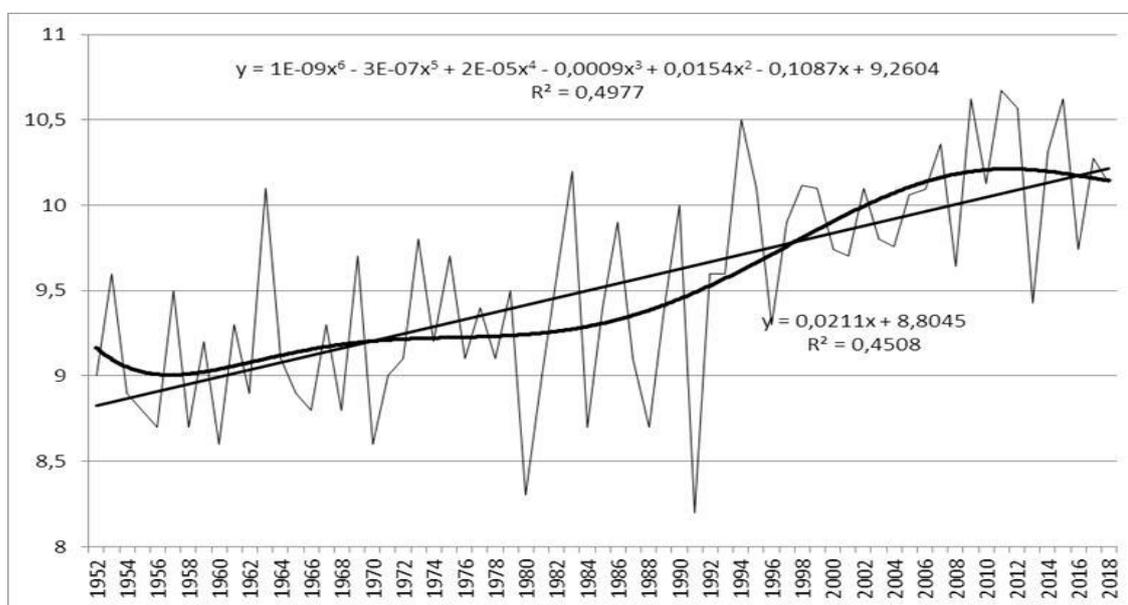


Рис. 3. Изменения средней годовой суточной амплитуды температуры воздуха (а) по данным метеостанции Каменка за период 1952–2018 гг. (ломаная – фактические значения К, плавная кривая – аппроксимация фактических данных с помощью полинома 6-й степени, прямая (тренд) – линейная аппроксимация)

Достоверность полиномиальной и линейной аппроксимации фактических данных среднегодовой суточной амплитуды температуры воздуха существенно возрастает по сравнению с индексом континентальности и годовой амплитуды температуры воздуха. При этом тренд среднегодовой суточной амплитуды температуры оказался статистически значимым на уровне $P_{\text{довер.}} = 0,99$, обозначая рост этого показателя на $0,02^{\circ}\text{C}$ в год и на $1,39^{\circ}\text{C}$ за весь период наблюдения. Обратим внимание на выделяющиеся при полиномиальной аппроксимации данных полупериоды пониженных (1970–1998 гг.) и повышенных (1998–2016 гг.) значений среднегодовой суточной амплитуды температуры, совпадающие по длительности и фазе с циклами колебаний индекса континентальности и годовой амплитуды температуры воздуха.

Как следует из таблицы 1, рост среднегодовой суточной амплитуды температуры воздуха за рассматриваемый период на 1,39 °С обусловлен возрастанием среднемесячной суточной амплитуды температуры воздуха во все сезоны года за исключением января, где суточная амплитуда за период наблюдений в среднем практически не изменилась (уменьшение на -0,07 °С). Наибольший прирост суточной амплитуды температуры за период наблюдений приходится на теплое время года. Так, с марта по август прирост амплитуды составлял более 1 °С, причем, в марте, мае и августе рост этого показателя в среднем превышал 2 °С. В то же время в период с сентября по декабрь среднее увеличение суточной амплитуды температуры не превысило 1 °С, а в январе и вовсе перешло к слабо отрицательному значению.

Рост температуры суточной амплитуды температуры в весенние месяцы хорошо коррелирует с возрастанием частоты поздних заморозков. Так, 28 апреля 2019 г. в Каменке, при максимальной дневной температуре воздуха 24°С, ночью на почве и на высоте 2 см отмечались заморозки до -4°С. При понижении температуры воздуха до -2, -3 °С погибает около 85 % цветков семечковых культур. Полная их гибель возможна при температуре -3 °С продолжительностью 4–5 ч [6].

Таблица 1

Изменение среднемесячной суточной амплитуды температуры воздуха и среднегодовой суточной амплитуды температуры воздуха по метеостанции Каменка на период 1952–2018 гг.

Месяц года	Уравнение регрессии	Изменение амплитуды за период наблюдений, °С	Коэффициент достоверности аппроксимации
I	$y = -0,001x + 6,219$	-0,07	$R^2 = 0,000$
II	$y = 0,019x + 5,945$	1,25	$R^2 = 0,084$
III	$y = 0,041x + 7,166$	2,71	$R^2 = 0,221$
IV	$y = 0,026x + 10,28$	1,72	$R^2 = 0,138$
V	$y = 0,033x + 10,87$	2,18	$R^2 = 0,239$
VI	$y = 0,020x + 11,06$	1,32	$R^2 = 0,103$
VII	$y = 0,026x + 11,14$	1,72	$R^2 = 0,182$
VIII	$y = 0,035x + 11,33$	2,31	$R^2 = 0,305$
IX	$y = 0,013x + 11,13$	0,86	$R^2 = 0,026$
X	$y = 0,014x + 9,365$	0,92	$R^2 = 0,042$
XI	$y = 0,015x + 5,806$	1,0	$R^2 = 0,048$
XII	$y = 0,010x + 5,259$	0,66	$R^2 = 0,046$
год	$y = 0,021x + 8,800$	1,39	$R^2 = 0,455$

На рисунке 4 представлена динамика за период наблюдений третьего параметра индекса континентальности – среднегодового дефицита влажности.

Дефицит влажности воздуха, входящий в формулу комплексного индекса континентальности, имеет важное значение, поскольку увеличение данного параметра свидетельствует об уменьшении концентрации водяного пара в воздухе и снижении его «парниковой» функции, что при прочих равных условиях должно сопровождаться ростом континентальности. Линейный тренд среднегодового дефицита влажности, представленный на рисунке 4, демонстрирует небольшой (около 1 мбар), но статистически значимый рост этого показателя за рассматриваемый период. На линейный тренд накладываются долговременные колебания, отличающиеся по своему характеру от долговременных колебаний амплитуды температуры воздуха. В частности, выделяются два временных промежутка (1952–1968 и 2004–2018 гг.) с преобладанием положительных аномалий и один полупериод (1968–2004 гг.) с преобладанием отрицательных аномалий

дефицита влажности воздуха. Причем положительные аномалии последнего десятилетия явно превосходят по своей величине аномалии, наблюдавшиеся в первое десятилетие наблюдений.

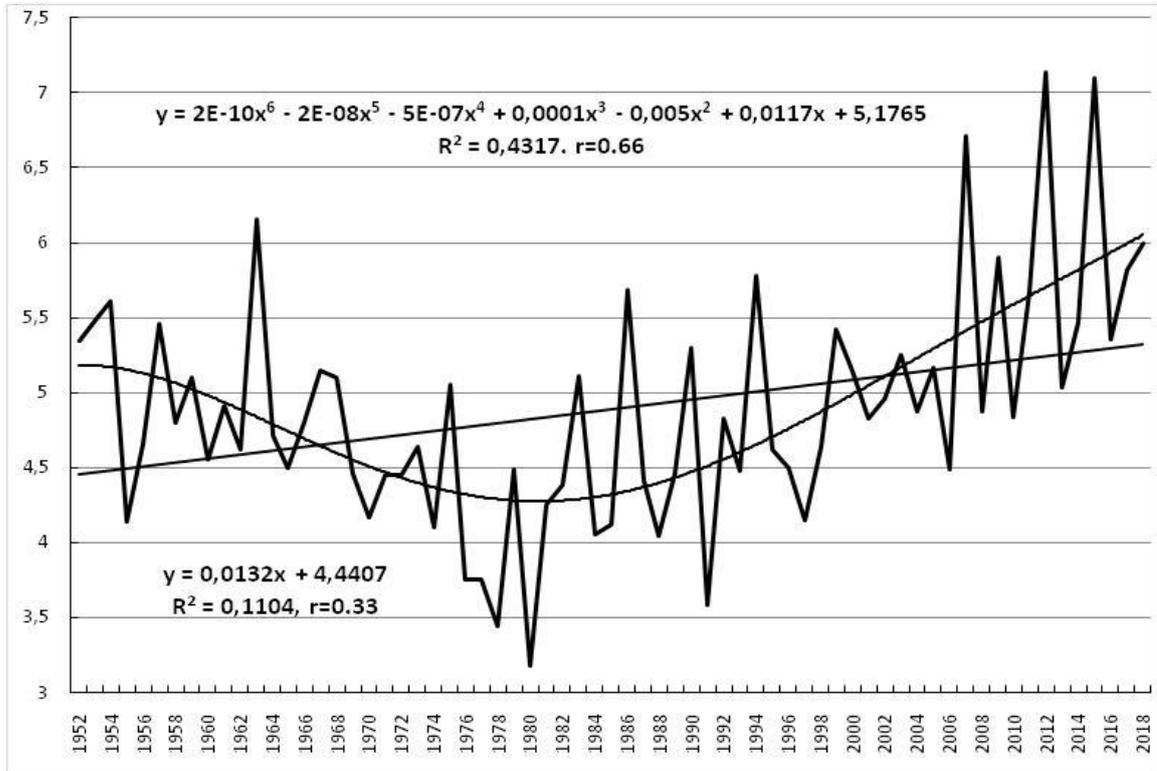


Рис. 4. Изменения среднегодового дефицита влажности (D , мбар) по данным метеостанции Каменка за период 1952–2018 гг. (ломаная – фактические значения K , плавная кривая – аппроксимация фактических данных с помощью полинома 6-й степени, прямая (тренд) – линейная аппроксимация)

В последние десятилетия в регионе наблюдался ускоренный рост средней температуры воздуха [3, 7]. Все рассмотренные выше климатические параметры также продемонстрировали рост, начиная с 1988 года. В связи с этим уместно рассмотреть более детально динамику изменения показателей, определяющих континентальность климата, за последние 30 лет (1988–2018 гг.).

Динамика входящих в формулу Иванова показателей за период 1988–2018 гг. представлена на рисунке 5.

Размах колебаний годовой амплитуды температуры воздуха (средний график) за период 1988–2018 гг. составил около 12 °С. Линейная аппроксимация фактических данных показала в среднем статистически достоверный ($P_{\text{довер.}} = 0,95$) рост годовой амплитуды на 0,10 °С/год и составил 3,13 °С за рассматриваемое 30-летие. Напомним, что в отличие от этого, для периода 1952–2018 гг. в целом линейный тренд оказался отрицательным и статистически не значимым.

Среднегодовая суточная амплитуда температуры воздуха (верхний график) за последние 30 лет также статистически достоверно (при $P_{\text{довер.}} = 0,99$) возрастала со средней скоростью 0,03 °С/год, против 0,02 °С для периода 1952–2018 гг.

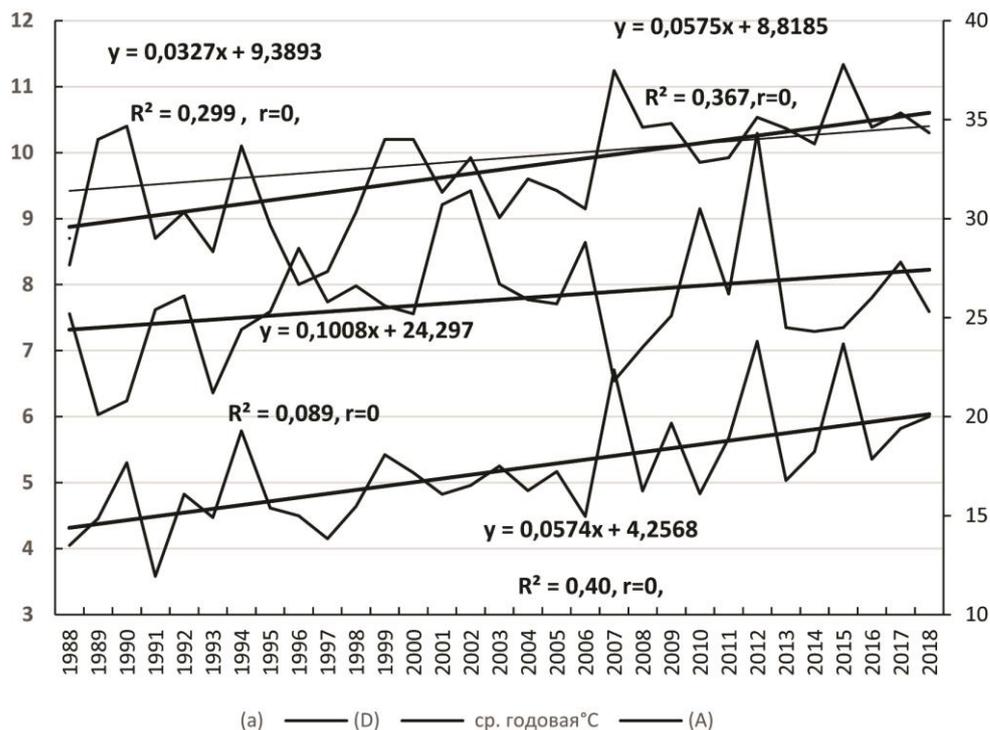


Рис. 5. Изменение годовой (A) и среднегодовой суточной (a) амплитуды температуры воздуха, среднегодового дефицита влажности (D, мбар) и годовой температуры воздуха °C по данным метеостанции Каменка за период 1988–2018 гг.

Тренд среднегодового дефицита влажности воздуха (нижний график) за период 1988–2018 гг. также оказался положительным. Этот показатель за последние три десятилетия возрастал со средней скоростью на 0,06 мбар/год, что составило 1,78 мбар за данный период. В то же время темп роста дефицита влажности воздуха за период 1952–2018 гг. наблюдался на уровне 0,01 мбар/год.

Рост составляющих комплексного индекса континентальности в течение последнего 30-летия происходил на фоне роста среднегодовой температуры воздуха (сплошная ломаная на верхнем графике). Скорость роста среднегодовой температуры за этот период в среднем составила 0,04 °C/год. Возможно, что глобальное потепление, проявившееся на региональном уровне, явилось решающим фактором, обусловившим ускоренный рост показателей континентальности климата в течение последних десятилетий, что, в свою очередь, привело к росту на статистически достоверном уровне комплексного индекса континентальности (рис. 6).

В течение временного периода 1988–2018 гг. индекс континентальности в среднем возрастал на 0,47 % в год, в результате за 30 лет он увеличился на 14 %, охватывая интервал значений от 112 % до 126 %, соответствующий пограничной области слабо континентального и умеренно континентального поясов. В то же время на фоне линейного тренда колебания фактических годовых значений индекса континентальности происходили в диапазоне 98–150 %, то есть почти в тех же пределах, что и для периода 1952–2018 гг. При этом с 1988 по 1994 год преобладали отрицательные отклонения значений индекса от линейного тренда, в период 1994–2006 гг. – положительные отклонения, в период 2006–2010 гг. – короткопериодная отрицательная аномалия, в период 2010–2013 гг. – короткопериодная положительная аномалия. Можно предположить, что, начиная с 2014 года, климат в регионе находится в начальной фазе долгопериодного понижения континентальности (рис. 1 и рис. 6).

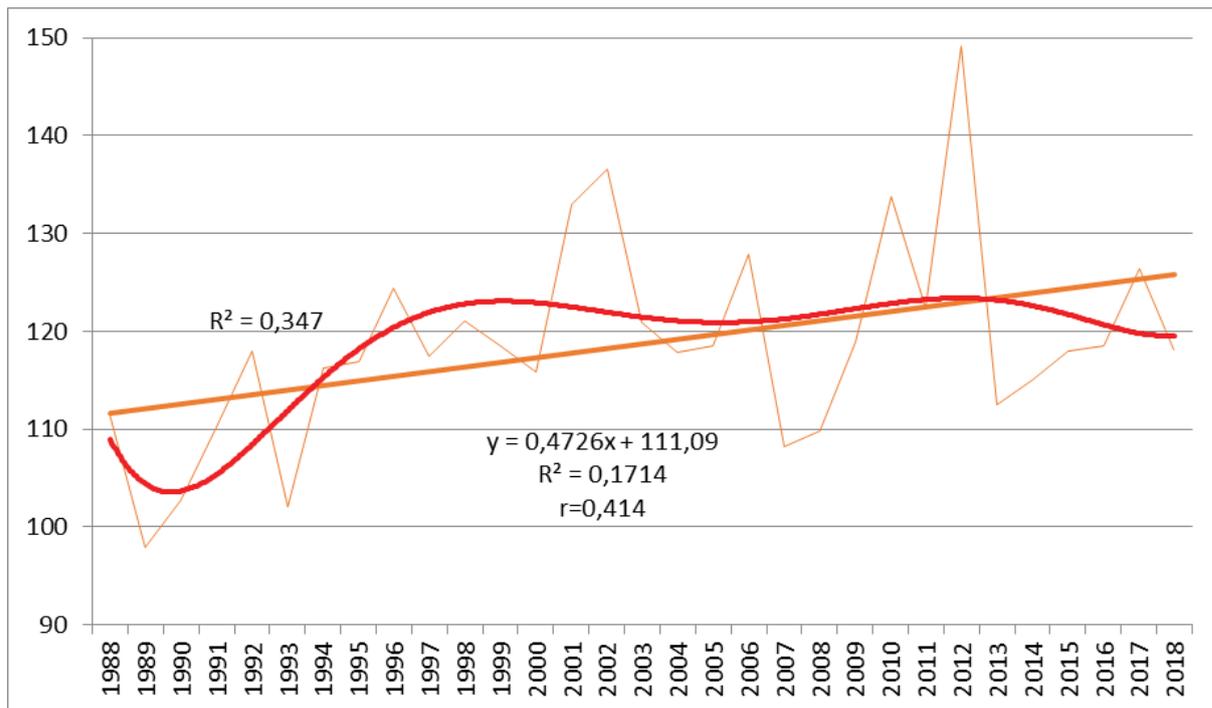


Рис. 6. Изменение индекса континентальности климата (K) по данным метеостанции Каменка за период 1988–2018 гг. (ломаная – фактические значения K , плавная кривая – аппроксимация фактических данных с помощью полинома 6-й степени, прямая (тренд) – линейная аппроксимация)

Обратим внимание, что колебания индекса континентальности могли бы быть и более значительными в случае синхронного изменения всех его составляющих. В действительности годовые колебания показателей континентальности климата происходят независимо друг от друга, иногда даже в противофазе, что, естественно, снижает значение индекса континентальности (рис. 5). Из сравнения рис. 5 и рис. 6 следует, что характер кривой колебаний фактических значений индекса континентальности определяется, главным образом, значениями годовой амплитуды температуры воздуха.

Выводы

1. Вариации комплексного индекса континентальности на территории Приднестровья за период 1952–2018 гг. наблюдались в широком интервале значений 98–158 %, простирающихся от слабо морского до континентального климата, испытывая короткопериодные (около 3 лет) и долгопериодные (около 40 лет) колебания. Однако значения индекса континентальности в среднем соответствовали пограничной области слабо континентального и умеренно континентального поясов.

2. Линейная аппроксимация фактических данных указывает на наличие за период 1952–2018 гг. тренда к возрастанию индекса континентальности (0,05 %/год – статистически не значим), среднегодовой суточной амплитуды температуры воздуха (0,02°C/год – статистически значим), среднегодового дефицита влажности воздуха (0,01 мбар/год – статистически значим). Годовая амплитуда температуры показала в целом за период наблюдений не рост, а небольшое статистически не значимое уменьшение в среднем на 0,01°C.

3. Наибольший прирост амплитуды суточной температуры приходится на теплое время года: с марта по август прирост амплитуды составлял более 1 °С, а в марте, мае и

августе ее рост, в среднем, превышал 2 °С. В то же время в период с сентября по декабрь среднее увеличение суточной амплитуды температуры не превысило 1 °С, а в январе и вовсе перешло к слабо отрицательному значению.

4. За последние 30 лет (1988–2018 гг.) наблюдался статистически значимый рост индекса континентальности (на 0,47 % в год) и всех его составляющих: годовой амплитуды температуры воздуха (на 0,10 °С/год), среднегодовой суточной амплитуды температуры воздуха (на 0,03 °С/год), среднегодового дефицита влажности воздуха (на 0,06 мбар/год). Рост континентальности климата происходил на фоне роста среднегодовой температуры воздуха (на 0,04 °С/год).

5. Колебания показателей континентальности климата происходили независимо друг от друга, иногда даже в противофазе. Характер кривой колебаний фактических значений индекса континентальности, определялся главным образом значениями годовой амплитуды температуры воздуха.

Литература

1. Долгов Ю.А. Статистическое моделирование: Учебник для вузов. 2-е издание, доп. Тирасполь: Полиграфист, 2011. 352 с.
2. Иванов Н.Н. Пояса континентальности земного шара // Изв. Всесоюзного Географического общества, 1959. Т. 91. Вып. 5. С. 410–423.
3. Коробов Р., Тромбицкий И., Сыродоев Г., Андреев А. Уязвимость к изменению климата: Молдавская часть бассейна Днестра. Кишинев, 2014. 336 с.
4. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам, выпуск 3, часть 1, Л.: Гидрометиздат, 1985. 301с.
5. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: МГУ, 1999. 610 с.
6. Хандожко Л.А. Экономическая метеорология. С-Петербург: Гидрометиздат, 2005. С. 367.
7. Atlas. Resursele climatice ale Republicii Moldova / M. Nedelcov, V. Răileanu, L. Chirică ș.a.; red. șt.: L. Apostol, V. Sofroni. Ch.: Î.E.P. Știința, 2013. 76 p.

CLIMATE CONTINENTALITY CHANGE IN TRANSNISTRIA

**V.V. Kolvenko, I.P. Kapitalchuk, Yu.A. Dolgov, L.A. Ershov,
A.V. Gorobets, A.S. Vieru, V.O. Mayboroda, A.V. Sizova**

The paper assesses the change in the index of continental climate and its components in the territory of Transnistria for the period 1952–2018. The growth of the index of continentality and all its components is revealed. It is shown that over the past three decades, the rate of change of the considered climatic indicators has increased.

Keywords: climate, air temperature, amplitude, moisture deficit, climate continental index.

УДК 641

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННОЙ РЕМЕДИАЦИИ ЧЕРНОЗЁМА ОБЫКНОВЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ФИТОТЕСТА

И.П. Лобзенко¹, Т.В. Бауэр², С.Н. Сушкова¹,
С.С. Манджиева¹, Т.М. Минкина¹, А.В. Барахов¹

¹Кафедра почвоведения и оценки земельных ресурсов Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия, e-mail: bkmzuo@yandex.ru

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия

Изучена технология сорбционной ремедиации загрязненного тяжелыми металлами чернозёма обыкновенного карбонатного биочаром, изготовленным из лузги подсолнечника. Эффективность данной технологии была оценена *in vitro* с помощью фито-теста на основе редиса. Опыт проводился при разных уровнях загрязнения. Опыт показывает, что биочар возможно применять как в качестве удобрения, так и в качестве средства для восстановления загрязнённых почв.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, восстановление почвы, углеродистый сорбент, фитотоксичность, индекс токсичности фактора.

Введение

В настоящее время актуальной является проблема загрязнения почв различными поллютантами. Одними из наиболее опасных поллютантов являются тяжёлые металлы (ТМ). В отличие от органических поллютантов, большинство ТМ не подвергается химической или биологической деградации и накапливается в почвах в течение длительного времени. Попадая из почвы в растения, ТМ по пищевым цепям также попадают и в организм человека, вызывая различные нарушения здоровья [11].

Для инактивации ТМ в почвах применяют технологию сорбционной ремедиации почв. Эта технология является выгодной в экономическом плане, так как не требует выемки загрязнённого слоя из участка. Также она является безопасной в экологическом плане, так как сокращает механическое и химическое воздействие человека на почву [10]. В качестве углеродистого сорбента все чаще используют биочар (биоуголь). Его получают, в основном, путём пиролиза растительных остатков. Биочар представляет собой углеродистый сорбент графитоподобного строения, который обладает большой удельной площадью поверхности и высокой пористостью, а также большим содержанием углерода, и выступает субстратом для многих микроорганизмов, полезных для растений [9, 14, 15].

Для оценки эффективности действия сорбентов на загрязнённых почвах используют метод фитотестирования. Основным методом определения фитотоксичности почв является лабораторный метод, так как он является экспрессным, дешёвым и сравнительно простым в исполнении. Данный метод используется многими зарубежными и отечественными исследователями [1, 5, 14, 15]. Цель работы состояла в оценке эффективности различных доз биочара при ремедиации чернозёма обыкновенного с помощью фито-теста.

Методы

Для оценки эффективности различных доз биочара на фитотоксичность искусственно загрязненной почвы был заложен модельный эксперимент. Исследуемая почва – чернозём обыкновенный карбонатный среднемощный тяжелосуглинистый на лёссовидных суглинках, отобранный с целинного участка особо охраняемой природной территории «Персиановская заповедная степь». Тест-растением являлся редис (*Rapha-*

nus sativus radicola), однолетнее овощное растение, обладающее высокой чувствительностью к загрязнению почвы. Также редис отличается быстрым прорастанием семян и почти стопроцентной всхожестью, которая заметно уменьшается в присутствии загрязняющих веществ. Помимо этого, у побегов редиса также наблюдаются заметные морфологические изменения под действием загрязнителей: задержка роста, искривление побегов, уменьшение длины и массы корней.

В пластиковые контейнеры объемом 100 мл помещали по 100 г исследуемой почвы, перетертой через сито 1 мм. Затем вносили оксид меди (II) в концентрациях 300 мг/кг и 2 000 мг/кг в пересчёте на Cu. Через месяц после загрязнения в почву добавляли биочар в дозах 0,5 %, 1 %, 2,5 %, 5 %. Дозы сорбента выбирались исходя из литературных данных [13, 15, 16] и результатов экспериментов с использованием фитотеста. Повторность опыта 3-кратная. Влажность образцов в течение всего опыта поддерживалась на уровне 60 % от полной полевой влагоёмкости. Через 3 недели инкубации Cu с биочаром в почве были посеяны семена *Raphanus sativus radicola*. Через 7 дней измерены длины корней и побегов анализируемых растений, после чего растения высушивались до воздушно сухого состояния и измерялась их биомасса [8]. Далее рассчитывался индекс токсичности для каждого фактора с целью определения токсичности исследуемой почвы до и после загрязнения. Индекс токсичности оцениваемого фактора для каждого биологического тест-объекта определялся по формуле [6, 7]:

$$\text{ИТФ} = T_{\text{Ф0}} / T_{\text{Фк}},$$

где $T_{\text{Ф0}}$ – величина измеряемого показателя в исследуемом варианте, $T_{\text{Фк}}$ – на контроле.

Для оценки токсичности фактора использовалась следующая шкала: VI класс токсичности (стимуляция) – ИТФ > 1,10; V (норма) – 0,91–1,10; IV (низкая токсичность) – 0,71–0,90; III (средняя токсичность) – 0,50–0,70; II (высокая токсичность) – < 0,50; I (сверхвысокая токсичность) – среда не пригодна для жизни тест-объекта.

Статистическая обработка данных произведена с использованием программы STATISTICA 2010 и Microsoft Excel.

Результаты

Токсическое действие металла на растение можно проследить по наиболее наглядному признаку – росту корневой системы, которая является первым барьером на пути транслокации токсических веществ [12]. Загрязнение Cu в дозах 300 мг/кг и 2000 мг/кг оказало токсический эффект на редис. С увеличением дозы меди негативный эффект усиливался (рис.). В образцах с загрязнением 300 мг/кг снижение длины корней составило 56 %, а длины побегов – 32 %. При загрязнении в дозе 2000 мг/кг длина корней снизилась на 65 %, побеги не появились.

Результаты показывают, что внесение биочара в различных дозах в чернозём обыкновенный увеличивает длину корней и побегов редиса. Наибольшая длина корней наблюдается при дозе сорбента 2,5 % и равна 47,8 мм, что на 10 мм больше по сравнению с контролем (табл.). С увеличением дозы внесения биочара его положительное действие на длины корней и побегов снижается. Это объясняется тем, что биочар сорбирует на себя питательные вещества, делая их менее доступными [2]. При дозе загрязнения 300 мг/кг внесение 0,5 % биочара на морфобиометрические параметры редиса не оказало. При дозе биочара 1 % влияние на рост корней и побегов становится заметным: длина побегов и корней увеличилась (табл.). Максимальный же эффект наблюдается при внесении биочара в дозе 2,5 %: рост корней увеличился на 56 %, а побегов – на

54 % и максимально приблизились к значениям контрольного образца (рис., А). При внесении биочара в дозе 5 % эффект сохраняется.

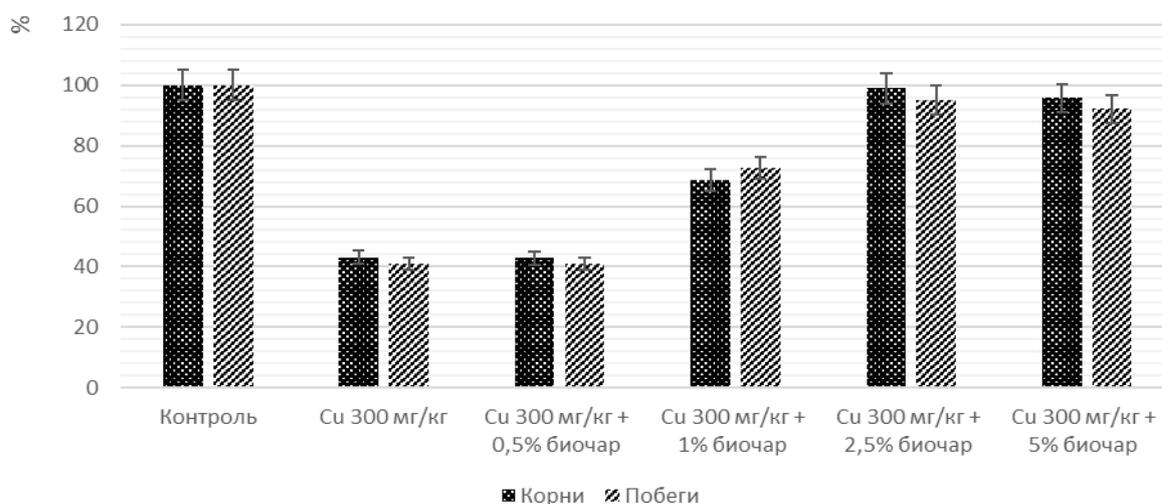
Таблица

Средние длины корней и побегов *Raphanus sativus radicola* (мм) и биомасса

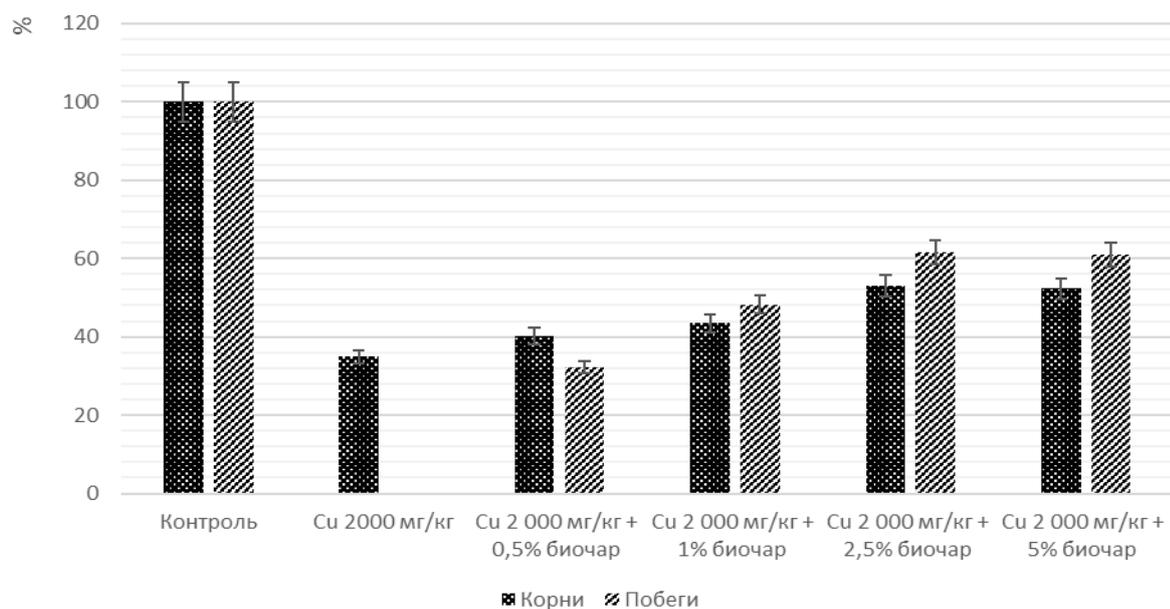
Название образца	Длина корня	Длина побега	биомасса, г
Контроль	37,30 ± 2,70	20,50 ± 2,72	3,86
Контроль + 0,5 % биочар	38,60 ± 2,8	23,60 ± 2,89	3,95
Контроль + 1 % биочар	41,80 ± 1,98	37,20 ± 1,69	4,08
Контроль + 2,5 % биочар	47,60 ± 4,27	35,40 ± 2,25	4,68
Контроль + 5 % биочар	39,40 ± 3,44	29,90 ± 2,38	4,12
Cu 300 мг/кг	16,10 ± 1,56	8,40 ± 3,20	1,64
Cu 2000 мг/кг	13,00 ± 2,00	0,00 ± 0,00	0,87
Cu 300 мг/кг + 0,5 % биочар	15,20 ± 3,65	11,90 ± 2,42	1,93
Cu 300 мг/кг + 1 % биочар	20,30 ± 1,95	18,30 ± 2,31	2,38
Cu 300 мг/кг + 2,5 % биочар	23,00 ± 1,94	19,10 ± 2,13	2,76
Cu 300 мг/кг + 5 % биочар	23,80 ± 2,91	13,20 ± 2,87	2,64
Cu 2000 мг/кг + 0,5 % биочар	15,00 ± 2,70	6,60 ± 1,78	1,46
Cu 2000 мг/кг + 1 % биочар	16,20 ± 1,20	9,90 ± 1,73	1,68
Cu 2000 мг/кг + 2,5 % биочар	19,80 ± 1,99	12,60 ± 1,58	1,90
Cu 2000 мг/кг + 5 % биочар	19,50 ± 3,71	12,40 ± 1,84	1,84

При загрязнении в 2 000 мг/кг доза сорбента 0,5 % оказала стимулирующий эффект на рост побегов. Длина корней при этом существенно не изменилась. С увеличением дозы биочара его воздействие на рост *Raphanus sativus radicola* усиливалось. При дозе сорбента 2,5 % длина корней увеличилась на 39 %, а побегов – на 86 %. Эффект сохраняется при увеличении дозы внесения (рис., Б).

На основе расчётов ИТФ установлено, что внесение в чернозём обыкновенный карбонатный углеродистых сорбентов оказало стимулирующий эффект на рост редиса. Наибольшая стимуляция наблюдается при дозе биочара 2,5 % (ИТФ = 1,44 – VI класс токсичности). С увеличением дозы загрязнения токсичность чернозёма обыкновенного карбонатного для *Raphanus sativus radicola* усиливается. Индекс токсичности среды при загрязнении Cu в дозе 2000 мг/кг существенно ниже, чем при дозе 300 мг/кг. Тем не менее, для *Raphanus sativus radicola* обе дозы являются высоко токсичными (ИТФ < 0,50 – II класс токсичности среды).



А)



Б)

Рисунок. Влияние различных доз внесения биочара на длину корней и стеблей *Raphanus sativus radicala*: А) – при дозе загрязнения 300 мг/кг Cu, % от контроля; Б) – при дозе загрязнения 2 000 мг/кг Cu, % от контроля

Внесение биочара в дозе 1 % в загрязнённый 300 мг/кг Cu чернозём обыкновенный карбонатный понизило класс токсичности почвы до средней (ИТФ = 0,68 – III класс токсичности). Дозы сорбента 2,5 % и 5 % ещё больше снизили токсичность среды (ИТФ = 0,89 при 2,5 % и 0,85 при 5 % биочара – IV класс токсичности). При загрязнении Cu в дозе 2 000 мг/кг наилучший эффект также вызван внесением биочара в дозе 2,5 % – токсичность среды снижена до III класса. Более слабый эффект применения объясняется очень высоким уровнем загрязнения.

Заключение

Установлено стимулирующее действие биочара на черноземе обыкновенном на рост *Raphanus sativus radicala*, что выразилось в увеличении длин корней и побегов, а также в увеличении биомассы. Загрязнение медью чернозёма обыкновенного карбонатного в дозах 300 мг/кг и 2 000 мг/кг отрицательно отразилось на морфологических показателях растений. Внесение биочара оказало положительный эффект на всех дозах загрязнения. На варианте с почвой, загрязненной 300 мг/кг Cu, внесение биочара позволило вырастить растения, сходные по морфометрическим показателям с контрольными.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19–29–05265 мк и гранта Президента МК-2973.2019.4.

Литература

1. Анишкина М.В. Мутагенный и токсический эффекты у растений *Tradescantia* (clon 02) и *Arabidopsis thaliana* (L.) Neunh., индуцированные нефтью и нефтепродуктами автореф... дис. кан. наук. Сыктывкар, 2006. 24 с.
2. Асташова Е.Ф., Горовцов А.В. Дегидрогеназная активность чернозема обыкновенного карбонатного в условиях загрязнения медью. Материалы XXV Международной научной кон-

ференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов -2018». Москва: МГУ, 2018. С. 15–16.

3. Барсукова В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам: аналитический обзор. Серия «Экология». Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1997. Вып. 47. С. 1–67.

4. Белюченко И.С. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета, 2014. № 95(01). С. 1–32.

5. Блинова З.П. Биотестирование почвенного покрова городских территорий с использованием проростков *Raphanus sativus* // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки, 2014. № 1. С. 18–23.

6. Волкова И.Н. Экологическое почвоведение: учебное пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2013. 112 с.

7. Волкова И.Н., Кондакова Г.В. Экологическое почвоведение (лабораторные занятия для студентов-экологов (бакалавров)): метод. указания Ярославль: ЯрГУ, 2002. 35 с.

8. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Издательство стандартов, 1984. 28 с.

9. Григорьян Б. Р., Грачев А. Н., Кулагина В. И., Сунгатуллина Л. М., Кольцова Т. Г., Рязанов С. С. Влияние биоугля на рост растений, микробиологические и физико-химические показатели мало гумусированной почвы в условиях вегетационного опыта // Вестник Казанского технологического университета, 2016. Том 19. № 11. С. 185–189.

10. Копщик Н.Г., Копщик С.В., Смирнова И.Е. Альтернативные технологии ремедиации техногенных пустошей в кольской субарктике // Почвоведение, 2016. № 11. С. 1375–1391.

11. Копщик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение, 2014. № 7. С. 851–851.

12. Ильин В.Б., Степанова М.Д. Тяжелые металлы – защитные возможности почв и растений-урожае // Химические элементы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1982. С. 73–92.

13. Beesley L., Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar // Environmental pollution, 2011. Vol. 159. Is. 2. P. 474–480.

14. Gorovtsov A. V., Minkina T. M., Mandzhieva S. S., Perelomov L. V., Soja G., Zamulina I. V., Yao J. The mechanisms of biochar interactions with microorganisms in soil // Environmental Geochemistry and Health, 2019. P. 1–24.

15. Joseph S., Lehmann J. Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 2009. 438 p.

16. Wang T., Sun H., Ren X., Li B., Mao H. Evaluation of biochars from different stock materials as carriers of bacterial strain for remediation of heavy metal-contaminated soil // Scientific Reports, 2017. T. 7. № 1. P. 1–10.

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF SORPTION REMEDIATION OF HAPLIC CHERNOZEM WITH THE USE OF FITO TEST

I.P. Lobzenko, T.V. Bauer, S.N. Sushkova, S.S. Mandzhieva, T.M. Minkina, A.V. Barahov

The technology of sorption remediation of haplic chernozem contaminated with heavy metals by biochar made from sunflower husk was studied. The effectiveness of this technology was evaluated *in vitro* using a radish-based phyto-test. The experiment was carried out at different levels of pollution. Results shows that biochar can be used both as fertilizer and for restoring of contaminated soils.

Keywords: heavy metals, soil restoration, carbon sorbent, phytotoxicity, factor toxicity index.

УДК 615:54

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛЛОВ В ЭКОЛОГИИ

В.В. Люленова, Ю.Л. Малаештян

*Приднестровский Государственный Университет им. Т. Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: valentina.lulenova@gmail.com*

Статья представляет собой краткий обзор об использовании наноматериалов и наноразмерных метал-органических каркасных структур (МОКС) в экологии. Показана возможность использования гибридных пористых материалов, как целевых адсорбентов токсических веществ, таких как гербициды или ионы хрома (VI) из почвы и водоемов. Наноматериалы для экологии рассматриваются в нескольких аспектах: как фильтры, катализаторы разложения, адсорбенты токсических веществ.

Ключевые слова: металлы, наночастицы, полимеры, экология.

Введение

В настоящее время наноразмерные материалы используются во многих областях. Наночастицы проявляют специфические и разнообразные физико-химические свойства. Интересна возможность использования наноматериалов в области экологии для обезвреживания токсических веществ. Есть необходимость изучения механизмов их действия в биологических системах и возможных негативных последствий на окружающую среду и здоровье человека [2].

Цель нашей работы провести обзор литературных источников, посвященных применению наноразмерных частиц для защиты окружающей среды; рассмотреть возможные применения нанотехнологий в фильтрующих материалах, в качестве фотокатализаторов для разложения опасных веществ, а также рассмотреть безопасность наноматериалов.

Основная часть

Одно из перспективных направлений использования **фильтров** на основе наночастиц для очистки воды и воздуха перед сбросом отработанной воды и газов промышленных предприятий в окружающую среду. Наночастицы используются особенно для смягчения и удаления ионов или органических соединений из воды. Некоторые авторы описывают наномембраны, способные избирательно удалять токсичные частицы или ионы [5]. Обычные фильтры очень быстро загрязняются различными химическими веществами, или микроорганизмами. Применение наночастиц серебра (Ag) для предотвращения микробиологического загрязнения фильтров. В работе [14] показано, что полное уничтожение бактерий, контактирующих с покрытым наночастицами серебра фильтром, происходит за 60 минут.

Еще один пример – применение наночастиц алюминия [10]. Наночастицы оксида алюминия со средним размером частиц 40 нм способны очень эффективно адсорбировать формальдегид [6]. Для этого используется фильтр, покрытый частицами алюминия размером 2–4 нм с удельной площадью поверхности 450–600 м²/г. Авторами был сделан вывод о гораздо большей эффективности наночастиц по сравнению с обычными НЕРА-фильтрами.

В тоже время сами наночастицы также могут представлять опасность для окружающей среды. Поэтому необходимо применение фильтрующих материалов для задерж-

ки самих наночастиц. Существующие НЕРА-фильтры обладают высокой эффективностью (99,97 %) только для частиц, больших 0,3 микрон [13]. Использование в фильтрах гранул диаметром от 150 до 500 микрон из различных наноматериалов позволяет достигнуть высокой эффективности задержки частиц размером 10–100 нм. [13]. Одновременно нанофильтры обладают большим сроком службы и большей эффективностью. Свойства нанофильтров зависят от применяемых наночастиц – от их состава, морфологии. Очень часто для этого применяются керамические мембраны с нанопокрытиями частицами оксида титана, оксида железа, серебра их размеры и применение представлены в таблице.

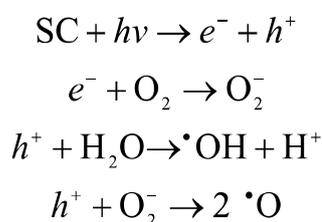
Таблица

Наночастицы и их применение

Вид частиц	Размер частиц, нм	Применение
Оксид титана	20–30	Химическая защита Водопроницаемый фотокатализатор
Оксид железа	4–6	Сорбент, катализатор
Серебро	1–70	Предотвращение биозагрязнения
Ферроксан	100	Сопrotивление кислотам, оксидам
Углеродные нанотрубки	1–9	Сорбент, электро- и теплопроводность

Нанотехнологии также могут помочь решать проблему **разложения токсических** химических веществ. Например, трихлорэтилен (ТХЭ) широко используется как промышленный растворитель. Он применяется в красках, клеях и пятновыводителях, и оказывает высокое токсическое действие и его обнаруживают на рабочих местах, пище, питьевой воде [7, 17]. Разложение ТХЭ предлагается делать это с помощью нульвалентных ионов железа. Частицы готовились распылением раствора семи водного сульфата железа, стабилизированного карбоксиметилцеллюлозой, в атмосфере азота, и смешением с боргидридом в молярном соотношении 2:1 [6]. Было показано, что скорость разложения трихлорэтилена очень сильно зависит от кинетики его десорбции из твердого сорбента, присутствие ПАВ может ускорять процесс разложения за счет увеличения скорости десорбции. Добавление растворимых органических веществ может препятствовать разложению ТХЭ наночастицами железа.

Для разложения токсических веществ часто используется **фотокатализ**. Например, при облучении полупроводникового соединения (SC) образуются электроны проводимости (e^-) и дырки (h^+), которые, взаимодействуя с кислородом и водой, образуют активные формы кислорода, такие как O_2^- , $\cdot OH$, $HO_2\cdot$, $O\cdot$



Наиболее исследуемый фотокатализатор – диоксид титана. Пленки наноразмерного TiO_2 толщиной 13,42 микрон при облучении их светом с длиной волны 365 нм при температуре 20°C полностью разлагают различные хлороорганические пестициды (гексохлорид бензола, дикофол, циперметрин и т. п) в течение 45 минут [16]. Эти вещества очень токсичны и, несмотря на двадцатилетний запрет на применение продукты их раз-

ложения, и сами вещества все еще встречаются в еде и поверхностных водах, поэтому разложение таких соединений является важной экологической задачей.

Можно использовать наночастицы и для **адсорбции**, удаления из воды нефти и нефтепродуктов. Для этого предлагают использовать нанокompозит, состоящий из слоенного вермикулита и углеродных нанотрубок с внешним диаметром 5–10 нм [18]. Нанокompозит превосходит обычные применяемые сорбенты по эффективности поглощения нефтепродуктов на 1–2 порядка, т. к. у наночастиц значение удельной поверхности велико, эффективность адсорбции оказывается гораздо выше, в сравнении с другими материалами при этом эффективность адсорбции зависит от pH среды и температуры.

В качестве адсорбентов предлагается использовать металлоорганические каркасные структуры (МОКС), которые являются пористыми кристаллическими материалами, синтезированные путем связывания ионов металлов с органическими лигандами. В наших предыдущих работах было показано исследование МОКС с магнитными, адсорбционными и люминисцентными свойствами [3, 4, 11,12].

Группа профессора О. Яги из Университета Калифорнии в Беркели получила впервые МОКС из экологических чистых ионов металлов, таких как Ca^{2+} и нетоксичных природных лигандов таких как лактат, что позволяет применение этих соединений в сельском хозяйстве в качестве экологически безопасных фунгицидов [15]. Два исследуемых пористых соединения $\text{Ca}_{14}(\text{L-лактат})_{20}(\text{ацетат})_8(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (MOF-1201) и $\text{Ca}_6(\text{L-лактат})_3(\text{ацетат})_9(\text{H}_2\text{O})$ (MOF-1203), построены из ионов Ca^{2+} и L-лактата $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]$, где ионы Ca^{2+} соединены с карбоксилатными и гидроксильными группами лактата и образуют трехмерную структуру. Они являются очень пористыми, и могут инкапсулировать часто используемые в сельском хозяйстве фунгициды, цис-1,3-дихлорпропен и хлорпикрин, которые широко используются для защиты растений, (например, клубники и помидор), от болезней. MOF-1201 показывает в 100 раз более низкую скорость высвобождения по сравнению с жидкостью цис-1,3-дихлорпропен в тех же условиях испытаний (25°C , расход воздуха $1\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$). Гидролиз MOF-1201 в воде делает его первым примером разлагаемого пористого твердого носителя для таких фунгицидов.

Другое практическое использование МОКС в экологии: соединение, которое может адсорбировать ионы хрома (VI) в воде. Известно, что соединения Cr (VI) токсичны для биологических систем и очень вредны для здоровья человека, так как по сравнению с другими токсичными тяжелыми металлами оксианионы Cr (VI) хорошо растворимы в водной фазе практически во всем диапазоне pH и подвижны в подземной среде. Группа профессора Г. Янг провели систематическое анионообменное исследование трехмерного катионного триазолата серебра МОКС – $\{\text{Ag}_3[\text{Ag}_5(3,5\text{-Ph}_2\text{tz})_6](\text{NO}_3)_2\}_n(\mathbf{1}\text{-NO}_3)\text{tz}^- = 3,5\text{-diphenyl-1,2,4-triazolate}$ [9]. Соединение $\mathbf{1}\text{-NO}_3$ показало быструю адсорбцию Cr (VI) из водного раствора с высокой емкостью ($37,0\text{ мг/г}$ или $1,72\text{ моль моль}^{-1}$). Кроме того, $\mathbf{1}\text{-NO}_3$ отображает хорошую селективность в отношении Cr (VI) по отношению к обычным мешающим анионам, таким как NO_3^- , SO_4^{2-} (в меньшей степени, Cl^- и ClO_4^-).

Нанотехнологии предлагают также синтезировать нанополимеры, которые отличаются высокой скоростью деградации и практически полным разложением, вместо широко используемых сейчас полимеров, таких как полиэтилен или полипропилен которые разлагаются в течение многих лет.

Наряду с положительным влиянием наноматериалов есть опасность, связанная с химическими свойствами наночастиц, способными взаимодействовать с живыми системами. Так, некоторые наночастицы проникая в живые организмы, могут образовать

суперактивные частицы – радикалы разной природы, сильные окислители (перекиси, синглетный кислород), способные нарушать метаболические процессы, воздействуя на ДНК, РНК и другие биологические объекты клетки [1]. Поэтому важным является дозиметрия наночастиц в окружающей среде и живых организмах, это требует специальных приборов и специальных методик изучения токсикологических свойств наночастиц. Таким образом наноматериалы могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на окружающую среду и здоровье, поэтому одновременно с созданием новых классов наноматериалов и изучением их свойств, должно происходить формирование нового государственного экологического законодательства в сфере нанотехнологий, которое определит перспективы их дальнейшего развития.

Литература

1. Кричевский Г.Е. Опасность и риски нанотехнологий и наноматериалов // Нанотехнологии и охрана здоровья, 2010. Том 2. № 3. С. 10–24.
2. Лысцов В.Н. Проблемы безопасности нанотехнологий. М.: МИФИ, 2007, С. 70.
3. Малаештян Ю.Л., Люленова В.В. Металл-органические каркасные структуры как транспортёры лекарств // Вестник Приднестровского Университета, 2019. № 2(62). С. 102–105.
4. Ayhan O., Malaestean I.L., Ellern A., van Leusen J., Baca S.G., Kögerler P. Assembly of Cerium (III) 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylate-based Metal–Organic Frameworks by Solvent Tuning // Cryst. Growth & Des. 2014. 14(7). P. 3541–3548.
5. Bartels C., Lai K., Wilf M. New Generation of Low Fouling Nanofiltration Membranes. April, 2007, EDS Conference, Halkidiki, Greece.
6. He F., Zhao D. Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers // Environ. Sci. Technol., 2007. № 41. P. 6216–6221.
7. Khan S., Priyamvada S., Khan S.A., Khan W., Farooq N., Khan F., Yusufi A.N.K. Effect of trichloroethylene (TCE) toxicity on the enzymes of carbohydrate metabolism, brush border membrane and oxidative stress in kidney and other rat tissues // Food and Chemical Toxicology, 2009. № 47. P. 1562–1568.
8. Kim J., Bruggen B.V. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment // Environmental Pollution, 2010. № 158. P. 2335–2349.
9. Li L-L., Feng X-Q, Han R-P, Zang S-Q., Yang G. Cr (VI) Removal via Anion Exchange on a Silver-Triazolate MOF // Journal of Hazardous Materials, 2017. № 321. P. 622–628.
10. Li H-W., Wu C-Y., Tepper F., Lee J-H, Lee C.N. Removal and retention of viral aerosols by a novel alumina nanofiber filter // Aerosol Science, 2009. № 40. P. 65–71.
11. Malaestean I.L., Kravtsov V.Ch., Lipkowski J., Cariati E., Righetto S., Marinotto D., Forni A., Fonari M.S. Inorg. Partial in Situ Reduction of Copper (II) Resulting in One-Pot Formation of 2D Neutral and 3D Cationic Copper(I) Iodide-Pyrazine Coordination Polymers: Structure and Emissive Properties // Inorg. Chem., 2017. № 56. P. 5141–5151.
12. Malaestean I.L., Ellern A., van Leusen J., Kravtsov V.C., Kögerler P., Baca S.G. Cluster-based networks: assembly of a (4,4) layer and a rare T-shaped bilayer from $[Mn^{III}_2Mn^{II}_4O_2(RCOO)_{10}]$ coordination clusters // Cryst Eng Comm., 2014. № 16. P. 6523–6525.
13. Quevedo J., Patel G., Pfeffer R., Dave R. Agglomerates and granules of nanoparticles as filter media for submicron particles // Powder Technology, 2008. № 183. P. 480–500.
14. Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities // Advances in Colloid and Interface Science, 2009. № 145. P. 83–96.
15. Yang J., Trickett C.A., Alahmadi S.B., Alshammari A.S., Yaghi O.M. Calcium L-Lactate Frameworks as Naturally Degradable Carriers for Pesticides // J. Am. Chem. Soc., 2017. 139. P. 8118–8121.
16. Yu B., Zenga J., Gong L., Zhang M., Zhang L., Chen X. Investigation of the photocatalytic degradation of organochlorine pesticides on a nano-TiO₂ coated film // Talanta, 2007. № 72. P. 1667–1674.

17. Zhang M., He F., Zhao D., Hao X. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter // *Water Research*, 2011. № 45. P. 2401–2414.

18. Zhao M-Q., Huang J-Q., Zhang Q., Luo W-L., Wei F. Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid // *Applied Clay Science*, 2011. № 53. P. 1–7.

PERSPECTIVES FOR THE USE OF NANOMATERIALS IN ECOLOGY

V.V. Liulnova, I.L. Malaestean

The article is a brief review on the use of nanomaterials and nanoscale metal-organic framework structures (MOFs) in ecology. The possibility of using hybrid porous materials as target adsorbents of toxic substances, such as herbicides or chromium (VI) ions from soil and water bodies, has been shown. Nanomaterials for ecology are considered in several aspects: as filters, decomposition catalysts, adsorbents of toxic substances.

Keywords: metals, nanoparticles, polymers, ecology.

УДК: 579.695; 546.85; 502.55; 661.63

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОКСИКАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА ШТАММАМИ МИКРОБОВ

А.З. Миндубаев¹, А.Д. Волошина¹, Э.В. Бабынин², С.Т. Минзанова¹,
Л.Г. Миронова¹, Й.А. Акосах², Е.К. Бадеева¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань,
Республика Татарстан, Россия, e-mail: mindubaev-az@yandex.ru

²ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Впервые произведены посеvy микроорганизмов различных таксономических групп в синтетические культуральные среды, содержащие белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. Проведен поиск метаболитов белого фосфора. Самая высокая концентрация соответствует превышению ПДК белого фосфора в сточных водах в 5000 раз.

Ключевые слова: биodeградация, белый фосфор, защита окружающей среды, *Aspergillus niger*, метаболический путь, минимальная ингибирующая концентрация, генотоксичность.

Введение

Белый фосфор P₄ (вещество технической чистоты носит название «желтый фосфор») – один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [8]. В то же время, у элемента фосфора есть уникальное качество – будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии он абсолютно необходим для всех форм жизни. Таким образом, представляется целесообразным использовать это свойство для полной детоксикации исходного фосфора. Биodeградация становится одним из наиболее популярных методов обезвреживания промышленных стоков [10].

Целью проведенного нами исследования являлась переработка белого фосфора при помощи микроорганизмов. В литературных источниках не найдено сведений о доказанных примерах биологической деградации данного вещества. Предыдущие работы нашего коллектива [2–6, 9] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос устойчивости микроорганизмов к белому фосфору.

Методы

Нами впервые произведён посев устойчивой микробиоты в искусственную питательную среду, содержащую в качестве единственного источника фосфора белый фосфор в концентрациях от 0,01 до 1 %, где и наблюдался рост. Посев производился в модифицированную среду Приджем-Готлиба. Классическая среда Приджем-Готлиба не содержит моносахариды в качестве источников углерода, а в качестве таковых выступают нефтепродукты. Наша модификация включает глюкозу в качестве источника углерода. Белый фосфор эмульгировали в стерилизованной автоклавированием дистиллированной воде при помощи ультразвуковой ванны «Сапфир» (30 мин, 50 °С, в атмосфере аргона). Эмульсия имеет молочно-белый цвет и однородная. Со временем оседает, но мы старались отбирать ее пипеткой сразу после приготовления, в течение приблизительно 1 минуты. Содержание белого фосфора до культивирования рассчитывалась следующим образом. Готовилась эмульсия из 1 г белого фосфора в 50 мл воды, его расчётное содержание составляло 2 %. После культивирования содержание не измерялось, однако рост микроорганизма сам указывает на его снижение: для роста нужен фосфат, а он мог образоваться только из белого фосфора.

Посев *Aspergillus niger* AM1, споры которого были внесены вместе с белым фосфором, производили в данную среду, с содержанием белого фосфора в концентрации 0,01 и 0,05 % по массе. В положительный контроль вносился фосфат. В отрицательный контроль источники фосфора не вносились. Через 60 дней биомассу грибов пересеивали в концентрации белого фосфора 0,05; 0,1 и 0,2 %. После следующих 60 дней штаммы пересеивали в более высокие концентрации P₄ 0,5; и 1 %. Аналогично был произведен посев *Streptomyces* sp. A8, выделенный из осадка сточных вод после добавления в него белого фосфора. Концентрации белого фосфора 0,05; 0,1 и 0,2 % по массе использовали для культуры грибов и стрептомицетов, но не бактерий, поскольку последние не переносят высокие концентрации данного вещества.

Нуклеотидную последовательность полученного фрагмента определяли по методу Сэнгера. Последовательность сравнивали с аналогичными последовательностями в базе данных GenBank с помощью программы BLAST. Для штамма A8 оценивалось сходство по нуклеотидным последовательностям 16S рДНК (амплификация праймерами fD1 и rP2) сравниваемых фрагментов стрептомицетов, выбранных из базы данных NCBI. Для сравнения устойчивости к белому фосфору штаммов чёрного аспергилла, применялся наш штамм *Aspergillus niger* AM1, а также три штамма из Всероссийской коллекции микроорганизмов при ИБФМ им. Г.К. Скрыбина.

Культуры высевались в планшеты Corning, скорость роста оценивалась микропланшетным ридером Infinite F200 Pro, Tecan (Австрия) по интенсивности поглощения света λ 550 нм. Максимальная концентрация белого фосфора достигала 1 %. Для сравнения высевались культуры бактерий *Achromobacter xylosoxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus firmus* и *Salmonella typhimurium*. Целью данных исследований являлось обнаружение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) белого фосфора для перечисленных микроорганизмов.

С целью наблюдения за переработкой P₄ был использован ЯМР спектрометр высокого разрешения Avance 400 (Bruker). Для съёмки спектра среды отбирались при помощи инсулиновых шприцев. Опытную среду очищали от гифов гриба при помощи фильтра Millex[®]-HV (Syringe-driven Filter Unit), надеваемого на шприц. Диаметр фильтра 33 мм, диаметр пор 0,45 мкм. Параметры съёмки спектров: Bruker Avance III 400 МГц ³¹P{¹H} – (161,9 МГц, 25 °С).

Поскольку белый фосфор при комнатной температуре активно реагирует с ионами двухвалентной меди, до последнего времени не был подтвержден факт его биодеграда-

ции: превращения можно было объяснить химической реакцией. Мы впервые провели дальнейшую модификацию среды Придхем-Готлиба, исключив из ее состава не только источник фосфора фосфат, но и сульфат меди. Только исключив из состава CuSO_4 , и наблюдая, тем не менее, рост микроорганизмов, мы можем получить более обоснованные доводы в пользу биodeградации белого фосфора.

Посев производился в модифицированную среду Придхем-Готлиба (ПГ). В модификацию среды без двухвалентной меди не вносили компонент $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Результаты

Как выяснилось [2, 5], даже такой токсичный и агрессивный реактив, как белый фосфор, содержит жизнеспособные споры микроорганизмов (плесневых грибов).

Пересеяли культуру *A. niger*, выросшую при 0,05 % белого фосфора, в контрольные среды К (+) и К (-). Через шесть суток после посева наблюдалась следующая картина. В среде К (+) с фосфатом выросло 49 сравнительно мелких колоний: это означает, что большинство спор проросло, что естественно в благоприятных условиях. В среде К (-) без источников фосфора колонии выросли немногочисленные (в числе 33), занимающие сравнительно большую площадь, но отстающие в росте. По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но недостаточную для полноценного роста грибов. Любопытно, что в среде с 0,05 % белого фосфора колоний выросло меньше, чем в К(+), всего 11, однако они производят впечатление совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ (рис. 1). Отсюда следует вывод, что в среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам белый фосфор, либо продукты его химических превращений.

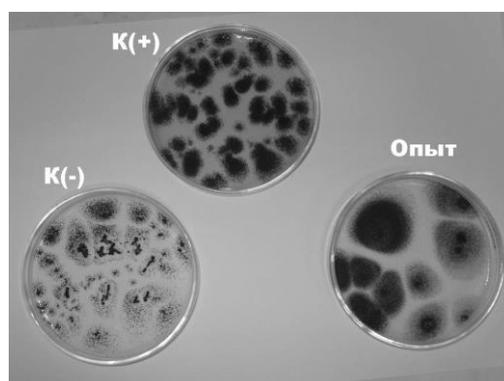


Рис. 1. Первый пересев устойчивых грибов *A. niger*. К(+) *– среда с фосфатом: наблюдался рост 49 спорообразующих колоний A. niger. К(-) – среда без источника фосфора: на ней наблюдался рост 33 ослабленных колоний. Опыт – среда с 0,05 % белого фосфора: наблюдался рост 11 крупных спорообразующих колоний A. niger. Чашки сфотографированы через шесть суток после посева*

К четвертому пересеву аспергилла (и второму стрептомицетов) концентрацию белого фосфора в среде постепенно увеличили до 0,5 и 1 % по массе. При внесении столь большого количества P_4 густой черный осадок в средах выпадает моментально. Среда издает сильный специфический запах белого фосфора даже спустя несколько суток после посева. В средах с 1 % белого фосфора через четверо суток после посева рост не наблюдался. По-видимому, выпавший черный осадок фосфидов перевел в нераст-

воримую форму микроэлементы, присутствующие в среде и необходимые для роста микроорганизмов. Следует отметить, что по [7], концентрация белого фосфора 0.5 % соответствует 2500 ПДК! Кроме того, был посеян гриб *Trichoderma asperellum* F-1087 при концентрации 0,1, 0,5 и 1 %. Через четверо суток в среде с самой малой концентрацией выросла одна крупная колония триходермы, т. е. данный гриб тоже способен усваивать белый фосфор. Грибы развиваются очень медленно. По-видимому, данные концентрации белого фосфора близки к предельным, при которых еще возможен рост грибов. В средах с 1 % P₄ рост триходермы стал наблюдаться только на 11 сутки после посева. В случае триходермы прослеживается четкая зависимость: чем выше концентрация белого фосфора в субстрате, тем медленнее растет гриб. На 12 сутки после посева при 0,1 % белого фосфора гриб уже сформировал воздушный мицелий и имеет розовую окраску, при 0,5 % колония еще бесцветная, но уже всплыла на поверхность субстрата и имеет форму, близкую к правильному кругу, а при 1 % колония состоит из субстратного мицелия.

Триходерма *T. asperellum* F-1087 проявила большую устойчивость к белому фосфору, чем *A. niger* и тем более стрептомицеты. Следует особо подчеркнуть, что триходерма адаптировалась к таким высоким концентрациям белого фосфора сразу, без предварительного культивирования с рядом пересевов. Ранее данный штамм гриба никогда не выращивался в присутствии белого фосфора. Напомним о том, что концентрация белого фосфора 1 % это превышение ПДК в сточных водах в 5000 раз, а в воде хозяйственно-бытового назначения – в 100 000 000 раз [1]!

На 27 сутки после шестого посева *A. niger* наблюдается начало роста гриба в среде с 1 % белого фосфора. В предыдущих посевах максимальная концентрация белого фосфора, при которой рос аспергилл, составляла 0.5 %. То есть, *A. niger*, как и стрептомицет, после нескольких пересевов выработал значительно большую устойчивость по сравнению с изначальной. Итак, наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили именно стрептомицеты. Через пять последовательных посевов их устойчивость возросла пятикратно. Грибы растут и адаптируются медленнее (у аспергилла после восьми посевов устойчивость выросла вдвое), однако их устойчивость изначально была выше, чем у актиномицетов, особенно у триходермы [5].

Для генетической идентификации микроорганизма, устойчиво метаболизирующего белый фосфор и по морфологическим признакам отнесенного к виду *A. niger*, была определена нуклеотидная последовательность его регионов ITS1 и ITS2. Сравнение с последовательностями базы данных GenBank с помощью системы BLAST, выявила 99 % гомологию с ITS1 и ITS2 регионами описанных штаммов *Aspergillus niger*, что позволяет идентифицировать его как новый штамм этого вида. Ему мы присвоили номер *A. niger* AM1 [6]. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426.

В опытном спектре ³¹P ЯМР, снятом с водной фазы, проявились сигналы в области 0,3, 3,7 и 6,2 ppm, соответствующие фосфиту и гипофосфиту. Таким образом, он соответствует соединениям, которые, предположительно, являются метаболитами белого фосфора, т. е., является подтверждением предполагаемого нами метаболического пути [4, 5]. Ниже мы приводим предполагаемую схему метаболизма белого фосфора (рис. 2).

Посев *Aspergillus niger* AM1 в среду, содержащую сразу два источника фосфора – классическая смесь гидрофосфата и дигидрофосфата, и белый фосфор, вызывает большой интерес. Эксперимент был усложнен по сравнению с предыдущими. Посев производился не в трех, а в четырех вариантах: без источников фосфора, с фосфатом, с 0,2 %

белого фосфора и, четвертый вариант – с 0,2 % P₄ и с фосфатом (в той же концентрации, что во втором варианте).

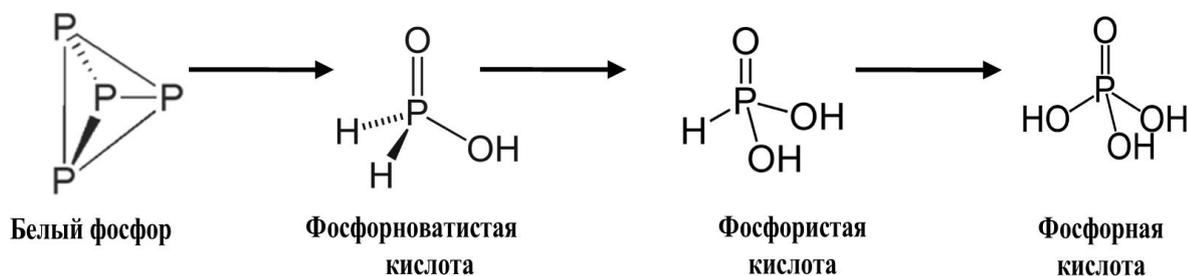


Рис. 2. Предполагаемый метаболический путь белого фосфора

На 12 сутки после посева *A. niger* AM1 наблюдалась следующая картина. В средах без источников фосфора рост практически не наблюдается. В средах с фосфатом аспергилл хорошо растет и спороносит, однако культура не чистая, помимо черных колоний аспергилла присутствуют колонии других микроорганизмов. В средах с 0,2 % белого фосфора колонии аспергилла имеют бледно-серый цвет (пониженная фертильность). Очень интересный результат показал четвертый вариант посева – с белым фосфором и фосфатом. Колонии растут очень хорошо, даже более развитые, чем в среде с фосфатом, причем выросла чистая культура. То есть медленный рост аспергилла в среде с белым фосфором объясняется не токсичностью последнего для данного штамма, а исключительно его труднодоступностью как источника фосфора! А конкуренция с другими видами сильнее тормозит рост, чем присутствие белого фосфора [5].

Для сравнения устойчивости к белому фосфору нескольких культур черного аспергилла, применялся наш штамм *Aspergillus niger* AM1, а также три штамма из Всероссийской коллекции микроорганизмов при ИБФМ им. Г.К. Скрыбина: FW-650, FW-2664 и FW-2731, выделенные из арктических вечномерзлых грунтов (Таглу (Канада), многолетнемерзлые отложения, возраст – 170 лет, глубина 20,50–20,55 м; Камчатка (Россия), пепел вулканический мерзлый, глубина 1,8–1,85 м; Камчатка (Россия), мерзлота, вулканический пепел, глубина 14,5 м соответственно). Культуры высевались в планшеты Corning, скорость роста оценивалась микропланшетным ридером Infinite F200 Pro, Tecan (Австрия) по интенсивности поглощения света λ 550 нм. Максимальная концентрация белого фосфора достигала 1 %. Для сравнения высевались культуры бактерий *Achromobacter xylosoxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus firmus* и *Salmonella typhimurium*. Целью данных исследований являлось обнаружение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) белого фосфора для перечисленных микроорганизмов.

Оказалось, что все четыре штамма *A. niger* выдерживают концентрацию белого фосфора 1 %. МИК для них так и не была найдена. По-видимому, высокая устойчивость к белому фосфору – признак, характеризующий все черные аспергиллы, или большинство из них. Тем не менее, в широком диапазоне концентраций штамм AM1 рос быстрее, т. е. оказался намного более устойчивым (рис. 3). Для бактерий МИК была найдена и составила для *A. xylosoxidans* 0,125 %, *B. firmus* 0,25 %, *Pseudomonas aeruginosa* и *S. typhimurium* 0,5 %. Из этого следует вывод, что черные аспергиллы более устойчивы к белому фосфору по сравнению с бактериями [9].

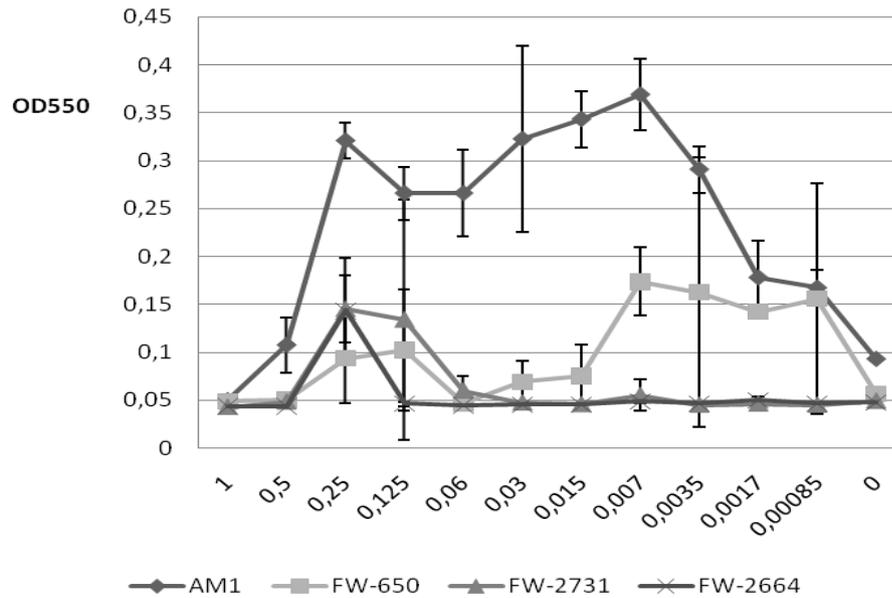


Рис. 3. Сравнение роста четырех штаммов *A. niger* в присутствии белого фосфора. На оси абсцисс указаны концентрации P_4 в %, на оси ординат оптическое поглощение при λ 550 нм. Заметно, что штамм AM1 намного более устойчив к белому фосфору по сравнению со штаммами из ВКМ

Очень интересно спонтанное появление в среде с белым фосфором культуры *A. niger* AM1 с измененной морфологией и окраской, быстрее растущей в среде с исследуемым ксенобиотиком. Возможно, это результат мутации и дальнейший этап адаптации микроорганизма к среде, содержащей белый фосфор [6]. Культура, судя по виду и окраске спор, безусловно, является черным аспергиллом, но морфология колонии необычная. Воздушный мицелий низкий, споры формируются почти на поверхности среды. В первые двое суток культура отличалась от предковой выделением в среду желтого пигмента, но после созревания спор становилась такой же черной. Это является еще одним свидетельством того, что в культуре произошла мутация. Детальное изучение морфологии этого аспергилла продемонстрировало его сходство с предковым AM1. А судя по тому, что штамм эффективнее набирал биомассу в среде с белым фосфором, эта мутация повышает его приспособленность к существованию в данной среде. Было принято решение назвать этот штамм *A. niger* AM2.

Для установления природы устойчивости аспергилла к P_4 произведен посев в среду с фосфатом в качестве источника фосфора. Подросшую культуру снова пересеяли в среду с 0.2 % белого фосфора. В качестве контроля посеяли также *A. niger* AM1, до этого росший в среде с белым фосфором. Ожидалось, что после роста в благоприятных условиях – в среде с фосфатом – *A. niger* AM1 мог утратить устойчивость к белому фосфору. В действительности, гриб, росший до посева на фосфате, продолжал расти [9]. Из этой картины можно сделать вывод, что резистентность к белому фосфору у исследуемого нами штамма черного аспергилла закреплена в геноме, и является наследуемым признаком, передающимся в ряду поколений даже в отсутствие P_4 .

Биодеградация иногда приводит к образованию не менее, а более токсичных веществ, так называемых «летальных метаболитов». Некоторые из них обладают генотоксичностью, приводящей к росту числа мутаций и возникновению онкологических заболеваний. Поэтому, исследование биодеградации ксенобиотиков должно сопровождаться тестированием на генотоксичность. Нами проведена оценка генотоксичности белого

фосфора. Для этой цели используется целая серия тестов, и среди них SOS-lux тест на ДНК повреждающую активность. В представленной работе SOS-lux тест продемонстрировал генотоксичность белого фосфора. Несмотря на то, что величина ДНК повреждающей активности оказалась низкой, этот результат получен впервые – во всех найденных нами источниках сообщается об отсутствии генотоксических свойств у белого фосфора.

Помимо генных мутаций, исследуемых SOS-lux тестом, и имеющих общую природу у всех живых организмов, существуют геномные перестройки, которые следует изучать на эукариотах. Для этой цели подходит Allium тест на корешках лука репчатого (*Allium cepa* L.). В представленной работе мы впервые исследовали негативное влияние белого фосфора на клеточный цикл эукариот методом Allium теста. Оказалось, что белый фосфор даже в очень низких концентрациях, порядка 0,01 %, на порядок увеличивает количество хромосомных aberrаций [3]. Сравнение соотношений фаз митоза показало увеличение доли клеток на стадии профазы с соответствующим уменьшением процентного отношения других стадий. Это, вероятно, связано с блокировкой деления клеток в конце стадии профазы в результате накопления повреждений генома.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микроорганизмах, растущих в средах с белым фосфором, представленная работа имеет бесспорную новизну.

Литература

1. Алексеенко В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С. Геохимия окружающей среды. Пермь: Издательство Пермского государственного национального исследовательского университета, 2013. 359 с.
2. Миндубаев А.З. От яда к удобрению // Наука и жизнь, 2019. № 3. С. 46–47.
3. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Пискунов Д.Б., Махиянов А.Н., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Волошина А.Д. Генотоксичность и цитогенетическое действие белого фосфора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2019. Том 9. № 1. С. 81–94.
4. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г. Микробиологическая деградация белого фосфора // Экология и промышленность России, 2018. Том 22. № 1. С. 33–37.
5. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Валидов Ш.З., Яхваров Д.Г. Биodeградация белого фосфора // Природа, 2017. № 5. С. 29–43.
6. Миндубаев А.З., Кузнецова С.В., Евтюгин В.Г., Даминова А.Г., Григорьева Т.В., Романова Ю.Д., Романова В.А., Бабаев В.М., Бузюрова Д.Н., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г. Влияние белого фосфора на выживаемость, протеом и клеточную морфологию *Aspergillus niger* // Прикладная биохимия и микробиология. 2020. Том 56. № 2. С. 156–164.
7. Barber J.C. Патент US5549878.
8. Duerksen-Hughes P., Richter P., Ingerman L., Ruoff W., Thampi S., Donkin S. Toxicological profile for white phosphorus // U.S. Department of health and human services. USA, 1997. 248 p.
9. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Saparmyradov K.A., Akosah Y.A., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. The possibility of neutralizing white phosphorus using microbial cultures // News of NAS RK. Series of geology and technical sciences, 2019. Vol. 5. № 437. P. 122–128.
10. Wackett L.P. The Metabolic Pathways of Biodegradation // The Prokaryotes, 2013. Vol. 2. P. 383–393.

STUDY OF DETOXIFICATION OF WHITE PHOSPHORUS BY MICROBIAL STRAINS

A.Z. Mindubaev, A.D. Voloshina, E.V. Babynin, S.T. Minzanova,
L.G. Mironova, Y.A. Akosah, E.K. Badeeva

For the first time different taxonomic groups of microorganisms are inoculated on culture medium containing white phosphorus as the single source of phosphorus. Carried out search for the white

избытком или дисбалансом микроэлементов в организме. Академик А.П. Авцын (1983 г.) утверждал, что нарушение содержания даже одного биометалла влечет за собой тотальную системную разбалансировку минерального обмена [7].

Жизненно необходимым для каждого человека является микроэлемент железо, обеспечивающий нормальное функционирование кровеносной системы. Железо входит в состав гемоглобина, участвуя в транспорте кислорода к органам и тканям, обеспечивает дыхание, входит в состав ферментов, участвующих в синтезе ДНК, нормализует работу щитовидной железы. Благодаря железу повышается иммунитет организма людей. По данным ВОЗ в последнее время наблюдается тенденция увеличения числа людей, страдающих анемией (железодефицитной) в скрытой форме, что связано с несбалансированным питанием или низкой усвояемостью железа, также анемия возникает при кровопотерях [5, 6].

Среди применяющихся в настоящее время противоанемических лекарственных средств в медицине наиболее распространены препараты на основе неорганических солей железа, также в некоторых случаях добавляются другие биогенные металлы (цинк, медь, марганец). Однако неорганические соли могут иметь ряд побочных действий, таких как раздражение слизистой желудочно-кишечного тракта, системные нарушения, возникающие при превышении дозировок, то есть обладают высокой токсичностью [4]. Создание нетоксичных, но эффективных лекарственных средств для решения проблемы анемии и оздоровления населения является актуальной задачей.

В ИОФХ им. А.Е. Арбузова проводятся комплексные исследования по разработке водорастворимых металлокомплексов на основе пектиновых биополимеров, проявляющие различную активность в зависимости от введенного металла [8, 9].

Целью настоящих исследований является разработка способа получения водорастворимых металлокомплексов цитрусового пектина с ионами железа.

Методика

Объект исследования – пектин цитрусовый марки “Classic C-401” производства фирмы “Herbstreith&Fox” (Германия).

Реактивы: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – сульфат железа, использованный для синтеза натрий-, железо-полигалактуроната (ПГNaFe), NaOH – для синтеза пектата натрия и другие реактивы по степени чистоты имели квалификацию ч.д.а.

Метод получения пектата натрия

Пектин растворяли в 1,5 л воды, далее к раствору пектина добавляли 0,1 Н раствор NaOH до pH 9 и выдерживали 2 ч при 55 °С. Полученный пектат натрия (ПГNa) осаждали этанолом, отделяли центрифугированием, промывали и сушили. Полученный продукт представляет собой аморфный порошок бежевого цвета.

ИК спектр ПГNa, cm^{-1} : 1015–1147, 1243, 1334, 1417, 1613 (COO^-) [2].

Метод получения пектинового комплекса с ионами железа (II)

В колбу взяли 450 мл пектата натрия, затем добавляли раствор соли двухвалентного металла железа и проводили синтез при 60 °С. Через 20–30 мин целевой продукт осаждали двойным объемом этанола, центрифугировали и сушили. Полученное соединение представляет собой аморфный порошок, окрашенный в коричневый цвет, растворимый в воде при 50–60 °С.

ИК спектр ПГNaFe, cm^{-1} : 1015–1149, 1242, 1333, 1419, 1611 (COO^-) [2].

Результаты

Исследованы закономерности комплексообразования цитрусового пектина с ионами железа и синтезирован водорастворимый металлокомплекс цитрусового пектина с микроэлементом Fe (рис. 2).

Комплексообразующие свойства пектинов зависят от степени этерификации пектинового биополимера: при снижении степени этерификации карбоксианионы сближаются, происходит увеличение заряда макромолекулы и, соответственно, возрастание силы связывания пектинов с катионами. Поэтому нами в качестве исходного лиганда для получения комплексов была использована натриевая соль деэтерифицированного пектина – пектат натрия со степенью солеобразования 100 %.

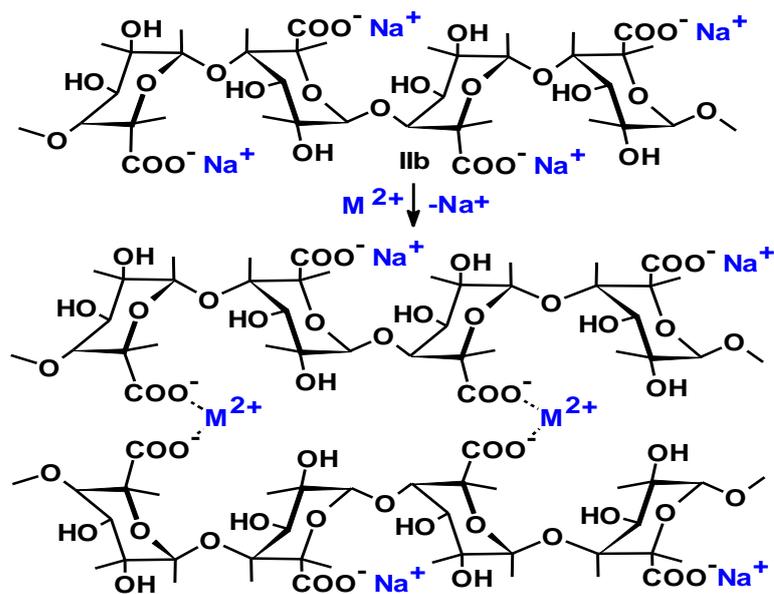


Рисунок 2. Схема получения водорастворимого металлокомплекса пектина с ионами железа: $M^{2+} = Fe^{2+}$



А



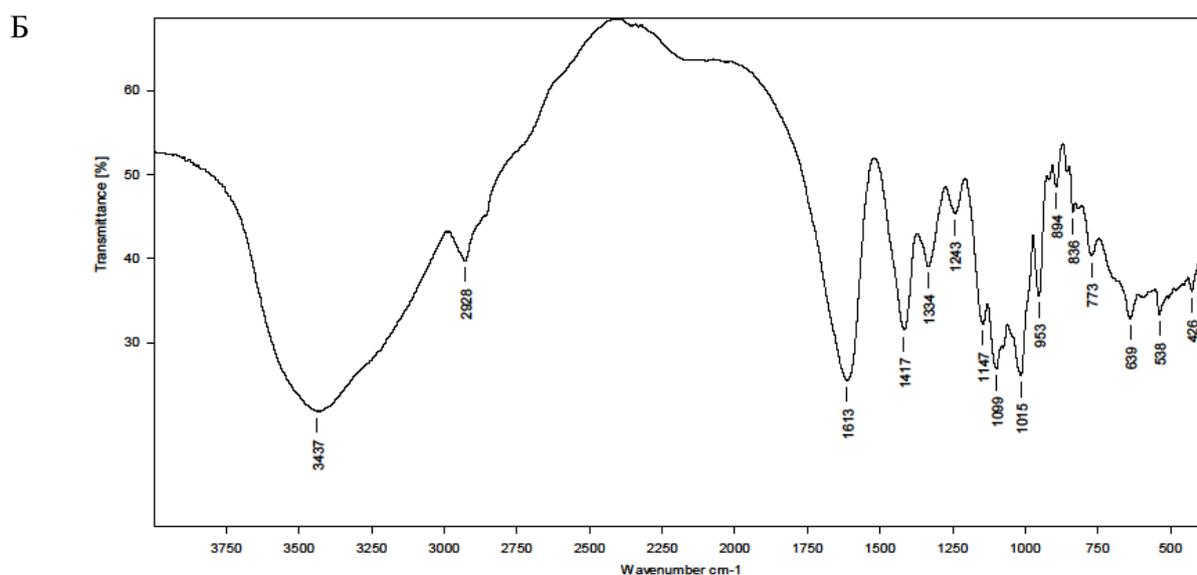
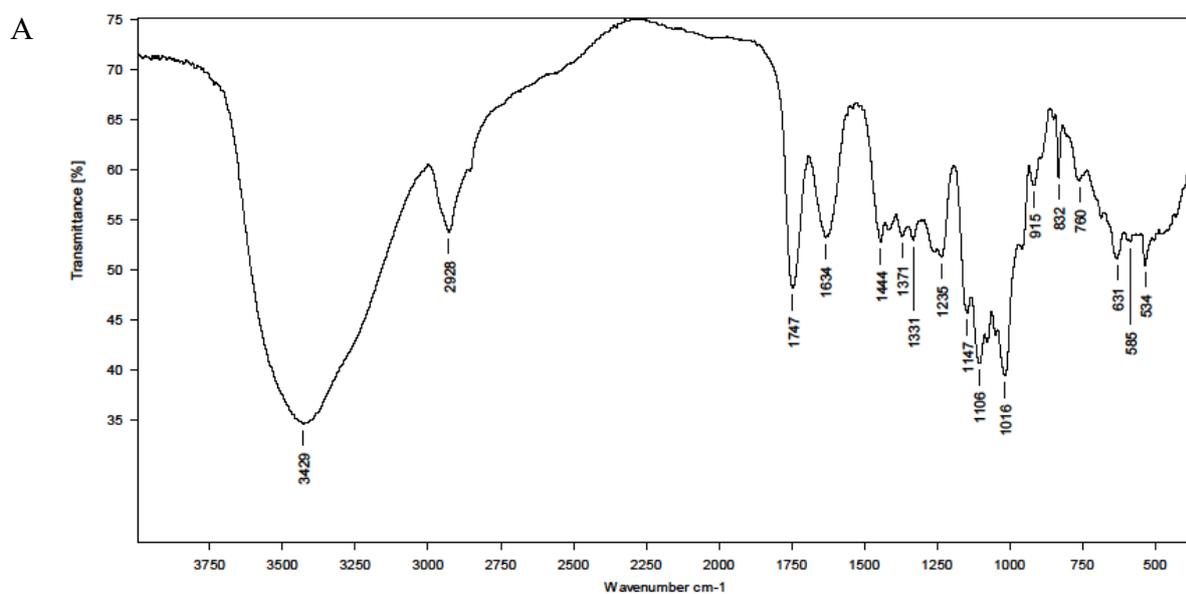
Б

Рисунок 3. Пектат натрия (А) и раствор металлокомплекса цитрусового пектина с железом (Б)

Данная соль (рис. 3а) получена обработкой цитрусового пектина щелочью при контролируемых значениях рН, а именно при титриметрическом переходе из слабокис-

лой (рН 3,8) в слабощелочную область (рН 8,5–9,0). Такой подход позволил нам получить натриевую соль пектовой кислоты с точно известным содержанием иона натрия в полимере и провести аналитические количественные расчеты для получения металлокомплексов пектовой кислоты с фиксированной степенью превращения полимерной молекулы при замене ионов натрия на катионы железа.

Натрий-, железо- полигалактуронат (ПГNaFe) получали по реакции лигандного обмена ионов Na^+ на катионы Fe^{2+} , степень замещения ионов натрия на ионы железа составляет 20 % (рис. 3б). Целевой комплекс осаждали этанолом, центрифугировали и сушили при 40–50 °С. Контроль за процессом получения ПГNaFe наряду с ионометрией проводили также методом ИК спектроскопии.



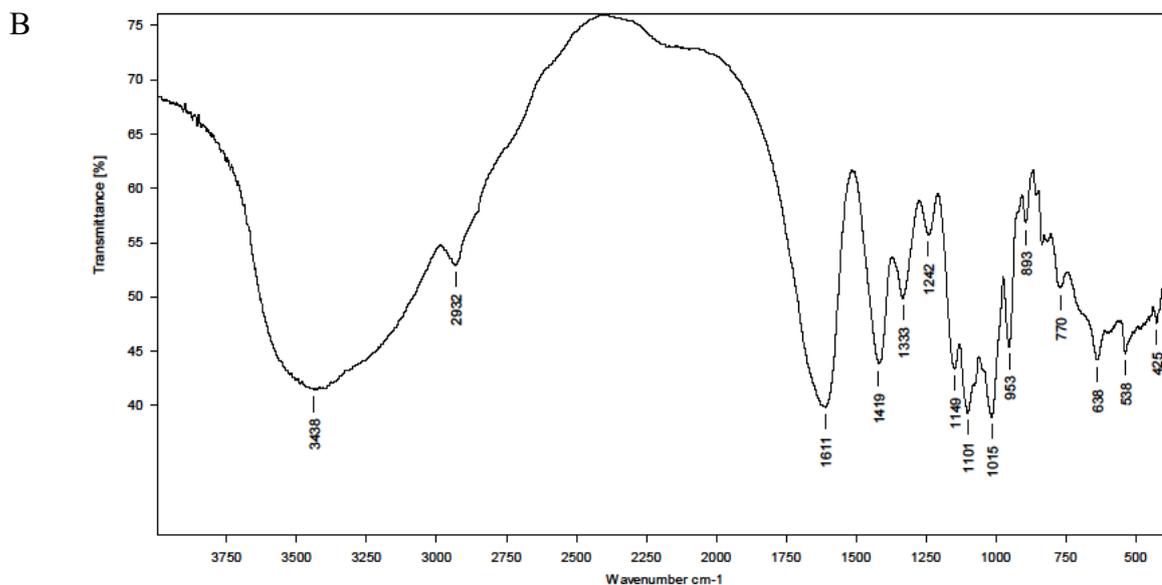


Рисунок 4. ИК спектр цитрусового пектина (А), пектата натрия (Б), натрий-, железо-полигалактуроната (В)

Таблица 1

Положение максимумов основных характеристических полос (в см⁻¹) ИК спектров пектина, пектата натрия и натрий-, железо-полигалактуроната

Преимущественные типы колебаний	Пектин цитрусовый переосажденный	Пектат натрия	Натрий-, железо-полигалактуронат
ν (OH) _с , ν (H ₂ O)	3429	3437	3438
ν (CH) _е , ν (CH) _к	2928	2928	2932
ν (C=O) _е , ν (C=O) _а	1747	-	-
ν (COO ⁻)	-	1613	1611
δ (H ₂ O)	1634	-	-
ν , δ (C-OH) _а	-	1417	1419
δ_{as} (CH ₃) _е	1444	-	-
δ_s (CH ₃) _е	1371	-	-
δ (CH) _к	1331	1334	1333
δ (OH) _с , ν (C-O-C) _е ,	1235	1243	1242
δ (OH) _а	-	-	-
ν (C-O-C)	1147	1147	1149
ν (C-C) (C-O) _к	1106	1099	1101
ν , δ (C-OH) _с	-	-	-
ν (C-C) (C-O) _к	-	-	-
ν (C-C) (C-O) _к	1016	1015	1015
γ (OH) _с	-	-	-
Пульсационные колебания пиранозных колец	915, 832, 760, 631, 585, 534	953, 894, 836, 773, 639, 538, 426	953, 893, 770, 638, 538, 425

ИК спектры исследуемых образцов были сняты в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹ на спектрометре Tensor – 27 (Bruker). ИК спектр цитрусового пектина (рис. 4а) показывает наличие функциональных групп (ОН, СН, СОО⁻, пиранозный цикл), характерных для пектина. В ИК спектре пектата натрия (рис. 4б), полученного обработкой цитрусового пектина раствором NaOH, исчезновение полос поглощения в области 1700–1750 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям карбонил карбоксильных и сложноэфирных групп, наличие ионной формы карбоксильных групп в области 1619 см⁻¹ свидетельствует об образовании солевой формы пектина.

Показано, что в ИК спектрах пектата натрия (рис. 4б) и натрий-, железо-полигалактуроната (рис. 4в), полученного по реакции лигандного обмена ионов Na⁺ на катионы железа (степень замещения ионов натрия ионами железа 20 %), присутствуют характерные полосы поглощения карбоксианиона в области 1600–1700 см⁻¹, что свидетельствует о солеобразовании (комплексобразовании).

В таблице 1 в сравнительном аспекте представлены основные характеристические частоты ИК спектров цитрусового пектина, осажденного этанолом, пектата натрия и натрий-, железо-полигалактуроната.

Далее были определены физико-химические свойства цитрусового пектина, пектата натрия и натрий-, железо-полигалактуроната. Для изучения их характеристик (рН, кинематическая вязкость, оптическое вращение, молекулярная масса) предварительно были приготовлены 0,5 %-ные растворы образцов, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики цитрусового пектина, ПГNa, ПГNaFe

Образцы	рН	Время истечения, с	Кинематическая вязкость, мм ² /с	$[\alpha]_D^{20}$	Молекулярная масса, кДа
Пектин цитрусовый	3,552 (21,3 °С)	374,38	3,67	+186° (С 0,5; Н ₂ О)	46,07
Пектат натрия	7,051 (21,5 °С)	145,34	1,43	+171° (С 0,5; Н ₂ О)	10,25
ПГNaFe (20 %)	5,728 (21,1 °С)	143,04	1,40	+182° (С 0,5; Н ₂ О)	9,86

Заключение

Таким образом, в рамках проведенных исследований исследованы закономерности комплексообразования цитрусового пектина с ионами железа, получен и охарактеризован пектиновый металлокомплекс натрий-, железо- полигалактуронат, перспективный для лечения и профилактики железодефицитной анемии. Перспективность обусловлена тем, что ПГNaFe является водорастворимым (биодоступным), а также не оказывает раздражающего действия на стенки желудочно-кишечного тракта.

Литература

1. Аляутдин Р.Н., Преферанский Н.Г., Преферанская Н.Г. Фармакология [Электронный ресурс]: учебник / Под ред. Р.Н. Аляутдина; Консультант студента (ЭБС). 2-е изд., перераб. и дополненное М.: ГЭОТАР, Медиа, 2016. Режим доступа: <http://www.medcollegelib.ru> (дата обращения: 23.03.2020).
2. Государственная Фармакопея СССР: Вып. 1. Общие Г72 методы анализа/ МЗ СССР. 11-е изд., доп. М.: Медицина, 1987. 336 с., ил.

3. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. Москва: ДеЛи принт, 2007. 276 с.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Изд-во: Новая волна, 2019. 1216 с. (ISBN: 978-5-7864-0218-7)
5. Скальный А.В. Микроэлементозы человека: гигиеническая диагностика и коррекция // Микроэлементы в медицине. 2000. № 1. С. 2–8.
6. Якупова В.Т., Везирова Д.Р. Влияние микроэлемента железа на организм человека // Поиск. Волгоград: Изд-во Волгоградский филиал Автономной некоммерческой организации высшего образования Московского гуманитарно-экономического ун-та, 2019. С. 74–77.
7. Avtsyun A.P., Zhavoronkov A.A., Rish M.A. Mikroelementozycheloveka // Human Micronutrient Balance Disorders. Moscow. 1991. 496 p.
8. Minzanova, S.T., Mironov, V.F., Arkhipova, D.M., Khabibullina, A.V., Mironova, L.G., Zakirova, Y.M. Milyukov, V.A. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic Polysaccharides: A Review // Polymers. 2018. V. 10 (12). P. 1407.
9. Minzanova, S.T., Mironov, V.F., Vyshtakalyuk, A.B., Tsepaeva, O.V., Mindubaev, A.Z., Konovalov, A.I. et al. Scientific grounds and process aspects for the production of polygalacturonate with Ca^{2+} and Fe^{2+} ions // Doklady Chemistry, 2009. N. 429 (1). С. 297–300.

PECTIN METAL COMPLEXES WITH IRON IONS

S.T. Minzanova, A.I. Doinikova, F.Yu. Akhmadullina, V.A. Milyukov

Based on citrus pectin by complexation with iron ions was obtained and characterized a water-soluble metal complex of sodium, iron polygalacturonate (PGNaFe) with a degree of substitution of sodium ions for an iron cation of 20 %. The synthesis was controlled by IR spectroscopy and ionometry. The PGNaFe complex is promising for the development of drugs for the treatment and prevention of iron deficiency anemia.

Keywords: microelementosis, citrus pectin, iron, complexation, metal complex, pH, IR spectroscopy.

УДК 547.458

ПЕКТИНОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА

С.Т. Минзанова¹, До Тхи Бич Нгок², Ф.Ю. Ахмадуллина², В.А. Миллюков¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Республика Татарстан, Россия, e-mail: minzanova@ipc.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Республика Татарстан, Россия

Комплексообразованием цитрусового пектина с ионами кобальта получен и охарактеризован водорастворимый металлокомплекс натрий-, кобальт- полигалактуронат (ПГNaCo) со степенью замещения ионов натрия на катионы кобальта, равной 20 %. Контроль за синтезом ПГNaCo проводился методом ИК спектроскопии и ионометрии. Полученный комплекс ПГNaCo (20 %) расширяет спектр новых биологически активных веществ в ряду пектиновых полисахаридов, в том числе и противоанемических препаратов для лечения железодефицитной и злостной анемии.

Ключевые слова: микроэлементозы, цитрусовый пектин, кобальт, комплексообразование, металлокомплекс, pH, ИК спектроскопия.

Введение

За последнее десятилетие внимание ученых привлекают процессы комплексообразования пектиновых полисахаридов как с точки зрения получения новых теоретических знаний о синтезе и свойствах металлокомплексов, так и в связи с поиском путей создания новых эффективных нетоксичных лекарственных препаратов. Пектин – это функциональный продукт, обладающий хорошей желирующей способностью, по международной классификации он зарегистрирован как натуральная пищевая добавка E440. Благодаря комплексообразующей способности пектины широко используются в лечебно-профилактических целях в качестве детоксикантов и радиопротекторов. Основными источниками сырья для получения коммерческих пектинов являются яблочные и цитрусовые выжимки. В условиях Российской Федерации наиболее перспективным традиционным сырьем для получения высококачественного пектина остаются яблочные выжимки, являющиеся отходом производства соков [2, 3], а также свекловичный жом – многотоннажный отход свеклосахарного производства.

Пектиновые полисахариды перспективны также в качестве органической матрицы для введения в организм необходимых макро- и микроэлементов при различных формах микроэлементозов [5, 8]. Микроэлементозы – патологические процессы (преимущественно алиментарные заболевания), вызванные дефицитом, избытком или дисбалансом микроэлементов. Среди применяющихся в настоящее время лекарственных средств в медицине наиболее распространены препараты на основе неорганических солей, которые могут иметь ряд побочных действий, таких как раздражение слизистой желудочно-кишечного тракта, системные нарушения, возникающие при превышении дозировок, т. е. имеют высокую токсичность [7, 9].

Установлено, что комплексообразование металлов с полисахаридами повышает терапевтическую и иммунологическую активность, снижает токсичность металлосодержащих препаратов [4].

Цель работы – оценка комплексообразующей способности цитрусового пектина и получение водорастворимых пектиновых металлокомплексов с ионами кобальта.

Выбор кобальта обусловлен тем, что данный микроэлемент активизирует процессы образования эритроцитов и гемоглобина, и таким образом стимулирует кроветворение. Кобальт воздействует на образование ретикулоцитов и на их превращение в зрелые эритроциты. Гемопоэтическое действие кобальта проявляется при условии достаточно высокого уровня меди в организме и отсутствует в случаях применения его в условиях обеднения организма железом и медью. Кобальт входит в молекулу витамина B₁₂ (кобаламина), который представляет собой сложную молекулу с атомом кобальта в центре. Также он входит в состав металлоэнзимов, во многих реакциях обмена является активатором ферментов, регулирует работу эндокринной системы; во взаимодействии с витамином C, фолиевой кислотой (витамином B₉) и пантотеновой кислотой (витамином B₅) участвует в синтезе белков, жиров и углеводов [1, 7].

В ИОФХ им. А.Е. Арбузова разработан способ получения водорастворимых металлокомплексов на основе цитрусового пектина, содержащих железо и другие биогенные металлы в биодоступной форме и изучена их биологическая активность (Патенты РФ № № 2219187 (2003), 2281957 (2004), 2281957, (2006)).

Материалы

Объектом исследования является пектин цитрусовый марки “Classic C-401” («Herbstreith & Fox», Германия).

Реактивы. Соли металлов, использованные для синтеза CoCl₂·6H₂O; NaOH и другие реактивы по степени чистоты имели квалификацию ч.д.а.

Метод получения пектата натрия

Пектин растворяли в 1.5 л воды, далее к раствору пектина добавляли 0.1 N раствор NaOH до pH = 9 и выдерживали 2 ч при 55 °С. Полученный пектат натрия осаждали этанолом, отделяли центрифугированием, промывали и сушили.

Метод получения ПГNaCo

В колбу налили 450 мл ПГNa, добавили 200 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, затем добавляли раствор соли двухвалентного металла. Характеристики ПГNaCo в растворе снимали при температуре 17,9 °С: плотность – 1,003 г/ см³, pH = 7,825. Через 20–30 минут целевой продукт осаждали этанолом, отделяли центрифугированием и сушили.

Результаты

Эксперименты по изучению комплексообразования цитрусового пектина с ионами кобальта проводили согласно схеме (рис. 1).

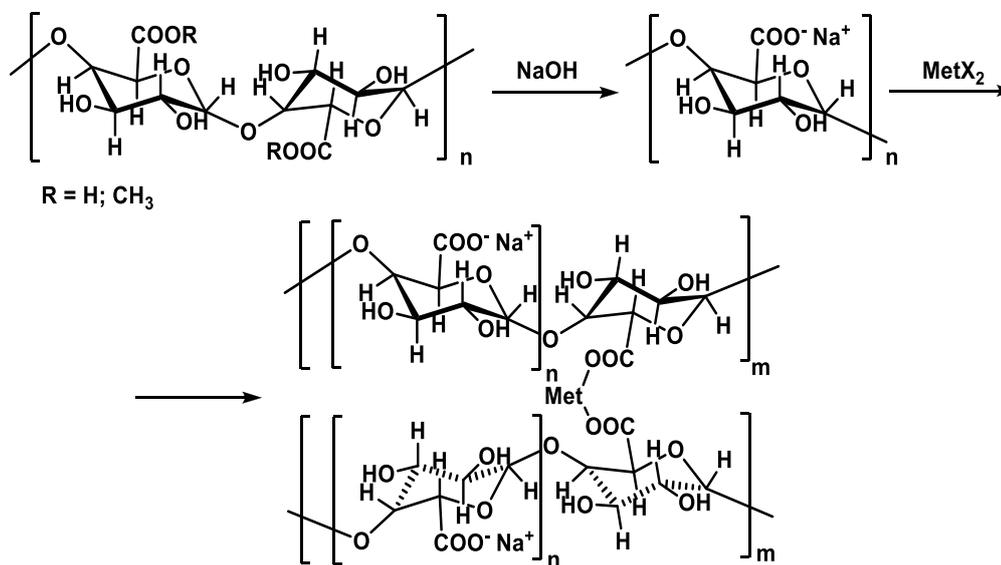


Рисунок 1. Схема получения водорастворимых металлокомплексов цитрусового пектина с ионами кобальта (Met = Co)

При разработке способа получения водорастворимых пектиновых комплексов с макро- и микроэлементами на основе цитрусового пектина экспериментально было установлено, что образование водорастворимых форм металлокомплексов преимущественно наблюдается при замещении 1–25 % ионов натрия в исходном пектате натрия ионами металлов. Экспериментально были найдены области концентраций солей металлов, в которых происходит избирательное образование водорастворимых комплексов без побочного образования нерастворимых форм [5, 8].

В ходе исследований по получению натрий-, кобальт-полигалактуроната методом ИК спектроскопии (табл. 1) проводился контроль за состоянием карбоксильных групп в области валентных колебаний группы COO⁻ (1600–1800 см⁻¹) [5, 6].

ИК спектры образцов (таблетки KBr) регистрировали в интервале 4000–400 см⁻¹ на ИК-фурье спектрометре «Tensor-27». Контроль за состоянием карбоксильных групп при получении пектата натрия и натрий-кобальт-полигалактуроната проводился методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний группы COO⁻ (1600–1800 см⁻¹).

Таблица 1

**Положение максимумов основных характеристических полос (в см⁻¹)
ИК-спектров цитрусового пектина, ПГNa и ПГNaCo (20 %)**

Преимущественные типы колебаний	Образец (пектин пересаженный)	Образец (пектат натрия) ПГNa	Образец ПГNaCo (20 %)
ν (OH) _C , ν (H ₂ O)	3429	3437	3430
ν (CH) _E , ν (CH) _K	2928	2928	2927
ν (C=O) _E , ν (C=O) _A	1747	-	-
δ (H ₂ O)	1634	Перекр.	-
ν_s (COO ⁻)	-	1613	1615
ν , δ (C-OH) _A	-	1417	1417
δ_{as} (CH ₃) _E	1444	-	-
δ_s (CH ₃) _E	1371	-	-
δ (CH) _K	1331	1334	1332
δ (OH) _C , ν (C-O-C) _E , δ (OH) _A ,	1235	1243	1240
ν (C-O-C)	-	1147	1148
ν (C-C) (C-O) _K	1106	1099	1100
ν , δ (C-OH) _C	-	-	-
ν (C-C) (C-O) _K	1016	1015	1017
γ (OH) _C	915	953	954
Пульсационные колебания пиранозных колец	832; 760; 631; 558; 534	894; 836; 773; 639; 538; 426	892; 836; 768; 635; 537; 427

Примечание. Индексы у знаков, определяющих природу колебаний, означают: E – сложноэфирная, C – спиртовая, a – ацетильная, A – карбоксильная, K – пиранозные кольца. Виды колебаний: ν – валентные колебания, ρ – маятниковые, γ – деформационные внеплоскостные, δ – деформационные плоскостные; s – симметричные, as – асимметричные.

Показано, что в ИК спектрах пектата натрия и пектинового комплекса с ионами кобальта ПГNaCo (20 %) имеются характерные полосы поглощения карбоксианиона в области 1600–1700 см⁻¹, что свидетельствует о солеобразовании.

Методами поляриметрии и вискозиметрии исследованы кинематическая вязкость, оптическое вращение 0.5 %-ных растворов цитрусового пектина, пектата натрия (ПГNa), натрий-, кобальт-полигалактуроната (ПГNaCo), а также молекулярная масса всех соединений. Значение pH исследуемых растворов определялось на лабораторном иономере И -160МИ. Оптическое вращение измерялось на поляриметре Perkin-Elmer 341 (концентрация c дана в г/100 мл, длина волны 589 нм, температура 20 °C). Результаты в сравнительном аспекте для большей наглядности представлены графически на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, раствор пектина имеет кислый характер, pH (~3,6), раствор пектата натрия (ПГNa) имеет слабощелочную среду (~ 7,1). Раствор натрий-, кобальт-полигалактуроната (ПГNaCo) имеет практически нейтральную среду, это обусловлено тем, что pH растворителя – дистиллированной воды имеет кислую среду, pH = 5,5.

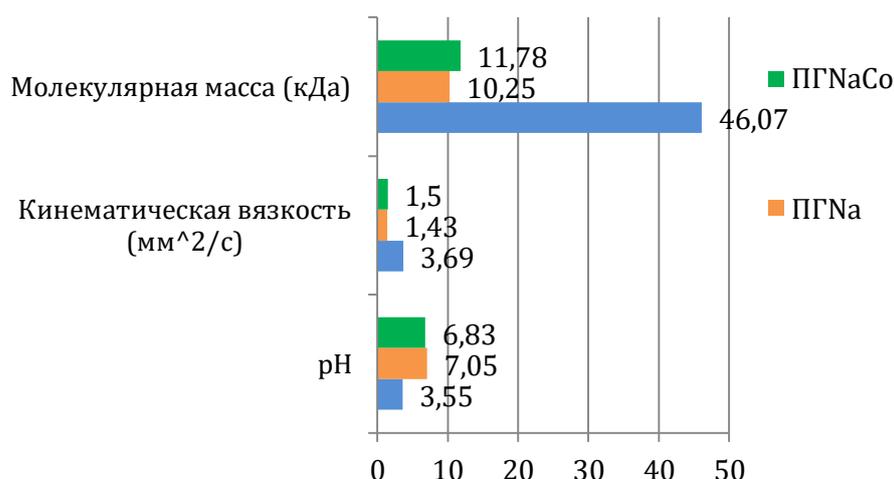


Рисунок 2. Сравнительные характеристики цитрусового пектина, ПГNa, ПГNaCo (pH, молекулярная масса (кДа) и кинематическая вязкость (мм²/с, 20 °C)

Кинематическая вязкость натрий-, кобальт-полигалактуроната (ПГNaCo) сопоставима с кинематической вязкостью пектата натрия (ПГNa), при этом она более, чем в два раза меньше вязкости цитрусового пектина.

Сравнительный анализ молекулярной массы цитрусового пектина, полигалактуроната натрия (ПГNa) и натрий-, кобальт-полигалактуроната (ПГNaCo) показал, что цитрусовый пектин имеет самую высокую молекулярную массу, равную 46,07 кДа.

Заключение

Таким образом, изучены закономерности комплексообразования цитрусового пектина с ионами кобальта и получены металлокомплексы пектина с ионами кобальта (ПГNaCo). Исследованы физико-химические свойства пектата натрия (ПГNa) и ПГNaCo. Найдено: а) ПГNa – вязкость кинематическая (0.5 %-ный раствор, 20 °C) = 1,43 мм²/с и М.М = 10,25 кДа; б) ПГNaCo – вязкость кинематическая (0.5 %-ный раствор, 20 °C) = 1,5 мм²/с и М.М = 11,78 кДа; в) цитрусовый пектин – СЭ = 68,18 %, М.М. = 46,07 кДа.

Методом ИК-спектроскопии исследованы цитрусовый пектин, пектат натрия и ПГNaCo. Показано, что основные полосы поглощения соответствуют структурным фрагментам пектинов и их солевым формам.

Литература

1. Гудиева И. Р. Физиологические свойства кобальта и его влияние на организм человек // Молодой ученый, 2019. № 5. (243). С. 42–46. URL: <https://moluch.ru/archive/243/56245/> (дата обращения: 04.05.2020).
2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.
3. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. М: ДеЛи принт, 2007. 276 с.
4. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Бударин Л.И. Координац. химия. 1990. Том 6. Вып. 1. С. 11–21.
5. Минзанова С.Т., Архипова Д.М., Хабибуллина А.В., Миронова Л.Г., Волошина А.Д., Сапунова А.С., Кулик Н.В. Получение новых металлокомплексов пектината натрия с ионами

кобальта и никеля и их антимикробная активность // Доклады академии наук, 2019. Том 487. № 5. С. 511–514.

6. Филиппов М.П. Фотометрическое определение галактуроновой кислоты в смеси с нейтральными моносахаридами // Журнал аналитической химии. 1970. Том 25. № 12. С. 2459–2462.

7. Avtsyn A.P., Zhavoronkov A.A., Rish M.A. Mikroelementozy cheloveka // Human Micronutrient Balance Disorders. Moscow. 1991. 496 p.

8. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Zakirova Y.M., Milyukov V.A. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic Polysaccharides: A Review // Polymers, 2018. N. 10(12). P. 1407–1437. Doi 10.3390/polym10121407.

9. Schiewer S., Iqbal M. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: a comparison of peels, depectinated peels and pectin acid // J. Hazard Mater, 2010. N. 177. P. 899–907.

PECTIN METAL COMPLEXES WITH COBALT IONS

S.T. Minzanova, Do Thi Beach Ngok, F.Yu. Akhmadullina, V.A. Milyukov

By complexing citrus pectin with cobalt ions, we obtained and characterized a water-soluble complex of sodium, cobalt polygalacturonate (PGNaCo) with a degree of substitution of sodium ions for cobalt cations equal to 20 %. The synthesis of PGNaCo was carried out by IR spectroscopy and ionometry. PGNaCo (20 %) expands the range of new biologically active substances in the series of pectin polysaccharides, including antianemic drugs for the treatment of iron deficiency and malignant anemia.

Keywords: microelementoses, citrus pectin, cobalt, complexation, metal complex, pH, IR spectroscopy.

УДК: 579.8

АНТИМИКРОБНЫЕ И ФИТОСТИМУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МИКРОМИЦЕТОВ РОДА *PENICILLIUM* ИЗ НАЦИОНАЛЬНОЙ КОЛЕКЦИИ НЕПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ МОЛДОВЫ

К.Е. Молдован

*Институт Микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова,
e-mail: tina--92@mail.ru*

Был проведен скрининг на фунгицидную активность по отношению к 10 фитопатогенам сельскохозяйственных культур 40 штаммов рода *Penicillium*. Показано, что 22 из 40 протестированных штаммов проявляют противогрибковые свойства против нескольких фитопатогенов, наиболее активными из которых являются штаммы *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62. Данные штаммы были отобраны для дальнейших исследований в качестве продуцентов биопрепаратов для защиты сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: микромицеты, штаммы *Penicillium*, фунгицидные свойства.

Введение

Биологизация становится настоящим трендом во многих сферах жизни Республики Молдова. Бережное отношение к окружающей среде должно быть подкреплено современными научными разработками, а также обязательным экспертным и консультационным сопровождением. В мире сейчас производятся десятки наименований биопрепа-

ратов. Биологический метод защиты растений является основой стратегического эколого-биологического контроля вредных организмов в посевах сельхозкультур. Использование биопрепаратов для защиты растений становится насущной проблемой в связи с необходимостью экологизации земледелия. Главной особенностью этих средств защиты является их безвредность для человека, окружающей среды, домашних и диких животных, насекомых и других представителей биоценоза [4–6].

В ходе многочисленных исследований выявлены и сформированы группы микроорганизмов для профилактики и борьбы с болезнями полевых культур. Выбранные группы легли в основу биопрепаратов, предназначенных как для предпосевной обработки семян, подготовки почвы, некорневых подкормок для стимуляции их роста, развития, так и для борьбы с различными грибковыми и бактериальными заболеваниями [1].

Экологически ориентированные системы в земледелии на основе биопрепаратов дают возможность снизить на 25–60 % дозы минеральных удобрений, повысить урожайность и качество продукции на фоне снижения себестоимости и повышения рентабельности производства. Среди групп микроорганизмов, используемых при производстве биопрепаратов, грибы *Trichoderma viride*, *T. harzianum*, *T. koningii*; *Gliocladium virens*, бактерии (виды родов *Pseudomonas* и *Bacillus*). В настоящее время используют несколько десятков препаратов на основе грибов [1–5].

Нематофагин – биопрепарат на основе хищного гриба *Arthrobotris oligospora*, предназначенный для борьбы с галловой нематодой в теплицах. Препарат содержит конидии и мицелий, которые в почве образуют ловчие кольца для удержания и уничтожения нематод [2].

Боверин – препарат, полученный на основе несовершенного гриба *Beauveria bassiana* (Bals), который вызывает у насекомых заболевание под названием «белая мушкардина». Попадая в организм насекомых, гриб выделяет токсины (боверин, циклодепсипептид). Положительные результаты от его применения были отмечены при борьбе с вредной черепашкой, свекловичным долгоносиком, яблонной и персиковой плодовой жоржками. Норма расхода – 2 кг/га. Применяется против трипсов и оранжерейной белокрылки на овощных и декоративных культурах в теплицах [8].

Вертициллин изготавливают на основе гриба *Cephalosporium (Verticillium) lecanii*. Препарат рекомендован для борьбы с оранжерейной белокрылкой, табачным трипсом, тлей, ненастоящими щитовками на citrusовых и древесных породах и другими насекомыми. Оптимальные условия для проявления его действия: относительная влажность в пределах 75–95 % и температура 20–30 °С. Всего за вегетационный период проводят 4–5 обработок препаратом [7].

Цель исследования: изучение фунгицидных и фитостимулирующих свойств микромицетов рода *Penicillium* из Национальной Коллекции непатогенных Микроорганизмов Молдовы.

Методы

Объектом исследования служили 40 штаммов микромицетов из Национальной Коллекции Непатогенных Микроорганизмов (НКНМ) Института Микробиологии и биотехнологии. Для культивирования микромицетов использовали среду Чапека. Культивирование штаммов микромицетов на агаризованной среде проводили в термостате при температуре 28 °С в течение 14 дней. Чтобы определить чистоту, культуры были исследованы визуально, а также под микроскопом. Антимикробные свойства штаммов микромицетов изучали диффузионным методом с использованием агаровых блоков [3].

В качестве тест-культур для исследования анимикробной активности использовали 10 фитопатогенных штаммов грибов: *Aspergillus niger*; *Alternaria alternata*; *Botrytis cinerea*; *Sclerotinia sclerotiorum*; *Stemphylium botryosum*; *Rhizohtonia solani*; *Penicillium expansum*; *Fusarium solani*; *Fusarium oxysporum*; *Fusarium gibbosum*.

Для определения эффективности экзометаболитов штамма *Penicillium* sp. 62 на фитопатогене *Fusarium oxysporum* его культивировали в жидкой среде.

Эффективность экзометаболитов штамма *Penicillium* sp. 62 в снижении роста патогенов определяли методом замачивания семян пшеницы в водных суспензиях экзометаболитов в различных концентрациях с последующим заражением фитопатогенным агентом *Fusarium oxysporum*.

Результаты

Для отбора микромицетов с противогрибковыми свойствами проводили скрининг 40 штаммов микромицетов рода *Penicillium* в соответствии с антифунгальными свойствами к 10 фитопатогенам. Испытуемые штаммы микромицетов и фитопатогены культивировали на среде Чапека.

Из общего числа протестированных штаммов рода *Penicillium*, 18 не показали противогрибковую активность по отношению к изученным фитопатогенам. 7 пенициллов показали антагонизм по отношению к 1 фитопатогену, 5 штаммов – против 2 фитопатогенов и 4 – против 3 фитопатогенов. Несколько штаммов рода *Penicillium* оказались активными в отношении более широкого спектра фитопатогенов. Так по 2 штамма показали противогрибковую активность против 4 и против 9 фитопатогенов, а 3 штамма показали антагонизм против 6 фитопатогенов. Зона подавления роста этих фитопатогенов варьирует от 16 мм до 35 мм.

Наиболее активными были штаммы *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62, проявляя противогрибковую активность против 9 из 10 исследуемых фитопатогенов. Штамм *Penicillium* sp. 32 не проявляет антагонизма только к *Alternaria alternata*, а штамм *Penicillium* sp. 62 против *Stemphylium botryosum*. Оба штамма *Penicillium*, однако, подавляют рост указанных фитопатогенов. Данные представлены на рисунке 1.

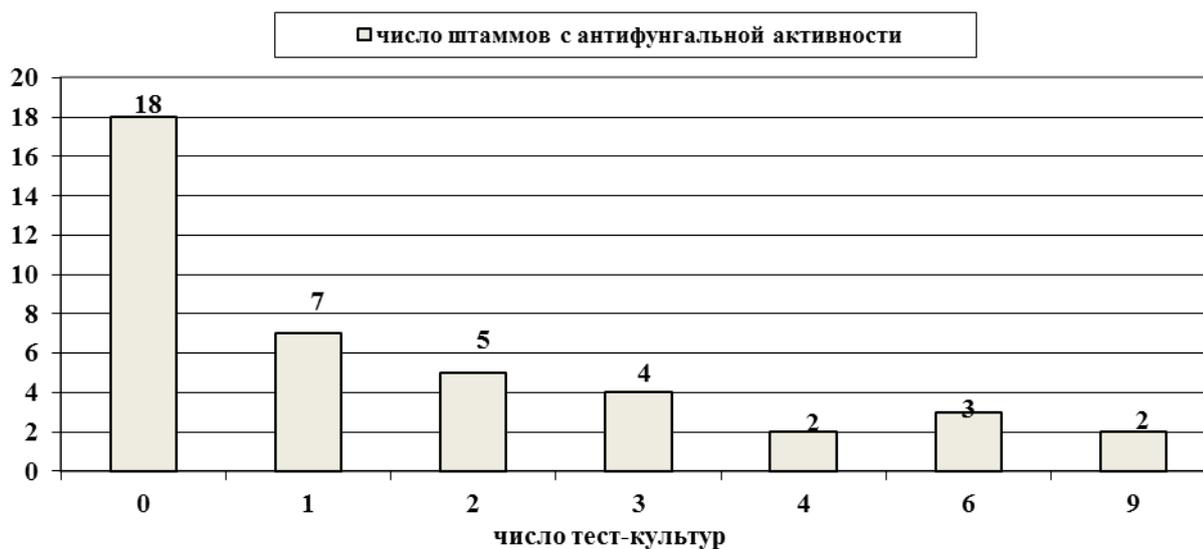


Рис. 1. Число штаммов *Penicillium* с антифунгальной активностью

Для дальнейших исследований были отобраны 2 самых активных: *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62, которые проявляют максимальную противогрибковую активность против широкого спектра фитопатогенов.

Таким образом, обобщая результаты, полученные в исследовании, можно делать выводы, что штаммы *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62 обладают повышенными противогрибковыми свойствами по отношению к широкому спектру фитопатогенов сельскохозяйственных растений, наносящих большой ущерб сельскохозяйственной отрасли.

В экспериментах по определению противогрибковой активности микромицетов *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62 методом агаризованных блоков, было установлено, что указанные штаммы проявляют антагонизм по отношению к широкому спектру фитопатогенов, что свидетельствует о том, что данные штаммы продуцируют и выделяют в агаризованную среду вещества, ингибирующие развитие фитопатогенов.

Для определения эффективности экзометаболических микромицетов против исследуемых фитопатогенов штаммы культивировали в жидкой среде. Эффективность экзометаболических микромицета *Penicillium* sp. 62 в снижении развития возбудителя *Fusarium oxysporum* в лабораторных условиях определяли роликовым методом, который заключается в замачивании в суспензии экзометаболических в различных концентрациях семян пшеницы, расположенных на пленке над полоской агара, зараженной *Fusarium oxysporum* (прорастание в рулонах).

При определении противогрибковой активности экзометаболических, полученных путем культивирования микромицета *Penicillium* sp. 62 в жидкой среде, было установлено, что этот штамм продуцирует противогрибковые вещества и выделяет их в культуральную среду. Эти вещества и ингибируют развитие возбудителя *F. oxysporum*. Полученные данные представлены в Таблице.

Данные таблицы показывают, что в контроле было обнаружено 40 % семян зараженных *F. oxysporum*, а в случае обработки семян раствором метаболитов микромицета *Penicillium* sp. 62 при концентрации 100 % и 1: 100 (К- дистиллированная вода) этот показатель значительно понизился до 10 % (в 4 раза).

Таблица

Действие метаболитов штамма *Penicillium* sp. 62 на фитопатоген *Fusarium oxysporum*

Вариант	Заражение семян, %	Эффективность, % от контроля
Контроль: зараженные семена	40	0
Семена обработанные метаболитами <i>Penicillium</i> sp. 62 с конц. 100 %	10	75
Семена обработанные раствором метаболитов <i>Penicillium</i> sp. 62 (1:100)	10	75

В тоже время раствор экзометаболических в концентрации 1:100 оказывает положительное влияние на развитие корней, а в варианте с использованием высокой концентрации (100 %) тормозит их развитие (Рис. 2).

Эффективность экзометаболических микромицета *Penicillium* sp. 62 в низких концентрациях вполне очевидна в борьбе с патогеном *Fusarium oxysporum* во время выращивания пшеницы и, следовательно, может использоваться для обработки семян перед посевом в качестве биологического метода борьбы с болезнями растений с фузариозной гнилью, а также в качестве стимулятора роста.

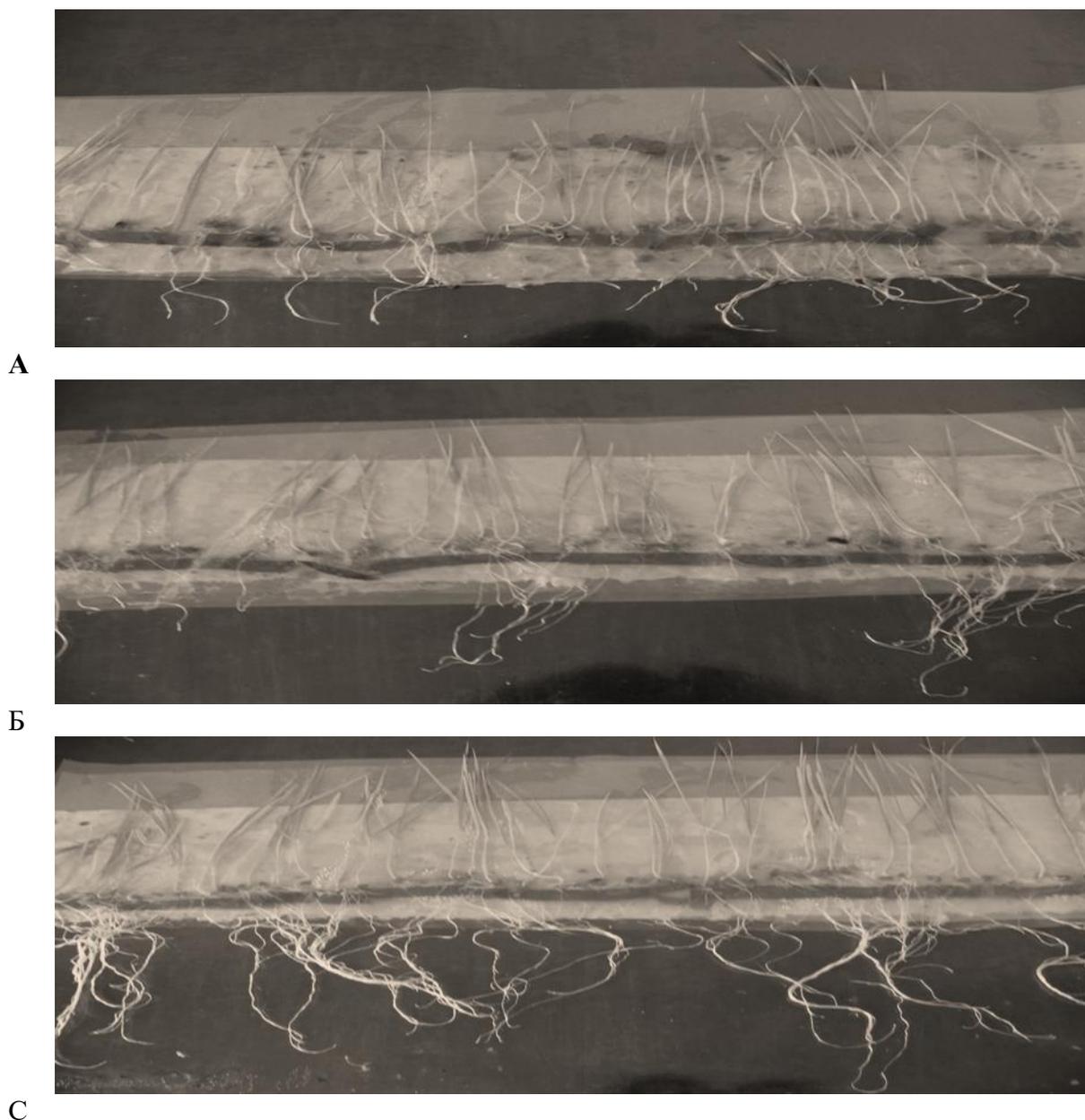


Рис. 2. Влияние метаболитов штамма *Penicillium* sp. 62 на рост пшеницы зараженной *Fusarium oxysporum*: А) контроль; Б) семена, обработанные раствором метаболитов 100 %; С) обработано растворами М в концентрации 1: 100.

Заключение

В результате исследований было обнаружено, что 22 штамма из 40 изученных штаммов рода *Penicillium*, проявляют противогрибковые свойства в отношении нескольких фитопатогенов. Наиболее активными были штаммы *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62, проявляя противогрибковую активность против 9 фитопатогенов из 10 тест культур.

Штаммы *Penicillium* sp. 32 и *Penicillium* sp. 62 обладают повышенными противогрибковыми свойствами по отношению к широкому спектру фитопатогенов сельскохозяйственных культур, которые наносят большой ущерб сельскохозяйственной отрасли. Таким образом, эти штаммы заслуживают дальнейшего изучения в качестве перспек-

тивных штаммов для производства биоактивных веществ с целью получения фунгицидных биопрепаратов.

Эффективность метаболитов микромицета *Penicillium* sp.62 вполне очевидна в борьбе с возбудителем *Fusarium oxisporum* при выращивании пшеницы, а также в качестве стимулятора роста, и может быть использован в сельском хозяйстве как основа биопрепарата для борьбы с таким фитопатогеном как *Fusarium oxysporum*.

Литература

1. Джалилов Ф.С. Биологические препараты против болезней растений // Картофель и овощи, 2018. № 8. С. 2–4.
2. Доброхотов С. Биопрепараты для борьбы с вредителями и болезнями растений, микробиологические препараты для экологической защиты растений // Болезни и вредители, 2019. С. 37–38.
3. Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М.: Наука, 2004. С. 528–531.
4. Зыков С.А. Биопрепараты в современной земледелии // Эффективное растениеводство, 2019. С. 21–27.
5. Мякиш А. Будущее – за экологическим земледелием // Актуальные вопросы гигиены. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. 2020. С. 13–17.
6. Нурмухаметов Н.М. Биопрепараты на основе эндомикоризных грибов для повышения продуктивности сельскохозяйственных культур // Вестник Башкирского университета, 2009. С. 395–399.
7. Оказова З.П. Биопрепараты в современной земледелии // Современные проблемы науки и образования, 2013. № 8. С. 15–16.
8. Ткаленко Г. Современные агротехнологии по применению биопрепаратов и регуляторов роста // Биологические препараты в защите растений, 2015. С. 2–15.

ANTIMICROBIAL AND PHYTOSTIMULATING CAPACITIES OF *PENICILLIUM* MICROMYCETES FROM NATIONAL COLLECTION OF NON-PATHOGENIC MICROORGANISMS OF MOLDOVA

C.E. Moldovan

A total of 40 strains of the genus *Penicillium* were screened for antifungal properties against to 10 crop pathogens. It was shown that 22 of the 40 tested strains showed antifungal properties against several phytopathogens, the most active of which are *Penicillium* sp. 32 and *Penicillium* sp. 62 strains, selected for further studies as producers of biological products for agricultural.

Keywords: micromycetes, *Penicillium* strains, fungicidal properties.

УДК 631.4

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ

А.А. Околелова¹, Г.С. Егорова², М.Е. Чурсина²

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
e-mail: allaokol@mail.ru

²Волгоградский государственный аграрный университет, Волгоград, Россия

Создание регионального Регламента по рекультивации земель позволит максимально сохранить экологическое состояние почв региона с учетом провинциальных природно-

климатических особенностей и технологий, реализованных на его территории, сделает более объективной и действенной экологическую экспертизу, послужит основой для развития региональной законодательной базы. Состояние земель, изъятых во временное пользование, должно соответствовать баллам бонитета до их изъятия. Ввести процедуру отвода земель для несельскохозяйственных нужд с учетом их качества. В первую очередь отводу должны подлежать, земли, на которых не предусмотрена рекультивация из-за их несоответствия ГОСТам, (каменистые, щебнистые, сильно засоленные), а затем – наименее плодородные. Целесообразно ограничить отвод земель для несельскохозяйственного использования с баллом бонитета выше или равным среднерайонному значению. Ввести дополнительные мероприятия биологического этапа в процедуру проведения технического этапа рекультивации: подготовку нижележащего горизонта перед возвращением на него снимаемого плодородного слоя почвы.

Ключевые слова: рекультивация, нефтезагрязненные почвы, технический и биологический этапы рекультивации, балл бонитета, процедура отвода земель.

Введение

Состояние почв, отчужденных для несельскохозяйственного использования, нами рассмотрено на примере деятельности нефтегазодобывающей отрасли. Три основных направления рекультивации выделяют А. А. Пугачев и Н. Е. Подковыркина [3]:

1) агрофизические методы повышения плодородия. Сюда авторы относят использование запасов органического вещества и элементов питания, регулирование гидротермического режима, активизацию микробиологических процессов;

2) агрогеохимические методы. В них включены: оптимизация гумусного состояния почв на основе природных источников, сбалансирование элементов питания растений, применение дифференцированных доз удобрений в зависимости от сроков посева растений;

3) агромелиоративные приемы – преобразование земель, обеспечивающее максимальную степень адаптации агроэкосистем с естественной направленностью природных процессов.

Биологический этап направлен на закрепление поверхностного слоя почвы корневой системой растений, создание сомкнутого травостоя и предотвращения развития всех видов эрозии почв на нарушенных землях. Для конкретизации приемов рекультивации нарушенность почвенно-растительного покрова сгруппирована на 5 степеней:

1 – растительный и почвенный покров полностью уничтожены;

2 – растительный покров уничтожен полностью, а почвенный слой сохранен на половине площади;

3 – растительный покров уничтожен на 50–80 % площади, а почвенный сохранен;

4 – растительность уничтожена на 20–50 % площади, почвенный слой сохранен;

5 – растительность уничтожена на площади менее 20 %, почвенный слой сохранен.

На рекультивируемых участках обычно присутствуют одновременно 3–4 типа нарушенности, что необходимо учитывать при выборе способов выполнения почвостановительных работ [6].

Биологическая рекультивация загрязненных земель должна быть основана на использовании естественной экологической функции растений в формировании почвенного плодородия, повышения продуктивности почв. Для этого необходим подбор растений с учетом их жизненных форм, специализации, популяции, экотипов.

Оценка нефтезагрязненных земель в Волгоградской области

Состояние почв буровых скважин изучали в Волгоградской области на территории деятельности ООО «Лукойл-Нижневожскнефть» [1, 7, 8]. На месторождениях содержание нефтепродуктов в почвах значительно превышает допустимые значения, дости-

гая 30–40 г/кг. Согласно имеющимся нормативам [1] ни на одной из обследованных территорий скважин состояние почв не может оцениваться как удовлетворительное, так как на всех участках концентрация нефтепродуктов превышает 1 г/кг.

Для биологической мелиорации почв в Волгоградской области используют следующие виды и дозы (на гектар) многолетних трав: люцерна 200–250 кг, донник – 12–15 кг, костер – 20–25 кг, житняк – 10–12 кг. В первый год освоения рекомендуют высевать полуторную норму семян трав [7].

Авторами показано, что для каштановой зоны степей Волгоградской области эффективными биомелиорантами являются травосмеси – сочетание эспарцета с кострцом, волоснецом, житняком. Трехлетнее возделывание двух- и трехкомпонентных травосмесей надежно восстанавливает водно-физические свойства светло-каштановых почв, повышает содержание гумуса, улучшает плодородие [2].

Ранее нами была экспериментально обоснована технологическая схема рекультивации. Она включает следующие операции: глубокая почвенная обработка (вспашка на 25–27 см, с почвоуглублением до 40 см, рыхление до 40–50 см), влагозарядка дождеванием, внесение навоза, минеральных удобрений, химвелиорантов, вспашка на 18–20 см для их заделки, боронование на 3–5 см, предпосевная культивация, посев культур с прикатыванием [5].

Организация регионального Регламента рекультивации земель

Разнообразие мнений и методов рекультивации [6] обосновывает необходимость учета ситуации в каждом конкретном регионе. Предлагаем для решения данной проблемы создание регионального Регламента по рекультивации земель. Необходимость создания регионального Регламента по рекультивации земель после строительства буровых скважин было обосновано нами ранее [2].

В проектах, поступающих на экспертизу, в разделе «Рекультивация и охрана почв» ссылки дают на самые различные нормативные документы, регламенты, инструкции, изданные самими исполнителями, ведомствами (РД 39-133-94, РД 51-1-96) [7, 8]. Некоторые проекты вовсе не содержат информации о том, на основании каких документов разрабатывали данный раздел. Не всегда берут во внимание природно-климатические условия.

В ГОСТе 17.5.3.04-83 «Охрана природы. Земли. Общие требования к рекультивации» в п. 1.1. записано «Рекультивации подлежат нарушенные земли всех категорий, а также прилегающие земельные участки, полностью или частично утратившие продуктивность в результате отрицательного воздействия нарушенных земель». Но нет документа, согласно которому можно четко определить состояние почв, которые "полностью или частично утратили продуктивность".

Существующий ГОСТ 17.4.2.02-83 «Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания» устанавливает перечень показателей пригодности плодородного слоя почв для землевания и нанесения на рекультивируемые земли. В этом ГОСТе приведено 24 показателя пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания и нанесения на рекультивируемые земли, обязательные для различных природно-климатических зон. Диапазон изменения, значения показателей не указаны. Из чего следует, что фактически любой почвенный слой, в котором определены данные показатели, является "пригодным".

Необходимо четко оговорить качество плодородного слоя почвы, наносимого на рекультивируемые земли с учетом типа почв. Рекультивация засоленных и смытых почв включает больше видов мелиоративных работ, чем восстановление нарушенных продуктивных почв. ГОСТы 17.5.3.05-84 и 17.5.3.06-85 не устанавливает нормы снятия

плодородного слоя почвы в случае их несоответствия ГОСТам, а также на почвах сильной степени щебнистости, различной степени каменистости и смытых, на солонцах и комплексах зональных почв с солонцами.

В связи с этим предлагаем в создаваемый Регламент по рекультивации земель ввести процедуру отвода земель для несельскохозяйственного использования.

Процедура отвода земель для несельскохозяйственного использования

В первую очередь отводу под несельскохозяйственное использование должны подлежать земли, для которых не установлены нормы снятия плодородного слоя почвы из-за их несоответствия ГОСТам (сильно каменистые, сильно щебнистые, засоленные и т. д.), а также почвы с низким значением балла бонитета. Под скважины предлагаем отводить почвы с учетом их качества.

Проведенная ЮжНИИгипроземом оценка бонитета участка ОПХ «Себряковское» Михайловского района выявила пестроту почвенного покрова небольшого участка [4], что характерно для почвенного покрова Волгоградской области. Общая площадь участка 46,8 га, среднее значение балла бонитета равно 50,01. Под скважины отводят площадь 3–3,5 га. Контуры, площадью от 2 до 14,1 га, имеют различный балл бонитета (таблица).

Таблица

Кадастровая стоимость ОПХ «Себряковское»

№ почвенного контура	Площадь, га	Балл бонитета
1	2,0	74,89
2	4,4	63,11
3	14,1	40,22
4	11,3	47,26
5	2,7	72,19
6	12,3	50,14

Анализируя данные таблицы, можно увидеть, что из шести почвенных контуров хозяйства, наименьший балл бонитета у третьего (40,22), и несколько выше у четвертого и шестого, соответственно 47,26 и 50,14.

При необходимости отвода земель для несельскохозяйственного использования, например, под строительство скважин, рационально изымать именно эти участки, площади которых достаточны для их строительства и обустройства.

Целесообразно ограничить отвод земель для несельскохозяйственного использования с баллом бонитета выше или равным среднерайонному значению. В первую очередь отводу должны подлежать земли, не подлежащие рекультивации, затем наименее плодородные. Для решения вопроса отвода земель целесообразно опираться на земельно-кадастровую карту района, хозяйства.

Баллы бонитета необходимо ввести в обязательные параметры не только при учете отвода земель, но и при возврате площадей, находившихся во временном пользовании.

Разночтения между ведомственными нормативами, документами, некоторыми пунктами Российского законодательства, ГОСТами, должен устранить Региональный регламент по рекультивации земель в Волгоградской области. Предлагаемый документ будет «прописывать» необходимые мероприятия, их последовательность, учитывать природно-климатические и провинциальные особенности региона, основные виды эксплуатации территории в каждом конкретном случае.

Регламент рекультивации земель должен включать возможность максимального использования существующей инфраструктуры инженерного обеспечения строительства и эксплуатации действующих нефтепроводов в одном техническом коридоре (дорог, переэздов, водозаборов, амбаров-отстойников) для создания оптимальных размеров земельного отвода. Обосновано введение в проекты схем привязки и размещения баз природных сорбентов (песок), предусматривающих их использование на случай ликвидации аварий.

Повышение эффективности технического этапа рекультивации

В технический этап рекультивации включены такие мероприятия, как снятие, хранение и возвращение плодородного слоя почвы. Мощность снятия слоя зависит от типа почв, от 40–50 на черноземах, до 10–30 на почвах каштанового типа.

Практика показала, что при строительстве таких объектов, как продуктопроводы, снимаемый гумусовый слой целесообразно не складировать, а сразу нанести на спланированную поверхность участка. Это позволит: решить вопрос хранения и транспортировки снятого слоя; снизить потери снимаемого грунта; уменьшить деградацию агрохимических свойств почв при различных сроках его хранения.

Само снятие и хранение плодородного слоя можно сравнить с хирургической операцией отделения и «пришивания» частей тела. За время хранения усиливается минерализация органической части, изменяются микробиологические свойства почв.

В период строительства и эксплуатации скважин подвергали антропогенному воздействию нижний слой (иллювиальный горизонт В), который на период строительства и эксплуатации скважин стал поверхностным.

При непромывном водном режиме, когда преобладают процессы испарения, восходящие токи влаги способствуют подтягиванию солей и растворов к поверхности из нижележащих почвенных горизонтов. В этих условиях возможно загрязнение плодородного почвенного горизонта уже после его возвращения на участок.

Такие мероприятия, как вспашка, промывка, внесение удобрений, включают только в этап биологической рекультивации, но необходимо их проводить и до возвращения плодородного слоя для восстановления функций иллювиального горизонта.

Повышение эффективности инженерно-экологических изысканий

При проведении инженерно-экологических изысканий отбор проб берут с поверхностного горизонта. На территориях, подвергшихся рекультивации, поверхностным становится иллювиальный горизонт. Плодородный слой почвы снимают. Поэтому до начала строительства и эксплуатации участка целесообразно проводить отбор проб и в иллювиальном горизонте. На аккумулятивном элементе рельефа необходимо организовать площадку для фонового почвенного мониторинга.

В Постановлении Правительства РФ от 22.07.2011 № 612 «Об утверждении критериев существенного снижения плодородия земель сельскохозяйственного назначения» что «существенным снижением плодородия земель является изменение числовых значений не менее 3 следующих критериев: снижение содержания органического вещества в пахотном горизонте на 15 % или более; снижение кислотности в кислых почвах (рН КСІ) на 10 % и более; снижение щелочности почв (рН Н₂О) на 10 % и более; снижение содержания подвижного фосфора на 25 % и более; снижение содержания обменного калия на 25 % и более.

Выводы о снижении плодородия почв исследуемого участка на основании данного Постановления не обоснованы по следующим причинам:

1. Чтобы установить факт снижения плодородия почв, необходимо сравнение результатов анализа с почвой до загрязнения или с фоном.

2. Инженерно-экологические изыскания не предусматривают определение агрохимических характеристик почв в гумусовом и иллювиальном горизонтах;

3. Плодородный слой почв снят. Значит, сравнение должно быть по данным нижележащего иллювиального горизонта.

4. Показатели характеризуют пахотный слой. Для земель сельскохозяйственного назначения, используемых под пастбища и сенокосы, это постановление применять не корректно.

Проектировщики ошибочно полагают, что выравнивание территории буровой способствует равномерному распределению поллютантов по всем румбам. На самом деле, нижележащие горизонты «повторяют» поверхностный рельеф, существовавший до планировки площадки под строительства скважин или других объектов. В почвенном профиле существует боковой сток, внутрипочвенная миграция элементов. Поэтому необходимо определять ареалы распространения нефтепродуктов, химических элементов с учетом господствующего направления поверхностного стока.

При проведении инженерно-экологических изысканий и проведение почвенного мониторинга необходим учет снятия плодородного слоя почвы и организации площадки фоновый мониторинга на автономном элементе ландшафта для наблюдения за состоянием почв, отводимых для несельскохозяйственного использования.

Заключение

Создание регионального Регламента по рекультивации земель позволит на деле, а не на бумаге максимально сохранить экологическое состояние почв региона с учетом провинциальных природно-климатических особенностей и технологий, реализованных на его территории, сделает более объективной и действенной экологическую экспертизу, послужит основой для развития региональной законодательной базы.

Состояние земель, изъятых во временное пользование, должно соответствовать баллам бонитета до их изъятия, и закреплено нормативными документами.

Предложения

1. Разработать региональный Регламент по рекультивации земель после строительства буровых скважин и других объектов, который будет обладать правовой силой.

2. Ввести процедуру отвода земель для несельскохозяйственного использования.

3. С учетом их качества (балл бонитета). Ограничить отвод земель для несельскохозяйственного использования с баллом бонитета выше или равным среднерайонному значению.

4. Ввести дополнительные мероприятия биологического этапа в процедуру проведения технического этапа рекультивации: подготовку нижележащего горизонта перед возвращением на него снятого до строительства плодородного слоя почвы.

5. При проведении инженерно-экологических изысканий и проведение почвенного мониторинга необходима организация площадки фоновый мониторинга для наблюдения за состоянием почв, отводимых для несельскохозяйственного использования в автономном элементе ландшафта.

Литература

1. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. МПР РФ (НЦПИ) от 30.11.92. 67 с.

2. Околелова А.А., Егорова Г.С. Фонд почвенно-генетического разнообразия Волгоградской области. Волгоград: ВГСХА. Нива, 2008. 104 с.

3. Пугачев А.А., Подковыркина Н.Е. Рекультивация нарушенных земель в Магаданской области // Земледелие. 2003. № 3. С. 16–17.

4. Реформирование земельных отношений и землеустройство в Волгоградской области. Волгоград: Комитет по печати. 1995. 26 с.
5. Севостьянов В.В., ГУДКова З.П., Морозова А.С., Околелова А.А. Рекультивация земель, загрязненных большими дозами буровых сточных вод // Информационный листок. Волгоград: ЦНТИ. 1990. № 361. 4 с.
6. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления. М.: Лань. 2009. 256 с.
7. Типовой проект рекультивации земель после строительства и после эксплуатации скважин ООО «Лукойл-Нижневожскнефть». Волгоград. 2003. 12 с.
8. Технический регламент по рекультивации земель Волгоградской области по трассам нефтегазопроводов (водоводов) на территории хозяйственной деятельности ООО «Лукойл-Нижневожскнефть». Волгоград. 2003. 12 с.

INCREASING THE EFFICIENCY OF OIL POLLUTED SOIL RECLAMATION

A.A. Okolelova, G.S. Egorova, M.E. Chursina

Regional Regulations of land reclamation will maximize the conservation of the region soil ecological condition, taking into account the provincial natural and climatic features and technologies on its territory; will make environmental assessment more objective and effective, and will be the foundation for the regional legislative base development. The condition of the temporary use lands should correspond to the bonitet scores before their seizure. Introduce the procedure for the allocation of land for non-agricultural needs, taking into account their quality. First of all, lands on which there is no land reclamation due to their incompliance with State Standards (GOSTs) (stony, gravelly, highly saline), and then the least fertile, should be subject to land allocation. It is advisable to limit the allocation of land for non-agricultural use with a bonitet score higher than or equal to the average district value. To introduce additional measures of the biological stage in the procedure for the technical stage of reclamation: preparation of the underlying horizon before returning to it a removable fertile soil layer.

Keywords: reclamation, oil polluted soil, technical and biological stages of reclamation, bonitet score, land allocation procedure.

УДК: 504.75: 579.66: 574.38

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Fe₃O₄ НА РОСТ МИКРОМИЦЕТОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФЛУРАЛИНА

Т.Ф. Сырбу

*Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова,
e-mail: tfsirbu@gmail.com*

Эффективными деструкторами пестицидов, которыми загрязнены почвы сельскохозяйственного назначения, являются микромицеты. Целью исследований было изучение влияния наночастиц (НЧ) Fe₃O₄ на рост микромицетов в прсутствии трифлураллина (ТФ). Установлено, что у штамма *Penicillium* sp. 11 наибольший прирост биомассы происходит при культивировании на жидкой среде Чапека без глюкозы в присутствии ТФ в концентрации 500 мг/л с добавлением НЧ Fe₃O₄ (50–70 нм) в концентрации 100 мг/л – до 200,0 % или НЧ Fe₃O₄ (20–25 нм) в концентрации 1,0–10,0 мг/л – до 285,7 % к контролю. Для представителей рода *Trichoderma* spp. 5 и 15 установлено, что наличие в среде ТФ и НЧ Fe₃O₄ оказывает наибольший эффект при условии использования НЧ Fe₃O₄ размером 50–70 нм, количество биомассы составляло 123,8–200,0 % к контролю.

Ключевые слова: мицелиальные грибы, *Penicillium*, *Trichoderma*, наночастицы, трифлуралин, биомасса, активность роста.

Введение

В биотехнологии большой эффект может принести использование магниточувствительных нано- и микрочастиц. Сочетание нанотехнологий и биотехнологий открывает новые возможности в науке и технике [7].

Было доказано что, наночастицы α - Fe_2O_3 могут изменить свои структуры, свойства и функции после их освобождения в окружающую среду под воздействием биотических или абиотических факторов. Кроме того, на основе их высокой адсорбционной емкости, большой активной поверхности и высокой электропроводимости наночастицы могут проявлять разнообразные функции и находить широкое применение [6]. Например, механообработанные порошки на основе Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 могут быть использованы в качестве магнитных сорбентов при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов (Co (II), Ni (II) и Cd (II) [2].

Российские учёные разработали новые нанобиотехнологические подходы для повышения урожайности сельскохозяйственных культур с использованием биопрепаратов, включающих в себя наночастицы Fe (III) и ризосферные бактерии/биометаболиты, улучшающие рост растений. Были найдены и идентифицированы новые, перспективные для создания биопрепаратов штаммы PGPR *Pseudomonas*, обладающие комплексом полезных для растений свойств, так как защита растений от фитопатогенных грибов родов *Gaeumannomyces*, *Fusarium*, *Rhizoctonia* за счет продукции феназиновых антибиотиков (феназин-1-карбоновой кислоты, феназин-1-карбоксамид, 2-гидроксифеназина) и цианида водорода; продукция фитогормонов ауксинов, биосурфактантов, фосфатмобилизующая активность, галотолерантность [3].

Основными областями применения нанотехнологий стали биотехнология, производство и переработка продукции сельского хозяйства, сельскохозяйственное машиностроение, технический сервис. В растениеводстве применение нанопрепаратов дает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение урожайности в полтора-два раза почти всех продовольственных и технических культур. Установили, что урожайность зерновых культур повышается в среднем на 15 %, урожайность зеленой массы растений на 25 %, клубнеплодов – на 30 %. Кроме того, нанотехнологии применяются в послепосевной обработке подсолнечника, табака и картофеля, при хранении яблок [1, 4].

Наночастицы, в зависимости от концентрации, размера и вида микроорганизма могут оказывать как ростостимулирующее, так и ингибирующее действие. Таким образом, исследуя влияние частиц на основе кремнезема и серебра, имеющих номинальные размеры от 0,65 до 200 нм, на физиологию микотоксигенного нитчатого гриба *Penicillium verrucosum*, показано, что применяемая концентрация и время, размер и химический состав частиц оказывают сильное влияние на рост и биосинтез микотоксинов [5]. Исследования влияния наночастиц оксида железа размером 10 нм в различных концентрациях, на продуктивность и биохимический состав биомассы дрожжей *Rhodotorula gracilis* CNMN-Y-30, показали, что наночастицы Fe_3O_4 в концентрациях от 0,5 до 30,0 мг / л не оказывают существенного влияния на количество полученной биомассы. Значительные изменения наблюдались в биохимическом составе дрожжей. Под влиянием наночастиц Fe_3O_4 в биомассе дрожжей уменьшается содержание полисахаридов и белка. Высокие концентрации наночастиц вызывают значительные нарушения в активности антиоксидантного фермента каталазы [8].

Целью нашего исследования являлось изучение влияния наночастиц Fe_3O_4 на рост микромицетов в присутствии трифлуралина.

Методы

Объектом исследования являлись 3 штамма микромицетов (*Penicillium* sp. 11, *Trichoderma* sp. 5, *Trichoderma* sp. 15) из Национальной Коллекции Непатогенных Микроорганизмов Молдовы, способные расти в присутствии больших концентраций трифлуралина (ТФ). Был тестирован трифлуралин в 2-х концентрациях: 300 мг/л, 500 мг/л и наночастицы (НЧ) Fe₃O₄ двух размеров: 20–25 нм и 50–70 нм. Штаммы культивировали на агаризованной и жидкой среде Чапека без глюкозы. Контролем служила среда Чапека без глюкозы и без ТФ и НЧ.

Влияние трифлуралина и наночастиц на рост микромицетов определяли визуально по росту культур на агаризованной среде Чапека и по количеству биомассы при культивировании в жидкой среде Чапека.

Результаты

В таблице представлены результаты определения уровня роста 3-х штаммов микромицетов на агаризованной среде Чапека без глюкозы с добавлением ТФ и НЧ (Fe₃O₄). Видно, что у *P.* sp. 11 при добавлении в среду ТФ в концентрации 300 и 500 мг/л, независимо от добавленных в среду НЧ размером 20–25 нм рост был слабым (+), тогда у *Tr.* sp. 5 рост был слабым только при концентрации ТФ 300 мг/л. Для *Tr.* sp. 5 и *Tr.* sp. 15 присутствие в среде ТФ концентрацией 300 или 500 мг/л и НЧ размером 20,0–25,0 нм при всех испытываемых концентрациях НЧ Fe₃O₄ способствовали среднему росту (++) штаммов.

В следующей серии опытов были использованы НЧ Fe₃O₄ размером 50–75 нм, а ТФ также добавляли в 2-х концентрациях – 300 и 500 мг/л.

Опыты показали, что уровень роста у *P.* sp. 11 также оставался в большинстве вариантов слабым, тогда как у *Tr.* sp. 5 и *Tr.* sp. 15 он практически был хорошим (+++) при всех проверенных концентрациях НЧ Fe₃O₄, за исключением некоторого ослабления роста до уровня среднего (++) в вариантах опытов, когда в среде НЧ Fe₃O₄ были в концентрации 50 или 100 мг/л.

Таблица

Рост микромицетов на среде Чапека без глюкозы с добавлением трифлуралина (ТФ) и наночастиц (НЧ) Fe₃O₄

N/o	штамм	Среда Чапека без глюкозы	Трифлуралин мг/л	Концентрация наночастиц Fe ₃ O ₄ , мг/л				
				1,0	10,0	25,0	50,0	100,0
Размер НЧ 20–25 нм								
1	P. sp.11	-	300	+	+	+	+	+
		-	500	+	+	+	+	+
2	Tr. sp. 5	++	300	++	++	+	+	+
		++	500	++	++	++	++	++
3	Tr. sp.15	++	300	++	++	++	++	++
		++	500	++	++	++	++	++
Размер НЧ 50–75 нм								
1	P. sp.11	-	300	+	+	+	++	++
		-	500	+	+	+	+	+
2	Tr. sp. 5	+	300	++	+++	+++	+++	++
		++	500	++	++	+++	+++	+++
3	Tr. sp. 15	+	300	++	+++	+++	+++	++
		++	500	++	++	+++	+++	+++

Таким образом, опытным путём было определено, что хороший рост исследуемых штаммов микромицетов происходит, если к среде Чапека без глюкозы в качестве ис-

точника углерода добавлен ТФ в концентрации 300 или 500 мг/л. Хорошему росту штаммов *Tr. sp. 5* и *Tr. sp. 15* также способствует добавление НЧ Fe₃O₄ размером 50–75 нм в любой из 4 испытуемых концентрациях (кроме 100 мг/л). Тогда как у *P. sp. 11* наблюдали слабый рост, кроме 2-х вариантов, когда в среду добавляли НЧ Fe₃O₄ размером 50–75 нм в концентрации 25 и 50 мг / л, а ТФ в среду должен быть добавлен только в концентрации 300 мг/л.

Для изучения влияния НЧ Fe₃O₄ разного размера на накопление биомассы 3-х штаммов культивировали на жидкой среде Чапека без глюкозы с добавлением ТФ в 2-х концентрациях – 300 или 500 мг/л.

На рис. 1 представлены результаты определения накопления биомассы штаммом *P. sp. 11* при культивировании на жидкой среде Чапека с заменой глюкозы на ТФ (300, 500 мг/л) и добавлении НЧ Fe₃O₄ двух размеров (20–25 нм и 50–75 нм) в концентрации от 1,0 до 100 мг / л.

Видно, что количество биомассы превышало контроль только в 2-х вариантах опыта: при наличии в среде Чапека ТФ в концентрации 300 мг/л или при дополнительном к этому добавлению НЧ Fe₃O₄ размером 20–25 нм в концентрации 25,0 мг/л (превышение значений контроля – на 77 и 25 %, соответственно). Присутствие в среде культивирования ТФ 500 мг/л способствовало превышению количества биомассы на 71,4 %.

При добавлении в жидкую среду, помимо ТФ, НЧ Fe₃O₄ размером 20–25 нм происходило увеличение количества биомассы при всех концентрациях НЧ – от 142,9 % до 285,7 % к контролю. Обращает внимание, что максимальное увеличение количества образуемой штаммом биомассы происходило, когда НЧ размером 20–25 нм добавляли в среду концентрацией 1 и 10 мг/л (285,7 %, к контролю).

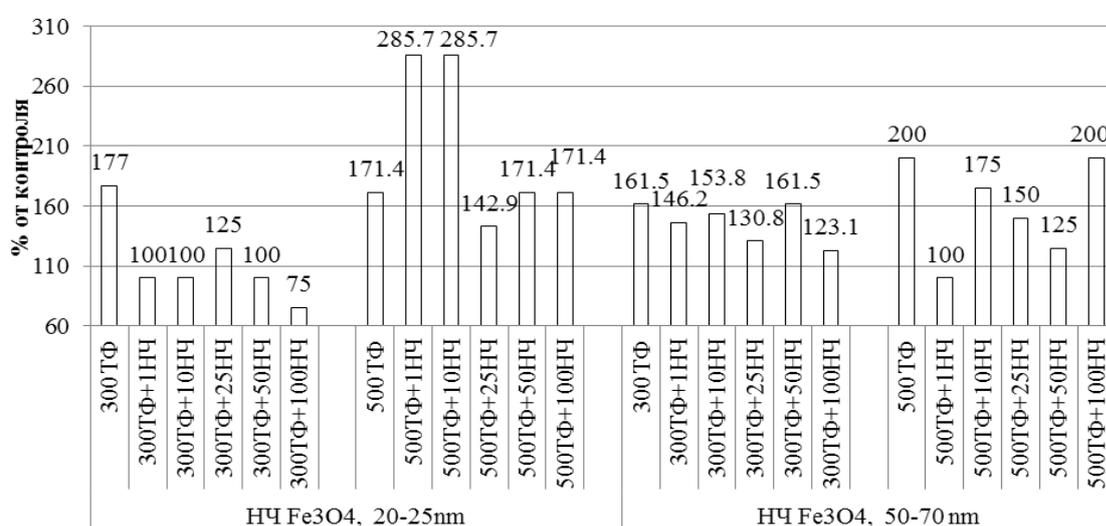


Рис. 1. Накопление биомассы *Penicillium sp. 11* в присутствии ТФ и НЧ

Одновременно было проведено культивирование *P. sp. 11* на среде, в которую добавляли трифлуралин в количестве 300 мг/л и дополнительно НЧ Fe₃O₄ в 5 разных концентрациях (размером 50–70 нм).

Определение количества образуемой в процессе культивирования штамма *P. sp. 11* биомассы выявило следующее: в варианте добавления НЧ размером 50–70 нм в концентрации 50 мг/л и ТФ в количестве 300 мг/л объем образуемой биомассы был одинаков и превышал контроль на 61,5 %. При добавлении к среде, помимо ТФ

в количестве 300 мг/л, НЧ Fe₃O₄ в других 4-х концентрациях количество биомассы изменялось в интервале от 123,1 % до 153,8 % к контролю, то есть видно, что НЧ Fe₃O₄ размером 50–70 нм активнее влияли на прирост биомассы у этого штамма.

Культивирование этого штамма микромицетов на среде с ТФ в концентрации 500 мг/л приводило к образованию биомассы в количестве, превышающем контроль вдвое (200 %). Такое же количество биомассы наблюдали и в варианте опыта с добавлением в среду дополнительно НЧ Fe₃O₄ в концентрации 100 мг/л. При других концентрациях НЧ в среде культивирования количество биомассы также превышало контроль и варьировало от 125 до 175 % к контролю.

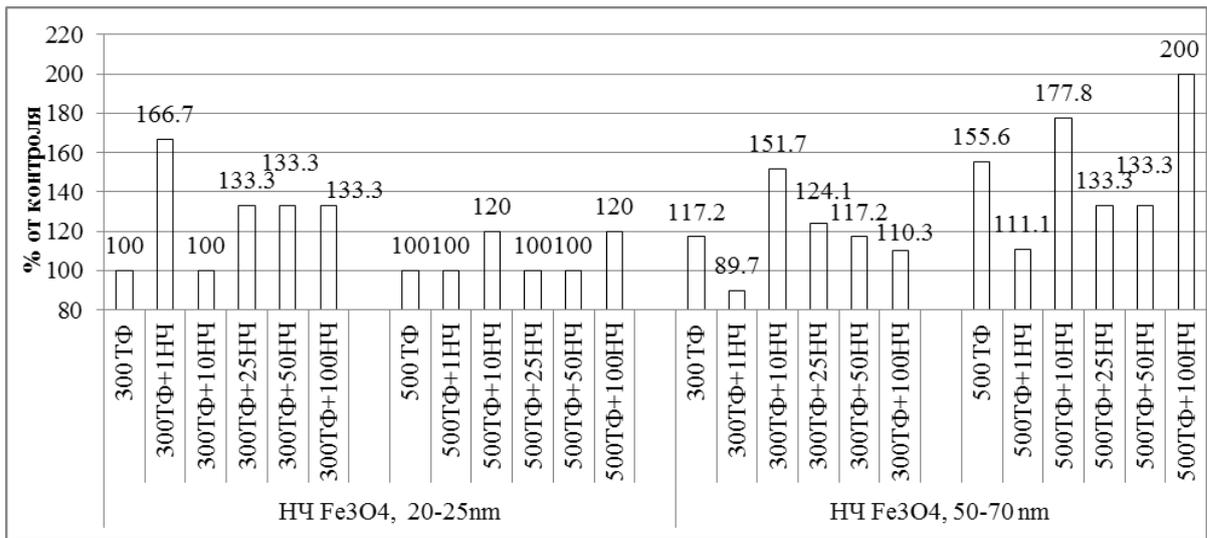


Рис. 2. Накопление биомассы *Trichoderma sp. 5* в присутствии ТФ и НЧ

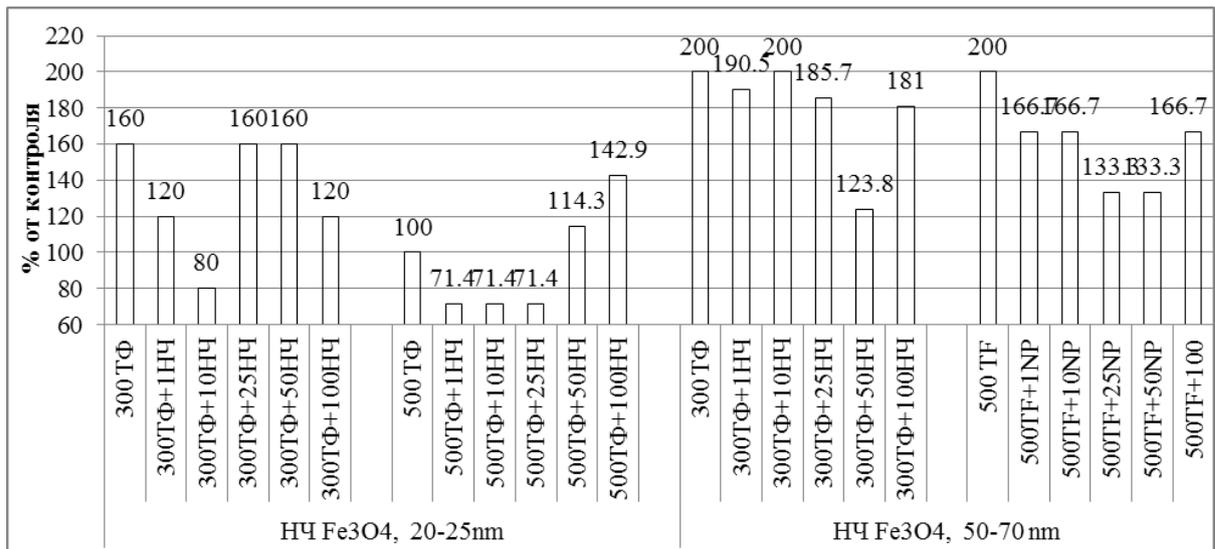


Рис. 3. Накопление биомассы *Trichoderma sp. 15* в присутствии ТФ и НЧ

Рис. 2 демонстрирует результаты, полученные после культивирования другого штамма – *Tr. sp. 5* на среде Чапека с добавлением ТФ в двух концентрациях – 300 мг/л

и 500 мг/л и, кроме того, НЧ Fe_3O_4 в 5 концентрациях. На рисунке чётко видно, что практически при всех вариантах опыта происходило увеличение выхода биомассы; оно варьировало от 110,3 % до 200 % к контролю, причём эта картина наблюдается особенно, когда в среду были добавлены НЧ Fe_3O_4 размером 50–70 нм. Присутствие в среде НЧ меньшего размера (20–25 нм) в меньшей степени способствовало увеличению количества биомассы, за исключением варианта опыта, когда в среду были добавлены НЧ в концентрации 1 мг/л – 166,7 % к контролю. При всех других вариантах опыта это увеличение составляло 120–133,3 %.

На рис. 3 показано, каким образом происходит изменение накопления биомассы у третьего штамма микромицетов *Tr. sp. 15* в результате культивирования на среде Чапека с добавлением ТФ и НЧ Fe_3O_4 в различных концентрациях. Чётко видно, что при наличии в среде ТФ (500 мг/л) добавление НЧ размером 20–25 нм только при концентрации 100 мг/л увеличивало количество биомассы до 142,9 % к контролю. Лучшие показатели в опытах с добавлением ТФ в количестве 300 мг/л – количество биомассы превышало контроль на 20–60 %.

Добавление в среду культивирования НЧ Fe_3O_4 размером 50–70 нм существенным образом активизировало образование биомассы у штамма *Tr. sp. 15*. Если, например, присутствие в среде НЧ Fe_3O_4 размером 20–25 нм вызывает изменения в количестве образуемой биомассы в интервале 71,4–160,0 % к контролю, то при НЧ размером 50–70 нм количество биомассы варьирует от 123,8 % до 200,0 % к контролю.

Заключение

Таким образом, учитывая полученные в проведенных экспериментах результаты, можно отметить, что НЧ Fe_3O_4 оказывают определенное влияние на рост и накопление биомассы микромицетами. Установлено, что для представителя рода *Penicillium* – *P. sp. 11* наибольший прирост биомассы происходит при культивировании этого штамма на жидкой среде Чапека без глюкозы в присутствии ТФ в концентрации 500 мг/л с добавлением НЧ Fe_3O_4 (50–70 нм) в концентрации 100 мг/л – до 200,0 % или НЧ Fe_3O_4 (20–25 нм) в концентрации 1,0–10,0 мг/л – до 285,7 % к контролю.

Для представителей рода *Trichoderma* установлено, что наличие в среде ТФ и НЧ Fe_3O_4 оказывает наибольший эффект (увеличение количества биомассы) при условии использования НЧ Fe_3O_4 размером 50–70 нм: отмечено количество биомассы, которое составляет 123,8–200,0 % к контролю.

Литература

1. Захаренко В.А. Тенденции развития нанофитосанитарии в защите растений. // Защита и карантин растений, 2009. № 5. С. 13–17.
2. Коурова Н.В., Кузьмин А.Г., Лукашев Р.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов магнитными сорбентами. Современные научные исследования и инновации. 2015. № 1. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/01/42128>.
3. Кочетков В.В. Новое поколение биопрепаратов на основе наноматериалов и ризосферных бактерий, стимулирующих рост растений (PGPR), для улучшения урожайности и питания сельскохозяйственных растений. <https://4science.ru/conference2015/theses/14.613.21.0016> © 4scien
4. Кугутина Н.И. Нанотехнологии в сельском хозяйстве: проспект/ Курск. обл. науч. б-ка им. Н. Н. Асеева, отд. патент.-технич. и с.-х. лит.; сост., Курск, 2012. С. 19.
5. Kotzybik K., et al. Influence of different nanomaterials on growth and mycotoxin production of *Penicillium verrucosum*. In: *PLOS*, Published: 2016. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0150855>
6. Mingzhu L., Chengdong Z. $\text{c-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle-facilitated bisphenol A degradation by white rot fungus // *Sci. Bull.*, 2016. 61(6). P. 468–472. DOI 10.1007/s11434-016-1021-2

7. Safarik I., Safarikova M. Magnetic nano- and microparticles in biotechnology // Chemical Papers, 2009. 63 (5). P. 497–505 DOI: 10.2478/s11696-009-0054-2

8. Usatii A., Beşliu A., Chirița E., Borisova T. Efectele nanoparticulelor Fe₃O₄ asupra parametrilor bioproductivi a levurii *Rhodotorula gracilis* CNMN-Y-30. // Buletinul AȘM. Științele vieții. Nr. 1(331) 2017. P. 111–117.

INFLUENCE OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES ON THE GROWTH OF MICROMYCETES IN THE PRESENCE OF TRIFLURALINE

T.F. Sirbu

Micromycetes are effective pesticide destructors that contaminate agricultural soils. The aim of the study was to study the effect of Fe₃O₄ nanoparticles on micromycete growth in the presence of trifluralin. It is established that *Penicillium* sp. 11, the largest increase in biomass occurs upon cultivation in glucose-free Czapek liquid medium in the presence of trifluralin at a concentration of 500 mg / l with the addition of Fe₃O₄ nanoparticles (50–70 nm) at a concentration of 100 mg / l to 200.0 % or Fe₃O₄ NPs (20–25 nm) in a concentration of 1.0–10.0 mg / l – up to 285.7 % in comparison with control. And for representatives of the genus *Trichoderma* spp. 5 and 15 it was found that the presence of TF and NP Fe₃O₄ in the medium has the greatest effect when using Fe₃O₄ NPs with a size of 50–70 nm, the amount of biomass was 123.8–200.0 % in comparison with control.

Keywords: mycelial fungi, *Penicillium*, *Trichoderma*, nanoparticles, trifluralin, biomass, growth activity.

УДК: 504.75: 579.66: 574.38

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА НА РОСТ И АНТИФУНГАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ МИКРОМИЦЕТОВ РОДА *TRICHODERMA*

И. Тимуш, К. Молдован, О. Цуркан, Т. Сырбу

Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова,

e-mail: timus_ion@mail.ru

Нанотехнологии находят применение практически во всех областях сельского хозяйства. Исследование влияния наночастиц железа на рост и атифунгальную активность мицелиальных грибов рода *Trichoderma* показало, что наночастицы влияют на них по-разному. Установлено, что исследованные наночастицы незначительно влияют на рост микромицетов рода *Trichoderma*, а также могут снизить или повысить активность штаммов по отношению к фитопатогенам. В основном, в присутствии наночастиц наблюдается повышение атифунгальной активности исследуемых штаммов от 5 до 25 % по отношению к контролю.

Ключевые слова: мицелиальные грибы, антифунгальная активность, фитопатогены, биомасса, наночастицы (НЧ).

Введение

Применение наночастиц широко вошло во многие сферы деятельности человека. Способность наночастиц проникать вглубь тканей, клеток и их ядер может быть использована в медицине. Существенно расширившиеся возможности молекулярной диагностики и идентификации биомаркеров, уникальных для каждого пациента, создают предпосылки для совершенствования терапии и прицельной доставки лекарственных препаратов. Использование металлов позволяет создавать переносчики, обладающие рядом уникальных свойств. Особо выделяют наночастицы из цинка, титана и железа.

Наночастицы могут не только эффективно доставлять биологически активные молекулы сквозь различные барьеры организма, которые они не способны преодолевать самостоятельно (кожный, гематоэнцефалический), но и существенно изменять характер действия препарата [1].

Перспективными для медицины препаратами являются наночастицы оксида железа, меди, цинка, серебра, золота, титана размером 5–60 нм. Такие наночастицы металлов могут использоваться как самостоятельно, так и покрываться органическими соединениями: декстранами, фосфолипидами и т. д. Перспективным может быть применение таких наноматериалов для целевой доставки лекарственных веществ к патологическому очагу [2]. Наночастицы, попав в кровь, лимфу, желудочный сок или любую другую биологическую жидкость, покрываются своего рода «коронкой» – слоем белков, всё время находящихся в растворе и адсорбирующихся на поверхности частицы. Как следствие взаимного влияния, свойства частиц меняются под действием «коронки», и сами белки, с которыми частица вступает в контакт, могут подвергаться модификациям. Белки и другие органические вещества увеличивают растворимость наночастиц (например, ZnO, CdSe, оксидов железа и алюминия), но и наночастицы могут влиять на белковые молекулы, заставляя их агрегировать, окисляя боковые группы, снижая ферментативную активность или изменяя их конформацию. Контакт наночастиц с биологическими мембранами нередко заканчивается захватыванием первых внутрь клетки с помощью ряда механизмов – рецепторопосредованных или не связанных с рецепторами. Проникновение внутрь клетки возможно и без участия рецептора: например, наночастицы, модифицированные определёнными амфифильными группами могут сами проникать через мембрану, нисколько её при этом не повреждая. Учитывая, с одной стороны, большую эффективность захвата внутрь клетки, а с другой – меньшую вероятность фагоцитоза, оказывается, что для направленной доставки в клетку лучше всего подходят не сферические, а цилиндрические (или дискообразные) частицы, которые лучше ещё тем, что проще проходят через просвет капилляров [3].

Наиболее перспективными нанотехнологиями в сельском хозяйстве являются биотехнология и генная инженерия. На сегодняшний день наноматериалы и нанотехнологии находят применение практически во всех областях сельского хозяйства: растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбководстве, ветеринарии, перерабатывающей промышленности, производстве сельхозтехники и т. д. [4, 5]. Уникальные свойства наноматериалов объективно определили появление новых источников микроэлементов на основе наночастиц, целесообразность использования которых в составе рационов для животных и птиц продемонстрирована в ряде работ [6, 7]. Например, эффективность препаратов меди как микронутриента зависит от их формы. Для наночастиц Си оптимальным при выращивании цыплят-бройлеров оказалось добавление к рациону в дозе 1,7 мг/кг корма и внутримышечное введение в дозе 0,2 мг/кг живой массы [8]. Наночастицы Fe₃O₄ в диаметре 10 нанометров могут быть использованы для повышения концентрации железа в листьях фасоли. Коллектив бразильских исследователей установил, что у растений, выращенных таким образом, концентрация магнетита в листьях была в два-три раза выше, чем в орошаемой чистой водой. Во время роста растений в зерне не было обнаружено никакой токсичности. Исследователи предполагают, что можно выращивать фасоль в почвах с низким содержанием железа [9].

Целью исследований было изучение влияния наночастиц железа на рост и антифунгальную активность микромицетов рода *Trichoderma*.

Методы

В опытах использовали 5 штаммов мицелиальных грибов из Национальной Коллекции Непатогенных Микроорганизмов Молдовы (НКНМ), принадлежащие роду *Trichoderma*. Культуры были выращены глубинным способом и на агаризованной среде Чапека с добавлением наночастиц (НЧ) Fe_2O_3 , Fe_2ZnO_4 и Fe_2CuO_4 в концентрации 0,001 %. Контролем служили варианты со средой Чапека без наночастиц.

Наночастицы Fe_2O_3 , Fe_2ZnO_4 и Fe_2CuO_4 были синтезированы и предоставлены нам сотрудниками Института Химии Молдовы. Размер наночастиц разный (нм): НЧ- Fe_2O_3 – 7–10; НЧ Fe_2ZnO_4 – 10–17 и НЧ Fe_2CuO_4 – 30–50 [4, 5].

Для исследования влияния наночастиц на рост микромицетов культивирование проводили в чашках Петри на агаризованной среде Чапека в течение 10–14 дней при температуре 28–30 °С. Глубинное культивирование проводили в колбах объемом 250 мл, на качалке (180–200 об/мин), при температуре 28–30° С в течение 6 дней. Биомассу определяли весовым методом после фильтрации.

Антифунгальную активность определяли методом агаровых блоков [6]. В опытах был использован спектр из 5 штаммов фитопатогенных грибов: *Aspergillus niger*; *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium solani*; *Fusarium oxysporum* – возбудителей болезней сельскохозяйственных растений, часто встречающихся в Молдове.

Статистическую обработку результатов осуществляли с помощью статистического пакета Excel (MS Office 2007).

Результаты

При исследовании колоний культур, выращенных на агаризованной среде Чапека с наночастицами Fe_2O_3 , Fe_2ZnO_4 и Fe_2CuO_4 , у некоторых штаммов были замечены незначительные изменения в размере и цвете воздушного мицелия колонии по сравнению с контролем. На рис. 1 представлены результаты определения влияния НЧ Fe на накопление биомассы 5–20 штаммами рода *Trichoderma*, выращенными на жидкой среде Чапека. Видно, что у штамма *Tr. lignorum* CNMN FD14 добавление в среду Fe_2ZnO_4 вызвало увеличение количества биомассы на 11,73 %, а у штамма *Tr. viride* CNMN FD17 – на 4,4 % по сравнению с контролем. Присутствие в среде Fe_2O_3 также незначительно увеличивало выход биомассы у *Tr. virens* 13 и *Tr. viride* 17 – на 4,08 и 3,68 % соответственно. При добавлении в среду Fe_2CuO_4 только у *Tr. viride* 17 происходило небольшое повышение количества биомассы (на 2,15 % к контролю).

Одновременно с определением изменения количества образуемой биомассы штаммов при культивировании на жидкой среде Чапека в присутствии наночастиц железа было проведено изучение влияния наночастиц на антифунгальную активность пяти штаммов рода *Trichoderma*.

По данным, представленным в таблице, видно, что присутствие наночастиц Fe по-разному действовали на уровень антифунгальной активности изучаемых штаммов. Так, например, у *Tr. virens* 13 было замечено заметное снижение антифунгальной активности (81,1–88,1 % к контролю), тогда как у этого же штамма отмечалось существенное увеличение антифунгальной активности по отношению к *A. alternata* при наличии в среде Fe_2ZnO_4 (на 2,58 %) или же по отношению к *B. cinerea* при наличии в среде каждого трех наночастиц (на 5,3–8,5 % к контролю).

У штамма *Tr. lignorum* 14 было замечено существенное увеличение антифунгальной активности по отношению к *A. niger* под влиянием каждой из изученных НЧ (на 13,3–33,3 %), а к *Alt. alternata* – при НЧ Fe_2ZnO_4 (28,3 %), к *F. oxysporum* – при НЧ Fe_2O_3 или Fe_2ZnO_4 (на 17,4–30,4 % к контролю).

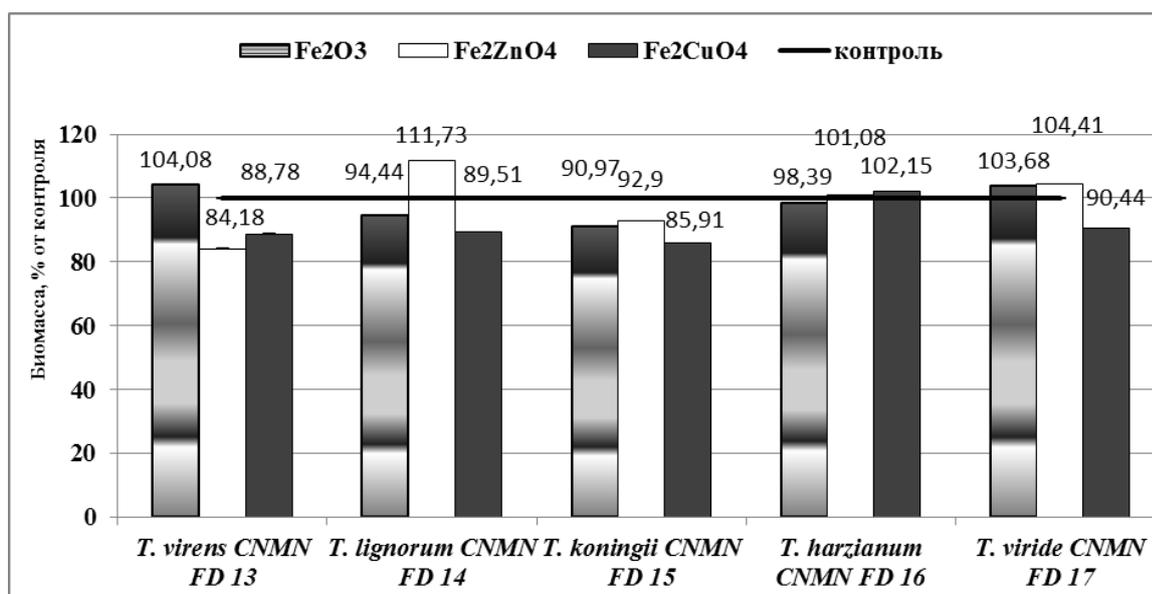


Рис. 1. Влияние наночастиц железа на рост микромицетов рода *Trichoderma*, выращенных глубинным способом в среде Чапека

Таблица

Влияние наночастиц Fe на антифунгальную активность микромицетов рода *Trichoderma*

Штаммы	Вариант	Тест-культуры (% по отношению к контролю)				
		<i>A. niger</i>	<i>Alt. alternate</i>	<i>B. cinerea</i>	<i>F. solani</i>	<i>F. oxysporum</i>
<i>Trichoderma virens</i> CNMN FD 13	Контроль	100 ± 0,02	100 ± 0,04	100 ± 0,04	100 ± 0,05	100 ± 0,04
	+ Fe ₂ O ₃	105,3 ± 0,04	90,3 ± 0,04	105,3 ± 0,07	101,1 ± 0,04	88,1 ± 0,05
	+ Fe ₂ ZnO ₄	102,1 ± 0,04	125,8 ± 0,04	108,5 ± 0,04	104,2 ± 0,04	81,1 ± 0,04
	+ Fe ₂ CuO ₄	105,3 ± 0,04	101,1 ± 0,06	107,5 ± 0,02	102,1 ± 0,02	82,2 ± 0,04
<i>Trichoderma lignorum</i> CNMN FD 14	Контроль	100 ± 0,06	100 ± 0,06	100 ± 0,04	100 ± 0,05	100 ± 0,05
	+ Fe ₂ O ₃	113,3 ± 0,12	105,0 ± 0,06	117,3 ± 0,06	116,3 ± 0,04	117,4 ± 0,05
	+ Fe ₂ ZnO ₄	125,0 ± 0,06	128,3 ± 0,03	93,3 ± 0,04	101,3 ± 0,04	130,4 ± 0,05
	+ Fe ₂ CuO ₄	133,3 ± 0,09	90,0 ± 0,01	100,0 ± 0,04	110,0 ± 0,05	104,4 ± 0,05
<i>Trichoderma koningii</i> CNMN FD 15	Контроль	100 ± 0,05	100 ± 0,04	100 ± 0,08	100 ± 0,07	100 ± 0,06
	+ Fe ₂ O ₃	112,0 ± 0,05	124,7 ± 0,06	113,3 ± 0,08	100,0 ± 0,07	93,1 ± 0,04
	+ Fe ₂ ZnO ₄	120,0 ± 0,05	118,5 ± 0,04	120,0 ± 0,08	107,6 ± 0,07	112,6 ± 0,02
	+ Fe ₂ CuO ₄	100,0 ± 0,05	114,8 ± 0,04	120,0 ± 0,08	70,0 ± 0,07	108,1 ± 0,02
<i>Trichoderma harzianum</i> CNMN FD 16	Контроль	100 ± 0,04	100 ± 0,05	100 ± 0,04	100 ± 0,02	100 ± 0,1
	+ Fe ₂ O ₃	110,8 ± 0,08	105,8 ± 0,02	103,4 ± 0,08	115,7 ± 0,04	114,5 ± 0,04
	+ Fe ₂ ZnO ₄	116,1 ± 0,04	110,5 ± 0,02	108,0 ± 0,02	102,4 ± 0,06	126,3 ± 0,04
	+ Fe ₂ CuO ₄	103,2 ± 0,04	125,6 ± 0,04	122,7 ± 0,04	115,7 ± 0,04	138,2 ± 0,04
<i>Trichoderma viride</i> CNMN FD 17	Контроль	100 ± 0,05	100 ± 0,05	100 ± 0,05	100 ± 0,05	100 ± 0,05
	+ Fe ₂ O ₃	107,3 ± 0,03	96,0 ± 0,05	96,0 ± 0,05	96,0 ± 0,05	120,0 ± 0,05
	+ Fe ₂ ZnO ₄	108,7 ± 0,05	104,0 ± 0,05	120 ± 0,05	104,0 ± 0,05	120,0 ± 0,05
	+ Fe ₂ CuO ₄	130,4 ± 0,04	96,0 ± 0,05	132,0 ± 0,04	96,0 ± 0,05	132,0 ± 0,05

Присутствие в среде каждого из рассматриваемых трех НЧ вызывало повышение антифунгальной активности по отношению к *A. alternata* и *B. cinerea* у *Tr. koningii* 15

(на 13,3–24,7 % к контролю); также увеличивалась антифунгальная активность у этого штамма и по отношению к *A. niger* (на 12,0–20,0 % к контролю), если в среде присутствовали Fe_2O_3 или Fe_2ZnO_4 .

Увеличение антифунгальной активности *Tr. harzianum* 16 в присутствии исследуемых НЧ происходило по отношению к каждой из тест-культур в разной степени. Так, например, заметно активизировалась антифунгальная активность по отношению к *F. oxysporum* (на 14,5–38,2 %), *F. solani* (15,7 %), а также *B. cinerea* (на 8,0–22,7 %) при наличии в среде Fe_2ZnO_4 , или FeCuO_4 , или *A. niger* (на 10,8–16,1 %) при наличии в среде Fe_2O_3 или Fe_2ZnO_4 .

Замечены изменения в антифунгальной активности *Tr. viride* 17 к *F. oxysporum* (20,0–32,0 %), *B. cinerea* (на 20,0–32,0 % к контролю) и к *A. niger* (7,3–130,0 % к контролю) в вариантах присутствия в среде каждого из трех соединений.

Проведенные исследования показали, что каждое из рассматриваемых НЧ Fe неоднозначно оказывают воздействие на проявление антифунгальной активности у представителей рода *Trichoderma*.

Так, например, замечено, что у *Tr. virens* 13 наличие в среде НЧ Fe_2ZnO_4 способствовало значительному увеличению антифунгальной активности к *A. alternata* (до 125,8 % к контролю). Это же соединение оказалось более эффективным для *Tr. lignorum* 14 – отмечено увеличение антифунгальной активности по отношению к трем тест-культурам – *A. niger*, *A. alternata* и *F. oxysporum* (на 25,0–30,4 %). У *T. koningii* 15 это явление отмечено уже для четырех тест-культур – *A. niger*, *B. cinerea* и *F. oxysporum* (на 12,6–20,0 к контролю); у *Tr. harzianum* 16 – также к четырем тест-культурам (на 8,0–26,3 % по отношению к контролю) и только у *T. viride* 17 повышение активности было отмечено по отношению к двум тест-культурам (до 20,0 % к контролю) на фоне незначительного изменения у других тест-культур (на 4,0–8,7 % к контролю).

У такого соединения, как FeCuO_4 , также была замечена способность к повышению антифунгальной активности у изучаемых штаммов – представителей рода *Trichoderma*. Так, например, значительное увеличение антифунгальной активности происходило у *Tr. viride* – на 30,4–32,0 % по отношению к трем тест-культурам, у *Tr. harzianum* 16 – на 15,7–38,2 % по отношению к четырем тест-культурам, а *Tr. lignorum* 14 – только по отношению *A. niger* (33,3 % к контролю).

НЧ Fe_2O_3 также способствовали увеличению антифунгальной активности по сравнению с двумя вышеописанными, но это явление носило не столь значительный эффект. Так, например, только у *Tr. koningii* 15 отмечено увеличение антифунгальной активности на 24,7 % по отношению к *A. alternata*. По отношению к другим тест-культурам уровень антифунгальной активности повышался на 5,0–17,4 % у пяти представителей рода *Trichoderma*.

Заключение

Таким образом, установлено, что исследованные наночастицы незначительно влияют на рост мицелиальных грибов рода *Trichoderma*, выращенных как на агаризованой среде, так и на жидкой среде Чапека. Каждое из трех проверенных НЧ Fe оказывают неоднозначное воздействие на проявление антифунгальной активности у представителей рода *Trichoderma*. По отношению к тестируемым фитопатогенам, в основном, наблюдается повышение антифунгальной активности от 5 до 25 %. В отдельных случаях этот показатель достигает 30–38 % (*T. viride* 17; *Tr. lignorum* и *Tr. harzianum* 16 с НЧ Fe_2CuO_4 ; *Tr. lignorum* 14 с НЧ Fe_2ZnO_4).

Литература

1. Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Любченко П.Н. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра // Альманах клинической медицины, 2010. № 22. С. 10–16.
2. Никонов И.Н., Фолманис Ю.Г., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., Лаптев Г.Ю., Егоров И.А., Фисинин В.И., Тананаев И.Г. Наноразмерное железо – кормовая добавка для сельскохозяйственной птицы // Доклады академии наук, 2011. № 440(4). С. 565–569.
3. Сизова Е.А., Королев В.Л., Макаев Ш.А., Мирошникова Е.П., Шахов В.А. Морфо-биохимические показатели крови у бройлеров при коррекции рациона солями и наночастицами Cu // Сельскохозяйственная биология, 2016, Том 51. № 6. С. 903–911
4. Сырма Е.И. Физические свойства наночастиц и их биологические эффекты // Интегративна Антропологія, 2013. № 1 (21). С. 30–33.
5. Тарасова Е.Ю., Коростелева В.П., Пономарев В.Я. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве // Журнал Вестник Казанского технологического университета. 2012. Том 15. № 21. С. 121–122.
6. Чекман І.С., Шаторина В.Ф., Савенкова О.О. Біологічні аспекти наномедицини // Вісник проблем біології і медицини. 2011. № 4. С. 31–36.
7. Чекман І.С. «Зелені» нанотехнології й нанопродукти: досягнення та перспективи досліджень // Наука та інновації, 2011. Том 7. № 1. С. 26–32.
8. Lira-Saldivar, R.H., Hernández-Suárez, M., Corrales-Flores, J. Nanotecnología para la agricultura sustentable // Acta universitaria. 2018. Vol. 28. No. 2, Available online: www.fan.org.ar/.../Nanotecnologia-y-agricultura-sustentable..
9. Miroshnikova E.P., Arinzhanov A., Kilyakova Y., Sizova E.A., Miroshnikov S.A. Antagonism metal alloy nanoparticles of iron and cobalt: impact on trace element metabolism in carp and chicken // Hum. Vet. Med., 2015. № 7(4). P. 253–259.

INFLUENCE OF IRON NANOPARTICLES ON GROWTH AND ANTIFUNGAL ACTIVITY OF MICROMYCETES OF THE GENUS OF *TRICHODERMA*

I. Timus, C. Moldovan, O. Turcan, T. Sirbu

Nanotechnology is used in almost all areas of agriculture. Investigation of the effect of iron nanoparticles on the growth and antifungal activity of *Trichoderma mycelial* fungi has shown that nanoparticles affect them differently. It was found that the studied nanoparticles have little effect on the growth of *Trichoderma micromycetes*, and can also reduce or increase the activity of strains against phytopathogens. Basically, there is an increase in the antifungal activity of the studied strains from 5 to 25 % in comparison with control.

Keywords: mycelial fungi, antifungal activity, phytopathogens, biomass, nanoparticles (NP).

УДК: 544.165:615.917

ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АВЕРМЕКТИНОВ

О.В. Тиньков¹, В.Ю. Григорьев², В.В. Люленова³,
О.И. Тихомирова⁴, В.А. Дриняев⁴

¹ Военный институт Министерства обороны, Тирасполь, Приднестровье, Молдова
e-mail: tinkov84@mail.ru

² Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,
Черноголовка, Московская область, Россия,

³ Приднестровский Государственный Университет им. Т. Г. Шевченко, Тирасполь,
Приднестровье, Молдова, e-mail: valentina.luleno@gmail.com

⁴ Научно-биологический центр "Фармбиомед", Москва, Россия,
e-mail: info@pharmbiomed.ru

В настоящий момент авермектины – биологически активные вещества, которые эффективно используются в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве как противопаразитарные препараты. Крайне перспективно использование авермектинов в качестве противоопухолевых, противовирусных препаратов. Однако, несмотря на распространенность во всем мире, высокую физиологическую значимость и перспективность, до сих пор отсутствуют достоверные данные для большинства индивидуальных авермектинов по липофильности, основным видам токсичности, показателям биотрансформации. В исследовании применены современные методы машинного обучения, являющиеся одним из направлений искусственного интеллекта, для прогнозирования вышеуказанных характеристик. Разработаны адекватные математические модели, количественно описывающие влияние структурных особенностей на липофильность, различные виды токсичности, биотрансформацию в рыбах индивидуальных авермектинов. Рассчитанные значения могут быть использованы при исследовании фармакокинетики в процессе разработки лекарственных средств, а также при изучении миграции и накопления авермектинов в окружающей среде.

Ключевые слова: макролиды, машинное обучение, липофильность, токсичность, биотрансформация.

Введение

В настоящее время авермектины, продуцируемые культурой *Streptomyces avermitilis*, крайне эффективно используются против эндо- и эктопаразитов растений, животных и человека [6, 17, 20].

Культура *Streptomyces avermitilis* синтезирует комплекс из четырех мажорных (A1a, A2a, B1a, B2a) и четырех минорных (A1b, A2b, B1b, B2b) компонентов, которые представляют собой 16-членные макролиды. За открытие, создание нового класса противопаразитарных лекарственных средств на основе авермектинов в 2015 году Сатоси Омури и Уильям Кэмпбелл были удостоены половины Нобелевской премии по физиологии и медицине [12]. Авермектины перспективны с точки зрения разработки новых противоопухолевых и противовирусных препаратов [2, 3, 18].

Для оценки возможности использования природных авермектинов в качестве субстанций лекарственных препаратов крайне важна информация об их токсичности и липофильности, поскольку данный физико-химический параметр в значительной степени определяет фармакокинетику лекарственных средств, способность веществ мигрировать и накапливаться в окружающей среде. Однако в открытых источниках подобные сведения практически отсутствуют. Кроме этого, в большинстве европейских стран за-

конодательно определена необходимость предоставления информации об основных экологических параметрах, например, биодegradации, биотрансформации для химических веществ, производимых или импортируемых свыше 1 тонны в течение года [15]. Основные экологические риски авермектинов связаны с их воздействием на нецелевые организмы, например, при выделении пролонгированной формы ивермектина (полусинтетического производного природных авермектинов) с фекалиями телят было отмечено уменьшение популяции насекомых, необходимых для естественной переработки навоза, что послужило причиной отмены данной формы ивермектина в 2004 году в некоторых странах [16].

В обзорной публикации [4] по экологической оценке авермектинов отмечается, что, несмотря на распространенность указанных веществ по всему миру и их эффективное использование, к сожалению, экспериментальных данных по экотоксикологической оценке крайне мало. С учетом того, что большую часть нашей планеты занимает водная среда, логичным выглядит оценка таких экологических показателей авермектинов как биотрансформация для водных организмов, в частности для рыб, которые составляют значительную часть человеческого рациона.

На сегодняшний день, ввиду значительных финансовых, временных затрат при оценке экспериментальных показателей химических веществ, а также с учетом этического отношения к животным, значительное внимание исследователей привлекают математические модели «Количественной Связи Структура – Активность/Свойство» (QSAR/QSPR) [5] и реализованные в них методы машинного обучения, которые являются одним из направлений искусственного интеллекта [9]. Существует достаточно много примеров успешного использования методов искусственного интеллекта при разработке лекарственных средств [19].

Учитывая незначительное количество информации по токсичности индивидуальных авермектинов, продуцируемых культурой *Streptomyces avermitilis*, отсутствие экспериментальных данных по липофильности, биотрансформации в рыбах, целью данного исследования явилось прогнозирование липофильности, различных видов токсичности, биотрансформации для индивидуальных авермектинов, которые могут быть использованы в качестве действующего вещества лекарственных средств.

Материалы и методы

Расчет значений липофильности ($\log P$) проводили с помощью программ «KOWWIN» [11], «MarvinSketch v. 18.8.0» [7], «ALOGPS v.2.1» [8]. В программах «KOWWIN», «MarvinSketch v. 18.8.0» реализован метод аддитивно-групповых вкладов инкрементов фрагментов молекул, а также атомов в величину липофильности целой молекулы. Расчет липофильности соединений в программе «ALOGPS 2.1» проводится с помощью QSPR моделей, построенных с помощью семидесяти пяти «E-stateindices» дескрипторов и метода ассоциативных нейронных сетей (Associative Neural Networks, ASNN) на представительной выборке (12908 соединений), экспортированной из базы данных «PHYSPROP» [13]. Применяемые в «ALOGPS 2.1» ASNN являются одним из современных и достаточно успешных методов машинного обучения, позволяющим выявлять скрытые закономерности между химической структурой соединений и их свойствами или активностью.

Прогнозирование токсичности проводилось с помощью программы «T.E.S.T. version 4.2.», которая разработана специалистами Агентства по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency, U.S.EPA) [11]. Программа «T.E.S.T.» позволяет прогнозировать различные виды токсичности, которые кратко освещены в таблице 1.

Таблица 1

Основные виды токсичности, прогнозируемые программой «Т.Е.С.Т.»

Вид токсичности, краткое описание	Число соединений в выборке	Применяемое сокращение
LC ₅₀ , мг/л, fatheadminnow (<i>Pimephalespromelas</i>), время экспозиции 96 часов	803	LC ₅₀ F.M
LC ₅₀ , мл/л, <i>Daphniamagna</i> , время экспозиции 48 часов	335	LC ₅₀ D.M
IG ₅₀ , мл/л, <i>Tetrahyemenapyrgiformis</i> , время экспозиции 48 часов	1780	IG ₅₀ T.P
LD ₅₀ , мг/кг, крысы перорально	7205	LD ₅₀ R.O
Developmental toxicity, Бинарная вероятность проявления репродуктивной токсичности у животных и человека (1 – положительная вероятность, 0 – отрицательная вероятность)	285	DT
Ames mutagenicity, Тест Эймса, который предназначен для оценки мутагенного потенциала химических соединений (1 – положительная вероятность, 0 – отрицательная вероятность)	5718	Mut

Прогнозирование токсичности в «Т.Е.С.Т.» проводится методом QSAR с использованием 2D дескрипторов (топологических, физико-химических, фрагментарных и др.), а также широко используемых методов машинного обучения, например, Случайного леса, Ближайших соседей. С использованием интернет-платформы «OCHEM» (<https://ochem.eu>), в которой реализован расчет Py Descriptor дескрипторов и метод Случайного Леса (Random Forest, RF), была разработана QSAR модель, позволяющая провести прогнозирование биотрансформации авермектинов. Основой для построения QSAR модели послужила структурно разнородная выборка, представленная органическим соединением с экспериментальными значениями периода полубиотрансформации (biotransformation half-life, KmHL), экспортированная из публикации [14]. Для оценки предсказательной способности выборка была разделена на обучающий (405 соединений) и тестовый (136 соединений) наборы.

Результаты

Результаты расчета липофильности с помощью программ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Прогнозируемые значения log P для индивидуальных авермектинов

Соединение	logP(Δ logP)				σ
	KOWWIN v. 1.68	MarvinSketch v. 18.8.0	ALOGPS v. 2.1	(logP) _{mean}	
Авермектин A1a	4.88(0.14)	5.00(0.26)	4.35(-0.39)	4.74	0.35
Авермектин A1b	4.38(0.05)	4.60(0.27)	4.01(-0.32)	4.33	0.30
Авермектин B1a	4.39(0.05)	4.42(0.08)	4.22(-0.12)	4.34	0.11
Авермектин B1b	3.90(-0.04)	4.02(0.08)	3.91(-0.03)	3.94	0.07
Авермектин A2a	3.55(-0.19)	3.94(0.20)	3.72(-0.02)	3.74	0.20
Авермектин A2b	3.06(-0.30)	3.54(0.18)	3.48(0.12)	3.36	0.26
Авермектин B2a	3.07(-0.25)	3.36(0.04)	3.53(0.21)	3.32	0.23
Авермектин B2b	2.58(-0.32)	2.96(0.06)	3.17(0.27)	2.90	0.30

Примечание: $\Delta \log P = \log P - (\log P)_{mean}$

Данные таблицы 2 были проанализированы с использованием правила двух сигм, согласно которому значения случайной величины с нормальным законом распределения отклоняются от ее математического ожидания на величину, не превышающую 2σ с доверительной вероятностью 0.95. При этом можно отметить, что наиболее подходящей программой для расчета $\log P$ в случае авермектинов A1a, A1b, B1a является «KOWWIN», а для B1b, A2a, A2b и B2a, B2b – «ALOGPS» и «MarvinSketch» соответственно.

Из таблицы 2 видно, что липофильность авермектинов зависит от их строения. Так, для структурно схожих авермектинов, например, Авермектин A1b и Авермектин A1a, изменение метильной группы на этильную приводит к увеличению липофильности, а изменение этиленовой группы на гидроксипропиловую, например, Авермектин A1a и Авермектин A2a, наоборот, приводит к снижению липофильности.

Рассчитанные значения различных видов токсичности приведены в таблице 3, из которой видно, что индивидуальные авермектины в наибольшей степени токсичны по отношению к водным организмам, в меньшей степени проявляют острую токсичность по отношению к крысам, при этом вероятность проявления репродуктивной токсичности характерна только для авермектина A1a, авермектина B1a и авермектина B2b.

Таблица 3

**Прогнозируемые значения различных видов токсичности
для индивидуальных авермектинов**

Вид токсичности Соединение	LC ₅₀ F.M	LC ₅₀ D.M	IG ₅₀ T.P	LD ₅₀ R.O	DT	Mut
Авермектин A1a	0.053	14.26	N/A	64.00	1	0
Авермектин A1b	0.0454	5.59	N/A	75.50	0	0
Авермектин B1a	0.029	9.04	N/A	102.67	1	0
Авермектин B1b	0.000918	9.52	N/A	109.87	0	0
Авермектин A2a	0.0674	12.49	N/A	23.07	0	0
Авермектин A2b	N/A	19.91	N/A	13.97	0	0
Авермектин B2a	0.0505	22.21	N/A	38.28	0	0
Авермектин B2b	N/A	15.10	N/A	65.36	1	0

Примечание: N/A – прогноз неприемлем, поскольку соединение выходит за область применимости модели. Применяемые в таблице № 3 сокращения расшифрованы в таблице № 1.

Результаты QSAR моделирования биотрансформации приведены в таблице 4, в которой также с целью сравнительного анализа приведены статистические показатели QSAR модели, построенной специалистами Агентства по охране окружающей среды США для исследуемой выборки [14]. Полученная нами модель обладает сопоставимой предсказательной способностью с предложенной ранее моделью, которая была построена с использованием PaDEL дескрипторов и метода взвешенных k-ближайших соседей.

Таблица 4

**Статистические характеристики QSAR моделей.
Показатели модели № 2 приведены согласно публикации [14]**

Номер модели	Q ² _{cv}	RMSE _{cv}	Q ² _{test}	RMSE _{test}
1	0.78	0.56	0.76	0.58
2	0.83	0.49	0.73	0.62

Для полученной модели была проведена структурная интерпретация с помощью метода молекулярных пар, также реализованного в «ОСНЕМ». Согласно результатам интерпретации можно предположить, что наибольший вклад в повышение биотрансформации происходит при замене атомов водорода, хлора на гидроксильную, нитро- и аминогруппу. Вероятно, это связано с тем, что наиболее частой реакцией в первой фазе метаболизма является окисление, при этом гидроксирование ксенобиотиков с алифатическими радикалами приводит к образованию спиртов, которые также как и амины при дальнейшем окислении трансформируются в альдегиды, кетоны [1]. Таким образом, соединения, которые содержат гидроксильную и аминогруппу, проходят меньше этапов окисления, что ускоряет биотрансформацию. В соответствии с результатом структурной интерпретации, увеличение длины алифатических неразветвленных радикалов понижает скорость биотрансформации органических соединений в рыбах.

Разработанная нами модель доступна по ссылке <https://ochem.eu/model/28958758> и может быть использована при прогнозировании биотрансформации новых органических соединений в рыбах. Так, с помощью данной модели были рассчитаны показатели биотрансформации индивидуальных природных и полусинтетических авермектинов в рыбах, приведенные в таблице 5, исходя из которой видно, что биотрансформация в рыбах природных авермектинов происходит быстрее, в среднем за 3 дня, чем полусинтетических авермектинов, которым в среднем необходимо примерно 10 дней.

Таблица 5

Рассчитанные значения биотрансформации индивидуальных авермектинов

Название	CAS	KmHL, количество дней
Природные авермектины		
Авермектин A1a	65195–51–9	3.5
Авермектин A1b	65195–52–0	3.4
Авермектин B1a	65195–55–3	3.9
Авермектин B1b	65195–56–4	4.0
Авермектин A2a	65195–53–1	2.8
Авермектин A2b	65195–54–2	2.5
Авермектин B2a	65195–57–5	3.3
Авермектин B2b	65195–58–6	3.1
Полусинтетические авермектины		
Ивермектин B1a	71827–03–7	11.5
Ивермектин B1b	70209–81–3	12.3
Дорамектин	117704–25–3	11.2
Селамектин	220119–17–5	9.1
3"-О-Десметилавермектин B1a	99965–56–7	11.5
8,9-Z-абамектин B1a	113665–89–7	11.0
4"-(ацетиламино)-5-О-диметил-4"-диокси-АвермектинA1a	172926–97–5	10.7
Эмамектин B1B	121424–52–0	10.0
Эмамектин B1A	121124–29–6	11.5
Эприномектин B1a	1142337–10–7	11.7
Эприномектин B1b	133305–89–2	11.0

Заключение

В ходе проведения вычислительных экспериментов с применением концептуально различных подходов, в том числе методов машинного обучения, осуществлены расчеты липофильности индивидуальных авермектинов. Полученные различными методами значения липофильности сопоставимы и могут быть использованы, например, при анализе фармакокинетики или способности авермектинов мигрировать и накапливаться в окружающей среде. Также рассчитаны показатели токсичности индивидуальных авермектинов в отношении *Pimephales promelas*, *Daphnia magna*, крыс при пероральном введении, определены показатели вероятностей проявления репродуктивной токсичности и мутагенности. В ходе анализа показано, что использование природных индивидуальных авермектинов в качестве новых лекарственных средств более предпочтительно, так как они обладают более высокой скоростью биотрансформации в рыбах, соответственно, уменьшается вероятность их случайного употребления при использовании рыбы в пище животных и человека.

Результаты проведенного исследования могут способствовать снижению финансовых, временных и трудовых затрат при определении стратегии разработки новых лекарственных средств на основе индивидуальных авермектинов, в частности при оценке экотоксикологических параметров данных соединений.

Литература

1. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. М.: МЕДпресс-информ, 2012. 432 с.
2. Дриняев В.А., Мосин В.А., Кругляк Е.Б., Стерлина Т.С., Новик Т.С., Ермакова Н.В., Кублик Л.Н., Левитман М.Х., Шапошникова В.В., Корыстов Ю.Н. Модификация противоопухолевого эффекта винкристина природными авермектинами // Антибиотики и Химиотерапия, 2004. Том 49. № 6. С. 3–5.
3. Мосин В.А., Кругляк Е.Б., Стерлина Т.С., Корыстов Ю.Н., Шапошникова В.В., Кублик Л.Н., Левитман М.Х., Викторов А.В., Дриняев В.А. Действие авермектинов на клетки лимфолейкоза *in vitro* // Антибиотики и химиотерапия, 1999. Том 44. № 6. С. 16–20.
4. Bai S.H., Ogbourne S. Eco-toxicological effects of the avermectin family with a focus on abamectin and ivermectin // Chemosphere, 2016. V. 154. P. 204–214. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.113
5. Cherkasov A., Muratov E.N., Fourches D., Varnek A., Baskin I., Cronin M., Dearden J., Gramatica P., Martin Y.C., Todeschini R., Consonni V., Kuz'min V.E., Cramer R., Benigni R., Yang C., Rathman J., Terfloth L., Gasteiger J., Richard A., Tropsha A. QSAR modeling: where have you been? Where are you going to? // J Med Chem. 2014. V. 57. No. 12. P. 4977–5010. doi: 10.1021/jm4004285.
6. Crump A., Omura S. Ivermectin, 'wonder drug' from Japan: the human use perspective // Proc. Jpn. Acad. Ser. B, Phys. Biol. Sci. 2011. V. 87. No.2. P.13–28.
7. <https://chemaxon.com/products/marvin>
8. <https://ochem.eu>
9. https://ru.wikipedia.org/wiki/Машинное_обучение
10. <https://www.epa.gov/chemical-research/users-guide-test-version-42-toxicity-estimation-software-tool-program-estimate>
11. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suitetm-estimation-program-interface>
12. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/>
13. <https://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html>
14. Mansouri K., Grulke C.M., Judson R.S., Williams A.J. OPERA models for predicting physicochemical properties and environmental fate endpoints // J Cheminform. 2018. V.10. P.1–19
15. Mansouri K., Ringsted T., Ballabio D., Todeschini R., Consonni V. Quantitative structure-activity relationship models for ready biodegradability of chemicals // J ChemInf Model. 2013. V. 53–P. 867–878. doi: 10.1021/ci4000213

16. Prichard R., Ménez C., Lespine A. Moxidectin and the avermectins: consanguinity but not identity // *Int. J. Parasitol. Drugs Drug Resist.*, 2012. V. 2. P. 134–153. doi: 10.1016/j.ijpdr.2012.04.001

17. Shoop W.L., Mrozik H., Michael N., Fisher M.H. Structure and activity of avermectins and milbemycins in animal health // *Veterinary Parasitology*. 1995. V. 59. No. 2. P. 139–156.

18. Wagstaff K.M., Sivakumaran H., Heaton S.M., Harrich D., Jans D.A. Ivermectin is a specific inhibitor of importin α/β -mediated nuclear import able to inhibit replication of HIV-1 and dengue virus // *Biochem. J.*, 2012. V. 443 P. 851–856. doi: 10.1042/BJ20120150

19. Zhavoronkov A., Ivanenkov Y.A., Aliper A., Veselov M.S., Aladinskiy V.A., Aladinskaya A.V., Terentiev V.A., Polykovskiy D.A., Kuznetsov M.D., Asadulaev A., Volkov Y., Zholus A., Shayakhmetov R.R., Zhebrak A., Minaeva L.I., Zagribelnyy B.A., Lee L.H., Soll R., Madge D., Xing L., Guo T., Aspuru-Guzik A. Deep learning enables rapid identification of potent DDR1 kinase inhibitors // *Nat Biotechnol.*, 2019. № 37(9). P.1038–1040. doi: 10.1038/s41587-019-0224-x.

20. Zhuo Y., Zhang T., Wang Qi, Cruz-Morales P., Zhang B., Liu M., Barona-Gómez F., Zhang L. Synthetic biology of avermectin for production improvement and structure diversification // *Bio-technol. J.* 2014., V. 9. P. 316–325

APPLICATION OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE TO PREDICT THE ECOTOXICOLOGICAL CHARACTERISTICS OF AVERMECTINS

O.V. Tinkov, V.Y. Grigorev, V.V. Lulnova, O.I. Tikhomirova, V.A. Drinyayev

Currently, avermectins are biologically active substances that are effectively used in medicine, veterinary medicine and agriculture as antiparasitic drugs. The use of avermectins as antitumor and antiviral drugs is extremely promising. However, despite the worldwide prevalence, high physiological significance and prospects, there are still no reliable data for the majority of individual avermectins on lipophilicity, main types of toxicity, and biotransformation indicators. The study uses modern machine learning methods, which are one of the directions of artificial intelligence, to predict the above characteristics. Adequate mathematical models have been developed that quantitatively describe the effect of structural features on lipophilicity, various types of toxicity, and biotransformation of individual avermectins in fish. The calculated values can be used in the study of pharmacokinetics in the process of drug development, as well as migration and accumulation of avermectins in the environment.

Keywords: macrolides, machine learning, lipophilicity, toxicity, biotransformation.

УДК: 577.3.001.57.

ПОИСК НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ: БИОМАТЕРИАЛЫ

И.В. Тропин, С.А. Остроумов, С.В. Котелевцев

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
биологический факультет, Москва, Россия*

Сделан анализ новых данных в области поиска новых сорбентов для удаления токсичного химического элемента, свинца, из водной среды. Рассмотрен ряд новых данных о сорбции и иммобилизации свинца материалами биологического (в том числе растительного) происхождения. Приведена информация о сорбции свинца биоматериалами, полученными из тростника, спирулины, морских водорослей, грибов *Ganoderma lucidum*, *Penicillium notatum* и других организмов.

Ключевые слова: биотехнология, сорбция, свинец, биоматериалы, тростник, спирулина, водоросли, грибы, *Ganoderma lucidum*, *Penicillium notatum*, *Cladophora*.

Введение

Химическое загрязнение водной среды, в том числе металлами, является одной из острейших проблем современной цивилизации. Металлы могут проявлять различные формы токсичности: подавлять активность ферментов, нарушать функционирование генетического аппарата (генотоксичность), проявлять мембранотропные свойства и нарушать функционирование биомембран, оказывать воздействие на поведение, нарушать различные физиологические процессы. Ведется поиск методов и технологий удаления токсичных металлов из водной среды с целью ее очищения.

Цель данной публикации – внести вклад в анализ новых данных в области поиска новых сорбентов для удаления токсичного химического элемента, свинца, из водной среды. Рассмотрен ряд новых данных о сорбции и иммобилизации свинца материалами биологического (в том числе растительного) происхождения.

Основная часть

Токсичные металлы, например, свинец и кадмий, насколько известно, не участвуют в метаболизме живых организмов, и потому не подвергаются биодegradации. Лишь со временем такие металлы меняют форму своего нахождения в водной среде и переходят из ионной, наиболее токсичной, формы в менее токсичные – например, взвешенную или осадочную.

В связи с изложенным выше, снижение концентрации растворенных (ионных) форм металлов в воде является важнейшей задачей. К сожалению, использование водных растений для очистки водной среды от тяжелых металлов не позволяет добиться наилучшего результата, в силу физиологически ограниченной ионно-обменной емкости полимеров растительного происхождения. Поэтому исследователи разных стран на данный момент видят решение проблемы в создании более сложных систем. Например, систем, в которых используются те или иные биоматериалы, полученные из живых организмов. В качестве искусственно созданных «инженерных», «биокожных» систем используются также клетки микроорганизмов, иммобилизованные на неподвижном субстрате.

В любой проточной очистительной системе, использующий принципы ионного обмена или адсорбции (абсорбции) в гетерогенной системе, определяющими являются скорость потока среды, площадь поверхности обмена, концентрации иона в среде, заряд иона (для многовалентных ионов). Общетеоретические вопросы, поставленные выше, решаются в рамках практических работ.

Так, Abdallah, Abdulhay (2017), изучали возможность использование пудры, полученной из тростника *Phragmites australis* для очистки воды от двухвалентных ионов кадмия и свинца. Цель работы заключалась в увеличении адсорбции данных ионов пудрой, находящейся в адсорбционной колонне. Для этого были проанализированы адсорбционные способности различных фракций (500, 1000, 1500 и 2000 мкм). В результате было установлено, что максимальная адсорбционная емкость системы достигается при помолу пудры 1000 мкм, при скорости потока 1 мл/мин и при концентрации иона 100 ppm [1].

Используя высушенную биомассу *Spirulina platensis* [2], Al-Homaidan с соавторами исследовали влияние кислотности и температуры среды, времени инкубации на извлечение из среды ионов Pb (II). Установлено, что 60-минутная инкубация при температуре +26 °C и pH 3.0 и концентрации 100 мг/л Pb с 2 г сорбента позволяет добиться максимального поглощения из среды. Экспериментальные данные адсорбции Pb сорбентом описывались изотермой адсорбции Фрейндлиха (коэф. детерминации, $R^2 = 0.97$), что подтверждает ионно-обменный характер накопления свинца [2].

В поисках подходящих сорбентов исследователи используют материал из различных источников. В работе М. Amin и соавторов, опубликованной в 2019, был использован активированный уголь, полученный из пальмы [3]. Показано, что в накопительной культуре адсорбция Pb^{2+} and Cu^{2+} имеет двухстадийный характер. За первой – быстрой стадией, идет медленный этап с выходом на плато (достижение равновесия). Для Pb^{2+} выход на плато происходит через 30–60 мин, для Cu^{2+} через 2–3 ч. Для свинца показана максимальная адсорбция при pH 4.5, а для меди при pH 5.5 [3].

Используя в качестве сорбента остатки грибов *Ganoderma lucidum* и субстрата для его культивирования U. Rozman с сотрудниками (2020) показали его эффективность при удалении более 80 % Pb (II) и Cd (II) за 30 мин из раствора [12]. Высушивание сорбента и обработка химическими реактивами (0.5 М NaOH, 10 % (v/v) H_2O_2 , and 0.5 М NaCl) позволила увеличить его адсорбционные свойства с 84 % до 97 % [12].

Иранские исследователи (Khodabakhshi и соавторы) для очистки водных растворов от свинца использовали клетки гриба *Penicillium notatum* PTCC 507 [7]. Было установлено, что при температуре +33 °С, концентрации сорбента 1.2 г/л, pH = 5, исходной концентрации ионов 228 мг/л и времени инкубации 105 мин лиофилизированные клетки *Penicillium* способны адсорбировать из раствора 180.75 мг Pb/г сорбента [7].

Хорошие результаты были получены при использовании в качестве сорбента активированного угля, приготовленного из биомассы морских зеленых водорослей, произрастающих на черноморском побережье Румынии [5]. Оптимальные результаты адсорбции Pb были получены при 60 мин инкубации при pH 6.5 в концентрации сорбента 4.0 г/л [5].

Таблица

**Примеры биоматериалов,
которые показали способность сорбировать свинец из водной среды**

Источник получения биоматериалов (Организмы)	Авторы	Год
<i>Phragmites australis</i>	Abdallah, K. J. & Abdulhay, H. S.	2017
<i>Spirulina platensis</i>	Al-Homaidan, A. A.; Al-Abbad, A. F.; Al-Hazzani, A. A.; Al-Ghanayem, A. A. & Alabdullatif, J. A.	2016
Palm (biomass)	Amin, M. T.; Alazba, A. A. & Shafiq, M.	2019
<i>Ganoderma lucidum</i>	Rozman, U.; Kalciková, G.; Marolt, G.; Skalar, T. & Gotvajn, A. Z.	2020
<i>Penicillium notatum</i>	Khodabakhshi, A.; Mohammadi Moghadam, F.; Sedehi, M.; Abdizadeh, R.; Shakeri, K.	2019
морские зеленые водоросли,	Bulgariu, L.; Badescu, I. S.; Bulgariu, D. & Nacu, G.	2019
<i>Cladophora</i> ,	Amro, A. N. & Abhary, M. K.	2019
Neem (biomass)	Zafar, M. N.; Parveen, A. & Nadeem, R.	2013
Красные водоросли	Kiryushin A.V., Ostroumov S.A., Tropin I.V., Kotel-evtsev S.V.	2018

Аналогичных результатов достигли, используя в качестве сорбента смешанную альгокультуру, собранную из прудов водоочистных заводов Исламабада (Иран). Применяя технику план-факторного эксперимента Mousavi с сотр. (2019) удалось подобрать оптимальные условия (Т, pH, С сорбента, время инкубации) для адсорбции 95,43 % свинца из водного раствора [9].

Сорбенты, приготовленные из высушенной биомассы зеленой водоросли *Cladophora*, произрастающей в значительных количествах на мелководьях Саудовской Аравии, использовали для очистки воды от ионов Pb и Cd [4]. При pH 4 за 60 мин удавалось адсорбировать на поверхности сорбента до 80 % ионов свинца и до 50 % ионов кадмия. Дополнительные исследования позволили установить оптимальную фракцию помола сорбента менее 500 мкм. Полученные данные хорошо описывались изотермами адсорбции Лангмюра и Фрейндлиха [4].

Описанные выше сорбенты, несомненно, обладают невысокой стоимостью и значительной адсорбционной способностью в отношении тяжелых металлов, однако их селективные способности в отношении какого-либо конкретного элемента не столь впечатляющи. Вместе с тем, существуют ряд задач, которые требуют значительного увеличения металл-специфического характера сорбентов, например, при выделении редкоземельных металлов из водных растворов различного происхождения. Китайскими исследователями была использована новая техника ионного импринтинга [6], позволяющая значительно повысить селективность сорбентов в отношении редкоземельных металлов. В модельной системе была продемонстрирована высокая селективность извлечения La и Pb из полиметаллических систем, содержащих, кроме целевых ионов, также ионы Cd, Cu, Ni [6].

Имеются новые данные о возможности удаления свинца и других тяжелых металлов из воды с использованием других биоматериалов [8, 10, 11, 13, 14].

Заключение

Обзор данных, полученных в лабораториях нескольких стран, показывает новые возможности использования биоматериалов в экологических биотехнологиях. Выявлены новые виды биоматериалов, которые обладают способностью сорбировать из воды свинец и некоторые другие металлы. Авторы предсказывают, что в будущем будут обнаружены новые эффективные сорбенты биологического происхождения.

Литература

1. Abdallah, K. J. & Abdulhay, H. S. The adsorption of Cadmium and Lead Ions from aqueous solutions using non living biomass of *Phragmites australis* // *Iraqi Journal of Science*, 2017. Vol. 58. No. 1C. P. 427–434.
2. Al-Homaidan, A. A.; Al-Abbad, A. F.; Al-Hazzani, A. A.; Al-Ghanayem, A. A. & Alabdullatif, J. A. Lead removal by *Spirulina platensis* biomass // *International journal of phytoremediation*, 2016. Vol. 18. No. 2. P. 184–189.
3. Amin, M. T.; Alazba, A. A. & Shafiq, M. Application of biochar derived from date palm biomass for removal of lead and copper ions in a batch reactor: Kinetics and isotherm scrutiny // *Chemical Physics Letters*, 2019. Vol. 722. P. 64–73.
4. Amro, A. N. & Abhary, M. K. Removal of lead and cadmium ions from water using *Cladophora* biomass // *Pol. J. Environ. Stud.* 2019. Vol. 28. P. 1–8.
5. Bulgariu, L.; Badescu, I. S.; Bulgariu, D. & Nacu, G. Lead ions adsorption from industrial wastewater using activated carbon prepared from marine green algae biomass', // *International Multi-disciplinary Scientific GeoConference: SGEM.*, 2018. Vol. 19. No. 1.4. P. 213–220.
6. Jiang, X.; An, Q.-D.; Xiao, Z.-Y.; Zhai, S.-R. & Cui, L. Selective capture of lanthanum and lead cations over biomass-derived ion-imprinted biomacromolecule adsorbents // *Journal of Molecular Liquids*, 2019. Vol. 291. P. 111–290.
7. Khodabakhshi, A.; Mohammadi Moghadam, F.; Sedehi, M.; Abdizadeh, R.; Shakeri, K. 'Biosorption of lead using *Penicillium notatum* dead biomass from aqueous solutions // *Desalination and water treatment*, 2019. Vol. 154. P. 296–304.
8. Kiryushin A.V., Ostroumov S.A., Tropin I.V., Kotelevtsev S.V. Vozdeystviye biomateriala termofilov na sodержaniye nikelya i svintsa v vode // *Voda magazine*, 2018. № 7 (131).

9. Mousavi, S. A.; Almasi, A.; Navazeshkh, F. & Falahi, F. Biosorption of lead from aqueous solutions by algae biomass: optimization and modeling // *Desalination and Water Treatment*, 2019. Vol. 148. P. 229–237.
10. Ostroumov S.A., Kiryushin A.V., Tropin I.V. The biomass of acidophilic algae as a factor in removing lead from the aquatic environment: the search for innovative biotechnology for water treatment // *Water Treatment, Water Treatment, Water Supply*, 2018. No. 10. P. 12–15.
11. Ostroumov S.A., Tropin I.V., Kiryushin A.V. Removal of Cadmium and Other Toxic Metals from Water: Thermophiles and New Biotechnologies // *Russian Journal of General Chemistry*, 2018. Vol. 88. № 13. P. 2962–2966. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070363218130224>; <https://www.researchgate.net/publication/330832015>; <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38709078>
12. Rozman, U.; Kalciková, G.; Marolt, G.; Skalar, T. & Gotvajn, A. Z. Potential of waste fungal biomass for lead and cadmium removal: Characterization, biosorption kinetic and isotherm studies// *Environmental Technology & Innovation*, 2020. 100742.
13. Tropin I.V., Ostroumov S.A. Accumulation of two metals in the biomass of aquatic macrophytes // *Water magazine*, 2018. No. 4. P. 24–25.
14. Zafar, M. N.; Parveen, A. & Nadeem, R. A pretreated green biosorbent based on Neem leaves biomass for the removal of lead from wastewater'. // *Desalination and Water Treatment*, 2013. Vol. 51. No. 22–24. P. 4459–4466.

SEARCH FOR NEW SORBENTS TO REMOVE LEAD FROM THE AQUATIC ENVIRONMENT: BIOMATERIALS

I.V. Tropin, S.A. Ostroumov, S.V. Kotelevtsev

An analysis of new data in the search for new sorbents for the removal of the toxic chemical element, lead, from the aquatic environment is made. New data on the sorption and immobilization of lead by materials of biological origin are considered. Information is given on the sorption of lead by biomaterials obtained from reed, algae, spirulina, seaweeds, fungi *Ganoderma lucidum*, *Penicillium notatum*, and other organisms.

Keywords: sorption, lead, biomaterials, reed, spirulina, algae, fungi, *Ganoderma lucidum*, *Penicillium notatum*.

УДК 631.433.3

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРИРОДЕ И ЕЕ НАРУШЕНИЕ ЧЕЛОВЕКОМ

Н.И. Фрунзе, А.И. Фрунзе, Л.И. Артимов

Институт Микробиологии и Биотехнологии, Кишинев, Молдова
e-mail: ninafrunze@mail.ru

Респирометрическими исследованиями было установлено, что длительное антропогенное влияние приводит к сильной перестройке микробных сообществ. Суммарная масса микроорганизмов составляет 536,97–705,07 мкг С /г в почве севооборота с люцерной и 384,75–584,9 мкг С/г – в почве севооборота без участия люцерны. Селективное ингибирование субстрат-индуцированного дыхания выявило доминантную долю микроскопических грибов (62,78–79,45 %) в общей биомассе эдафических микроорганизмов. Соотношение грибов : бактерии составляло 1,8–3,9 в почве севооборота с люцерной и 1,7–3,6 – в почве севооборота без участия люцерны. Самые высокие величины соотношения грибов : бактерии были зарегистрированы в почве, удобренной органическими веществами. Связь между значением

соотношения грибы : бактерии и значением соотношения C:N в почве характеризуется как обратная корреляционная зависимость с коэффициентом корреляции $r = -0,61$.

Ключевые слова: суммарная биомасса, биомасса прокариотов, биомасса эукариотов, респирометрическое ингибирование, перестройка структуры микробных сообществ, кормовые севообороты, чернозем типичный.

Введение

Современный этап развития общества характеризуется интенсивным вмешательством человека в природные процессы, что приводит к нарушению естественного функционирования биогеохимических циклов в природе. Перспективность использования микробиологических показателей в мониторинге состояния почв определяется, прежде всего, той ключевой ролью, которую микроорганизмы выполняют в функционировании и саморегулировании почвенной экосистемы в целом [3, 5, 6–9]. Помимо этого, микроорганизмы первыми реагируют на любые изменения в почве. Именно «живое вещество» почв представляет интерес для оценки их устойчивости на ранних стадиях её нарушения [7, 9, 29–30].

Масса микроорганизмов является основным и самым лабильным компонентом почвы, а ее запасы и структура (грибы : бактерии) представляют собой главные показатели ее функционирования, связанные с поддержанием запасов углерода в почвенных экосистемах [1–3, 12, 13, 20]. Соотношение грибы : бактерии является показателем структуры микробных сообществ при изменении градиента влажности, а также культуры использования земель. Процессы разложения растительных остатков [18–24, 25–29] достаточно чувствительны к изменениям факторов окружающей среды: pH [16–17, 26–27], растительного субстрата [4–6, 22–23], содержания органического углерода в почве [2, 3, 15] и др. Они широко используются для оценки влияния антропогенных факторов на состав живого вещества в почве. Доминирование грибной биомассы в почве считается хорошо проверенным фактом [2, 10, 13–15], хотя имеются сообщения и о доминировании бактерий [8, 27]. Считают, что соотношение грибы/бактерии в почве зависит от типа землепользования и может служить информативным показателем их функционирования.

Целью наших исследований являлось изучение особенностей структуры микробных сообществ разных агроценозов типичного чернозёма Республики Молдова. Задача решалась посредством определения следующих величин: 1 – общей биомассы, 2 – биомассы прокариотов, 3 – биомассы эукариотов; 4 – общего углерода, 5 – общего азота и 6 – гумуса в качестве наиболее часто используемых интегральных показателей почвенного микробного отклика на антропогенное воздействие.

Методы

Объектом наших исследований был чернозём типичный, малогумусный (табл. 1). Содержание гумуса в слое 0–20 см составляло от 2,5 до 3,1 %. Среднее исходное содержание P_2O_5 , K_2O и NO_3 в пахотном слое составляло соответственно: 3,7; 19,1 и 1,4 мг на 100 г абсолютно сухой почвы. Сумма поглощенных оснований в слое 0–20 см составляла 28–30 мг на 100 г почвы. Реакция почвенной среды слабощелочная, pH = 7,8. Удельный вес почвы 2,6 – г/см³, порозность – 50–60 %, объёмная масса – 1,06–1,30 г/см³. Исследования проводились на полевом опыте Экспериментальной базы Академии наук «Биотрон», во второй ротации кормового севооборота. Размер опытных делянок составил 650–1300 м². Выбранные для исследования участки были заняты растениями в 4-х вариантах: 1 – контроль (без удобрений), 2 – минеральный фон (минеральные удобрения, рассчитанные на 2,5 % ФАР – фотосинтетически активной радиа-

ции), 3 – органический фон (навоз КРС), 4 – органический фон* (навоз КРС + растительные остатки + сидераты). Удобрения вносились в зависимости от культуры таким образом, чтобы по количественному содержанию в почве NPK удобренные варианты были эквивалентны. Образцы почвы отбирались весной с глубины 0–20 см [3]. Суммарную микробную биомассу определяли физиологическим методом и рассчитывали по формуле: $C_{\text{мик}} (\text{мкг С/г почвы}) = \text{СИД} (\text{мкл CO}_2/\text{г сухой почвы /час}) 40,04 + 0,37$ [11]. Определение прокариотного и эукариотного компонентов микробной биомассы осуществляли, используя селективное ингибирование стрептомицином (ингибирует бактериальный компонент) и циклогексидином (ингибирует микроскопические грибы). Среднюю пробу почвы с естественной влажностью просеивали через сито с диаметром ячеек 2 мм и помещали во флаконы объемом 55 мл, которые закрывали герметичной крышкой. Затем добавляли раствор глюкозы (10 мг/г) и антибиотиков (2 мг/г) – стрептомицина и циклогексидина и совместно. Фиксировали время и инкубировали 4 часа при температуре 22⁰С. Почва, в которую добавляли только раствор глюкозы, служила контролем. По истечении времени инкубации из экспериментальных флаконов отбирали аликвоту воздуха (2 мл), фиксировали время отбора аликвоты, аналогично СИД (субстрат-индуцированного дыхания). Соотношение грибы: бактерии определяли по

Таблица 1

Схема ротации и удобрения кормовых культур чернозема типичного почвенного стационара АН Молдовы «Биотрон»

Год исследования	Экспериментальные варианты			
	Контроль	Минеральный	Органический	Органический*
Севооборот с люцерной				
1995, 2002, 2009, 16	Люцерна, 1-й год	По выносу: N _{45–90} P _{30–60} K _{60–90}	Навоз 10–12 т/га/год	Навоз 10–12 т/га/год + р.о. + сидераты
1996, 2003, 2010, 17	Люцерна, 2-й год	Так же	Последствие	Последствие
1997, 2004, 2011, 18	Люцерна, 3-й год	Так же	После действие	Последствие
1998, 2005, 2012, 19	Озимая пшеница	Так же	После действие	Солома оз. пшеницы
1999, 2006, 2013, 20	Кукуруза на зерно	Так же	После действие	Последствие
2000, 2007, 2014, 21	Соя или горох на зерно	Так же	Последствие	Последствие
2001, 2008, 2015, 22	Озимая пшеница	Так же	Последствие	Последствие
Севооборот без люцерны				
1995, 2002, 2009, 16	Свекла кормовая	По выносу (N _{45–90} P _{30–60} K _{60–90})	Навоз 20–24 т/га	Навоз 22–24 т/га/год + р.о. + сидераты
1996, 2003, 2010, 17	Соя или горох на зерно	Так же	Навоз 10–12 т/га	Последствие
1997, 2004, 2011, 18	Кукуруза на силос	Так же	Последствие	Последствие
1998, 2005, 2012, 19	Озимая пшеница	Так же	Последствие	Солома оз. пшеницы
1999, 2006, 2013, 20	Кукуруза на зерно	Так же	Последствие	Последствие
2000, 2007, 2014, 21	Соя или горох/зерно	Так же	Последствие	Последствие
2001, 2008, 2015, 22	Озимая пшеница	Так же	Навоз 10–12 т/га	Последствие

вкладу в СИД по формуле: $C = (A-V)/(A-D) \times 100 \%$; $B = (A-C)/(A-D) \times 100 \%$, где А – дыхание (выделение CO₂) почвы с глюкозой; В – дыхание почвы с глюкозой + фунгицид (циклогексидин); С – дыхание почвы с глюкозой + бактерицид (стрептомицин); D – дыхание почвы с глюкозой + бактерицид (стрептомицин) + фунгицид (циклогексидин). Респирометрические анализы проводили в 5-ти повторностях [2]. Данные были статистически обработаны.

Результаты и их обсуждение

Респирометрическими исследованиями было установлено (рис. 1), что масса микроорганизмов (в мкг С на 1 г почвы) составляет 537,0–705,1 мкг/г в почве севооборота с люцерной и 384,8–584,9 мкг/г – в почве севооборота без участия люцерны. Самые большие количества биомассы синтезировали микроорганизмы севооборота с люцерной, особенно при длительном удобрении почвы органическими веществами. По-видимому, это объясняется разными физико-химическими свойствами изучаемого чернозема, возникающими вследствие удобрения. Динамика исследований выявила тождественные закономерности образования микробного углерода на протяжении всего периода исследований (табл. 2). Почвенные микроорганизмы метаболизировали самые большие количества глюкозы весной, и их масса достигала максимальных величин. Летом субстрат-индуцированное дыхание значительно замедлялось, а осенью регистрировалось вновь некоторое увеличение эмиссии диоксида углерода, но оно не достигало весенних величин, хотя и опережало летние. Несмотря на то, что образование биомассы в этот период было значительно выше, чем в летний, она значительно уступала почвенным образцам, отобраным весной. Влияние антибиотиков дифференцировало структурирование в образовании массы эдафических микроорганизмов.

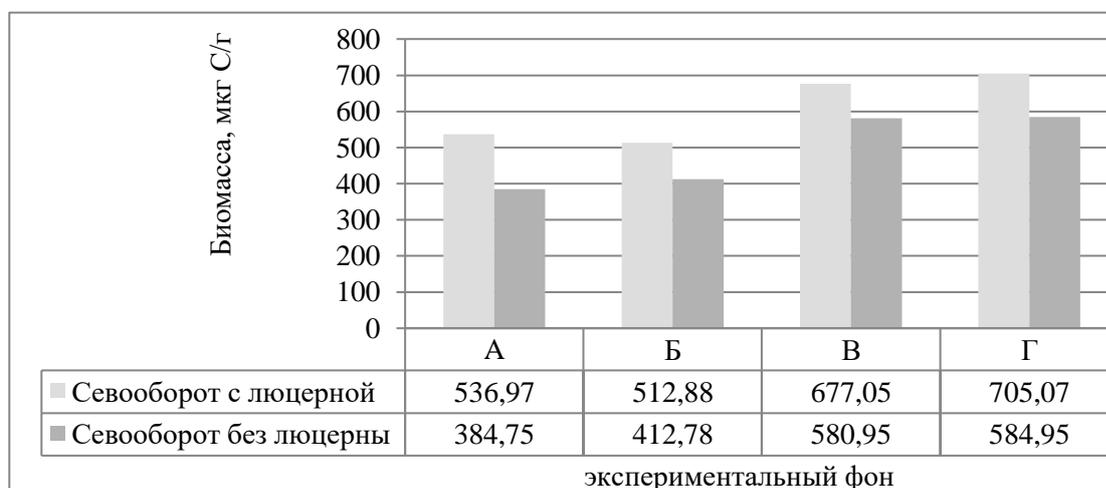


Рис. 1. Микробная биомасса типичного чернозема почвенного стационара АНМ «Биотрон», среднее за три года: А – неудобренный, Б – минеральный, В – органический, Г – органический*

Самые большие количества биомассы регистрировались при внесении в почву бактерицида: 340,7–577,0 мкг С/г – в севообороте с люцерной и 232,6–416,8 мкг С/г – в севообороте без участия люцерны, что свидетельствует о том, что в изученном черноземе масса бактерий меньше грибной: 148,52–176,55 мкг С/г – в севообороте с люцерной и 116,49–144,51 мкг С/г – в севообороте без участия люцерны. Соотноше-

ние грибы : бактерии составляло 1,82–3,88 в почве севооборота с люцерной и 1,70–3,61 – в почве севооборота без участия люцерны. Самые высокие величины соотношения грибы : бактерии были зарегистрированы в почве, удобренной органическими веществами.

Таблица 2

Биомасса микроорганизмов (эукариотов и прокариотов), соотношение массы грибов к бактериям и некоторые физико-химические характеристики чернозема типичного почвенного стационара АНМ «Биотрон», в среднем за три года

Вариант	Гумус, %	C:N	рН	Биомасса, мкг С/г		Грибы: бактерии
				грибы	бактерии	
Севооборот с люцерной						
Неудобренный	3,0 ± 0,078	8,60	8,2 ± 0,15	340,71 ± 9,61	176,55 ± 5,33	1,93
Минеральный	3,0 ± 0,063	7,03	8,2 ± 0,16	328,70 ± 9,40	180,55 ± 5,54	1,82
Органический	3,3 ± 0,103	4,80	8,2 ± 0,16	564,93 ± 16,38	156,53 ± 4,87	3,61
Органический*	3,4 ± 0,106	4,40	8,3 ± 0,17	576,95 ± 16,90	148,52 ± 4,65	3,88
Севооборот без включения люцерны						
Неудобренный	2,8 ± 0,086	7,17	8,2 ± 0,15	232,60 ± 6,56	136,51 ± 4,12	1,70
Минеральный	2,9 ± 0,089	6,10	8,2 ± 0,16	264,63 ± 7,57	144,51 ± 4,44	1,83
Органический	3,2 ± 0,099	4,49	8,2 ± 0,16	420,79 ± 12,20	116,49 ± 3,62	3,61
Органический*	3,1 ± 0,093	4,20	8,3 ± 0,16	416,79 ± 12,21	140,51 ± 4,40	2,97

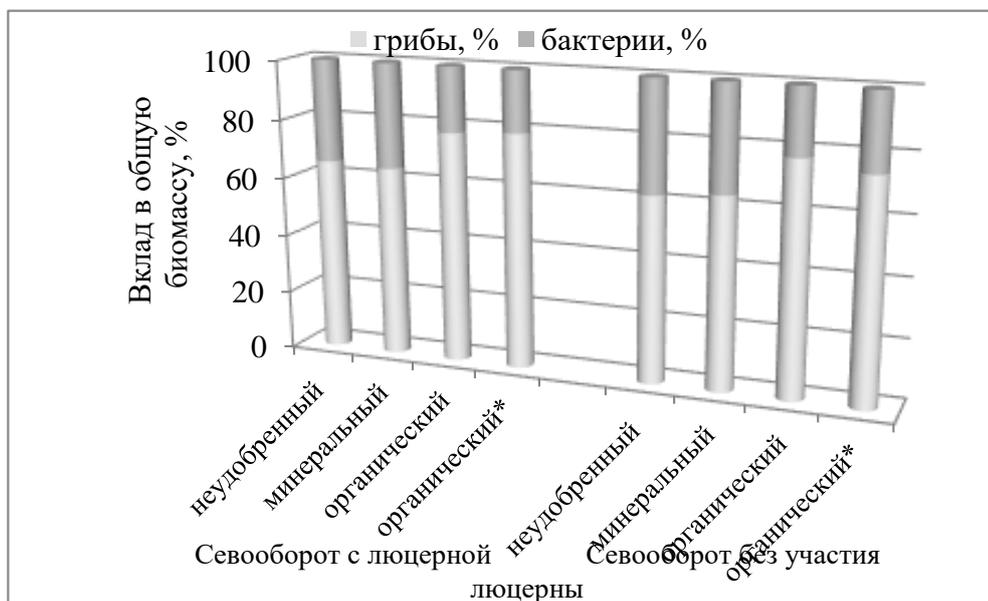


Рис. 2. Соотношение грибы : бактерии в биомассе разных агрофонов типичного чернозема почвенного стационара АН Молдовы «Биотрон»

Изучение микробной биомассы при селективном ингибировании (рис. 2) субстрат-индуцированного дыхания выявило доминантную долю микроскопических грибов (62,8–79,5 %) в общей биомассе эдафических микроорганизмов. Наши результаты сопоставимы с результатами, полученными при изучении черноземов других стран [2, 3, 22, 24, 25].

В пахотных почвах были установлены самые низкие значения соотношения грибы : бактерии [22, 24, 25, 27], которые исчислялись 0,5–0,6 [31– 32], а в луговых – 1,0 [35], тогда как в почве сосновых лесов значение соотношения грибы : бактерии составляло 1,1, а в прериях – 13,5 [16, 17]. В литературе сформулирована гипотеза о том, что в почвах, где доминируют грибные микроорганизмы, обеспечивается сравнительно более высокое поддержание уровня углерода [19], а растительный покров и рН почвы имеют особое значение в образовании структурного состава сообщества эдафических микроорганизмов [22]. Так, в почвах Германии с разным значением рН (3,0–7,2) было установлено, что соотношение грибы: бактерии значительно снижалось при возрастании рН. В указанных почвах при рН = 3 значение соотношения грибы : бактерии составляло 9, а при рН = 7 было равно 2 [15, 16, 31, 33, 34].

Заключение

В наших экспериментах значение соотношения грибы: бактерии изменяется в зависимости от значения соотношения С: N в почве, в сравнении с другими почвами, где соотношение грибы: бактерии возрастало по мере увеличения С:N [28]. Взаимозависимость между значением соотношения грибы: бактерии и значением соотношения С:N в почве характеризуется как обратная корреляционная зависимость с коэффициентом корреляции $r = -0,61$. Имея в виду высокое буферное свойство типичного чернозема, относительно второй части гипотезы – значения рН, можем считать сказанное (для настоящих исследований) относительно верным. Столь разительные отличия в функциональной активности микробных сообществ чернозема типичного при его различном сельскохозяйственном использовании свидетельствуют не только о метаболическом разнообразии микроорганизмов, но и о разной структуре микробных сообществ. Следовательно, человек своей деятельностью корректирует структуру микробных сообществ, что не всегда является обратимым процессом.

Литература

1. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Д., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж. Молекулярная биология клетки. Москва: Мир, 1994. Том 1. 517 с.
2. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Чернова О.В., Чернов И.Ю., Макарова О.Л. Соотношение грибов и бактерий в биомассе разных типов почв, определяемое селективным ингибированием // Микробиология. 2006. Том 75. № 6. С. 807–813.
3. Ананьева Н.Д., Полянская Л.М., Сусьян Е.А., Васенькина И.И., Вирт С., Звягинцев Д.Г. Сравнительная оценка микробной биомассы почв, определяемой методами прямого микроскопирования и субстрат-индуцированного дыхания // Микробиология. 2008. Том 77. № 3. С. 404–412.
4. Аристовская Т.В. Микроорганизмы как трансформаторы и стабилизаторы биосферы // Почвоведение, 1988. № 7. С. 76–82.
5. Благодатский С.А., Благодатская Е.В., Розанова Л.Н. Кинетика и стратегии роста микроорганизмов в черноземной почве после длительного применения различных систем удобрений // Микробиология, 1994. Том 63. Вып. 2. С. 298–307.
6. Кожевин П.А. Экология почвенных микроорганизмов. Москва: Academia. 2004. С. 71–94.
7. Марфенина О.Е. Антропогенная экология почвенных грибов. Москва: Медицина для всех, 2005. 196 с.
8. Ницэ Лазэр. Микробиологическая активность почвы в условиях адаптивного земледелия. Автореф. дисс. д.б.н. Москва, 1995. 42 с.
9. Патыка Н.В. Агроэкологическая оценка влияния различных систем обработки и удобрения на почвенные процессы. Дисс. д. с-х. н. Киев. 2004. 206 с.
10. Anderson J. P. E., Domsch K.H. Measurement of bacterial and fungal contribution to respiration of selected agricultural soils. Can. J. Microbiol. 1975. Vol. 21. P. 314–322.

11. Anderson J.P.E., Domsch K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils // *Soil Biol. Biochem.* 1978. Vol. 10. No 3. P. 215–221.
12. Anderson T. H., Domsch K. H. Determination of eco physiological maintenance carbon requirements of soil microorganisms in a dormant state // *Biol. Fertil. Soils*, 1985. Vol. 9. No 1. P. 81–89.
13. Anderson T.H., Domsch K.H. Maintenance requirements of actively metabolizing microbial populations under in situ conditions // *Soil Biol. Biochem.*, 1985. Vol. 17. No 2. P. 97–203.
14. Anderson T.H., Domsch K.H. Ratio of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils // *Soil Biol. Biochem.*, 1989. Vol. 21. No 4. P. 471–479.
15. Azam F., Malik K.A., Hussain F. Microbial biomass and mineralization-immobilization of nitrogen in some agricultural soils // *Biol. and fertile soil*, 1986. Vol. 2. No 3. P. 157–163.
16. Baath E., Anderson T.H. Comparison of soil fungal/bacterial ratios in a pH gradient using physiological and PLFA-based techniques // *Soil. Biol. Biochem.*, 2003. Vol. 35. No7. P. 955–963.
17. Bailey V.L., Smith J.I., Bolton H. jr. Fungal-to-bacterial biomass ratios in soils investigated for enhanced carbon sequestration // *Soil. Biol. Biochem.*, 2002. Vol. 34. P. 997–1007.
18. Bartolomeev V. Interactions entre elements minereux et microorganismes in sol // *Rev. Ecol. Biol. Sci.*, 1989. No 9. P. 349–396.
19. Bastida F., Zsolnay A., Hernandez T., Garcia C. Past, present and future of soil quality indices: a biological perspective // *Geoderma*. 2008. Vol. 147. P. 159–171.
20. Beare M.H., Neely C.L., Coleman D.C., Hargroove W.L. A substrate-induced respiration (SIR) method for measurement of fungal and bacterial biomass on plant residues // *Soil. Biol. Biochem.* 1990. Vol. 22. No 5. P. 585–594.
21. Bekku Y., Koizumi H., Oikawa T., Iwaki H. Examination of four methods for measuring soil respiration // *Applied Soil Ecology*. 1997. No 5. P. 247–254.
22. Blagodatskaya E.V., Anderson T.H. Interactive effects of pH and substrate quality on the fungal-bacterial ratio and qCO_2 of microbial communities in forest soils // *Soil. Biol. Biochem.*, 1998. Vol. 30. No 10–11. P. 1269–1274.
23. Blagodatsky S.A., Heinemeyer O., Richter J. Estimating the active and total soil microbial biomass by kinetic respiration analysis // *Biology and Fertility of Soils*. 2000. Vol. 32. P. 73–84.
24. Colores G.M., Schmidt S.K., Fisk M.C. Estimating the biomass of microbial functional groups using rates of growth-related soil respiration // *Soil. Biol. Biochem.*, 1996. Vol. 28. P. 1569–1577.
25. Dalal R.C. Soil microbial biomass – what do the numbers really mean? // *Austrian Journal of Experimental Agriculture*, 1998. Vol. 38. P. 649–665.
26. Frey S.D., Elliot E.T., Paustian K. Bacterial and fungal abundance and biomass in conventional and no-tillage agro ecosystems along two climatic gradients // *Soil. Biol. Biochem.*, 1999. Vol. 31. No 4. P. 573–585.
27. Frunze N. The essential mass and structure of edaphic microorganisms in the typical to Moldova black earth // *Soil as a World Heritage*. Springer Dordrecht Heldelberg. New York – London. 2013. P. 29–35.
28. Gregorich E.G., Carter M.R., Doran J.W., Pankhurst C.E., Dwyer L.M. Biological attributes of soil quality: Gregorich E.G., Carter M.R. // *Soil Quality for Crop Production and Ecosystem Health. Developments in Soil Science*. 1997. Vol. 25. P. 81–113
29. Ingham E.R., Horton K.A. Bacterial, fungal and protozoan responses to chloroform fumigation in stored soil // *Soil. Biol. Biochem.* 1987. Vol. 19. No 5. P. 545–550.
30. Jenkinson D.S. The soil biomass. *New Zealand Soil News*. 1977. Vol. 25. P. 213–218.
31. Velvis H. Evaluation of the selective respiratory inhibition method for measuring the ratio of fungal: bacterial activity in acid agricultural soils // *Biol. Fertil. Soils*, 1997. Vol. 25. P. 354–360.
32. Wan Ginkel J.H., Gorrisen A., Polci B. Elevated atmospheric carbon dioxide concentration: effects of increased carbon input in a *Lolium perene* soil on microorganisms and decomposition // *Soil Biol. and Biochem.*, 2000. Vol. 32. No 4. P. 449–456.
33. Weber G. Legume-based technologies for African savannas: Challenges for research and development // *Biological Agriculture and Horticulture*. 1996. Vol. 13. P. 309–333.
34. West A. W. Improvement of the selective inhibition technique to measure eukaryote – prokaryote ratios in soils // *Microbiol. Meth.* 1986. Vol. 5. P. 125–138.

35. Winding A., Hund – Rinkeb K., Rutgers M. The use of microorganisms in ecological soil classification and assessment concepts // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2005. Vol. 62. P. 230–248.

BIOGEOCHEMICAL ACTIVITY OF MICRO-ORGANISMS IN NATURE AND ITS VIOLATION BY HUMAN

N.I. Frunze, A.I. Frunze, L.I. Artiomov

Respirometric studies have found that prolonged anthropogenic impact leads to a strong rearrangement of microbial communities. The total mass of microorganisms is 537,0–705.1 $\mu\text{g C / g}$ in the soil of crop rotation with alfalfa and 384.8–584.9 $\mu\text{g C / g}$ in the soil of crop rotation without alfalfa. Selective inhibition of substrate-induced respiration revealed a dominant share of microscopic fungi (62.8–79.5 %) in the total biomass of edaphic microorganisms. The ratio of fungi : bacteria was 1.8–3.9 in the soil of crop rotation with alfalfa and 1.7–3.6 in the soil of crop rotation without alfalfa. The highest ratios of fungi: bacteria were recorded in soil fertilized with organic substances. The interdependence between the value of the ratio of fungi: bacteria and the value of the ratio C: N in the soil is characterized as an inverse correlation with the correlation coefficient $r = -0.61$.

Keywords: total biomass, prokaryotic biomass, eukaryotic biomass, respirometric inhibition, restructuring of the structure of microbial communities, forage crop rotation, typical chernozem.

УДК: 663.1: 582.261/279: 546.562

ПРОДУКТИВНОСТЬ И СИНТЕЗ КИСЛОТНЫХ И СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ ЦИАНОБАКТЕРИИ *SPIRULINA PLATENSIS* В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu (II)

О.П. Цуркан

Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова,
e-mail: turcanolga2019@mail.ru

Было проведено исследование синтеза кислотных экзополисахаридов, в том числе сульфатированных экзополисахаридов, у *Spirulina platensis*, в присутствии координационных соединений Cu (II). Установлено, что координационные соединения Cu (II), вводимые в концентрациях до 0,015 ммоль/л, положительно влияют на синтез кислотных эндо- и экзополисахаридов, включая сульфатированные, в культуральной жидкости и могут быть использованы в качестве регуляторов в биотехнологии культивирования спирулины.

Ключевые слова: *Spirulina platensis*, спирулина, сульфатированные экзополисахариды, двухвалентная медь.

Введение

Цианобактерии, самые древние формы жизни на Земле, являются фотоавтотрофными прокариотами, которые включают большое количество видов, исключительно разнообразных, высокоспециализированных и адаптированных к различным экологическим средам обитания (наземным, ледниковым, воздушным, морским и т. д.). Будучи основной частью фитопланктона, цианобактерии необходимы для глобальной пищевой цепи и имеют незаменимое значение для поддержки экосистем Земли. [12, 19]

Все большее внимание уделяется коммерческому культивированию цианобактерий и водорослей, поскольку они являются многообещающими источниками биоактивных соединений, которые включают антиоксиданты (полифенолы, токоферолы, витамин С, аминокислоты), полиненасыщенные жирные кислоты (докозагексаеновая кислота и эйкозапентаеновая кислота), пептиды, полисахариды, пигменты, такие как каротиноиды (ксантофилл, каротин), хлорофиллы и фикобилины (фитоцианин, фикоэритрин) и др. Ряд этих веществ обладают важными свойствами, такими как антикоагулянтные и / или антитромботические, иммуномодулирующие, противораковые, антибиотические, противовоспалительные, антиоксидантные с широким спектром применения в медицине [2, 20].

Относительно новая область возможного применения цианобактерий появилась в последнее десятилетие с ростом промышленного интереса к полисахаридам микробного происхождения. Среди цианобактерий, исследованных в качестве источника полисахаридов, можно упомянуть *Nostoc* sp., *Anabaena* sp., *Phormidium* sp., *Cyanospira capsulata*, *Chronococcus minutus*, *Oscillatoria* sp. и др., которые производят повышенное количество биологически активных веществ [5, 14, 21]. Цианофиты считаются предпочтительными производителями полисахаридов, поскольку они используют дешевые и возобновляемые субстраты [1, 8].

Цианобактерии могут продуцировать экзополисахариды и высвобождать их в окружающую среду, что является одним из адаптивных механизмов развития цианобактерий, способных справляться со сложной и изменчивой средой. Экзополисахариды играют защитные функции и важны для их выживания в стрессовых средах обитания при воздействии радиации, высыхания и высоких температур. Эти экзополисахариды представляют собой сложные анионные гетерополимеры, более 75 % которых состоят из шести или более моносахаридов. Глюкоза является наиболее распространенным типом моносахаридов. Большинство экзополисахаридов имеют анионную характеристику из-за заряженных групп, таких как уроновая кислота и сульфатные группы. Сульфатные группы придают полисахаридам противовирусные свойства, в то время как гидрофобные группы, такие как сложные эфиры, связанные с ацетильными группами, пептидами и дезоксисахарами, способствуют эмульгирующим эффектам.

Поэтому экзополисахариды, вырабатываемые цианобактериями, имеют широкую перспективу применения во многих отраслях, таких как пищевые добавки, косметология, фармакология и очистка сточных вод [10, 18]. Цианобактериальные полисахариды могут оказывать значительное влияние на модуляцию иммунной системы. Многочисленные исследования, проведенные различными авторами, показали, что полисахариды, извлеченные из биомассы спирулины, проявляют очевидную противовирусную активность в отношении вирусов ВИЧ-1, вируса простого герпеса 1-го типа (ВПГ-1) и вирусов группы А, главным образом обусловленную комплексом сульфатированных полисахаридов [7, 11, 13]. Присутствие ионов кальция в этих соединениях, по-видимому, необходимо для ингибирования цитопатогенного эффекта и образования синцития, вызванного ВИЧ-1. Кроме того, комплекс Са-SP может быть использован для предотвращения инвазии опухолевых клеток [7, 11].

Однако известно небольшое количество исследований синтеза экзополисахаридов при культивировании цианобактерии *Spirulina platensis*.

Таким образом, целью нашего исследования является изучение направленного синтеза кислотных полисахаридов в *Spirulina platensis* при культивировании в присутствии координационных соединений Cu (II): PK2–C₁₅H₁₈ClCuNO₄; PK5–C₁₁H₁₂Br₂ClCuNO₃; PK10–C₁₃H₂₀CuN₂O₉; PK12–C₁₁H₁₃ClCuN₂O₉

Методы

Методами исследования служили:

Метод определения продуктивности, который был выполнен с помощью фотоколориметра с пересчетом клеточной массы при абсолютно сухой биомассе (БАУ) по [16, 17].

Определение кислых и сульфатированных полисахаридов в культуральной жидкости проводилось методом окрашивания алциановым синим [15]. После их осаждения при помощи ацетона, при связывании карбоксильных анионных групп и сульфатированных эфирных групп кислых полисахаридов водорослей с красителем алциановый синий и образованием нерастворимого осадка, измеряли разницу между поглощением при 600 нм исходного красителя и оставшегося в супернатанте, после связывания с полисахаридами.

Результаты

В ходе проведенных исследований было протестировано действие 4 координационных соединений Cu (II) на синтез кислотных экзополисахаридов в культуральной среде *Spirulina platensis*. Наиболее важным показателем для определения токсичности химических регуляторов, а также параметров культивирования является продуктивность. Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением концентрации координационных соединений в культуральной среде происходит снижение продуктивности спирулины (рис. 1).

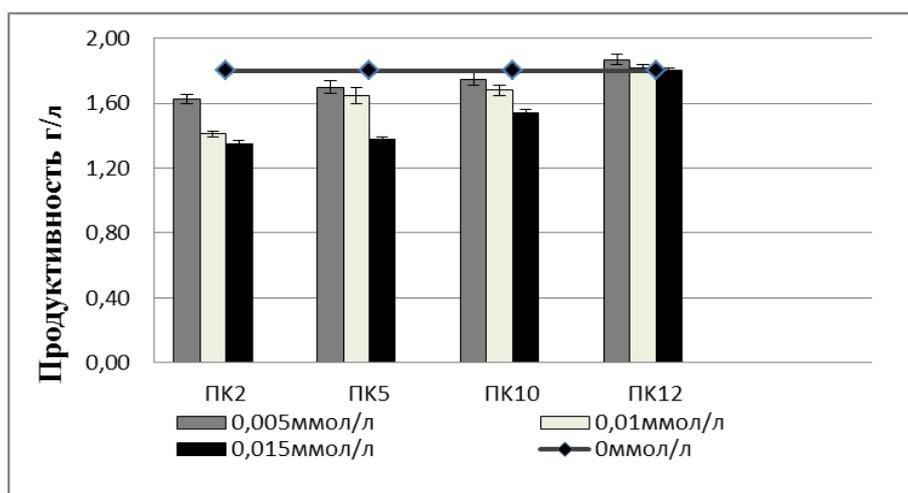


Рис. 1. Продуктивность (г/л) цианобактерии *Spirulina platensis* CNM CB-02 при культивировании в присутствии координационных соединений Cu (II)

Было отмечено токсическое действие тестируемых координационных соединений на продуктивность спирулины, поскольку даже при введенных минимальных концентрациях (0,005 ммоль/л) наблюдался отрицательный эффект, за исключением соединения ПК-12 (во всех концентрациях), которое влияло при режиме освещения 3600 лк, что привело к незначительному увеличению продуктивности.

Большинство проведенных работ в этой области связаны с попытками индуцировать синтез экзо- и эндополисахаридов у *Spirulina* sp. в стрессовых условиях [3, 6]. Что касается исследований по направленному синтезу полисахаридов цианобактерией *Spirulina platensis*, то их очень мало. Представляло интерес изучение влияния факторов,

указанных выше, на синтез кислотных и сульфатированных экзополисахаридов, продуцируемых цианобактерией *Spirulina platensis* и выделяемых в культуральную жидкость.

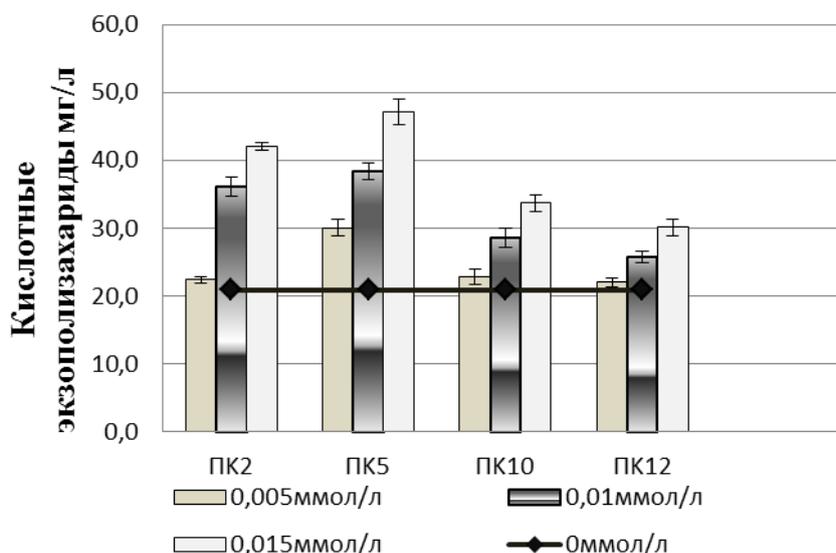


Рис. 2. Содержание кислотных экзополисахаридов (мг/л) при культивировании спирулины в присутствии координационных соединений Си (II)

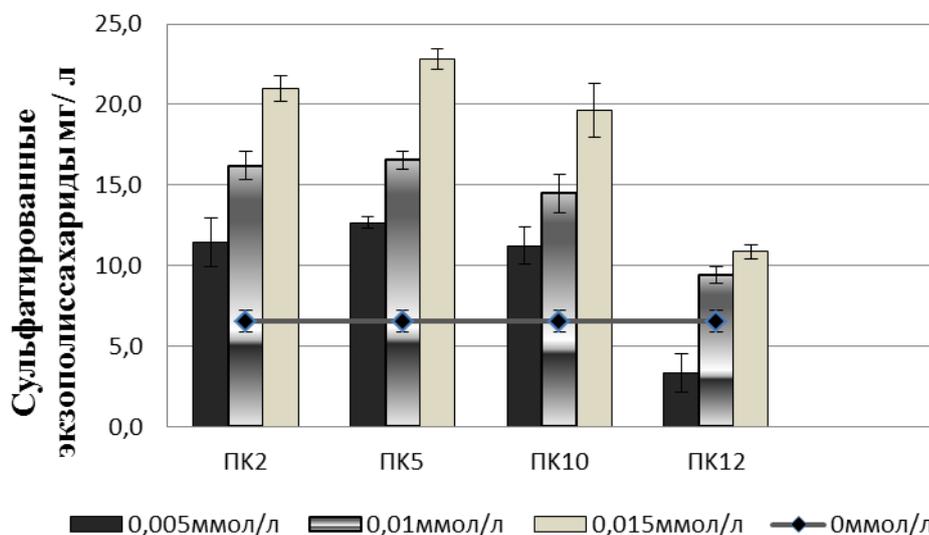


Рис. 3. Содержание сульфатированных экзополисахаридов (мг/л) при культивировании спирулины в присутствии координационных соединений

После проведенных исследований нами было найдено, что при увеличении концентрации координационных соединений Си (II), добавляемых в среду для культивирования, наблюдается значительное увеличение содержания кислотных экзополисахаридов, в том числе и сульфатированных экзополисахаридов. В ходе анализа полученных результатов выяснилось, что все тестируемые координационные соединения Си (II) способствуют увеличению кислотных и сульфатированных экзополисахаридов (рис. 2, 3).

Максимальное содержание общих кислотных экзополисахаридов (47,19 мг/л) (рис. 2) было зафиксировано в случае введения ПК-5 при максимальной вводимой концентрации 0,015 ммоль/л, что было в 2,26 раза больше по сравнению с контрольным образцом (20,86 мг/л). Это соединение также продемонстрировало сильное стимулирующее влияние на синтез сульфатированных экзополисахаридов (рис. 3), содержание которых (22,82 мг / л) примерно в 3,48 раза выше, чем в контроле (6,55) мг/л. Токсическое воздействие координационных соединений Cu (II) на продуктивность спирулины показывает, что после стресса вследствие этого происходит уменьшение содержания полисахаридов в окружающей среде.

Данные из литературы показывают, что общее количество углеводов выше у культур, выращиваемых при высоком освещении, чем при слабом освещении, и что температура, интенсивность света, концентрация серы, фосфатов, калия и некоторых ионов тяжелых металлов влияют на состав экзополисахаридов. Изменения в этих физиологических условиях также влияют на морфологию клеток [7].

Также было отмечено высокое содержание кислотных экзополисахаридов, в том числе сульфатированных, при культивировании спирулины при использовании координационных соединений ПК-2, ПК-10 и ПК-12 в концентрации 0,015 мг/л, причем увеличение наблюдается для кислотных экзополисахаридов – 101,4 %, 61,6 % и 44,3 % соответственно, а для сульфатированных – 220,5 %, 200,1 % и 65,9 % соответственно.

Известно, что выработка избытка экзополисахаридов цианобактериями и водорослями является ответом на стресс, вызванный присутствием ионов Cu^{2+} , что способствует развитию способности микроводорослей создавать стратегии, обеспечивающие их выживание. Эти полимеры благодаря своей анионной природе обладают отличной способностью к сильному взаимодействию с катионами и играют важную роль в захвате или удержании ионов металлов, которые в зависимости от концентрации необходимы или опасны для цианобактерий и водорослей. Singh и др. сообщают о стимуляции биосинтеза экзополисахаридов у *Nostoc spongiaeforme* в присутствии катионов Cu, Ni или Hg в культуральной среде [6]. Считается, что экзополисахариды водорослей отвечают за защиту клеток от стресса, вызванного тяжелыми металлами, путем связывания с ними и прекращения их диффузии. Сильная способность связывать металлы обусловлена карбоксильными группами и уоновыми кислотами.

Таким образом, полученные результаты приводят новые аргументы в подтверждение стратегии защиты цианобактерий от стресса, вызванного токсическим действием некоторых координационных соединений Cu (II), которая проявляется в синтезе эндо- и экзополисахаридов в ответ на повышенную концентрацию и защите клеток, путем секвестрации ионов Cu^{2+} и связывания с анионными группами кислых и сульфатированных полисахаридов [4].

Заключение

Таким образом, после на основе данного исследования можно сделать следующие выводы:

- С увеличением концентрации координационных соединений меди в культуральной среде цианобактерии *Spirulina platensis* продуктивность спирулины снижается;
- Продуктивность спирулины достигла значений на 6 % выше, чем у контрольного образца в присутствии соединения ПК-12 в концентрации 0,005 ммоль/л (1,87 г/л);
- Применяемые координационные соединения Cu (II) стимулируют синтез общих кислотных экзополисахаридов, включая сульфатные экзополисахариды, продукция которых увеличивается с повышением концентрации комплексов;

• Координационные соединения Cu (II) в концентрации 0,015 ммоль/л демонстрируют максимальный эффект стимулирования синтеза общих кислотных экзополисахаридов, в том числе сульфатных. Синтез экзополисахаридов уменьшается в следующем ряду: [ПК-5] > [ПК-2] > [ПК10] > [ПК12].

Все координационные соединения Cu (II), вводимые в концентрациях до 0,015 ммоль/л, оказывают стимулирующее влияние на синтез эндо- и экзополисахаридов, в том числе сульфатных экзополисахаридов, в культуральной жидкости, и могут использоваться в качестве регуляторов при культивировании спиролины.

Литература

1. Bertocchi, C., Navarini, L., Cesaéro, A., Anastasio M. Polysaccharides from cyanobacteria // *Carbohydr. Polym.* 1990. № 12. P. 127–153.
2. Biswajit R. Bioactive Compounds from microalgae and cyanobacteria utility and applications // Priyadarshani and Rath, *IJPSR.* 2012. Vol. 3(11). P. 4123–4130.
3. Bulimaga V., Pisova M., Zosim L. Sinteza orientată a polizaharidelor acide la cianobacteria *Spirulina platensis* CNM-CB-02. // *Studia Universitatis Moldaviae, Seria “Științe reale și ale naturii”.* 2017, № 1 (101). ISSN 1814–3237. P. 46–50.
4. Cunha L., Grenha A., Laurienzo P. Sulfated Seaweed Polysaccharides as Multifunctional Materials in Drug Delivery Applications. // *Mar Drugs:* 2016 14(3). P. 42.
5. De Almeida C. L. F., Falcão H. D. S., Lima G. R. D. M., et al. Bioactivities from marine algae of the genus *Gracilaria*. // *International Journal of Molecular Science*, 2011. 12(7). P. 4550–4573.
6. Delattre C., Pierre G., Laroche C., Michaud P. Production, extraction and characterization of microalgal and cyanobacterial exopolysaccharides. // *Biotechnol. Adv.* 2016. P. 1–21.
7. Dhanesh K., Petr K., Siba P. Adhikary Exopolysaccharides from cyanobacteria and microalgae and their commercial application // *Article in Current science*, July 2018 DOI: 10.18520/cs/v115/i2/ P. 234–241.
8. De Philippis R., Vincenzini M. Exocellular polysaccharides from cyanobacteria and their possible applications. // *FEMS Microbiol. Rev.*, 1998, № 22. P. 151–175.
9. De Philippis R., Sili C., Paperi R., Vincenzini M. Exopolysaccharide-producing cyanobacteria and their possible exploitation // *J. Appl. Phycol.*, 2001. № 13. P. 293–299.
10. De Philippis R., Claudio S., Paperi R., Vincenzini M. Exopolysaccharide-producing cyanobacteria and their possible exploitation: A review // *Journal of Applied Phycology*, 2001. Volume 13. P. 293–299.
11. Hayashi K., Hayashi T., Kojima A natural sulfated polysaccharide, calcium spirulan, isolated from *Spirulina platensis*: *in vitro* and *ex vivo* evaluation of anti-herpes simplex virus and anti-human immunodeficiency virus activities. *AIDS // Res Hum Retroviruses.* 1996.12(15). P. 1463–71.
12. Jay S.S., Arun K., Amar N.R., Devendra P.S. Cyanobacteria: A Precious Bio-resource in Agriculture, Ecosystem, and Environmental Sustainability, 2016. № 7. P. 529.
13. Jha R.K., Zi-rong X. Biomedical compounds from marine organisms. // *Marine Drugs.* 2004. № 2(3). P. 123–146.
14. Kaji T., Okabe M., Shimada S., Yamamoto C., Fujiwara Y., Lee J.B., Hayashi T. Sodium spirulan as a potent inhibitor of arterial smooth muscle cell proliferation *in vitro*. // *Life Sci.* 2004. № 74(19). P. 2431–9.
15. McClure M., Moore J., Blanco D., Scotting P et al. Investigations into the mechanisms by which sulfated polysaccharides inhibit HIV infection *in vitro*. // *AIDS Res. Uman teroviruses* 1992. Vol. 8. P. 19–26.
16. Rudic V., Cojocari A., Cepoi L. Ficobiotehnologia – direcție științifică de perspectivă pentru Republica Moldova. // *Buletinul Academiei de Științe, seria „Științele vieții”, Chișinău.* 2006. P. 138–147.
17. Rudic V., Dencicov L. Optimizarea mediului nutritiv pentru cultivarea spirulinei. // *Anale științifice ale Universității „Al. I. Cuza” din Iași, Seria Biologie*, 1991, v. 37. P. 91–94;
18. Singh S., Chandra K., Ravindra K., Yadav Y., Prasad R., Gerard A. Cyanobacterial exopolysaccharides: composition, biosynthesis, and biotechnological applications 2019. P. 347–358.

19. Shivam Y., Shweta R., Ruchi R., Alka S., Shilpi S. L. C. R. Cyanobacteria: Role in Agriculture, Environmental Sustainability, Biotechnological Potential and Agroecological Impact, December 2017. P. 257–277.

20. Singh S., Kate B.N., Banerjee U.C. Bioactive compounds from cyanobacteria and microalgae: an overview. 2005. № 25(3). P. 73–95.

21. Subba R., Srinivasa R. A., Chellaiah P. Seaweeds as a Human Diet: An Emerging Trend in the New Millennium, June 2007 // Advances in Applied Phycology. P. 85–96.

PRODUCTIVITY AND SYNTHESIS OF ACID AND SULPHATED EXOPOLYSACCHARIDES IN CULTIVATION OF *SPIRULINA PLATENSIS* CYANOBACTERIA IN THE PRESENCE OF Cu (II) COORDINATION COMPOUNDS

O.P. Turcan

A study was conducted of the synthesis of acidic exopolysaccharides, including sulfated exopolysaccharides, in *Spirulina platensis*, in the presence of coordination compounds Cu (II). Thus, coordination compounds Cu (II) introduced in concentrations up to 0.015 mmol/L have a beneficial effect on the synthesis of acidic endo- and exopolysaccharides, including sulfated in the culture fluid, and can be used as regulators in biotechnology for the cultivation of spirulina.

Keywords: *Spirulina platensis*, spirulina, sulfated exopolysaccharides, divalent copper.

УДК 574:60.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОФИЛЬНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ С МЕТАЛЛАМИ

Т.В. Шестакова, И.В. Тропин, С.А. Остроумов, С.В. Котелевцев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

Тяжелые металлы входят в число загрязняющих веществ, наиболее опасных для окружающей среды, в том числе для водных экосистем. Взаимодействия металлов с биомассой растительных организмов, в том числе водорослей, представляют интерес для экологии, биогеохимии и биотехнологии. В этой статье сообщается об изучении взаимодействия уникальной экстремофильной (термофильной, ацидофильной) красной водоросли *Galdieria sulphuraria* (класс: *Rhodophyta*; семейство: *Cyanodiaceae*) с медью в водной среде. Этот эукариотный организм входит в состав биоты экосистем горячих источников и геотермальных местообитаний. В данной работе изложены результаты экспериментов с биомассой и морт-массой этого организма. Авторами обнаружено, что биомасса этого организма иммобилизует медь после инкубации в водной среде с добавленными тяжелыми металлами, что подтверждает наши ранее проведенные исследования. При изучении мортмассы (витрифицированной) этого организма было показано, что она не иммобилизует медь.

Ключевые слова: красные водоросли, *Galdieria sulphuraria*, биосорбция, термофильные организмы, ацидофил, экстремофил, тяжелые металлы, медь, биомасса, мортмасса, иммобилизация, сорбция.

Введение

Красная водоросль *Galdieria sulphuraria* (*Galdieri*) *Merola* представляет собой уникальный вид водных организмов, способный обитать в специфических водных экосистемах горячих источников (hot springs and geothermal habitats) с низкими значениями pH водной среды. Клетки этой водоросли имеют сферическую форму, способны обра-

зовывать споры. Клетки имеют всего две хромосомы и обладают уникальным геномом и метаболизмом. Они содержат гены устойчивой к повышенной температуре АТФазы (heat tolerant archaeal ATPases), гены мембранных белков для антипорта ионов натрия и водорода (halophilic sodium-proton antiporters), а также других уникальных ферментов [17]. В данной работе этот вид красных водорослей использовали в качестве объекта для изучения взаимодействия биомассы с тяжелыми металлами, что представляет интерес для экологии, гидробиологии и биогеохимии. В.И.Вернадский подчеркивал большое значение научного анализа вопросов миграции химических элементов в биосфере и элементного состава компонентов биосферы [1, 2, 20, 21].

Ранее в наших опытах были выявлены примеры иммобилизации ряда химических элементов образцами биомассы водных растений [9, 14]. В данной статье изложены результаты продолжения работ в этом направлении, используя биомассу одноклеточных красных водорослей *Galdieria sulphuraria* (*Galdieri*) *Merola* с уникальными особенностями – этот организм способен расти в среде с низкими значениями pH и повышенной температурой и представляет интерес во многих отношениях, в том числе для биотехнологии [7, 8, 17, 18 10]. Целью проведенной работы было проверить, возможна ли иммобилизация некоторых тяжелых металлов биомассой водорослей *Galdieria sulphuraria*, используя метод инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ; stripping voltammetry) [16]. В результате этой работы была выявлена способность биомассы этих водорослей иммобилизовывать из водной среды медь. Одновременно нами было установлено, что мортмасса (витрифицированная) *Galdieria sulphuraria* не способна иммобилизовывать изученные тяжелые металлы.

Методы

Выращивание водорослей. Культуру клеток красных водорослей *Galdieria sulphuraria* выращивали в среде Аллена (M. Allen) [7], в качалке (90 об/мин) при температуре 34° С при освещении белым светом (60 мкЕ/м², фотопериод 10 ч свет: 14 ч темнота). Среду Аллена перед стерилизацией подкисляли серной кислотой до pH 2.6. Исходная концентрация клеток водорослей в водной среде составляла 1 миллион на 1 мл. Клетки водорослей осаждали из суспензии центрифугированием при 4 тыс. об/мин 15 минут.

Инкубация. Инкубацию проводили 90 мин в водной среде с добавками металлов при 24°С. Для приготовления многоэлементного раствора для инкубации использовали бидистиллированную воду и аттестованные стандартные образцы состава: цинк (ГСО № 7770-2010) с концентрацией – 1 мг/мл в 1 М соляной кислоте; кадмий (ГСО № 7773-2008), медь (ГСО № 8210-2008), свинец (ГСО № 7778-2008) с концентрацией 1 мг/дм³ в 1 М азотной кислоте. Для нейтрализации избыточной кислотности использовали гидрокарбонат натрия. Окончательный pH раствора 2,4. Расчетные концентрации металлов в растворе, мг/л: Cu 2; Pb 0.1; Zn 2; Cd 0.1. Полученный раствор анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Результаты анализа, ppm (parts per million): Cu 1,854; Pb 0,102; Zn 2,174; Cd 0,092. Концентрации металлов были выбраны с учетом степени относительной токсичности металлов и возможного наличия этих металлов в загрязненной воде водных экосистем.

Пробоподготовка. В ходе проведения экспериментов получены образцы биомассы, которые были высушены до постоянного веса при 80° С в сушильном шкафу, а затем проведено озоление с добавкой 2 капель концентрированной азотной кислоты сначала на плитке, а затем в муфеле при 450° С в течение двух часов.

Полученная после озоления зола твердых образцов была переведена в раствор методом кислотного выщелачивания (концентрированная HCl, концентрированная HNO₃ и

1:1 H₂SO₄). Пробы после их разложения были перенесены в стерильные центрифужные мерные пробирки и доведены бидистиллированной водой (характеристика бидистиллированной воды: 2,7 мкСм/см) до фиксированного объема. Используются образцы, полученные из биомассы путем высушивания до постоянного веса (температура 90 °С, 4 ч). Перед высушиванием образцы хранились около 1,5 мес. в холодильнике при – 15 °С. Высушенные образцы имели вид темно-коричневой витрифицированной массы. Ее растирали пестиком в фарфоровой ступке в порошок перед проведением инкубации. Измерения методом инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ). Используемый в опытах метод измерения (ИВАМ) описан ранее [4, 16]. Медь в приготовленных растворах после разложения биомассы определялась методом инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ) с использованием анализатора АКВ–07 МК (ЗАО «Аквилон», Россия) с трехэлектродным датчиком (вращающийся измерительный углеситаловый электрод АКУ-1, вспомогательный электрод и электрод сравнения). Измерения меди проводили по программе меди при потенциале накопления, равном -0,9 в, на фоне 0,05 М HCl и 1·10⁻⁴ М Hg(NO₃)₂. Автоматизация процессов измерения и обработка результатов осуществлялась программой «Polar4.1». Предел обнаружения составляет 2 ppb (parts per billion, мкг/л), сходимость (относительное среднеквадратичное стандартное отклонение) – 10 %. Метод позволяет определять электрохимически активные формы меди, способные в данных условиях восстанавливаться до металла с образованием амальгамы.

Результаты и обсуждение

Полученные методом ИВАМ результаты измерения меди в образцах красных водорослей показали следующее. Результаты представлены в таблице. Измерения химических элементов проводили три раза, в таблице приведены средние значения. Единицы измерения содержания металлов – parts per million (ppm, мкг/г)

Таблица

Среднее содержание меди в сухом веществе образцов *Galdieria sulphuraria*, измерение методом инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ)

Номер образца	Образцы материала (водоросли <i>Galdieria sulphuraria</i>), в которых измеряли содержание химических элементов	Содержание меди в сухом веществе, мкг/г (ppm)	Среднее содержание меди в сухом веществе, % по сравнению с контролем	Вывод
1	Биомасса <i>Galdieria sulphuraria</i> после инкубации	2,4 (среднее по трем измерениям)	600,00 %	Имеет место 6-кратное нарастание содержания меди в биомассе
2	Биомасса без инкубации (контроль)	0,4 (среднее по трем измерениям)	100 % (контроль)	Измерено фоновое содержание меди в биомассе

Из таблицы видно, что после инкубации концентрация меди в биомассе значительно увеличилась. Прироста концентрации меди (иммобилизации) в мортмассе (витрифицированной), по данным наших измерений, не наблюдалось. Полученный результат сопоставим с данными экспериментов, проведенных на других биологических объектах. Ранее было показано увеличение содержания металлов после инкубации другого биогенного материала в водной среде, в которую были добавлены эти металлы (например, [9, 12, 13, 14]). Интересно, что не выявляется тотальная иммобилизация всех хи-

мических элементов, которые присутствовали в среде инкубации в повышенной концентрации. Выявленные авторами отличия в поведении металлов и их совершенно разная подверженность иммобилизации указывают на то, что мы пока не можем утверждать, что знаем закономерности в их взаимодействии с биомассой и мортмассой растительных организмов.

Связывание и/или поглощение металлов, в том числе меди, биомассой может быть использовано на практике при разработке подходов к удалению загрязняющих воду химических элементов с помощью биотехнологии [5, 6].

Выводы

1. Биомасса красной водоросли *Galdieria sulphuraria* иммобилизует медь после инкубации в водной среде с добавленными тяжелыми металлами.
2. При изучении мортмассы (витрифицированной) красной водоросли *Galdieria sulphuraria* было показано, что она не иммобилизует из водной среды ни меди, ни свинца.
3. Полученные результаты измерений дополняют и детализируют представления о полифункциональном участии живых организмов в детоксицирующей системе биосферы [3], конкретизируют концепцию самоочищения воды в экосистемах [11]. Новые факты об иммобилизации меди биомассой изученных красных водорослей вносят вклад в разработку вопросов химико-биотических взаимодействий, о важности которых писал В.И. Вернадский [1, 20, 21].
4. Изложенные в этой статье и другие результаты авторов в этой области могут использоваться также для дополнения базы данных, полезных для создания инновационной экологической биотехнологии [18,19].

Литература

1. Вернадский В.И. Биосфера. Ленинград: Научное химико-техническое издательство, 1926. 146 с.
2. Добровольский Г.В. К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского “Биосфера”. Развитие некоторых важных разделов учения о биосфере // Экологическая химия, 2007. Т. 16(3). С. 135–143.
3. Остроумов С. А. Обезвреживание токсичных элементов в биосфере и совершенствование экологического мониторинга // Экология промышленного производства, 2012. № 1. С. 26–32.
4. Остроумов С.А., Шестакова Т.В. Снижение измеряемых концентраций Cu, Zn, Cd, Pb в воде экспериментальных систем с *Ceratophyllum demersum*: потенциал фиторемедиации // Доклады академии наук (ДАН), 2009. Том 428 (2). С. 282–285; English version: <http://www.researchgate.net/publication/259579700>;
5. Пухов В.В., Лубкова Т.Н., Шестакова Т.В., Тропин И.В., Котелевцев С.В., Остроумов С.А. Биосорбция металлов эукариотными микроорганизмами: анализ методом ICP-MS. // *Ambiance*, 2015, v. 1, No.1, 8–13.
6. Тропин И. В., Шестакова Т. В., Остроумов С. А. Термофильные водоросли: взаимодействие с металлами как фактор воздействия на геохимическую среду // *Ambiance*, 2015, v. 1, No.1, С. 26–29.
7. Allen, M. B. Studies with *Cyanidium caldarium*, an anomalously pigmented chlorophyte // *Arch. Mikrobiol.*, 1959. Vol. 32. P. 270–277.
8. Carfagna S., Napolitano G., Barone D., Pinto G., Pollio A., Venditti P. Dietary Supplementation with the Microalga *Galdieria sulphuraria* (Rhodophyta) Reduces Prolonged Exercise-Induced Oxidative Stress in Rat Tissues // *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2015. Vol. 2015. P.1. <http://www.hindawi.com/journals/omcl/aa/732090/> ;
9. Johnson M.E., Ostroumov S.A., Tyson J.F., Xing B. Study of the interactions between *Elodea canadensis* and CuO nanoparticles // *Russian Journal of General Chemistry*, 2011. Vol. 81. № 13. P. 2688–2693. DOI: 10.1134/S107036321113010X;

10. Minoda A., Sawada H., Suzuki S., Miyashita S. I., Inagaki K., Yamamoto T., Tsuzuki M. Recovery of rare earth elements from the sulfothermophilic red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid // Appl. Microbiol. Biotechnol., 2015. Vol. 99(3). P. 1513–1519. DOI: 10.1007/s00253-014-6070-3.
11. Ostroumov S.A. On the Biotic Self-purification of Aquatic Ecosystems: Elements of the Theory // Doklady Biological Sciences, 2004. Vol. 396. P. 206–211. DOI: 10.1023/B:DOBS.0000033278.12858.12; <https://www.researchgate.net/publication/216167144> ;
12. Ostroumov S.A. Studying the fate of pollutants in the environment: binding and immobilization of nanoparticles and chemical elements // Ecologica, 2011. Vol. 18. № 62. C. 129–132.
13. Ostroumov S.A., Johnson M.E., Tyson J.F., Xing B. Immobilization of scandium and other chemical elements in systems with aquatic macrophyte // Russian Journal of General Chemistry, 2015. Vol. 85(13). P. 2929–2932.
14. Ostroumov S. A, Kolesov G. M. The aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* immobilizes Au nanoparticles after their addition to water // Doklady Biological Sciences, 2010. Vol. 431. P. 124–127. DOI: 10.1134/S0012496610020158;
15. Ostroumov S.A., Kotelevtsev S.V., Ermakov V.V., Glaser V.M., Gorshkova O.M., Jovanovic L., Kamnev A.N., Kolesov G.M., Lazareva E.V., Matorin D.N., Novikov K.N. Studying chemico-biotic interactions in the biosphere: pollutants including membranotropic and genotoxic xenobiotics as well as nanomaterials // Ecological Studies, Hazards, Solutions, 2013. Vol. 18. P. 78–80.
16. Ostroumov S.A., Shestakova T.V. Decreasing the measurable concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in the water of the experimental systems containing *Ceratophyllum demersum*: The phytoremediation potential // Doklady Biological Sciences, 2009. Vol. 428. № 1. P. 444–447. PMID:19994786; DOI 10.1134/S0012496609050159; <http://link.springer.com/article/10.1134/S0012496609050159> ;
17. Schönknecht G., Chen W. H., Ternes C. M., Barbier G. G., Shrestha R. P., Stanke M., Bräutigam A., Baker B.J., Banfield J.F., Garavito R.M., Carr K., Wilkerson C., Rensing S.A., Gagneul D., Dickenson N.E., Oesterhelt C., Lercher M.J., Weber A. P. Gene transfer from bacteria and archaea facilitated evolution of an extremophilic eukaryote // Science, 2013. Vol. 339 (6124). P. 1207–1210.
18. Selvaratnam T., Pegallapati A. K., Montelya F., Rodriguez G., Nirmalakhandan N., Van Voorhies W., Lammers P. J. Evaluation of a thermo-tolerant acidophilic alga, *Galdieria sulphuraria*, for nutrient removal from urban wastewaters // Bioresource Technology, 2014. Vol. 156. P. 395–399.
19. Shestakova T.V., Tropin I.V., Ostroumov S.A. Using Stripping Voltammetry to Analyse the Interactions of Metals with the Biomass of Acidophilic Algae // Achievements in the Life Sciences, 2015. Vol. 9(1). P. 61–64.
20. Vernadsky V. I. The Biosphere. Springer Press, New York. 1998. 208 p. (English translation).
21. Vernadsky V. I. The Biosphere (editor Mark A. S. McMenamin), New York, Copernicus Books, 1998, 192 p. ISBN 0-387-98268-X, (English translation).

INTERACTION OF THERMOPHILIC ALGAE WITH METALS

T.V. Shestakova, I.V. Tropin, S.A. Ostroumov, S.V. Kotelevtsev

Heavy metals are among the most important chemical pollutants of the environment including aquatic environments. Interaction of heavy metals with biomass of aquatic plant organisms including algae is of interest to modern ecology, biogeochemistry and biotechnology. In this paper, interactions of a unique extremophilic (acidophilic, thermophilic) red algae *Galdieria sulphuraria* (Class: Rhodophyta; Family: Cyanodiaceae) with copper in aquatic environment were studied. This extremophilic, acidophilic eukaryotic organism is found in ecosystems of hot springs and geothermal habitats. In this paper the results of experiments with the biomass and mortmass of this organism are reported. It was shown that the biomass of this organism immobilizes copper from an aquatic medium, which supported our previous findings.

Keywords: red algae, *Galdieria sulphuraria*, biosorption, thermophilic organisms, acidophiles, extremophile, heavy metals, copper, biomass, mortmass, immobilization, sorption.

UDC: 631.465

ASSESSMENT OF BIOCHAR AND METAL-RESISTANT BACTERIA AS A REMEDIATION TOOL FOR POLLUTED SOILS OF SEVERSKY DONETS RIVER FLOODPLAIN

E.S. Fedorenko, V.V. Zinchenko, A.V. Gorovtsov, T.M. Minkina, S. N. Sushkova

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

e-mail: elena.fedorenko.99@mail.ru

The independent and joint effect of a carbon sorbent and a mixture of metal-resistant bacterial strains on the enzymatic activity of Seversky Donets floodplain soils was studied in laboratory conditions. A positive effect on dehydrogenase activity and the absence of a significant effect on urease activity were established.

Keywords: microorganisms, carbon sorbent, enzymatic activity, soils, pollution.

Introduction

Due to the industrial development and the excessive use of chemical compounds, the risk of environmental contamination by various pollutants, including heavy metals, is now increasing. The violation of natural landscapes, environmental pollution by various wastes, impairs the stability of the territories, while the degree of environmental risk for all components of the environment, including soils, increases [9].

One of the most important soil characteristics is its biological activity. The activity of soil microorganisms determines the processes of mineralization and transformation of substances and ensures that the soil performs its ecosystem functions. Enzymatic activity of the soil is a sensitive indicator of a stressful situation in the soil and it changes earlier than the other soil characteristics [5].

Among exoenzymes, urease is considered one of the most sensitive to stressful effects. This enzyme is ubiquitous and plays a significant role in the process of nitrogen metabolism since its activity correlates with the activity of all the leading enzymes of nitrogen metabolism [2]. This enzyme quickly reacts to the heavy metal cations. Thus, a change in soil urease activity can serve as a primary indicator of the negative effect of metals on soil biota [11].

One of the most significant group of enzymes is dehydrogenases, which are closely related to the processes of microbial oxidation [8]. Being intracellular enzymes, they are the indicators of the soil microbial community activity. Dehydrogenases are involved in the biological oxidation of soil organic matter by transferring hydrogen from organic substrates to inorganic acceptors.

For the remediation of contaminated soils, for example, chernozems, various approaches using microorganisms and carbon sorbents are used. The essence of the use of microorganisms is their ability to convert pollutants into the forms inaccessible to plants, and in the case of organic pollutants – to accelerate the process of their biodegradation, which positively affects the properties of soils and reduces their phytotoxicity. According to some data, remediation is most effective when using biochar [1, 7, 10]. This sorbent can reduce the concentration of mobile forms of pollutants and, due to the porous structure, creates additional niches for colonization by microorganisms.

Biochar is a carbon-containing product formed when biomass is heated in a closed container without air access [6]. Biochar is a highly porous sorbent and is made from various natural materials (wood, coal, peat, lignin, organic waste, etc.). The physicochemical properties of carbon sorbents are unique and therefore, they are considered ideal sorption materials. The

application of carbon sorbents contributes to the enrichment of the root layer with nutrients, improves aeration, water-holding and absorption capacity, structure and water-physical characteristics of soils, reduces their acidity, and also increases microbiological and enzymatic activity.

This work aimed to study the reaction of enzymatic activity to the application a biochar and a mixture of metal-resistant bacteria strains in extremely contaminated soil.

Methods

The objects of study were the soils of the floodplain of the Seversky Donetsk River, sampled on the territory of the dried lake Atamanskoe. According to the results of the total metal content analysis, the soil was heavily contaminated: Mn – 1426.42 ± 51.7 mg / kg; Zn – $62,032.1 \pm 403.6$ mg / kg; Cr – 154.08 ± 13.8 mg / kg; Cu – 146.90 ± 10.2 mg / kg; Pb – 1591.17 ± 129.3 mg / kg; Ni – 80.54 ± 10.4 mg / kg; Cd – 10.56 ± 1.2 mg / kg.

Lake Atamanskoe is located in the Kamensky district of the Rostov region. For more than 50 years high levels of pollution were dumped into the lake from industrial plants on its shores. In the 1990s the lake dried completely, and active soil forming processes started on the surface of the contaminated bottom sediments.

The study was conducted as part of a model vegetation experiment. In the test variants, the biochar was uniformly mixed with soil at a dosage of 2.5 % by weight; a suspension of bacterial strains was introduced at the rate of 10^{10} CFU / kg of soil; The third option was a combined application of biochar and microorganisms.

In the experiment, biochar was obtained from birch wood by the pyrolysis method. The pyrolysis was carried out at a temperature of 600° C for 6 hours. Spores of metal-resistant bacteria belonging to the *Bacillus* genus were introduced into the soil in a number of 10^{10} CFU / kg of soil. Inoculation of the strains was implemented as follows: the biomass of bacteria was grown on a solid nutrient medium for 3 days, then the biomass was washed into the test tubes with water. The number of cells for inoculation was determined by densitometry. Calibration curves were prepared for each strain prior to the experiment using densitometry in combination with the plate counts on a solid nutrient medium. Suspensions of three strains were mixed proportionally to ensure an equal share of each strain in the final inoculum. The amount of water in the inoculum was calculated to adjust the soil moisture to 60 % of the maximum moisture capacity. The sieved air-dried soil was added into the pot layer by layer, and each layer was wetted with a suspension of bacterial strains. This allowed us to achieve the most uniform distribution of bacterial cells throughout the soil. The pots were incubated for 30 days after application, and then barley was sown. Spring barley (*Hordeum vulgare* L.) was grown for 51 days, after which harvesting and sampling of the soil were carried out for analysis.

Urease activity was determined by the rate of ammonium formation, which was determined by the modified indophenol method. The concentration of coloured complexes was measured at a wavelength of 690 nm [3]. To determine the soil dehydrogenase activity, the amount of red triphenylformazane formed by dehydrogenation of colorless triphenyltetrazolium chloride was measured at wavelength 490 nm after extraction with ethanol [4].

Results

According to the analysis of the total metal content given above, the bottom sediments contain the concentration of metals exceeding MPC by many times. The study assesses the activity of microorganisms and the level of cellular respiration by measuring the activity of dehydrogenases in the soil. Dehydrogenase activity in contaminated soil is 63.05 mcg TFF / per 1 g abs. dry soil/hour. All the experimental variants used in this work led to a significant

increase in dehydrogenase activity, which is illustrated in Figure 1. In the variant with the added biochar the dehydrogenase activity increased 1.93 times and reached 121.9 mcg TFF / per 1 g abs. dry soil/hour. In this case, an increase in the activity of dehydrogenases can be associated with the active colonization of pore space of the biochar by indigenous soil bacteria, as well as by improved soil structure. The addition of metal-resistant bacteria also enhances the enzymatic activity by 1.94 times. This result is especially interesting, since the mass of introduced microorganisms is incomparably less than the mass of the biochar, that is, the effect of bacteria cannot be reduced by direct metal sorption only, but an active mechanism of detoxification of pollutants takes place.

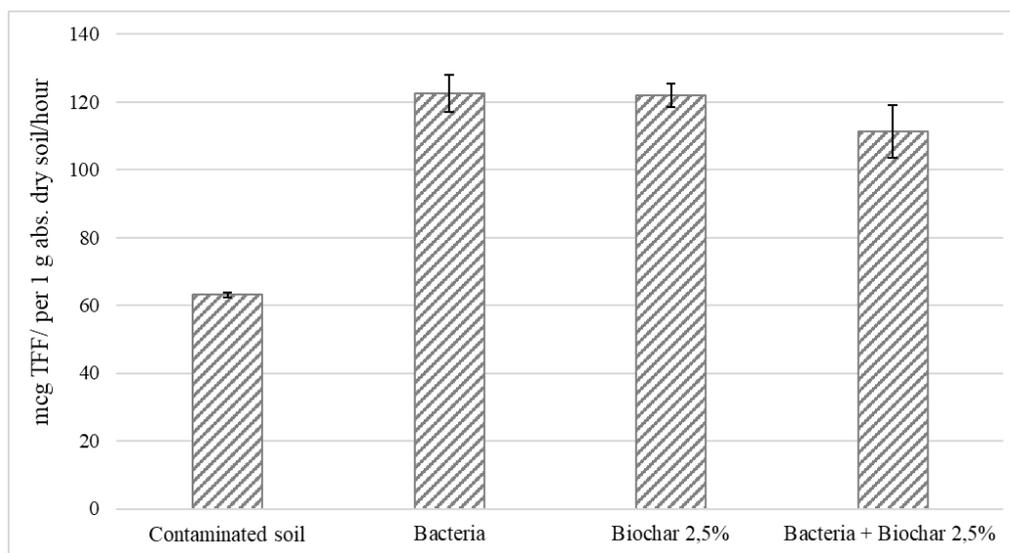


Figure 1. The dehydrogenase activity of the soils of the floodplain of Seversky Donets river under model experiment conditions

In the course of this study, it was found that the studied contaminated soils are characterized by an average urease activity on a scale to assess the degree of enrichment of soils with enzymes (29.42 mcg N-NH₃ / per 1 g abs. dry soil/hour) [12]. At the same time, the ongoing remediation did not significantly affect the urease activity (Fig. 2). Due to the fact that urease is an exoenzyme, a factor that reduces its activity may be a high concentration of metal ions in the soil solution. According to the analysis of water extracts of contaminated soil, the concentration of Zn was 4.09 ± 0.23 mg/kg, Cr 0.85 ± 0.12 mg/kg, Cu 0.19 ± 0.01 mg/kg, Pb 0.24 ± 0.02 mg/kg, Ni 0.04 ± 0.004 mg/kg. Thus, despite the very high total concentrations of heavy metals in a given soil, in a real soil solution, metal concentrations are apparently insufficient to inhibit urease activity. The decrease in the concentration of metals in the soil solution due to the remediation did not lead to the additional synthesis of urease during the experiment, which may indicate a stable content of this exoenzyme in the soil. At the same time, the positive response of the microbial community, which is noticeable in the growth of dehydrogenase activity, may indicate prospects for the growth of urease activity in the soil when sorbents and microorganisms are added. It can also be concluded from the data obtained that dehydrogenase activity is more sensitive and changes more rapidly under certain impacts on the soil.

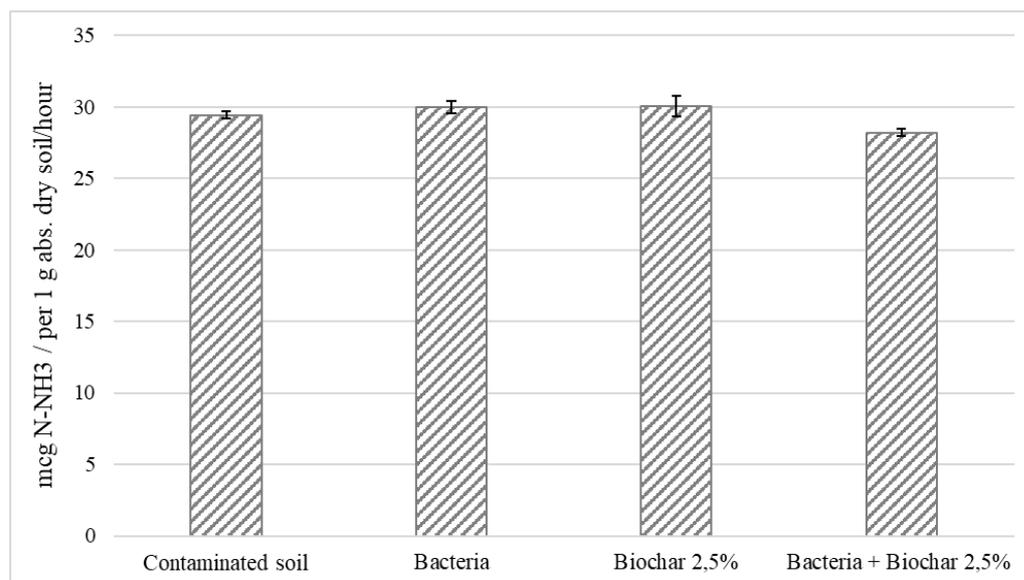


Figure 2. Soil urease activity of the caught rivers of the Northern Donets in the model experience

Conclusion

The use of carbon sorbents and strains of metal-resistant bacteria during soil remediation helps to reduce the negative effects of the pollution on their biological activity. Moreover, dehydrogenase activity is the most sensitive indicator and quickly responds to exposure, while urease activity remains relatively stable and practically does not change throughout the experiment.

This research was supported by the Russian Science Foundation, no. 19-74-10046.

References

1. Cho H. T., Kende H. Expansins and internodal growth of deepwater rice // *Plant Physiology*, 1997. V. 113. № 4. P. 1145–1151.
2. Faizova V.I. Enzymatic activity of chernozems of the central Ciscaucasia // *Vestnik APK Stavropol*, 2014. № 3. P. 154–157 (in Russian).
3. Kandeler E., Gerber H. Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium // *Biology and fertility of Soils*, 1988. V. 6. № 1. P. 68–72.
4. Kızılkaya R. et al. Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals // *European Journal of Soil Biology*, 2004. V. 40. № 2. P. 95–102.
5. Konysheva E. N., Korotchenko I. S. Influence of heavy metals and their detoxicants on enzymatic activity of soil // *Vestn. Krasn. Gos. Agrar. Univ.*, 2011. № 1. P. 114–119 (in Russian).
6. Lehmann J., Joseph S. Biochar for environmental management: an introduction // *Biochar for environmental management*, Routledge, 2015. P. 33–46.
7. Liu Y. et al. Phylogenetic structure of arbuscular mycorrhizal community shifts in response to increasing soil fertility // *Soil Biology and Biochemistry*. 2015. V. 89. P. 196–205.
8. Moeskops B. et al. Soil microbial communities and activities under intensive organic and conventional vegetable farming in West Java, Indonesia // *Applied Soil Ecology*, 2010. V. 45. № 2. P. 112–120.
9. Petrova E.E., Reichert E.V. Soil pollution near cadmium and zinc highways and their biological absorption by spring wheat (in the Aleysky district of the Altai Territory) // *News of Altai State University*, 2013. V. 1. № 3 (79) (in Russian).
10. Qin Y., Li G., Gao Y., Zhang L., Ok Y. S., An T. Life in the ‘charosphere’—Does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms? // *Soil Biology and Biochemistry*, 2013. V. 65. P. 287–293.

11. Shvakova E. V. Change in urease activity at elevated levels of heavy metals (Pb, Zn, Cu) in soil // Bulletin of the Northern (Arctic) Federal University. Series: Natural Sciences, 2013. № 2 (in Russian).

12. Zvyagintsev D. G. Biological activity of soils and scales of assessment of its parameters // Pochvovedenie, 1978. № 6. P. 48–54 (in Russian).

**ОЦЕНКА БИОЧАРА И МЕТАЛЛ-РЕЗИСТЕНТНЫХ БАКТЕРИЙ
КАК СРЕДСТВО РЕМЕДИАЦИИ ДЛЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ
ПОЙМЫ РЕКИ СЕВЕРСКИЙ ДОНЕЦ**

Е.С. Федоренко, В.В. Зинченко, А.В. Горюнов, Т.М. Минкина, С.Н. Сушкова

В лабораторных условиях было изучено раздельное и совместное влияние углеродного сорбента и смеси металлоустойчивых бактериальных штаммов на ферментативную активность пойменных почв Северного Донца. Установлено положительное влияние на активность дегидрогеназы и отсутствие значительного влияния на активность уреазы.

Ключевые слова: микроорганизмы, углеродистый сорбент, ферментативная активность, почвы, загрязнение.

**МИКРОЭЛЕМЕНТОЗЫ ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ:
БИОХИМИЧЕСКИЕ
И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

УДК 550.422:546.7:504.064(571.16)

РАДИОАКТИВНЫЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ ЛОКАЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ СИБИРИ И КАЗАХСТАНА

Н.В. Барановская¹, Е.В. Агеева¹, А.И. Беляновская¹, А.Ю. Барановская¹,
А.А. Какабаев², Г.Е. Байкенова², А.Т. Ержанова², Б.У. Шарипова²

¹Томский политехнический университет, Томск

²Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау,
Республика Казахстан; e-mail: nata@tpu.ru

Изучена вариативность содержания группы редкоземельных и радиоактивных элементов в растениях, органах и тканях животных человека на территориях России и Казахстана. Установлены минимально-максимальные уровни их накопления в различных живых организмах.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, уран, торий, волосы, плацента человека, растения, животные.

Введение

Повышенный интерес к изучению редкоземельных элементов (РЗЭ) в окружающей среде связан с вступлением современного мира в «век нанотехнологии» [1], особенностью которого является широкое использование данной группы химических элементов в передовых промышленных областях (электроника, оптика, автомобилестроение и другие), сельском хозяйстве (удобрения и пестициды) и медицине (магнитно-резонансная томография) [9]. Производство РЗЭ увеличилось за последние годы [8]. На сегодняшний день накоплено достаточно информации об их физических и химических свойствах, поведении в эндогенных и экзогенных процессах, индикаторной роли, а так же отдельных аспектах их влияния на живые организмы. Однако, многие стороны их поведения в живом веществе биосферы в целом, а также особенности поведения на локальных территориях остаются не изученными. Большая часть имеющихся публикаций посвящены рассмотрению особенностей накопления отдельных редкоземельных или радиоактивных элементов, в то время как рассматривать их стоит вместе из-за значительного сродства, обусловленного в некоторых случаях размером их ионных радиусов и кислотно-щелочными свойствами [4]. За счет этого возможен изоморфизм данных элементов между собой: уран тяготеет к тяжелым РЗЭ, торий – к легким РЗЭ [2, 5, 6].

Актуальность изучения РЗЭ и радиоактивных элементов на локальных территориях обусловлена как глобальными изменениями в их миграции, так и высокой индикаторной ролью их содержания и соотношения на участках с природными и техногенными геохимическими аномалиями.

Методы

Весь материал, который вошел в данное исследование, был отобран на территории Томской области и отдельных районов Казахстана. Отбор проб проводился согласно стандартным методикам [7]. Работа базируется на 1235 пробах компонентов природной среды, отобранных в период с 2000 по 2011 гг. на территории Томской области. Параллельно отобраны почвы частных приусадебных хозяйств (184 пробы), солевые отложения природных пресных вод (накись) (278 проб), волосы человека (562 пробы) и кровь человека (211 проб). Кроме того, в анализ включен материал золы органов и тканей человека и элементов, входящих в состав золы 50 органов и тканей Свины домашней

(*Sus scrofa domestica*), а также зола биопсийного материала плаценты женщины (14 проб), жительниц г. Томска. Анализировались растения (*Filipendula Ulmaria* (L.) Maxim), (*Vaccinium vitis-idaea*), (*Vaccinium myrtillus*), (*Oxycoccus*), (*Bergéniacrassifolia*), (*Serrátula*), (*Alfredia cernua* (L.) Cass.) (79 проб) и листья тополя черного (15 проб) озолненные согласно [9]. В 2018 и 2019 годах были отобраны пробы накипи, волос, крови из вены и биоптаты плаценты на территории Северного и Южного Казахстана. Общее количество проб – 183 пробы, включая 103 пробы волос детей и подростков, 42 – накипь питьевых вод, 28 проб крови и 10 – плаценты. Пробоподготовка практически всех биологических проб включала озоление при температуре до 500 градусов Цельсия, кровь высушивалась при температуре 50–60 градусов, волосы специальной подготовке не подвергались. Накипь высушивалась при комнатной температуре и измельчалась в агатовой ступке до однородного состояния.

Аналитические методы

Элементный состав всех проб был определен методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в ядерно-геохимической лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра (МИНОЦ) «Урановая геология» на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т НИ ТПУ (аттестат аккредитации № RA.RU.21AB27 от 27.05.2015 г., аналитики – А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская). Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла $2 \cdot 10^{13}$ нейтр/(см²•с), продолжительность облучения проб – 20 часов. Измерения проводились на гамма-спектрометре с германий-литиевым детектором ДГДК-63А.

Всего в каждом объекте определено семь редкоземельных элементов – лантан, церий, самарий, европий, тербий, иттербий, лютеций и два радиоактивных – торий и уран.

Результаты исследований и их обсуждение

Полученные результаты для территории Томской области показали, что живое вещество концентрирует значимо более низкое количество редкоземельных элементов (рис. 1). Максимальные концентрации всех изученных элементов отмечены для почвы, что не требует объяснений.

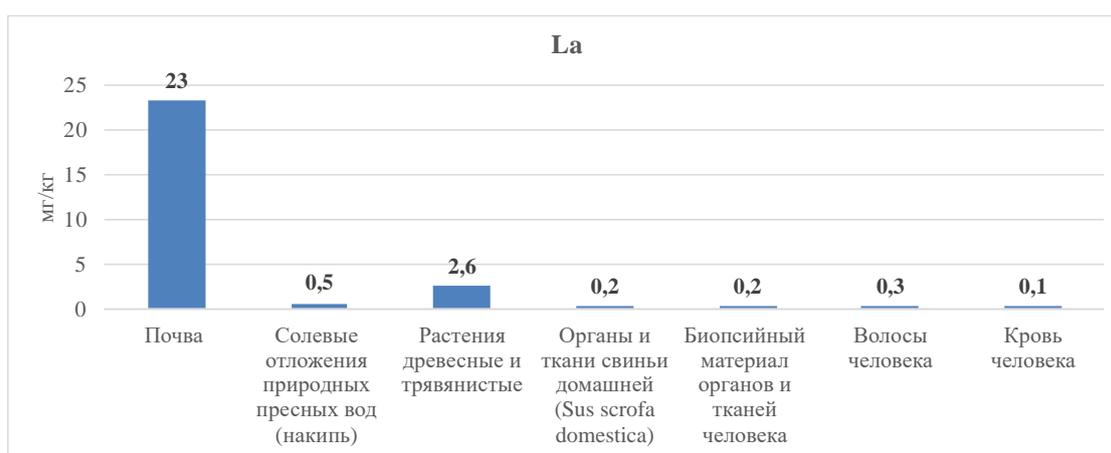


Рисунок 1. Сравнительные данные по содержанию лантана в природных средах и живых организмах (мг/кг) территории Томской области. Примечание: растения включают листья тополя черного (*Populus nigra*) и ряд видов травянистых растений Сибири (*Filipendula Ulmaria* (L.) Maxim), (*Vaccinium vitis-idaea*), (*Vaccinium myrtillus*), (*Oxycoccus*), (*Bergéniacrassifolia*), (*Serrátula*), (*Alfredia cernua* (L.) Cass.)

На втором месте по концентрированию находятся два объекта – накипь и зола растений. Анализ, проведенный нами для территории Томской области в сравнении с литературными данными, показывает, что древесные виды растений характеризуются более значимым накоплением элементов группы редких земель по сравнению с травянистыми, а для организма свиньи и человека характерно фракционирование накопления лантаноидов. Для органов и тканей человека специфичным является более высокое концентрирование лантана, тербия, иттербия, лютеция. Но в целом млекопитающие характеризуются минимальным накоплением относительно других организмов (рыб, амфибий, микроорганизмов). Таким образом, отмечается своеобразная тенденция снижения концентрации редкоземельных элементов в зависимости от эволюционного развития организмов с минимальным концентрированием в организме человека. При этом, организм человека имеет некоторые колебания в содержании изученной группы элементов в зависимости от региона проживания. Данные по содержанию редкоземельных и радиоактивных элементов в отдельных тканях организма человека и плаценте на территории Томской области и двух регионов Республики Казахстан приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание редкоземельных и радиоактивных элементов
в накипи питьевых вод территорий Сибири и Казахстана (мг/кг)**

Химический элемент	Ткань (орган) организма человека	Томская область	Северный Казахстан	Южный Казахстан
La	Волос	0,3	0,01	0,01
	Кровь	0,12	0,05	-
	Плацента	0,2	0,08	-
Ce	Волос	0,4	0,03	3,2
	Кровь	0,17	0,04	-
	Плацента	0,2	2,4	-
Sm	Волос	0,1	0,01	0,003
	Кровь	0,03	0,004	-
	Плацента	0,02	0,07	-
Eu	Волос	0,01	0,01	0,002
	Кровь	0,007	0,003	-
	Плацента	0,001	0,001	-
Tb	Волос	0,01	0,02	0,009
	Кровь	0,006	0,001	-
	Плацента	0,02	0,01	-
Yb	Волос	0,03	0,01	0,005
	Кровь	0,015	0,04	-
	Плацента	0,01	0,04	-
Lu	Волос	0,01	0,02	0,002
	Кровь	0,001	0,002	-
	Плацента	0,004	0,01	-
Th	Волос	0,065	0,04	0,009
	Кровь	0,012	0,02	-
	Плацента	0,05	0,06	-
U	Волос	0,16	0,3	0,2
	Кровь	0,02	0,05	-
	Плацента	0,12	0,13	-
∑РЗЭ	Волос	0,8	0,11	3,2
	Кровь	0,4	0,1	-
	Плацента	0,5	2,6	-

Как можно отметить, по суммарному накоплению элементов группы редких земель территории со специфичной эколого-геохимической обстановкой, каковой отличаются районы Республики Казахстан, выделяются значимым концентрированием семи изученных элементов в волосах жителей и особенно в плацентарной ткани. Отмечается и несколько более высокое содержание урана в этих объектах. Это может объясняться привнесением элементов с водой. Подтверждением является изучение накипи питьевых вод, элементный состав которой приведен в таблице 2. Как видно из таблицы, территория Республики Казахстан отличается значительно более высокими содержаниями урана, значимым концентрированием легких редкоземельных элементов (лантана и церия), более высоким накоплением лютеция и весьма дифференцированным – иттербия с максимумом в питьевой воде населенных пунктов Северного Казахстана.

Таблица 2

**Содержание редкоземельных и радиоактивных элементов
в накипи питьевых вод территорий Сибири и Казахстана (мг/кг)**

	Томская область (n = 278)	Северный Казахстан (n =)	Южный Казахстан (n =)
La	0,5	2,3	3,4
Ce	1,98	3,4	8,7
Sm	0,2	2,1	0,08
Eu	0,06	0,04	0,01
Tb	0,04	0,75	0,02
Yb	0,08	3,2	0,02
Lu	0,02	0,4	0,05
Th	0,2	0,14	0,096
U	3,3	49	24,5
Σ РЗЭ	2,9	12,2	12,3

Таким образом, для формирования представления о накоплении в живых организмах редкоземельных и радиоактивных элементов, особенно с целью корректировки возможного токсического воздействия, весьма важным представляется изучение не только фактического содержания редкоземельных элементов, но и их взаимосвязь с радиоактивными, а так же общие закономерности изменения концентрирования в зависимости от эколого – геохимических обстановок территорий.

Заключение

Полученные авторами данные свидетельствуют об определенной связи между элементами группы редких земель и радиоактивными – ураном и торием. При этом весьма важным аспектом является эколого – геохимическая ситуация, складывающаяся на локальных территориях, характеризующихся специфической природно – техногенной обстановкой. Представляет интерес дифференциация микроэлементного состава живых организмов в зависимости от их расположения на эволюционной ступени развития.

Отмечается дифференциация в накоплении групп легких, тяжелых и средних лантаноидов в составе разных тканей и органов, а также в целом для разных организмов в отличии от почв и накипи природных вод. Установлена барьерная роль плаценты для изученных элементов.

Используемый в работе метод инструментального нейтронно-активационного анализа не позволил рассмотреть полный спектр элементов данной группы, включающей

общей численностью 15 элементов. Дальнейшие исследования с использованием ИСП – МС позволит устранить данный недостаток.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90061 и РНФ в рамках научного проекта № 20-64-47021.

Литература

1. Барашков Г.К. Медицинская бионеорганика. Основы. Аналитика. Клиника. М.: Бином. 2011. 512 с.
2. Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие для вузов / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов // Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). 3-е изд., испр. и доп. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 300 с.
3. ГОСТ 24027.0-80. СЫРЬЕ ЛЕКАРСТВЕННОЕ РАСТИТЕЛЬНОЕ. Правила приемки и методы отбора проб.
4. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. / пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. Том 2. 670 с.
5. Солодов Н.А., Семенов Е.И., Бурков В.В. Геологический справочник по тяжелым литофильным редким металлам. М.: Недра, 1987. 438 с.
6. Титаева Н.А. Ядерная геохимия: учебник. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
7. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Рихванов, Л.П., Язиков, Е.Г., Барановская, Н.В и др. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 216 с.
8. Brioschi L. Transfert des terres rares à l'interface géosphère-biosphère Répartition, transferts sol-végétation, et effets sur la physiologie des plantes: Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur Spécialité. Besançon, 2012. 195 p.
9. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants / W. Gwenz, L. Mangori, C. Danha, N. Chaukura, N. Dunjana, E. Sanganyado // Science of the Total Environment, 2018. V. 636. P. 299–313.

RADIOACTIVITY AND RARE EARTH ELEMENTS IN LIVING ORGANISMS OF LOCAL TERRITORY OF SIBIRIA AND KAZAKHSTAN

**N.V. Baranovskaya, E.V. Ageeva, A.I. Belyanovskaya, A.Yu. Baranovskaya,
A.A. Kakabaev, G.E. Baikenova, A.T. Erjanova, B.U. Sharipova**

The concentrations of seven rare earth elements, uranium, and thorium in a different type of living systems were detected. The positive correlation between their concentration rates and geochemical situations of the territory is detected. At the same time, the sum of rare earth elements concentration in living organisms corresponded with a high level in drinking water.

Keywords: rare earth elements, uranium, thorium, hair, placenta, plants, animals.

УДК 577.3' 32/. '36; 577.334; 616–092.4

КЛЕТОЧНЫЙ ГОМЕОСТАЗ ЦИНКА И РАЗВИТИЕ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ НАРУШЕНИЙ У КАРДИОЛОГИЧЕСКИХ ПАЦИЕНТОВ

Ю.М. Гармаза¹, А.В. Тамашевский¹, Е.А. Медведева²,
Л.Г. Гелис², Е.И. Слобожанина¹

¹Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: garmaza@yandex.ru

²Республиканский научно-практический центр “Кардиология”, Минск, Беларусь,
e-mail: elena-samonina@yandex.ru

Проведен сравнительный анализ внутриклеточного пула ионов цинка, содержания восстановленного глутатиона и цистеин-обогащенных белков металлотioneинов с учетом жизнеспособности эритроцитов у пациентов с риском развития метаболического синдрома (наличием сахарного диабета (СД) II типа и артериальной гипертензии (АГ)) на фоне ишемической болезни сердца. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли клеточного цинкового гомеостаза в этиопатогенезе сахарного диабета II типа и развитии метаболических нарушений в целом.

Ключевые слова: эритроциты человека, внутриклеточный пул лабильного цинка, металлотioneины, сахарный диабет II типа, ишемическая болезнь сердца.

Введение

Цинк (Zn^{2+}) – эссенциальный микроэлемент, контролирующий процессы пролиферации, дифференцировки и клеточной гибели, может имитировать действие гормонов, ростовых факторов, цитокинов, тем самым, выступая в качестве “сигнальной молекулы” [2]. Физиологическая концентрация ионов цинка в сыворотке крови человека составляет порядка 2–15 мкМ, в то время как их “лабильный” уровень в большинстве клеток, который контролируется “импортерами” цинка (ZIPs/SLC39s), “экспортерами” цинка (ZnTs/SLC30s) и Zn-связывающими белками, такими как металлотioneины (MTs), является чрезвычайно низким (~1 нМ) [2]. Дисфункция такой сложной регуляторной системы, а именно нарушение содержания и активности белков (ZnTs, ZIPs и MTs) может служить пусковым фактором развития многих патологических процессов в организме [1, 2]. Установлено, что ген *SLC30A8*, кодирующий транспортер ионов цинка ZnT8, экспрессируется исключительно в секреторных гранулах β -клеток поджелудочной железы [7], тем самым, задействован в патогенезе сахарного диабета (СД) 2 типа (рисунок 1). В работах [13, 15] было продемонстрировано, что нормальный клеточный гомеостаз цинка, вероятнее всего, играет важную роль в своевременном высвобождении инсулина и оказываемом им действии для поддержания нормального уровня глюкозы и снижения риска развития СД 2 типа. Оценка содержания



Рисунок 1. Предполагаемая схема нарушения метаболизма цинка при развитии сахарного диабета 2 типа

Zn²⁺ как в атеросклеротических бляшках пациентов с СД 2 типа, так и в плазме крови пациентов с данной патологией, выявила сниженный его уровень [5, 14]. Однако, до сих пор остается не ясным, что является пусковым механизмом в этиопатогенезе СД 2 типа – дефицит цинка или изменение субклеточного распределения Zn²⁺.

Целью данного исследования явилось проведение сравнительного анализа внутриклеточного лабильного пула Zn²⁺, уровня содержания восстановленного глутатиона и цистеин-обогащенных белков металлотионеинов в эритроцитах периферической крови пациентов с диагностированными составляющими метаболического синдрома – наличием СД 2 типа и артериальной гипертензии (АГ⁺СД⁺). В качестве групп сравнения были отобраны пациенты с наличием только артериальной гипертензии (АГ⁺СД⁻) или с отсутствием обоих признаков метаболических нарушений – АГ⁻СД⁻. Пациенты всех 3-х групп исследования находились на амбулаторном лечении с диагнозом ишемическая болезнь сердца (ИБС).

Материалы и методы

В работе использована периферическая кровь пациентов с ИБС (n = 18, возраст 59,7 ± 2,7 лет), полученная из РНПЦ «Кардиология», а также здоровых доноров (n = 10), полученная из РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий МЗ РБ. Вся исследованная кровь находилась в консерванте “цитрат Na”.

Эритроциты отделяли от плазмы путем центрифугирования крови при 1500 g, 15 мин. Оценка внутриклеточной концентрации лабильных ионов цинка была проведена с использованием флуоресцентного зонда FluoZin-3-AM (Molecular Probes) согласно [9]. Уровень восстановленного глутатиона в эритроцитах определяли спектрофотометрически по методу Элмана. Жизнеспособность эритроцитов контролировали по эстеразной активности клеток с помощью высоколипофильного красителя кальцеина-AM (Sigma) по интенсивности флуоресценции его деэстерифицированной формы – кальцеин [6].

Оценку содержания металлотионеинов (MTs) в эритроцитах проводили с помощью моноклональных антител UC1MT (Abcam), а в качестве изотипического контроля был использован IgG1. Об относительном содержании MTs в эритроцитах человека судили по отношению интенсивности флуоресценции комплекса UC1MT-IgG1-FITC (I_{фл1}) к интенсивности флуоресценции изотипического контроля IgG1-FITC (I_{фл2}), характеризующему неспецифическое связывание антител в клетках.

Цитофлуориметрический анализ проводили на FACSCanto II (Beckton Dickenson) в FITC-Н канале, а спектрофотометрический – на спектрофотометре Specord M-40. Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием непараметрических критериев Уилкоксона и Спирмена.

Результаты

На первом этапе проведено цитофлуориметрическое исследование уровня внутриклеточного пула лабильных ионов цинка в эритроцитах обследованных пациентов. Как видно из таблицы 1, интенсивность флуоресценции FluoZin-3, встроенного в эритроциты пациентов с ИБС и наличием сахарного диабета 2 типа (АГ⁺СД⁺), в среднем на 15–20 % ниже по сравнению со значениями в эритроцитах здоровых доноров. В свою очередь, в группах АГ⁺СД⁻ и АГ⁻СД⁻ наблюдалась лишь тенденция к снижению внутриклеточного пула ионов цинка в эритроцитах. Параллельно была проведена сравнительная оценка эстеразной активности эритроцитов (маркера их жизнеспособности) [6] исследуемых групп пациентов с ИБС, которая не выявила достоверных различий в интенсивности флуоресценции кальцеина (таблица 1). При этом стоит отметить, что

в целом жизнеспособность эритроцитов пациентов с ИБС была незначительно снижена по сравнению с таковым показателем для клеток доноров. Проведенный корреляционный анализ значений интенсивности флуоресценции FluoZin-3 и кальцеина (характеризующих цитозольное содержание лабильного цинка и жизнеспособность клеток соответственно), полученных для эритроцитов ИБС-пациентов 3-х обследованных групп, выявил положительную достоверную корреляцию ($R_s = 0,85$; $p = 0,001$).

Таблица 1

Сравнительный анализ уровня внутриклеточного лабильного цинка, восстановленного глутатиона и металлотионейнов, а также жизнеспособности эритроцитов у ИБС-пациентов и здоровых доноров

	Здоровые доноры	Пациенты с ИБС		
		АГ ⁺ СД ⁺	АГ ⁺ СД ⁻	АГ ⁻ СД ⁻
I _{фл} (FluoZin-3), отн.ед.	126,0 ± 12,1	105,50 ± 0,93*	112,58 ± 1,99	113,10 ± 0,15
I _{фл} (Calcein), отн.ед.	178,21 ± 8,21	153,83 ± 12,37	171,82 ± 6,02	145,35 ± 24,55
[GSH], мМ	0,91 ± 0,07	0,36 ± 0,02*	0,40 ± 0,02*	0,47 ± 0,03*
I _{UC1MT-IgG1-FITC} / I _{IgG1-FITC}	3,04 ± 0,60	5,6 ± 0,6*	4,16 ± 0,38*	–

* – различия по сравнению с интактными эритроцитами достоверны ($p < 0,05$)

Полученные результаты о снижении жизнеспособности эритроцитов при нарушении цинкового гомеостаза в сторону уменьшения цитозольного содержания Zn^{2+} позволяют предположить об участии этих процессах в этиопатогенезе метаболических нарушений в целом и СД 2 типа в частности.

Ранее было установлено, что среди патогенетических механизмов, лежащих в основе некоторых метаболических и эндокринных заболеваний, важное значение имеет взаимосвязь между изменением уровня Zn^{2+} и развитием окислительного стресса за счет нарушения глутатионового гомеостаза, а также клеточных процессов, зависящих от NF κ B [8]. На следующем этапе было оценено содержание восстановленного глутатиона в эритроцитах и обнаружено достоверное снижение его концентрации в эритроцитах пациентов обследованных групп по сравнению с его уровнем в клетках условно здоровых доноров (таблица 1).

Известно, что цистеин-содержащие низкомолекулярные белки МТs являются маркерами окислительного стресса как на уровне мРНК, так и на белковом уровне. При изучении роли синтеза восстановленного глутатиона и МТs, а также их антиоксидантных свойств, показано, что МТs «сотрудничают» с восстановленным глутатионом в поддержании клеточного редокс-состояния и могут функционировать в качестве вспомогательного антиоксиданта в защитной системе клетки и проявлять свои антиоксидантные свойства в экстремальных условиях окислительного стресса [11]. Более того, в работе [12], выполненной на клеточных линиях с заблокированным синтезом глутатиона, обнаружена повышенная функция МТs. Ранее нами также было выявлено увеличение уровня МТs в эритроцитах человека, как в условиях H_2O_2 -индуцированного окислительного стресса [4], так и при изменении редокс-состояния клеток в условиях развития Zn-дефицитного состояния [3]. С другой стороны, Kumar et al. [10] в своих исследованиях показали, что введение в пищевой рацион диабетических мышей Zn^{2+} сопровождается значительным ингибированием перекисного окисления липидов, снижением уровня супероксид анионов и окисленного глутатиона на фоне увеличения

концентрации восстановленного глутатиона и активности супероксиддисмутазы, а также снижением экспрессии мРНК МТs.

В связи с этим была проведена сравнительная оценка содержания низкомолекулярных белков МТs, которые могут функционировать в качестве вспомогательной антиоксидантной защитной системы в эритроцитах обследованных групп пациентов с ИБС. Проведенный сравнительный анализ содержания металлотионеинов в эритроцитах обследованных групп пациентов (АГ⁺СД⁻ и АГ⁺СД⁺) выявил однонаправленную тенденцию – увеличение содержания низкомолекулярных полипептидов, обладающих антиоксидантными свойствами, в клетках пациентов с ИБС (таблица 1). Причем, в группе пациентов с диагностированными составляющими метаболических нарушений (АГ⁺СД⁺) данные изменения выражены более сильно – мы наблюдали увеличение количества МТs в 1,8 раза по сравнению с эритроцитами условно здоровых доноров.

Заключение

Таким образом, обнаруженное снижение внутриклеточного уровня лабильного цинка, по-видимому, является индуктором в нарушении редокс-статуса клеток, которое проявляется в 2–2,8-кратном снижении концентрации восстановленного глутатиона. Более того, выявленное увеличение уровня металлотионеинов в эритроцитах ИБС-пациентов с диагностированными составляющими метаболического синдрома на фоне значительного снижения уровня восстановленного глутатиона подтверждает предположение о функционировании данных цистеин-содержащих белков в качестве дополнительной антиоксидантной защитной системы эритроцитов человека при патологии. На сегодняшний день, роль МТs, как захватчиков свободных радикалов до конца не выявлена, но представленные данные демонстрируют, что эти белки могут быть выбраны в качестве мишени при назначении терапии кардиологическим пациентам с метаболическими нарушениями в целом и при наличии сахарного диабета 2 типа в частности.

Литература

1. Гармаза Ю.М., Захарова К.А., Слобожанина Е.И. Мембранные транспортные системы для поддержания гомеостаза цинка в клетках млекопитающих // Новости медико-биологических наук, 2019. Т.19. № 3. С. 84–106.
2. Гармаза Ю.М., Слобожанина Е.И. Эссенциальность и токсичность цинка. Биофизические аспекты // Биофизика, 2014. Т. 59. Вып. 2. С. 322–337.
3. Гармаза Ю.М., Тамашевский А.В. Zn-дефицитные состояния в эритроцитах человека *in vitro* и свободнорадикальные процессы // Журн. Бел. гос. ун-та. Экология, 2017. № 3. С. 54–63.
4. Гармаза Ю.М., Тамашевский А.В., Канаш Ю.С., Зубрицкая Г.П., Кутько А.Г., Слобожанина Е.И. Внутриклеточный цинк: роль в H₂O₂-индуцированном окислительном стрессе в эритроцитах человека // Биофизика, 2016. Т. 61. Вып. 6. С. 1149–1158.
5. Włazewicz A., Orlicz-Szczesna G., Prystupa A., Szczesny P. Use of ion chromatography for the determination of selected metals in blood serum of patients with type 2 diabetes // J. Trace Elem. Med. Biol, 2010. Vol. 24. N 1. P. 14–19.
6. Bratosin D., Mitrofan L., Palli C., Estaquier J. Novel fluorescence assay using Calcein-AM for the determination of human erythrocyte viability and aging // Cytometry A, 2005. Vol. 66A. P. 78–84.
7. Chimienti F., Devergnas S., Favier A., Seve M. Identification and cloning of a beta-cell-specific zinc transporter, ZnT-8, localized into insulin secretory granules // Diabetes, 2004. Vol. 53. P. 2330–2337.
8. Foster M., Samman S. Zinc and redox signaling: perturbations associated with cardiovascular disease and diabetes mellitus // Antioxid. Redox. Signal, 2010. Vol. 13. N 10. P. 1549–1573.

9. Gee K.R., Zhou Z.L., Ton-That D., Sensi S.L., Weiss J.H. Measuring zinc in living cells. A new generation of sensitive and selective fluorescent probes // *Cell Calcium*, 2002. Vol. 31. N 5. P. 245–251.
10. Kumar S.D., Vijaya M., Samy R.P., Dheen S.T., Ren M., Watt F., Kang Y.J., Bay B.H., Tay S.S. Zinc supplementation prevents cardiomyocyte apoptosis and congenital heart defects in embryos of diabetic mice // *Free Radic. Biol. Med.*, 2012. Vol. 53. N 8. P. 1595–1606.
11. Nordberg J., Arnér E.S. Reactive oxygen species, antioxidants, and the mammalian thioredoxin system // *Free Radic. Biol. Med.* 2001. Vol. 31. N 11. P. 1287–1312.
12. Nakagawa I., Suzuki M., Imura N., Naganuma A. Involvement of oxidative stress in paraquat-induced metallothionein synthesis under glutathione depletion // *Free Radic. Biol. Med.*, 1998. Vol. 24. N 9. P. 1390–1395.
13. Rutter G.A., Chabosseau P., Bellomo E.A., Maret W., Mitchell R.K., Hodson D.J., Solomou A., Hu M. Intracellular zinc in insulin secretion and action: a determinant of diabetes risk? // *Proc. Nutr. Soc.*, 2015. Vol. 1. P. 1–12.
14. Stadler N., Heeneman S., Vöö S., Stanley N., Giles G.I., Gang B.P., Croft K.D., Mori T.A., Vacata V., Daemen M.J., Waltenberger J., Davies M.J. Reduced metal ion concentrations in atherosclerotic plaques from subjects with type 2 diabetes mellitus // *Atherosclerosis*, 2012. Vol. 222. N 2. P. 512–518.
15. Sladek R., Rocheleau G., Rung J., Dina C., Shen L., Serre D., Boutin P., Vincent D., Belisle A., Hadjadj S., Balkau B., Heude B., Charpentier G., Hudson T.J., Montpetit A., Pshchetsky A.V., Prentki M., Posner B.I., Balding D.J., Meyre D., Polychronakos C., Froguel P. A genome-wide association study identifies novel risk loci for type 2 diabetes // *Nature*, 2007. Vol. 445. N 7130. P. 881–885.

CELLULAR ZINC HOMEOSTASYS AND THE METABOLIC DISORDERS DEVELOPMENT IN CARDIOLOGICAL PATIENTS

Y.M. Harmaza, A.V. Tamashevski, A.A. Miadzvedzeva, L.G. Gelis, E.I. Slobozhanina

The comparative analysis of the intracellular labile zinc ions pool, level of the reduced glutathione and cysteine-rich proteins metallothioneins in consideration of erythrocytes viability of patients with diagnosed components of the metabolic syndrome (occurrence of an arterial hypertension and diabetes mellitus type II) under coronary heart disease is investigated. The received results proving an important role of the cellular redox status and zinc homeostasis in the etiopathogenesis of diabetes mellitus type II and in the development of metabolic disorders in general.

Keywords: human red blood cells, intracellular labile zinc pool, metallothioneins, type II diabetes mellitus, coronary heart disease.

УДК: 574.24: 631.423.3:(616.71+61671–018.3):616–021.3

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВ И ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА ЖИВОТНЫХ В РАЙОНЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УРОВСКОЙ КАШИНА-БЕКА БОЛЕЗНИ

У.А. Гуляева, В.В. Ермаков, Т.Г. Кузьмина, Т.В. Ромашова
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, Россия, e-mail: milia-nova@mail.ru*

Представлены сравнительные данные по химическому элементному составу почв и волосяного покрова крупного рогатого скота в районах Восточного Забайкалья с проявлениями уровской Кашина-Бека болезни и в условно фоновых территориях. Пойменные лугово-

аллювиальные и дерново-луговые почвы и черноземы эндемических территорий характеризуются повышенным содержанием Р, Мп, Sr, Zn, Со, Сг и Sb. В волосяном покрове животных из эндемических районов обнаружены более высокие концентрации Mg, Fe, Sr, Со и Сг и в меньшей степени Са и Pb, по сравнению с условно фоновыми территориями. Суммарная радиоактивность и концентрации РЗЭ в большей части почв распространения уровской Кашина-Бека болезни являются фоновыми.

Ключевые слова: уровская Кашина-Бека болезнь, эндемия, почвы, волосяной покров, животные, химические элементы.

Введение

Одной из загадочных биогеохимических эндемий является уровская Кашина-Бека болезнь. Это тяжелое костно-суставное заболевание человека, распространенное в юго-восточных районах Читинской области, Северной Кореи и КНР. Болезнь четко локализована, возникает у детей и лиц молодого возраста. Патология известна как уровская биогеохимическая эндемия со времени ее описания И.М. Юренским в 1849 г. В своем сообщении он писал: «Девушки, выданные с Урова замуж в другие деревни, этой уродливости (множественное костное и хрящевое разрастание скелетной ткани) не подвергались, если ранее не имели ее. Девушки, привезенные сюда из других мест, будучи совершенно здоровыми, по прожитии здесь нескольких лет подвергались уродливости...» [22]. Заболевание проявляется не только у местных жителей, но и у переселенцев. Археологи установили, что люди, жившие на этой территории в бронзовом веке, также страдали этой болезнью [17].

Первые биогеохимические исследования в Восточном Забайкалье были проведены сотрудниками Биогеохимической лаборатории АН СССР А.П. Виноградовым, П.Н. Палеем, А.М. Симориным и др. под руководством В.И. Вернадского [5]. Они позволили выявить связь между дефицитом кальция в природных низко минерализованных водах и распространением эндемии. А сопоставление распространения известняков в этом районе усилило гипотезу о роли дефицита кальция в этиологии заболевания.

В 60-х гг. XX столетия установлен избыток стронция в ряде очагов уровской эндемии [13, 18, 21]. Н.Н. Алексенцева, изучавшая геохимические особенности ландшафтов Восточного Забайкалья, не установила ни недостатка кальция, ни избытка стронция при анализе почв методом полуколичественным спектрального анализа [1]. Она подтвердила вывод А.В. Вощенко о избытке марганца и фосфора в гидроморфных почвах на территории проявления уровской болезни [6]. Учеными из КНР была установлена корреляция между дефицитом селена в продуктах питания и распространением болезни [3, 31]. Существует предположение о роли микотоксинов в этиологии заболевания при поражении зерновых культур микрогрибами *Fusarium sporotrichioides* (*Fusarium sporotrichiella* var. *sporotrichioides* (Sherb.) Bilai (1953), *Fusarium* sp., *Alternaria* sp., *Trichotecium* sp., *Cladosporium* sp. и *Drechslera* sp.) продуцирующими трихотецены (Т-2 токсин) и другие микотоксины [10, 24, 28, 30]. В КНР заболевание в основном локализовано в Тибете. В настоящее время в Восточном Забайкалье уровская Кашина-Бека болезнь практически отсутствует в результате коллективизации и интенсивного обмена продуктами питания. Основная часть населенных пунктов выселена. Тем не менее, район богат золотом, серебром, молибденом, медью и перспективен для освоения.

В связи с развитием инструментальных методов аналитической химии появились новые данные об этиологической роли стронция, фосфора, марганца и селена, которые весьма противоречивы [1, 3, 12, 29].

В ряде случаев противоречивость данныхстораживает и предполагает проведение сравнительных биогеохимических исследований с использованием современных геохимических и аналитических методов, а также выяснение особенностей миграции биологически активных макро- и микроэлементов в биогеохимической пищевой цепи.

Рядом авторов было установлено повышенное содержание стронция и снижение значения Ca/Sr в эндемических по уровской болезни различных ландшафтах Восточного Забайкалья [2, 13, 18, 21]. Выполненные нами первые исследования в Восточном Забайкалье и других районах РФ показали практически полное совпадение средних концентраций Ca в почвах эндемических и «контрольных» территорий. Содержание Sr в почвах и растениях эндемического района было повышено по сравнению с контрольными районами [12, 25]. Среднее значение Ca/Sr было в 1,5 раза ниже в почвах эндемических по уровской болезни районов. При этом для концентраций Sr в почвах эндемических участков и по значению Ca/Sr отмечается четко выраженная очаговость («пятнистость») [12].

Представляло интерес провести более детальные сравнительные биогеохимические исследования на территории бывших населенных пунктов неблагополучных по уровской болезни и контрольных территорий.

Методика работы

Нами, начиная с 1998 г., проводятся систематические биогеохимические исследования на территории Восточного Забайкалья. К настоящему времени имеется большой массив данных по бывшим эндемичным и фоновым территориям. При этом перечень эндемических и благополучных по уровской болезни поселений составлен на основании работ Ф.П. Сергиевского, В.А. Дамперова, Л.Ф. Кравченко и В.И. Тихонова [9, 14, 19, 20]. В работе используется методология сравнительных комплексных исследований различных таксонов биосферы с отбором горных пород, почв, растений, органов и тканей животных. Анализ биогеохимического материала проводился методом ААС, НАА, РФА, ИСП-масс-спектрометрии с использованием стандартных образцов почв и растений [15, 16]. Почвы просеивали через сито ≤ 1 мм и затем растирали до размера частиц ≤ 200 меш. Всего проанализировано 117 проб почв из района эндемии и 105 образцов из условно фоновых территорий.

Основные полигоны для экспериментальных исследований и пробоотбора биогеохимического материала расположены на территории Восточного Забайкалья в междуречье рек Аргуни и Шилки, где наблюдались проявления уровской Кашина-Бека болезни. Обследуемые территории принадлежат к лесостепным районам Верхнеамурского среднегорья. Для сравнения обследовались условно контрольные территории в пределах Прибайкалья, Бурятии и Восточного Забайкалья, свободные от уровской эндемии. В маломощных почвах отбирали, как правило, верхний горизонт А. Участки пробоотбора отражены на рис. 1. Особое внимание было сконцентрировано на наиболее неблагополучных населенных пунктах в прошлом: Коровино, Елгино, Золинский, Плюснино, Богдать, Морон, Гандыбой, Поперечный Зерентуй, а также на существующих бывших эндемических сел.

Полученный массив данных по определению химических элементов обработан общепринятыми методами вариационной статистики, используя программу Ms-Excel 2013.

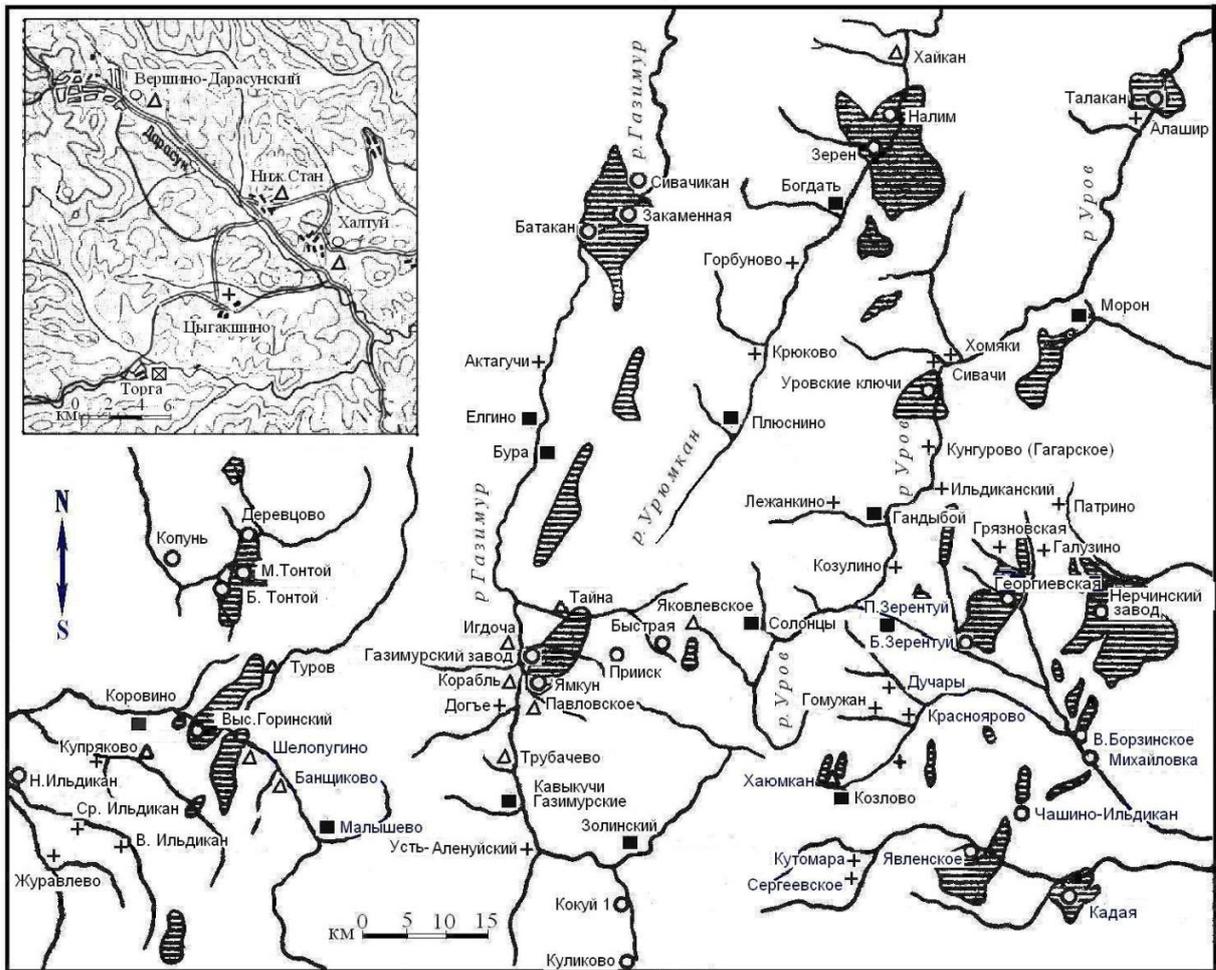


Рис. 1. Схема района распространения уровской эндемии Восточного Забайкалья (по материалам П.Н. Палея, 1949 с изменениями) Δ – населенные пункты со слабым проявлением или отсутствием патологии, + – села с высокой степенью поражения уровской болезнью. ■ – высоко эндемичные села, где проводились биогеохимические исследования. Затрихованная часть – выходы известняков

Села, где наиболее часто диагностировалась уровская болезнь, расположены у основания (подошвы) сопок на берегу небольших рек в узких речных поймах (падах) (рис. 2). Широкие долины рек, как правило, заболочены со множеством «озер», трещин, стариц. Местами они бугристы, что вызвано явлениями термокарста (оттаивание мерзлотных слоев осадков, линз льда, опускание почвенных горизонтов или их вспучивание) (рис. 3). В широких долинах рек распространены лугово-аллювиальные, дерново-луговые, болотно-мерзлотно-таежные или торфянисто-глееватые мерзлотные почвы, покрытые в основном злаками и осоками. Они используются для выпаса скота и заготовки сена.

В забайкальской лесостепи участки разнотравно-луговых степей и остепненных лугов на выщелоченных, иногда солонцеватых черноземах или горно-луговых почв располагаются обычно по южным склонам сопок («солнцепекам»), в широких долинах и падах. Они отличаются высоким плодородием почв и наиболее благоприятным для земледельческого освоения климатическими условиями. Эти степные участки, чаще у подножия сопок или даже на пологих склонах используются под пашню и посевы зер-

новых культур, а также в качестве пастбищных угодий. Поэтому на этих территориях пробы почв отбирали наиболее часто.



Рис. 2. Типичный ландшафт бывшего высоко эндемичного села Елгино. Узкая аллювиальная речная долина у основания сопки (всхолмленная лесостепь)



Рис. 3. Равнинные широкие межгорные речные долины; р. Уров около с. Солонцы

Результаты исследований

В табл. 1 приведены данные по содержанию РЗЭ в почвах Восточного Забайкалья в сравнении с почвами Кировской области и мировыми данными.

Таблица 1

Сравнительное содержание РЗЭ в почвах мира, Кировской области и в эндемичных по урвской болезни районах Восточного Забайкалья

Химический элемент	Содержание РЗЭ, мг/кг			
	Почвы мира [4, 23]	Кировская обл. [7, 8]	Эндемичный район (диапазон)	Эндемичный район (среднее)
Sc	7	3,7–11,3	3,35–13,8	10,23 ± 1,97
Y	30	6,9–17,2	26–42*	33,0 ± 3,5*
La	40	7,9–22,0	12,2–54,1	36,37 ± 6,65
Ce	50	16,5–56,4	22,5–91,4	64,5 ± 12,32
Pr	7	1,9–5,3	2,48–9,11	6,58 ± 1,22
Nd	35	6,9–18,8	9,31–33,8	23,69 ± 4,60
Pm	-	6,0–10,0	-	-
Sm	4,5	1,1–3,8	1,96–7,95	5,43 ± 1,08
Eu	1,0	0,23–0,77	0,19–2,13	1,01 ± 0,33
Gd	4,0	1,1–3,3	2,47–8,07	5,68 ± 0,98
Tb	0,7	0,15–0,50	0,32–1,10	0,79 ± 0,15
Dy	5,0	1,0–2,8	1,64–6,11	4,23 ± 0,88
Ho	1,3	0,22–0,57	0,33–1,33	0,86 ± 0,22
Er	2,0	0,76–1,70	0,80–3,65	2,16 ± 0,64
Tm	0,6	0,10–0,25	0,11–0,51	0,30 ± 0,10
Yb	3,0	0,87–1,70	0,51–2,74	1,44 ± 0,51
Lu	0,4	0,12–0,25	0,08–0,45	0,32 ± 0,09

* по данным РФА; – нет данных

Нетрудно заметить, что в почвах Восточного Забайкалья умеренно повышен уровень содержания скандия ($10,23 \pm 1,97$ мг/кг), церия ($64,5 \pm 12,3$ мг/кг), самария ($56,43 \pm 1,08$ мг/кг) и гадолиния ($5,68 \pm 0,98$ мг/кг). Однако превышение концентраций этих РЗЭ незначительное.

Суммарная радиоактивность ($\gamma + \beta$ излучение) почв в районе эндемии (117 проб) оказалась равной $20,0 \pm 3,7$ $\mu\text{Re}/\text{час}$ (медиана $20,0$ $\mu\text{Re}/\text{час}$). Для почв фоновых участков среднее значение составило $16,8 \pm 2,8$ $\mu\text{Re}/\text{час}$ (медиана $16,5$ $\mu\text{Re}/\text{час}$). Максимальные значения зарегистрированы для почв на выходах гранитов, а также в грунтах и отвалах ГОК Жирикен, Бугдая и Шахтама (до 40 $\mu\text{Re}/\text{час}$).

Для 48 образцов почв из Восточного Забайкалья, проанализированных методом НАА, было установлено превышение концентраций химических элементов в сравнении со средними мировыми данными по кальцию, стронцию, кобальту и сурьме (табл. 2). По барии, хрому, железу, никелю, торью, урану и бромю различий не наблюдалось.

Суммарные данные о среднем содержании макро- и микроэлементов во всех отобранных почвах Восточного Забайкалья по сравнению с мировыми данными представлены на рис. 4. В этом случае среднее содержание любого химического элемента в почвах мира принято равным 1.

Уровни содержания макро- и микроэлементов в почвах как эндемических, так и благополучных территорий Восточного Забайкалья и волосяном покрове крупного рогатого скота изменяются параллельно относительно усредненных мировых данных. Тем не менее, отличия от средних значений в эндемическом районе заметно выше. Особенно это

проявляется в отношении уровней в почвах фосфора, марганца, цинка, и стронция. Несколько превышают средние данные по кальцию, магнию, свинцу, кобальту и хрому. При этом содержание меди, мышьяка, никеля и молибдена в почвах обеих групп снижено.

Таблица 2

Сравнительное содержание химических элементов в почвах Восточного Забайкалья по данным НАА в сравнении с мировыми данными [4, 23]

Ca	Sr	Ba	Cr	Fe	Co	Ni	Sb	Th	U	Br
2,031 ± 1,804	410 ± 140	353 ± 170	54 ± 22	2,758 ± 0,568	14,7 ± 3,4	38,0 ± 17,8	4,41 ± 4,63	10,0 ± 2,9	2,0 ± 1,1	8,0 ± 5,3
1,370–1,400	240–300	500–580	54–200	3,800–4,000	8,0–9,1	19–50	0,6–1,0	6,0–9,4	1,0–2,7	5,0–10,0

Примечание: * Ca и Fe в %, остальные химические элементы в мг/кг сухого вещества.

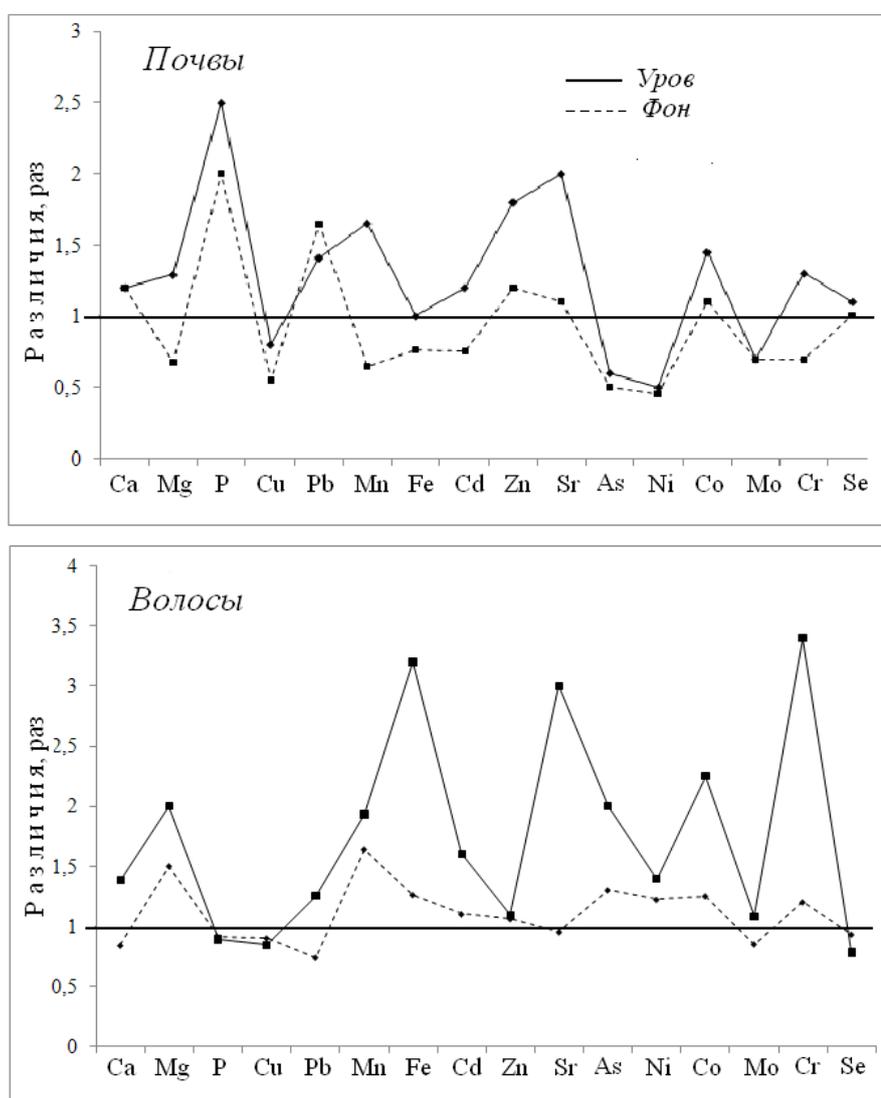


Рис. 4. Изменение концентраций химических элементов в почвах и волосяном покрове крупного рогатого скота Восточного Забайкалья относительно их среднего содержания в почвах мира [4, 23] и среднего содержания в волосяном покрове животных европейской части Российской Федерации [11]

При оценке химического элементного состава волосяного покрова дойных коров были выбраны в качестве сравнения данные по животным хозяйствам Московской (147 проб) и Воронежской (133 образца) областей. В том случае были усреднены результаты 280 проб химического состава волос крупного рогатого скота. Фоновым хозяйством в Забайкалье был совхоз «Беклемишевский» (102 пробы), а хозяйства из неблагополучных территорий были расположены в пос. Унда, Трубачево и Нерчинский завод (85 образцов). В данном случае концентрации практически всех химических элементов приближаются к усредненным данным, кроме магния и марганца. Что касается эндемичных территорий, то средний химический состав волос коров резко отличается от фона, в особенности по магнию, марганцу, стронцию, кобальту и хрому.

Если сравнивать содержание макро- и микроэлементов в почвах и волосяном покрове животных эндемических территорий, то определенная связь наблюдается по заметному возрастанию марганца, стронция, кобальта и хрома относительно усредненных данных. В меньшей степени такая связь проявляется в отношении кальция, магния и свинца.

Следует отметить «пятнистый» характер латерального распределения химических элементов в почвах. Это было показано на примере кальция и стронция [12]. Так, в эндемическом районе из 117 проанализированных проб почв в 32 образцах содержание стронция было выше 500 мг/кг при среднем содержании в почвах мира 240–300 мг/кг (27,4 %). При этом в ряде случаев концентрации стронция достигали 1000–8000 мг/кг. В 105 пробах почв благополучных территорий образцов с содержанием стронция около 500 мг/кг выявлено только 6 образцов (5,8 %). Это были, как правило, карбонатные почвы с высоким содержанием кальция, сформированные на известняках. При этом корреляции между содержанием стронция и кальция в почвах эндемических участков не наблюдалось ($r = +0,230$), но стронций легко усваивался растениями [12]. Значение такой связи в условно фоновых почвах была несколько выше ($r = + 0,421$). Основным источником стронция и других химических элементов являются почвообразующие породы.

Что касается селена, то дефицит его характерен для ряда супесчаных и подзолистых почв. При этом карбонатные почвы в основном обеспечены селеном, и он подвижен [26, 27]. В большинстве опробованных почв концентрация селена приближалась к среднему содержанию микроэлемента в почвах мира (300 мкг/кг). Наиболее дефицитными оказались почвы совхоза «Беклемишевский», где среди животных встречалась беломышечная болезнь.

Заключение

Суммарная радиоактивность и концентрации РЗЭ в большей части почв распространения уровской Кашина-Бека болезни являются фоновыми.

Установлено повышенное содержание P, Mn, Sr, Zn, Sr, Co, Cr и Sb в пойменных лугово-аллювиальных и дерново-луговых почвах на территории проявления уровской болезни в Восточном Забайкалье.

Волосяной покров крупного рогатого скота из эндемичных районов характеризуется повышенным накоплением Mg, Fe, Sr, Co и Cr и в меньшей степени Ca и Pb, что отражает в основном химический состав почв, за исключением Fe. Полученные данные согласуются с результатами исследований китайских ученых по оценке химического элементного состава волос у здоровых детей и при уровской патологии. В последнем случае в волосах было обнаружено повышенное содержание в основном Ca, Fe, Mn, Cr, Sr и других химических элементов [32].

Литература

1. Алексенцева Н. Эколого-геохимические особенности территории Юго-Восточного Забайкалья, эндемичной по болезни Кашина-Бека. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. Наук. М.: ИМГРЭ, 1987. 21 с.
2. Бутко В.С., Калабухов Е.П., Андреева Т.А. Характеристика ряда звеньев экосистемы уровской эндемической местности Забайкалья // Гигиена и санитария, 1977. № 3. С. 15–18.
3. Ван Цинда. Геохимия селена в ландшафтах лессового плато Северного Китая в связи с болезнью Кашина-Бека. Дисс. ... кандидата географических наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997. 157 с.
4. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 240 с.
5. Виноградов А.П. О причинах происхождения уровской болезни // Тр. Биогеохим. лаб., М.: изд-во АН ССР, 1949. Том IX. С. 5–29.
6. Вощенко А.В., Чугаев В.Н., Устинова Е.В. К этиологии уровской (Кашина-Бека) болезни // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине. Самарканд, 1990. С. 429–429.
7. Дабах Е.В. Редкоземельные элементы в почвах моренного ландшафта северо-востока Европейской части России // Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы. Сер. "Труды Биохимической лаборатории" Москва, 2017. Том 26. М.: ГЕОХИ РАН. С. 289–294.
8. Дабах Е.В. Редкоземельные элементы в почвах природных и техногенных ландшафтов Кировской области // Теоретическая и прикладная экология, 2016. № 3. С. 56–67.
9. Дамперов Н.И. Уровская Кашина-Бека болезнь. М.-Л.: изд-во медю литературы «Медгиз», 1939. 150 с.
10. Ермаков В.В., Костюнина Н.А., Курманов И.А. Выделение и идентификация микотоксинов из грибов рода *Fusarium* // Доклады ВАСХНИЛ, 1978. № 3. С. 20–22.
11. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементов. М.: издание РАН, 2018. 386 с.
12. Ермаков В.В., Гуляева У.А., Тютиков С.Ф., Кузьмина Т.Г., Сафонов В.А. Биогеохимия кальция и стронция в ландшафтах Восточного Забайкалья // Геохимия. 2017. № 12. С. 1115–1127.
13. Ковальский В.В. Геохимическая экология: Очерки. М.: Наука, 1974. 229 с.
14. Кравченко Л.Ф. Уровская болезнь, ее предупреждение и лечение. Чита: Читинское кн. из-во, 1961. 75 с.
15. Методика выполнения измерений массовых концентраций магния, кальция и стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Пнд ф 14.1:2:4.137-98. М.: Госкомитет РФ по охране окружающей среды, 1998. 15 с.
16. Методические указания по атомно-абсорбционному определению стронция и кальция в почвах. М.: НПАЦ «Эколан», 1995 15 с.
17. Рохлин Д.Г. Болезни древних людей. М.-Л.: Наука, 1965. 305 с.
18. Самарина И.А. Уровская биогеохимическая провинция Амурской области // Тр. Биогеохим. лаб., М.: изд-во АН ССР, 1960. Том XI. С. 163–167.
19. Сергиевский Ф.П. Уровская Кашина-Бека болезнь. Чита: Читинское кн. изд-во, 1952. 105 с.
20. Тихонов В.А. Болезнь Кашина-Бека. Иркутск: Вост.-Сиб. Кн. изд-во, 1976. 193 с.
21. Хоботьев В.Г. Некоторые материалы к характеристике уровской биогеохимической провинции // Тр. Биогеохим. лаб., М.: изд-во АН ССР, 1960. Том XI. С. 168–178.
22. Юренский И. А. Об уродстве жителей берегов реки Уров в Восточной Сибири // Труды Императорского Вольного Экономического Общества. Санкт-Петербург, Часть 2. Смесь. С.П., 1849. С. 87–91.
23. Bowen H.J.M. Environmental chemistry of the elements. N.Y.: Acad. Press 1979. 333 p.
24. Chasseur, C.; Begaux, F.; Suetens, C.; Mathieu, F.; Nolard, N.; Malaisse, F.; Wang, Z.; Haubruge, E. Is Kashin-Beck disease related to the presence of fungi on grains? // 8th Proceedings IWCSPP, 2002. P. 526 – 528

25. Ermakov V.V. Urov Kashin-Beck disease: ecological and environmental aspects//Mengen- und Spurenelemente.21, Leipzig: Schubert-Verlag, 2002. S. 899–909.
26. Ermakov V., Jovanovic L. Characteristics of selenium migration in soil-plant system of East Meshchera and Transbaikalia// J. Geochemical Explor., 2010. Vol. 107. P. 200–205.
27. Ermakov V., Jovanovic L. Selenium deficiency as a consequence of human activity and its correction// Journal of Geochemical Explor., 2010. Vol. 107. P. 193–199.
28. Haubruge E., Chasseur C., Suetens C., Mathieu F., Begaux F., Malaisse F. Mycotoxins in Stored Barley (*Hordeum vulgare*) in Tibet Autonomous Region (People's Republic of China)// Mountain Research and Development, 2003. Vol. 23. No. 3 P. 284–87.
29. Moreno-Reyes R., Mathieu F., Boelaert M., Begaux F., Suetens C., Rivera M.T., Neve J., Perlmutter N., Vanderpas J. Selenium and iodine supplementation of rural Tibetan children affected by Kashin-Beck osteoarthropathy// Am J Clin Nutr., 2003. Vol. 78. No. 1. P. 137–44.
30. Stone R. A Medical Mystery in Middle China// Science, 2009. Vol. 324. P. 1378–1381.
31. Wang X., Ren Sh., Liu W., Li J. A study on Se application for improving the soil in the environment at lower Se level// Environ. Sci. (China), 1989. Vol. 1. P. 115–119.
32. Wang X., Ning Y., Zhang P., Li C., Zhou R., Guo X. Hair multi-bioelement profile of Kashin-Beck disease in the endemic regions of China// J Trace Elem Med Biol.. 2019. Vol. 54 July 2019. Pages 79–97. <https://rareomics.healx.io/disease/kashin-beck-disease>.

SPECIFICITY THE CHEMICAL ELEMENT COMPOSITION OF SOILS AND ANIMAL HAIR IN THE AREA OF THE SPREAD OF UROV KASHIN-BEK DISEASE

U.A. Gulyaeva, V.V. Ermakov, T.G. Kuzmina, T.V. Romanova

Comparative data on the chemical element composition of soils and hair cover of cattle in the areas of Eastern Transbaikalia with manifestations of the Urov Kashin-Bek disease and in conditionally background territories are presented.

Floodplain meadow-alluvial and sod-meadow soils and chernozems of endemic territories are characterized by an increased content of P, Mn, Sr, Zn, Co, Cr and Sb. Higher concentrations of Mg, Fe, Sr, Co and Cr, and to a lesser extent Ca and Pb, were found in the hair of animals from endemic areas, compared to conventional background territories. The total radioactivity and REE concentrations in most of the soils of the spread of the Kashin-Bek disease are background.

Keywords: Urov Kashin-Beck disease, endemic, soil, hair, animals, chemical elements.

УДК 616.153.96:577.112.854–07:616.155.194–053.32

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СТАТУСА КРОВИ У ДЕТЕЙ С ЖЕЛЕЗОДЕФИЦИТНЫМИ АНЕМИЯМИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРАПИИ

**Г.П. Зубрицкая¹, Е.И. Венская¹, А.С. Скоробогатова¹, Н.Н. Климович²,
Л.М. Лукьяненко¹, Т.И. Козарезова², Е.И. Слобожанина¹**

¹*Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
e-mail: petro371@mail.ru*

²*Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск, Беларусь*

Проведена оценка элементного статуса плазмы крови и эритроцитов детей с железodefицитными анемиями (ЖДА) в возрасте 0–17 лет до и после лечения, а также новорожденных с ЖДА. Установлено, что уровень концентрации железа в плазме крови у детей с ЖДА (5–17 лет) после ферротерапии достоверно увеличен по сравнению с группой детей до лечения. Показано, что

после ферротерапии в эритроцитах детей значимо увеличено содержание кальция, а кобальта – снижено по сравнению со значениями до лечения. Установлено, что в эритроцитах новорожденных детей с анемиями (0–3 месяца) значительно снижен уровень цинка по сравнению с группой детей с ЖДА в возрасте 5–17 лет. Полученные результаты свидетельствуют, что анемические состояния нельзя расценивать как нарушение метаболизма только железа, изменение концентрации других микроэлементов в эритроцитах и плазме крови доказывает их участие в формировании анемических состояний и указывает на необходимость поиска дополнительных путей коррекции и лечения выявленных нарушений.

Ключевые слова: дети, железодефицитные анемии, элементный статус.

Введение

Дефицит железа является одним из самых распространенных патологических состояний среди населения Земли. Особенно подвержены риску развития дефицита железа дети первых 3 лет жизни, девочки-подростки и женщины репродуктивного возраста [12]. Однако, патогенез анемических состояний достаточно сложен. В образовании гемоглобина участвует не только железо, но и ряд других микроэлементов и компонентов, входящих в состав ферментов, и являющихся катализаторами или ингибиторами процессов эритропоэза, что указывает на возможность формирования нарушений микроэлементного статуса организма человека при любых анемических состояниях, в том числе и железодефицитных. Уровень микроэлементов и их соотношение в органах зависит от степени кровоснабжения, особенностей функциональной активности, наличия патологий. Известно, что потребность в микроэлементах существенно меняется при стрессах, во время усиленного роста. При дефиците или избыточном поступлении микроэлементов может наблюдаться нарушение активности прямо или косвенно зависящих от них ферментов, что может приводить к снижению умственной и физической активности и развитию микроэлементозов [5].

Высокая распространенность железодефицитных анемий (ЖДА) связана, в первую очередь, с механизмами регуляции баланса железа в организме человека. Его биологическая ценность определяется многогранностью функций и незаменимостью другими металлами в сложных биохимических процессах, таких как энергетический обмен, дыхание, кроветворение, синтез ДНК и деление клеток, иммунобиологические и окислительно-восстановительные реакции, апоптоз и др. [10]. Основное количество железа, которое необходимо организму для процессов синтеза, поступает из макрофагов при его рециркуляции из стареющих эритроцитов. Этот процесс осуществляется ферропортином, гемовой оксидазой и дуоденальным транспортером двухвалентных металлов (DMT1) [2]. Известно также, что DMT1 кроме железа способен связывать и транспортировать другие двухвалентные металлы, например цинк, медь, марганец и другие микроэлементы.

Для гипо- или гиперэлементозов, как правило, характерны полиорганные и полисистемные поражения. Так, например, дефицит железа приводит не только к резкому ослаблению иммунитета и анемии, но и к нарушению развития невропсихических функций у детей, поскольку после гемоглобина эритроцитов наибольшее количество элемента содержат клетки мозга. Это проявляется снижением показателя интеллектуального развития, замедлением становления логического мышления, речи, затруднением обучаемости и отклонениями в психике. Одновременно страдают глюкокортикоидная и андрогенная функции надпочечников. Система кровотока наиболее чувствительна к нарушениям микроэлементного статуса в организме человека. В литературе имеются сведения об изменении в процессе терапии содержания микроэлементов в цельной крови, сыворотке и плазме крови у пациентов с различными патологиями [1,

7]. **Целью** нашего исследования являлась сравнительная оценка микроэлементного статуса крови у детей с ЖДА до и после лечения.

Методы

Объектом исследования явились плазма крови и эритроциты периферической крови ($n=30$) у пациентов с ЖДА в возрасте от 1 года до 17 лет до и после лечения, а также новорожденные ($n=15$) (0–3 мес.) с соответствующей патологией без лечения. Образцы крови детей получены из ГУ «Республиканская детская больница медицинской реабилитации» и ГУ «Республиканский научно-практический центр «Мать и дитя». Забор периферической крови для исследования осуществлялся после подписания родителями пациента формы информированного согласия на участие в исследовании.

Гемограмма и биохимический анализ крови выполнялись по стандартной методике в клиничко-диагностических лабораториях баз выполнения исследования. ЖДА верифицировалась при наличии анемии любой степени тяжести по данным гемограммы и при снижении содержания ферритина.

Определение элементного статуса плазмы крови и эритроцитов детей с железодефицитными состояниями проводили с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Для подготовки пробы к измерению проводилась минерализация образцов с использованием системы микроволновой пробоподготовки Milestone Ethos-E (Италия).

Определение содержания свободных ионов кальция в эритроцитах проводили, используя флуоресцентный зонд Fluo-4 AM, по модифицированному методу, который описан в работе [16].

Результаты

Известно, что железо является эссенциальным микроэлементом, обеспечивает синтез гемоглобина и транспорт кислорода с помощью гемоглобина эритроцитов из легких в органы и ткани, а также накопление кислорода в миоглобине. Железосодержащие и железозависимые ферментные системы (ферменты аэробного метаболизма, окислительно-восстановительного гомеостаза, тканевого дыхания) содержатся во всех клетках организма человека, высвобождающих энергию аэробным путем [14]. Отмечено, что железо влияет на функционирование высшей нервной деятельности и эмоционально-личностной сферы человека, участвует в поддержании иммунного гомеостаза организма, свободное железо посредством каталитического действия приводит к образованию гидроксильных радикалов, вызывающих пероксидативное повреждение клеточных мембран и гибель клеток. В ходе эволюции выработалась тонкая регуляция гомеостаза железа, с помощью которой обеспечивается поддержание жизненно важных клеточных функций и предупреждение повреждения и гибели клеток [4, 14, 18]. Наиболее высокая потребность в железе наблюдается у детей первых лет жизни, что связано с высокими темпами роста и развития. Причем запасы железа, полученные во внутриутробный период, у них очень быстро истощаются. Так, у доношенных детей это происходит к 4–5-му месяцу жизни, а у недоношенных – к 3-му месяцу [17].

Установлено, что уровень содержания ионов железа в плазме крови у детей с ЖДА (5–17 лет) после ферротерапии достоверно увеличен по сравнению с группой детей до лечения (таблица 1). Клиническим способом нами также обнаружено возрастание содержания железа (от 11,5 до 23,5 ммоль/л) сыворотки крови данной группы с ЖДА после лечения ферропрепаратами по сравнению с данными пациентами до лечения. В эритроцитах детей обследованной группы показана тенденция к увеличению содержания ионов железа после ферротерапии (таблица 2). При этом нами обнаружены

большие индивидуальные различия содержания железа в эритроцитах: у некоторых пациентов оно возросло практически в 2 раза, а у других – проявлялась тенденция к снижению, что, возможно, связано с разной усвояемостью препаратов железа при лечении.

Таблица 1

Содержание макро- и микроэлементов в плазме крови детей с ЖДА до и после ферротерапии, а также новорожденных с ЖДА (мг/л)

Элементы	До терапии ЖДА (5–17 лет)	После терапии ЖДА (5–17 лет)	Новорожденные с ЖДА (0–3 мес.)
Fe	0,199±0,09	0,51±0,1*	0,73±0,2*
Ca	116,9±3,6	112,9±4,0	103,04±2,8
Co	н/о	н/о	н/о
K	147,9±29	227,9±45,8*	195,3±28,1*
Mg	31,57±1,2	29,6±1,9	27,9±0,98
Mn	0,14±0,0036	0,13±0,001	0,140±0,0052
Zn	0,287±0,038	0,31±0,05	0,1±0,04*

Примечание. Достоверность различий по сравнению с группой детей с ЖДА до терапии: * – $p < 0,05$; н/о – не обнаружено.

Таблица 2

Содержание макро- и микроэлементов в эритроцитах детей с ЖДА до и после ферротерапии, а также новорожденных с ЖДА (мг/л)

Элементы	До терапии ЖДА (5–17 лет)	После терапии ЖДА (5–17 лет)	Новорожденные с ЖДА (0–3 мес.)
Fe	799,2±28,1	810,28±25,1	665,2±30,8
Ca	8,75±1,2	14,7±1,8**	5,19±1,5*
Co	1,3±0,08	0,9±0,08*	0,78±0,16*
K	3269,1±92,2	2987,1±100,2	2311,26±125,6
Mg	53,26±1,7	49,42±2,1	49,4±2,12
Mn	0,68±0,004	0,67±0,005	0,65±0,049
Zn	7,84±0,28	6,7±0,47	1,8±0,3**

Примечание. Достоверность различий по сравнению с группой детей с ЖДА до терапии: * – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$.

Важным фактором в процессах кроветворения является кобальт (Co), оказывающий стимулирующее действие на увеличение скорости образования эритроцитов, полихроматофильное созревание базофильных нормобластов и выход зрелых эритроцитов в циркулирующую кровь. Такие изменения сопровождаются повышением количества глобина и гематина. Кобальт играет роль катализатора, способствующего более быстрому переходу депонированного железа в состав гемоглобина новых эритроцитов. Под влиянием кобальта повышается всасывание железа за счет усиления ионизации и резорбции элемента. Он способствует включению атома железа в молекулу гемоглобина, ускоряя синтез гемоглобина, стимулирует выработку эритропоэтинов. В литературе имеются данные, что сродство кобальта к DMT1 достаточно выражено, хотя и ниже такового для железа [15].

Определение Co в образцах плазмы и эритроцитов обусловлено его участием в гемопоэзе. В плазме крови обследованных детей нами не обнаружено ионов кобальта (таблица 1). Возможно, что это связано с тем, что в крови кобальт содержится в низком

количестве – $0,44 \pm 0,19$ нг/мг [19] и в основном транспортируется в комплексе с альбумином, в то время как свободная фракция составляет 5–10 %, что находится ниже предела обнаружения прибора [20]. В эритроцитах после лечения выявлено достоверное снижение содержания этого элемента по сравнению со значениями до лечения ферропрепаратами.

Показано, что поступление Со в эритроциты связано с обменом кальция, который является макроэлементом многопланового действия. Известно, что железо может способствовать усвоению кальция. Большинство функций с участием кальция происходят на внутриклеточном уровне. Так, он влияет на состояние липидного бислоя клеточной мембраны: увеличение внутриклеточного содержания кальция может привести к угнетению активности флипазы и к случайному перераспределению фосфолипидов мембран. Имеются отдельные сведения о влиянии ионов Са на структуру эритроцита и гемоглобина [11].

Нами показано, что в эритроцитах детей с ЖДА после ферротерапии содержание кальция значимо увеличено по сравнению со значениями до лечения (таблица 2), а в плазме крови имела тенденция к снижению уровня ионов кальция после ферротерапии (таблица 1). Методом проточной цитофлуориметрии нами также обнаружено достоверное увеличение содержания свободных ионов кальция $19,0 \pm 2,9$ % в клетках популяции эритроцитов детей подростковой группы с ЖДА после лечения ферропрепаратами по сравнению с данным параметром до лечения ($3,71 \pm 0,5$ %) ($P < 0,05$). Такой результат, возможно, связан с увеличением внутриклеточного пула свободного кальция и активацией кальциевых рецепторуправляемых и потенциал-зависимых каналов мембраны.

Наш интерес к оценке концентрации марганца (Mn) в крови и ее компонентах обусловлен несколькими причинами. Во-первых, данный элемент стимулирует процессы гемопоэза, во-вторых, является активатором или составляющей частью центров ряда ферментов, в том числе участвующих в процессах свободнорадикального окисления. Влияние марганца на процессы кроветворения вероятнее всего неспецифичны и связаны с его высокой окислительной активностью. Этот элемент является составной частью Mn-зависимой АТФазы, гуанилатциклазы, ряда карбоксикиназ, трансфераз и др. [9]. Избыток марганца при нормальном поступлении железа с пищей может сопровождаться развитием ЖДА, что, по всей вероятности, связано с конкуренцией марганца и железа за системы транспорта из кишечника в кровеносное русло. Марганец угнетает всасывание железа, следовательно, в повышенных дозах может привести к снижению синтеза гемоглобина. Его участие в эритропоэзе и гемоглобинообразовании подтверждено экспериментальными и клиническими наблюдениями. Известно, что положительный эффект Mn отмечен при совместном действии с железом и проявляется в сочетании с другими влияющими на кроветворение микроэлементами (например, кобальтом и медью) [9]. Однако в наших экспериментах не обнаружено достоверных различий в содержании этого микроэлемента при лечении ферропрепаратами, так как концентрация марганца в плазме и эритроцитах детей с ЖДА практически не изменялась после лечения (таблицы 1 и 2).

Известно, что ионы натрия и калия содержатся в сыворотке крови, где совместно выполняют следующие функции: поддержание осмотической концентрации крови, поддержание кислотно-щелочного баланса, нормализация водного баланса, обеспечение мембранного транспорта, активация многих ферментов, транспортировка различных веществ в клетку. Натрий и калий являются естественными антагонистами, т. е. повышение содержания натрия приводит к снижению концентрации калия, и, наоборот, на выделение хлористого натрия из организма, а, следовательно, и на потребность

в нем влияет количество получаемых солей калия [8]. Наши эксперименты показали, что содержание ионов калия в эритроцитах после лечения ферропрепаратами имела тенденцию к снижению в исследуемых образцах (таблица 2), в то время как в плазме после лечения мы наблюдали достоверное увеличение содержания ионов калия (таблица 1).

Наряду с калием основным внутриклеточным элементом является магний. Он активизирует ферменты, регулирующие, в основном, углеводный обмен, стимулирует образование белков, регулирует хранение и высвобождение энергии в АТФ. Находясь в комплексах с АТФ, Mg обеспечивает высвобождение энергии через активность Mg-зависимых АТФаз. Недостаток магния снижает эластичность эритроцитов, что затрудняет их прохождение по капиллярам, нарушается микроциркуляция и укорачивается жизнь эритроцитов, в результате чего может возникнуть анемия [9]. Из литературы известно о достоверной отрицательной взаимосвязи между поступлением магния с пищей и уровнем С-реактивного белка [13].

Важным эссенциальным микроэлементом, участвующим в большом количестве метаболических путей, является цинк, дефицит которого сопровождается развитием патологических состояний. Цинк представлен в структуре более 300 металлоэнзимов, что позволяет говорить о его незаменимости для обеспечения жизнедеятельности организма. Как составляющая часть энзимов цикла Кребса, он обеспечивает окисление двухвалентного железа для активации перекисного окисления липидов. Цинк влияет на включение и высвобождение железа из ферритина, процессы синтеза ДНК, РНК, белков, процессы деления клеток [6]. Нами установлено, что содержание ионов магния и цинка как в эритроцитах, так и в плазме крови практически не различались у детей с ЖДА до и после лечения (таблица 1, 2), что, возможно, может быть следствием либо активацией компенсаторных механизмов, либо устойчивым гомеостазом данных элементов.

Система красной крови новорожденных наиболее чувствительна к нарушениям микроэлементного статуса в их организме. Нами установлено, что у новорожденных детей с анемиями (0–3 месяца) происходит снижение содержания ионов кальция и цинка как в плазме, так и в эритроцитах по сравнению с группой детей 5–17 лет до лечения (таблицы 1 и 2). Уровень микроэлементов и их взаимоотношение в органах зависит от степени их кровоснабжения, особенностей функциональной активности, наличия патологии. Поскольку новорожденные, особенно недоношенные, имеют еще незрелую систему кроветворения, что, возможно, может приводить к развитию микроэлементозов.

Известно, что минимальные изменения элементного состава клеток крови могут привести к дисфункции мембран эритроцитов, развитию гипоксии и соответственно анемического синдрома. Поэтому изменение содержания некоторых микроэлементов в процессе лечения может отражать дисбаланс в эритроцитарной системе антиоксиданты/прооксиданты при ЖДА. Ранее нами было выявлено нарушение баланса между антиоксидантами и прооксидантами крови у детей с ЖДА в процессе лечения, что во многом обусловлено содержанием микро- и макроэлементов в эритроцитах, в том числе и в их антиоксидантных ферментах – каталазе, глутатионпероксидазе и др., в состав которых входят ионы железа, меди, цинка, марганца [3].

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что анемические состояния нельзя расценивать как нарушение метаболизма только железа, а наблюдаемый дисбаланс других эссенциальных макро- и микроэлементов может представлять собой как сопутствующие изменения или являться независимым процессом, усугубляющим

состояние пациентов с ЖДА. Чувствительность эритроцитов к железу, кальцию, кобальту доказывает участие этих микроэлементов в формировании анемических состояний, расширяет диагностические возможности и обосновывает поиск дополнительных путей коррекции выявленных нарушений.

Литература

1. Аксенов А.В., Клепалова В.В. Особенности микроэлементного состава сыворотки крови при некоторых аутоиммунных заболеваниях у детей // Вестник совета молодых учёных и специалистов Челябинской области, 2018. Том 1. № 2. С. 86–90.
2. Ботвиньева В.В., Гордеева О.Б., Намазова-Баранова Л.С. Перспективы диагностики и лечения различных видов анемии у детей // Педиатрическая фармакология, 2012. Том 9. № 5. С. 35–40.
3. Зубрицкая Г.П., Климович Н.Н., Кутько А.Г., Венская Е.И., Скоробогатова А.С., Козарева Т.И., Слобожанина Е.И. Активность антиоксидантной системы эритроцитов у детей с железодефицитными анемиями до и после лечения // Сб. Мат. науч-практ конференции с международным участием «Актуальные вопросы физиологии» Гродно, 2019. С. 134–137.
4. Радзинский В.Е., Галина Т.В., Добрецова Т.А. Железный щит репродуктивного здоровья // Терапевтические стратегии при железодефицитной анемии. Информационный бюллетень, 2015. 30 с.
5. Ромашевская И.П. Железодефицитные анемии у детей // Гомель: РНПЦРМиЭЧ, 2016. 20 с.
6. Оберлис Д., Скальный А, Скальная М., Никоноров А., Никонорова Е. Патофизиология микроэлементов. Сообщение 2. Цинк. // Патогенез, 2015. Том.13. № 4. С. 9–17.
7. Сокур Т.Н., Бурлев В.А., Коноводова Е.Г., Федорова Ю.В. Железодефицитная анемия и беременность. Роль меди и марганца в метаболизме железа // Поликлиника, 2013. № 1. С. 57–60.
8. Степанова О. А. Поддержание водно-электролитного баланса у недонашенных с очень низкой и экстремально низкой массой тела // Вестник современной клинической медицины, 2016. Том 9. С. 85–92.
9. Супрун С.В., Козлов В.К. Анемические состояния у беременных женщин (клинико-патогенетические аспекты, исходы) // Хабаровский филиал ФГБУ «ДНЦ ФПД» СОРАМН–НИИ охраны материнства и детства. Хабаровск: Издательский дом «Арно», 2013. 305 с.
10. Beaumont, C. Karim Z. Iron metabolism: State of the art // Rev. Med. Interne., 2013. Vol. 34. № 1.P. 17–25.
11. Bogdanova A, Makhro A, Wang J, Lipp P, Kaestner L. Calcium in red blood cells – a perilous balance // Int. J. Mol. Sci., 2013. Vol. 14. № 5. P. 9848–9872.
12. Cotta R.M., Oliveira F. de C., Magalhaes K.A., Ribeiro A.Q., Sant’Ana L.F., Priore S.E., Franceschini S. do C. Social and biological determinants of iron deficiency anemia // Cad. Saude Publica, 2011. № 27. P. 309–320.
13. Dibaba D.T., Xn P., & He K. Dietary magnesium intake is inversely associated with serum C-reactive protein levels: meta-analysis and systematic review. // European journal of clinical nutrition, 2014. Vol. 68, № 4. P.510–516.
14. Finberg K.E. Unraveling mechanisms regulating systemic iron homeostasis // Hematology Am. Soc. Hematol. Educ. Program, 2011. P. 532–537.
15. Illing A.C., ShawkiA., Cunningham C.L., & Mackenzie B. Substrate profile and metal-ion selectivity of human divalent metal-ion transporter-1// Journal of Biological Chemistry, 2012. Vol. 287. № 36. P. 30485–30496.
16. Kaestner L, Steffen P, Nguyen D.B, Wang J, Wagner-Britz L, Jung A, Wagner C, Bernhardt I. Lysophosphatidic acid induced red blood cell aggregation *in vitro* / L. Kaestner [et al.] // Bioelectrochemistry, 2012. Vol. 87. P. 89–95.
17. Kassebaum N.J., Jasrasaria R., Naghavi M., Wulf S.K., Johns N., Lozano R., Regan M., Weatherall D., Chou D.P., Eisele T.P., Flaxman S.R., Pullan R.L., Brooker S.J., A systematic analysis of global anemia burden from 1990 to 2010 // Blood, 2014. Vol. 123. P. 615–624.

18. Polefka T.G., Bianchini R.J., Shapiro S. Interaction of mineral salts with the skin: a literature survey // *Int. J. Cosmet. Sci*, 2012. Vol. 34. P. 416–423.

19. Popot M.A., Ho E.N.M., Stojiljkovic N., Bagilet F., Remy P., Maciejewski P. Interlaboratory trial for the measurement of total cobalt in equine urine and plasma by ICP-MS // *Drug Test Anal*, 2017. Vol.9. № 9. P.1400–1406.

20. Simonsen L.O., Harbak H., & Bennekou P. Cobalt metabolism and toxicology-abrief update // *Science of the Total Environment*, 2012. Vol. 432. P. 210–215.

CHANGES OF THE ELEMENTAL STATE OF BLOOD IN CHILDREN WITH IRON DEFICIENCY ANEMIA IN THE PROCESS OF THERAPY

G.P. Zubritskaya, E.I. Venskaya, A.S. Skarabhatava, L.M. Lukyanenko, N.N. Klimkovich, T.I. Kozarezova, E.I. Slobozhanina

The elemental state of plasma and erythrocytes of children with iron deficiency anemia (IDA) at the age of 0–17 years and also newborns with IDA before and after treatment was assessed. It was found that the iron ion level in plasma of children with IDA (5–17 years) after ferrotherapy was significantly increased compared to the group of children before treatment. It was shown that in erythrocytes of such children after ferrotherapy, the content of calcium ions is significantly increased, and otherwise, cobalt content is significantly reduced in comparison with the values before treatment. The decreasing of the zinc content was found in the erythrocytes of newborns with anemia (0–3 months) compared to the group of children with IDA 5–17 years old. It was shown that anemic conditions cannot be regarded as a metabolic imbalance of only iron, changes of levels other microelements in plasma and erythrocytes prove their contribution towards the formation of anemic conditions and points to the necessity of searching for additional ways of correcting and treatment of the revealed disorders.

Keywords: children, iron deficiency anemia, elemental status.

УДК 550.47

ЖЕЛЕЗО В ЭКОСИСТЕМАХ МОЛДАВИИ

И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, Т.И. Богатая, И.С. Мезенцева

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, Молдова, e-mail: imkapital@mail.ru, kapitalim@mail.ru*

В статье проведен анализ содержания железа в почвах, природных водах, донных отложениях, растениях, организме животных и человека на территории Молдавии. В целом экосистемы этой страны характеризуются высоким статусом железа.

Ключевые слова: микроэлемент, железо, концентрация, экосистема, экологический статус.

Введение

Железо (Fe), относящееся к наиболее распространенным на Земле элементам, в растениях и организме животных содержится в сотни раз меньше по сравнению с литосферой, но является жизненно необходимым для растений, животных и человека микроэлементам. Дефицит железа приводит к ослаблению роста растений и снижению их урожайности, а у животных и человека вызывает железистую анемию. Избыток железа в организме тоже вреден, поскольку может вызывать сидероз глаз и легких [1].

На территории Молдавии в 1960–1980-е годы были получены данные о содержании Fe как микроэлемента в основном в растениях и водах. Изучению Fe в почвах, где он является макроэлементом, уделялось гораздо меньше внимания. Оценка экологического статуса Fe для животных и человека в Молдавии целенаправленно не проводилась. Более того, в последние пять десятилетий этот химический элемент практически выпал из поля зрения молдавских исследователей. Между тем, появились сообщения о широком распространении анемии среди населения Республики Молдова, вызываемой недостатком Fe в продуктах питания [14].

В связи с этим возникла необходимость оценки статуса Fe в экосистемах Молдавии на основе авторских и имеющихся в научной литературе данных, что и определяет цель настоящего исследования.

Материалы и методы

Для изучения содержания Fe в долине Днестра на участке от с. Косоуцы на севере до с. Незавертайловка на юге с участием авторов были взяты почвенные образцы в слое 0–40 см в крупных ареалах распространения типов и подтипов почв. При этом для лабораторного анализа составлялась усредненная проба из 10 образцов, взятых в пределах отдельного почвенного ареала. В местах взятия почвенных образцов отбирались также растения подсолнечника (надземная часть). Всего таким способом были взяты образцы в двенадцати почвенных ареалах [3].

На 11 створах, расположенных в черте крупных населенных, ниже плотины Дубосарской ГЭС и при выходе Днестра за пределы Молдавии, а также в колодцах и водных объектах, питающихся за счет местного стока, были взяты пробы воды, которые отбирались на расстоянии 3–5 м от берега на глубине 0,2–0,3 м от поверхности воды [5].

Отбор проб донных отложений производился с помощью трубчатого пробоотборника на расстоянии 1 м от берега на глубину до 40 см донного грунта в водных объектах днестровской долины. Всего было отобрано 43 образца донных отложений [6].

Протяженность исследуемого участка долины реки Днестр составила около 300 км. Содержание Fe в полученных образцах определялось атомно-абсорбционным способом с использованием спектрофотометра Aanalyst800 фирмы Perkin Elmer.

В 2017 году на территории левобережной части долины Днестра дополнительно были собраны образцы волос и ногтей жителей, волосяного покрова коз (хвост), коров (кисть хвоста) и кроликов, когтей кур, зерна пшеницы, кукурузы, семян подсолнечника. Для лабораторного анализа из собранного биоматериала составлялись усредненные пробы, которые включали следующее количество образцов для лесостепного района долины: шерсть коз – 15, коров – 12, кроликов – 18, зерна пшеницы – 23, зерна кукурузы – 5, семян подсолнечника – 5; для степного района: шерсть коз – 11, коров – 10, кроликов – 12, зерна пшеницы – 22, зерна кукурузы – 5, семян подсолнечника – 5, когтей кур домашних – 16, из птицефабрик – 25. Усредненные пробы волос и ногтей (по 45 образцов) составлялись для жителей степного района в возрасте от 2 до 75 лет. Определение содержания железа в усредненных пробах проводилось с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборах квадрупольного масс-спектрометра Nexion 300D (Perkin Elmer, США) [8].

Результаты и обсуждение

Данные о содержании Fe в начальном звене его круговорота в экосистемах – почвах представлены в таблице 1, из которой следует, что количество этого элемента в верхнем слое (0–40 см) почвенного покрова днестровской долины варьирует в значительных пределах: от 12300 до 37700 мг/кг.

Таблица 1

Содержание железа в почвах долины реки Днестр, мг/кг

Почва	Диапазон значений	Среднее
Серая лесная почва	–	37700
Чернозем выщелоченный	25000–27000	26000
Чернозем типичный	20000–24400	22200
Чернозем обыкновенный	15000–30200	23067
Чернозем карбонатный	12300–27200	19086
Чернозем южный		26200
Все типы	12300–37700	23600

Наибольшее содержание Fe зафиксировано в серой лесной почве, наименьшее – в черноземе карбонатном. В целом наблюдается тенденция к уменьшению валового Fe по мере усиления аридности почвообразующих условий и нарастания в почвах карбонатов. Нарушает эту тенденцию чернозем южный, близкий по генезису к чернозему карбонатному. Однако, концентрация Fe, установленная в ареале южного чернозема, не выходит за пределы диапазона вариаций Fe в карбонатном черноземе. Кроме того, единственные в Молдавии два ареала южного чернозема расположены в зоне влияния ГРЭС, длительное время работавшей на угле.

Статистически значимой взаимосвязи Fe с другими металлами в почве изучаемой территории не выявлено, за исключением марганца и цинка. Положительный коэффициент корреляции между содержанием в почве Fe и Mn составил 0,792, в то время как для Fe и Zn – всего 0,590 на 5%-ном уровне значимости [3, 4].

Среднее содержание Fe в почвах по данным различных авторов составляет 38000–40000 мг/кг [2, с. 67]. В почвах изучаемого региона этот показатель значительно ниже (23600 мг/кг), и лишь для серой лесной почвы (37700 мг/кг) почти достигает среднемирового значения, что свидетельствует о потенциально возможного проявления дефицита Fe в пищевых цепях, по крайней мере, некоторых экосистем. Снижению биодоступности Fe в регионе исследования способствует нейтральная и слабощелочная реакция почв и наличие в них значительного количества карбонатов.

Важным показателем экологического статуса того или иного химического элемента, является его содержание в водах, отражающего наличие водорастворимых форм элемента в почвах и породах на площади водосбора водных объектов. В поверхностных водах лесостепной и степной зоны обычно наблюдается низкое содержание металлов вследствие их связывания трудно растворимыми гуминовыми кислотами черноземов и карбонатами.

По данным прошлых лет известно, что концентрация Fe в водных объектах Молдавии варьировала в следующих пределах (мг/л) [9, с. 57]: р. Днестр – 0,05–0,25; реки малые – 0,01–0,8; водохранилища, пруды – 0,01–0,25; ручьи – 0,005–0,65; колодцы – 0,02–0,70; подземные пресные – 0,01–4,4; подземные соленые – 0,1–6,8. В районе г. Бендеры за период 1984–2010 гг. содержание Fe в р. Днестр варьировало от следов до 0,39 мг/л при среднем значении $0,09 \pm 0,07$ мг/л, с 2001 года стала проявляться тенденция к возрастанию Fe в днестровской воде [7]. По новым данным, полученным на участке Днестра, протяженностью 300 км, среднее значение концентрации Fe составило 0,875 мг/л. Значительные концентрации Fe (в среднем 0,258 мг/л) были обнаружены также в Кучурганском лимане (табл. 2).

Таблица 2

Содержание железа в водных объектах Молдавии

Водные объекты	Вода, мг/л		Седименты, мг/кг 4воздушно-сухого вещества	
	Диапазон значений	Среднее значение	Диапазон значений	Среднее значение
р. Днестр	<0,050–3,338	0,875	8630–39600	16700
Кучурганский лиман	<0,050–0,960	0,258	3700–22700	14600
Малые реки	<0,050	<0,050	12800–29000	18300
Пруды	<0,050	<0,050	24300–28000	26600
Все водотоки и водоемы	<0,050–3,338	0,480	3700–39600	18004
Колодцы	<0,050	<0,050	–	–

Важно отметить, что р. Днестр и р. Кучурган, образующая лиман при впадении в Днестр, являются транзитными водотоками по отношению к изучаемой территории. Поэтому повышенное содержание в них Fe может быть обусловлено транзитной составляющей. Кроме того, Кучурганский лиман длительное время используется в качестве водоема-охладителя тепловой электростанции. В местных водоемах и водотоках, а также в грунтовых водах концентрация Fe достаточно низкая и, как правило, не превышает 0,05 мг/л (табл.2).

Неотъемлемым компонентом водных экосистем являются донные отложения. Как следует из таблицы 2, количество Fe, депонированного в донных отложениях водных объектов, сопоставимо с его содержанием в почвах.

Таким образом, в почвах и водных экосистемах Молдавии в целом явного дефицита Fe не наблюдается, а в важнейшей водной артерии страны реке Днестр содержание этого химического элемента можно считать повышенным. Уместно также отметить, что даже на бедных железом почвах, как правило, не отмечается его абсолютного дефицита для растений. Недостаток легкорастворимых форм Fe обычно фиксируется лишь для определенных сельскохозяйственных культур [1].

Содержание Fe в некоторых сельскохозяйственных растениях на изучаемой территории представлено в таблице 3. Согласно [2, с. 112], нормальные уровни Fe в растениях заключены в интервале 50–500 мг/кг. Исходя из этих критериев, в надземной части подсолнечника, произрастающего в долине Днестра, содержится оптимальное количество Fe, в то время как в семени подсолнечника, зерне пшеницы и кукурузы зафиксированы дефицитные концентрации этого микроэлемента.

Наиболее интенсивно Fe накапливалось в надземной части подсолнечника на черноземе типичном и серой лесной почве. По мере ухудшения условий влагообеспеченности и нарастания карбонатов при переходе к обыкновенному и карбонатному чернозему накопление Fe подсолнечником уменьшалось.

В подсолнечнике, как и в почве, выявлена статистически значимая (на 5 % уровне) положительная корреляционная взаимосвязь между Fe и Mn (коэффициент корреляции составил 0,742) [3, 4], свидетельствующая о синхронном поглощении растением этих металлов.

В целом сельскохозяйственные растения Молдавии характеризуются значительным накоплением железа. В частности, в надземной части подсолнечника ранее было установлено Fe 200–1800 мг/кг, в его семени – 100–900 мг/кг, в зерне злаковых – 500–600 мг/кг, кукурузы – 300–900 [9, с. 48]. Эти данные свидетельствуют в основном об оптимальном и избыточном содержании Fe в сельскохозяйственных культурах Молда-

ви. Все же, согласно таблице 3, нельзя исключать наличие в ряде случаев дефицитных концентраций Fe в растениях.

Таблица 3

Содержание железа в сельскохозяйственных растениях долины реки Днестр, мг/кг воздушно-сухого вещества

Растение	Диапазон значений	Среднее
Подсолнечник (надземная часть)	177,4–386,2	272,6
Подсолнечник (семя)	33,2–51,3	42,2
Пшеница (зерно)	39,4–54,0	45,6
Кукуруза (зерно)	18,1–31,7	24,9

Важное экологическое значение имеет содержание Fe в кормах сельскохозяйственных животных, для которых установлены следующие пороговые концентрации Fe (мг/кг воздушно-сухого вещества) [2, с. 114]: недостаток (нижняя пороговая концентрация) – до 25 мг/кг; норма (пределы нормальной регуляции) – 25–50 мг/кг; избыток (верхняя пороговая концентрация) – ≥ 300 мг/кг. Исходя из этих пределов, в дикорастущих травах Молдавии, как и в сельскохозяйственных культурах, имеет место повышенное содержание Fe. Так, в дикорастущих злаковых, преобладающих среди пастбищных видов, концентрация Fe составляет: 150–1370 мг/кг сухого вещества, бобовых – 70–1020 мг/кг [9, с. 50]. Другие семейства дикорастущих трав содержат соизмеримое количество микроэлемента.

Распространенные в Молдавии древесные виды растений также накапливают много Fe [9, с. 51]: дуб: листья – 120–1800, ветки – 80–1200; граб: листья – 200–1500, ветки – 100–700; вяз: листья – 200–4000, ветки – 150–3000 мг/кг сухого вещества.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют сделать вывод о том, что в почвах Молдавии биодоступные формы Fe являются достаточными как для оптимального, так и избыточного накопления этого микроэлемента растениями.

Значительное количество Fe аккумулируют также грибы. В шампиньонах, выросших в пойме Днестра, содержание Fe достигало 144 мг/кг сухого вещества, против 55 мг/кг выращенных в искусственных условиях [13].

Эффективным интегральным биоиндикатором химических элементов в окружающей среде являются пчелы и продукты их жизнедеятельности. В долине Днестра содержание Fe в теле медоносных пчел составило 189 мг/кг в лесостепном и 333 мг/кг степном районе. Значительное количество Fe обнаружено в прополисе: в лесостепном районе – 132 мг/кг, степном – 486 мг/кг. В меде концентрация Fe невелика: в лесостепном районе – 7,62 мг/кг, степном – 2,04 мг/кг [12].

Данные о содержании Fe в образцах биоматериалов животных и человека, собранных в долине Днестра, представлены в таблице 4. Эти данные следует рассматривать как предварительные, требующие последующего уточнения на основе более объемных выборок. Тем не менее, необходимо отметить существенное превышение Fe в волосяном покрове крупного рогатого скота и кроликов в степном районе по сравнению с лесостепным районом долины. Как указывалось выше, такая же закономерность проявилась по результатам биоиндикации Fe на основе пчел и прополиса. В когтях домашних кур, выращенных в крестьянских хозяйствах на основе местных кормов, содержание Fe в 6 раз выше, чем у кур, выращенных на птицефабриках, где используется значительная доля импортных кормов.

В литературе имеется обширный материал по содержанию Fe в шерсти крупного рогатого скота из различных регионов. Так, содержание Fe в шерсти коров составило в Московской области – $38,7 \pm 1,9$ мг/кг, Северной Осетии – $62,4 \pm 8,3$ мг/кг, Кабардино-Балкарской республики – $30,7 \pm 3,4$ мг/кг (2003 г); $34,0 \pm 4,1$ мг/кг (2004 г.) [2, с. 333], Челябинской области для коров молочной продуктивности – 263 мкг/кг, мясной продуктивности – 208 мкг/кг [10, с. 163].

Таблица 4

Содержание железа в образцах биоматериалов животных и человека, мг/кг

Район	Козы (волосы хвоста)	Коровы (волосы кисти хвоста)	Кролики (шерсть)	Куры (когти)		Человек	
				домашние	п/фабрики	волосы	ногти
Степной	184 ± 28	521 ± 78	99 ± 15	285 ± 43	46 ± 7	64	125
Лесостепной	211 ± 32	213 ± 32	39 ± 6				

Приведенные примеры показывают, что статус Fe в организме крупного рогатого скота в долине Днестра можно оценить как высокий.

Нормальное содержание Fe в волосах человека по данным разных авторов заключены в интервале (3,0)---5,0–25---(75) мг/кг [11, с. 254]. Например, среднее содержание Fe в волосах жителей Оренбургской области составляет $27,2 \pm 1,84$ (мг/кг), среднероссийские значения составляют на уровне 25 центилей – 11 мг/кг, 75 центилей – 24 мг/кг [10, с. 40]. Исходя из этих критериев, статус Fe в волосах жителей днестровской долины является высоким (64 мг/кг), даже с учетом того, что референтные значения концентраций, заключенные в интервале 25–75 центилей, будут несколько ниже.

Выводы

1. В почвах Молдавии среднее содержание Fe ниже среднемирового значения, что свидетельствует о потенциально возможном проявлении дефицита Fe в пищевых цепях, по крайней мере, некоторых экосистем.

2. В водных экосистемах Молдавии в целом явного дефицита Fe не наблюдается, а в важнейшей водной артерии страны реке Днестр содержание этого химического элемента можно считать повышенным, количество Fe, депонированного в донных отложениях, сопоставимо с его содержанием в почвах.

3. В целом сельскохозяйственные растения Молдавии накапливают оптимальное и избыточное содержание Fe, но нельзя исключать наличие в ряде случаев дефицитных концентраций Fe в растениях.

4. Предварительные оценки указывают на высокий статус Fe в организме животных и человека в долине Днестра.

Литература

1. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 315 с.
2. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементов / Отв. ред. Т.И. Моисеенко. М., 2018. 386 с.
3. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. Биогенные микроэлементы в почвах и растениях долины Днестра // Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM. Chișinău, 2011. Nr. 2. P. 122–132.

4. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Голубкина Н.А. О взаимосвязи микроэлементов Se, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd в компонентах экосистем долины Днестра // Проблемы региональной экологии, 2011. № 6. С. 174–180.

5. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. О содержании Fe, Mn, Zn, Ni, Se, Cu, Pb, Cd в поверхностных и грунтовых водах Молдовы // Проблемы региональной экологии, 2012. № 3. С. 41–45.

6. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Голубкина Н.А., Шешницан С.С., Шешницан Т.Л. Седименты как источник микроэлементов для восстановления эродированных почв Молдовы // Проблемы региональной экологии, 2015. № 4. С. 38–43.

7. Капитальчук И.П., Кирста Д.Г., Ершов Л.А., Вашкевич А.А., Капитальчук М.В., Колумбина Л.Ф., Тышкевич Т.В. Динамика гидрохимических показателей загрязнения вод Днестра в районе Бендер за период 1984-2008 гг. // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья. Мат-лы III Междунар. научно-практ. конф. Тирасполь: Изд-во Приднестровского ун-та, 2009. С. 79–81.

8. Капитальчук М.В. Проблемные вопросы биогеохимии йода в Приднестровье // Вестник Приднестровского университета. Серия «Медико-биологические и химические науки», 2018. № 2 (59). С. 36–44.

9. Кирилюк В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. Кишинев: Pontos, 2006. 156 с.

10. Оценка элементного гомеостаза человека и животных / С.А. Мирошников, С.В. Нотова, С.В. Мирошников, С.В. Лебедев, О.А. Завьялов, А.Н. Фролов. Оренбург: ИПК Университет, 2016. 220 с.

11. Скальная М.Г., Нотова С.В. Макро- и микроэлементы в питании современного человека: эколого-физиологические и социальные аспекты / Под. ред. В.А. Тутельяна, А.В. Скального. М.: РОСМЭМ, 2004. 310 с.

12. Шешницан С.С., Голубкина Н.А., Капитальчук М.В. Особенности биоаккумуляции селена в экосистемах, контрастных по ландшафтно-геохимическим условиям // Вестник Омского государственного аграрного университета, 2016. № 3 (23). С. 107–114

13. Kapitalchuk I., Golubkina N., Sheshnitsan S., Kapitalchuk M., Sheshnitsan T. Selenium and other elements accumulation by higher fungi in ecosystems of the Dniester river valley // Studia Universitatis Moldaviae. Seria «Științe reale și ale naturii», 2014. Nr. 6 (76). P. 103–107.

14. Sturza R. Microelementele în produse alimentare // Microelementele în componentele biosferei și aplicarea lor în agricultură. Coord. S.I. Toma. Chișinău: Pontos, 2016. P. 174–194.

IRON IN THE ECOSYSTEMS OF MOLDOVA

I.P. Kapitalchuk, M.V. Kapitalchuk, T.I. Bogataya, I.S. Mezentseva

The article analyzes the content of iron in soils, natural waters, bottom sediments, plants, animals and humans on the territory of Moldova. In general, the ecosystems of this country are characterized by a high iron status.

Keywords: trace element, iron, concentration, ecosystem, ecological status.

УДК: 550.47

ОТЛИЧИЯ В СОДЕРЖАНИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ ЗДОРОВЫХ И БОЛЬНЫХ ЖИТЕЛЕЙ ГОРОДА КАМЕНКА

М.В. Капитальчук¹, Н.В. Зубко², Ю.Д. Драгомарецкий²

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь,
Приднестровье, Молдова, e-mail: kapitalim@mail.ru

²Каменская ЦРБ, клиничко-диагностическая лаборатория,
Каменка, Приднестровье, Молдова, natalia.padurari@mail.ru

В данной работе проанализировано содержание Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe в организме условно здоровых жителей г. Каменка и жителей этого города с выраженными нарушениями функционирования организма. Выявлено, что у здоровых жителей содержание элементов в сыворотке крови в основном соответствует физиологической норме, но наблюдается преимущественно повышенное содержание Ca и Mg, а у жителей с выраженным нарушением функционирования организма наблюдается выраженный дисбаланс элементов, со значительным превышением норм по содержанию Ca и Mg. В связи с чем, был сделан вывод, что жесткая питьевая вода влияет на содержание Ca и Mg в организме жителей, употребляющих ее. Однако, влияние это особенно четко проявляется в организме людей с выраженными нарушениями функционирования организма, в то время как у здоровых людей содержание этих элементов находится в пределах нормы.

Ключевые слова: элементы, сыворотка крови, влияние жесткой воды, г. Каменка.

Введение

Изучение биологической роли макро- и микроэлементов на протяжении последних десятилетий является одним из актуальных направлений науки о жизни. Социальный интерес к проблемам, совершенствование диагностической и методологической базы стимулирует изучение как фундаментальных и прикладных аспектов биологической роли химических элементов в жизнедеятельности человека, так и влияние биогеохимических условий региона проживания [1, с. 9]. Несмотря на очевидные успехи в области геохимии литосферы, океана, космохимии и биологических наук, мы слабо знаем среду своего обитания, ее свойства и тенденции эволюции [4]. Доказано, что от химического элементного состава среды обитания организмов зависит их морфологическая и физиологическая изменчивость, размножение, рост и развитие. Поэтому нарушение баланса химических элементов в среде вызывает патологические изменения в организме животных и человека [1, с. 21].

Согласно классификации, основанной на биологической роли элементов в организме млекопитающих животных и человека Ca, P, K, Na, Mg, Cl, Fe, относятся к жизненно-необходимым [2]. Данные элементы участвуют в поддержании осмотического давления и кислотно-основного состояния (K, Na, Cl), играют важную роль в процессах свертывания крови, кроветворения и клеточного дыхания (Ca, Fe), участвуют в построении костной ткани и клеточных мембран (Ca, P) [3, с. 342–346], влияют на процессы нервной деятельности, на состояние мышечной и сердечнососудистой систем (Na, K, Ca, Mg) [7, с. 192–205]. Эти биогенные элементы поступают в организм человека с водой, растительной и животной пищей [9, с.204].

Исследования содержания Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe в сыворотке крови жителей г. Каменка выявили существенный дисбаланс рассматриваемых элементов, избыток наблюдался для Mg (45 %), Ca (20 %), P (23 %), Fe (14 %), недостаток для Na (24 %), K

(19 %) и Cl (14 %) [5]. Однако, рассматриваемая выборка в данном исследовании, включала людей, с достаточно сильно выраженными нарушениями функционирования организма. Поэтому цель работы – выявить возможные различия содержания Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe в сыворотке крови условно здоровых и больных людей города Каменка.

Методы

Сбор образцов сыворотки крови и их анализ на элементы Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe производился в клинично-диагностической лаборатории ГУ «Каменская ЦРБ». Анализы проводились фотоколориметрическим методом на биохимическом анализаторе Stat Fax 3300, реактивами фирмы «Human» и «Ольвекс». Были получены данные содержания элементов в сыворотке крови от 30 условно здоровых (без выраженных патологий функционирования организма) жителя города Каменка. Для сравнения использовались результаты нашей работы [5], в которой исследовались 195 жителей г. Каменка с выраженными патологиями в функционировании организма, т. е. больными (эндокринные, сердечно-сосудистые, желудочно-кишечные заболевания).

Лабораторный анализ питьевой воды, потребляемой жителями этого города, был выполнен в Республиканском центре гигиены и эпидемиологии (г. Каменка). Обработка результатов исследования производилась стандартными статистическими методами.

Результаты

Из таблицы 1 мы видим, что по всем элементам, за исключением кальция и хлора, границы наблюдаемого диапазона значений, не выходит за пределы установленной нормы содержания этих элементов в организме здоровых людей.

Таблица 1

Содержание элементов в организме здоровых жителей г. Каменка

Элементы ммоль/л	Норма	Диапазон	Среднее значение	Стандартное отклонение
K	3,6–5,5	3,64–5,21	4,47	0,49
Ca	2,02–2,60	2,11–2,8	2,28	0,13
Na	135,0–155,0	135,1–151,7	140,4	4,02
Cl	97,0–108,0	96,6–107,1	102,7	2,8
Mg	0,80–1,0	0,81–1,01	0,93	0,06
P	0,80–1,61	0,86–1,58	1,19	0,18
Fe*	8,8–30,0	10,7–30,2	19,1	4,9

* мкмоль/л

Таблица 2

Содержание элементов в организме жителей г. Каменка с выраженным нарушением функционирования организма

Элементы ммоль/л	Норма	Диапазон	Среднее значение	Стандартное отклонение	Кол-во человек
K	3,6–5,5	2,1–9,1	4,6	0,94	144
Ca	2,02–2,60	1,2–3,5	2,4	0,33	190
Na	135,0–155,0	96,0–189,2	141,7	15,19	91
Cl	95,0–108,0	62,9–121,4	100,9	6,7	117
Mg	0,8–1,0	0,42–1,68	1,0	0,18	189
P	0,80–1,61	0,84–2,34	1,4	0,33	158
Fe*	9,0–31,3	7,6–39,8	22,2	7,79	141

* мкмоль/л

Для кальция характерен избыток (3 %), а для хлора наблюдается недостаток (3 %). Уровень магния, натрия, фосфора и железа в организме условно здоровых людей находится в пределах нормы, однако у 10 % обследуемых показатели содержания магния в сыворотке крови занимают верхний предел нормы.

В таблице 2 представлены результаты по содержанию элементов в организме жителей г. Каменка с выраженным нарушением функционирования организма. Из данной таблицы видно, что по всем элементам границы наблюдаемого диапазона значений выходит за пределы установленной нормы содержания этих элементов в организме больных людей, хотя их средние значения соответствуют этим нормам.

Сопоставляя данные исследования элементного статуса у жителей города Каменка, страдающих различными хроническими заболеваниями [5], с показателями содержания Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe в организме здоровых жителей, можно отметить, что диапазон значений по всем элементам значительно варьирует у больных людей, а у здоровых сохраняется в пределах нормы. Хотя, тенденция к высокому содержанию Ca, Mg и низкому Na, наблюдается и в том и другом случае.

Питьевая вода является незаменимым источником Ca, Mg, K, которые присутствуют в ней в виде двухвалентных ионов, биологически доступных и легко всасываемых. О наличии связи содержания кальция и магния в организме человека с их уровнем в питьевой воде свидетельствуют имеющиеся в научной литературе публикации [6, 10]. Минимальные концентрации этих биоэлементов в питьевой воде региона проживания сопровождались низкими значениями их содержания в волосах жителей этих территорий. В то же время повышенная концентрация в питьевой воде кальция и магния сочеталась с увеличением их накопления в волосах [10]. Изучение минерального состава источников питьевого водоснабжения является принципиальным для понимания специфики элементного статуса населения [6].

Таблица 3

Соотношение нормы, избытка и недостатка в разные возрастные периоды у жителей г. Каменка с выраженным нарушением функционирования организма (%)

Элементы		до 30 лет	30–40 лет	40–50 лет	50–60 лет	60 и выше	Всего
Ca	Норм.	63	80	80	76	74	74
	Изб.	25	20	15	20	19	20
	Недост.	12	-	5	4	7	6
Mg	Норм.	60	44	50	51	45	49
	Изб.	30	56	50	39	50	45
	Недост.	10	-	-	10	5	6
Na	Норм.	55	63	56	65	63	62
	Изб.	-	-	22	20	17	14
	Недост.	45	37	22	15	20	24
K	Норм.	86	92	92	81	76	81
	Изб.	-	-	-	13	9	7
	Недост.	14	8	8	6	15	12
Cl	Норм.	88	82	69	82	73	78
	Изб.	6	9	8	7	8	8
	Недост.	6	9	23	11	19	14
P	Норм.	58	69	93	78	82	77
	Изб.	42	31	7	22	18	23
Fe	Норм.	82	91	73	83	79	81
	Изб.	9	9	27	11	16	14
	Недост.	9	-	-	6	5	5

Природные воды – очень важная часть биосферы. В них протекает значительная часть химических реакций, они являются транспортными путями для перераспределения химических элементов между биогеоценозами. Вода – это «кровь ландшафта», она находится в сложных обратимых взаимоотношениях с организмами, горными породами, атмосферой. Важнейшими компонентами вод ландшафта являются растворенные вещества, которые находятся в виде ионов, среди которых преобладают Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- [8, с.63].

Водоснабжение города Каменка осуществляется из подземных источников- артезианских скважин, также частично используется вода от каптажа с. Окница. По своему качеству водопроводная вода города соответствует санитарным нормам СанПиН 2.1.4.1074-07. Показатели, на которые мы обратили внимание, это общая жесткость (300 мг/дм^3) и сухой остаток (922 мг/дм^3). Значения по этим показателям близки к крайним значениям нормы, хотя и не превышают ее. Исходя из этих данных, очевидно, что питьевая вода может являться причиной повышенного содержания в организме жителей города Каменка кальция и магния. Показатели железа ($0,18 \text{ мг/дм}^3$) и хлоридов (163 мг/дм^3) в питьевой воде средние.

Как показывает таблица 3, избыток кальция в сыворотке крови хронически болеющих людей наблюдается во всех рассматриваемых нами возрастных группах. Причем, процентное соотношение случаев с превышениями этого элемента соизмеримо в разных выборках, за исключением группы от 40 до 50 лет.

Недостаток кальция встречается гораздо реже в возрастных группах с 30 до 50 лет. Очевидно, это связано с тем, что после 35 лет организм под действием гормона паращитовидной железы «перекачивает» кальций из костей в кровь и к 70 годам теряет до 30 % запасов кальция. В то же время у значительного числа людей старше 50 лет мы наблюдаем избыток кальция (около 20 %) и гораздо реже (4–7 %) его недостаток в сыворотке крови. Случаи с избытком магния в организме людей с выраженным нарушением функционирования организма исследуемого региона встречаются еще чаще (45 %), что близко к повторяемости его нормального содержания (49 %). Если для Ca и Mg характерен преимущественно их избыток в сыворотке крови, который одинаково часто встречается в разных возрастных группах, то для Na и K наблюдаем преимущественно их недостаток, а избыток наблюдаем только после 40 лет для Na и после 50 лет для K. Схожая тенденция к недостатку во все возрастные периоды наблюдается также у хлора, особенно заметная после 40 лет. Возможно, это обусловлено тем, что потребление хлора тесно связано с потреблением натрия. Фосфора в организме болеющих людей отмечено нормальное содержание (77 %) и может быть его избыток (23 %). Из-за широкого распространения в пищевых продуктах фосфорсодержащих соединений дефицит фосфата маловероятен при использовании сбалансированной диеты, составленной из разнообразных продуктов. К тому же всасываемость фосфора из желудочно-кишечного тракта потенцирует сухое натуральное виноградное вино, свежие огурцы, лук, чеснок, петрушка, укроп. Отметим, что жителей города Каменка можно отнести к сельскому типу питания (домашние продукты питания, вино) [5].

Заключение

У здоровых жителей исследуемого региона содержание Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe в сыворотке крови в основном соответствует физиологической норме, но наблюдается преимущественно повышенное содержание Ca и Mg, а у жителей с выраженным нарушением функционирования организма наблюдается явный дисбаланс элементов, со значительным превышением норм по содержанию Ca и Mg.

Жесткая питьевая вода с высокими концентрациями солей Са и Mg влияет на содержание этих элементов в организме жителей, употребляющих ее. Однако, это влияние особенно четко проявляется в организме людей с выраженными нарушениями функционирования организма, в то время как у здоровых людей в результате гомеостаза содержание этих элементов находится в пределах нормы. Остается важным выявить причины нарушения гомеостаза, связанного с содержанием элементов в организме населения, употребляющих жесткую воду.

Литература

1. Биоэлементный статус населения Беларуси: экологические, физиологические и патологические аспекты / Под ред. Н.А. Гресь, А.В. Скального. Минск: Харвест, 2011. 352 с.
2. Георгиевский В.И., Анненков Б.П., Самохин В.Т. Минеральное питание животных. М.: Колос, 1979. 471 с.
3. Горячковский А.М. Справочное пособие по клинической биохимии. Одесса: ОКФА, 1994. 415 с.
4. Ермаков В.В. Геохимическая экология как следствие системного изучения биосферы / Тр. биогеохим. лаб. Том 23. 1999. С. 152–183.
5. Капитальчук М.В., Пэдуарь Н.В, Пэдуарь В.К. Оценка влияния гидрохимических показателей питьевой воды на содержание Са, Mg, Na, К, Р, Cl, Fe в организме человека // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы : Материалы VIII международной Биогеохимической Школы, посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет, 11– 4 сент. 2013 г. / Отв. ред. В.В. Ермаков. М.: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 261–264.
6. Корчина Т.Я. Корреляционные связи между концентрацией химических элементов в волосах аборигенов Тюменского севера и их содержанием в природных водах региона // Вестник восстановительной медицины. № 5а (28). 2008. С. 38–42.
7. Назаренко Г.И., Кишкун А.А. Клиническая оценка результатов лабораторных исследований. М.: Медицина, 2000. 544 с.
8. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд. 2. Учеб. пособие для студентов географ. и геолог. специальностей ун-тов. М., «Высшая школа», 1975. 341 с.
9. Руководство по клинической лабораторной диагностике. Ч. 3: Клиническая биохимия / Под ред. М. А. Базарновой, В. Т. Морозовой. Киев: Вища шк. Головное из-во, 1986. 279 с.
10. Скальная М.Г., Нотова С.В. Макро- и микроэлементы в питании современного человека: физиологические и социальные аспекты. М.: РОСМЭМ. 2004. 310 с.

DIFFERENCES IN THE CONTENT OF SOME ELEMENTS IN THE ORGANISM OF HEALTHY AND SICK RESIDENTS OF THE CITY OF KAMENKA

M.V. Kapitalchuk, N.V. Zubko, Yu.D. Dragomaretsky

This work analyzes the content of Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Fe in the body of conditionally healthy residents of Kamenka and residents of this city with pronounced disorders of the body's functioning. It turned out that in healthy residents, the content of elements in the blood serum basically corresponds to the physiological norm, but mainly there is an increased content of Ca and Mg, and in residents with a pronounced violation of the functioning of the body - an increased content a pronounced imbalance of elements is observed, with a significant excess of the norms for the content of Ca and Mg. In this regard, it was concluded that hard drinking water affects the content of Ca and Mg in the body of residents who use it. However, this effect is especially pronounced in the body of people with severe disorders of the functioning of the body, while in healthy people the content of these elements is within the normal range.

Keywords: elements, blood serum, influence of hard water, Kamenka.

УДК: 664:502.171; 664:658.567; 664.014/019; 664:658.562

ПРОФИЛАКТИКИ ПОЛИДИСЭЛЕМЕНТОЗОВ, ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ

Т.К. Крупская

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

В процессе исследования имеющихся на рынке продуктов питания и вторичного сырья пищевой промышленности на основании данных рентгенофлуоресцентного анализа показано, что вторичное пищевое сырье богато кальцием, калием, железом, цинком, серой и может конкурировать по этим показателям с водорослями. Выявлено, что имеющиеся на ранке хлебобулочные изделия не обеспечивают население необходимой частью суточной потребности в эссенциальных элементах. С применением изученного вторичного пищевого сырья (шроты масличных культур) в качестве физиологически функциональных ингредиентов были созданы обогащенные продукты питания, обеспечивающие не менее 30 % суточной потребности в биоэлементах для различных групп населения.

Ключевые слова: вторичное сырье, пищевая промышленность, рентгенофлуоресцентный анализ, биоэлементы, функциональные продукты, полидисмикроэлементозы.

Введение

Функциональные продукты при систематическом употреблении должны оказывать регулирующее действие на макроорганизм или те или иные органы и системы, обеспечивая без медикаментозную коррекцию их функции. К физиологически функциональным пищевым ингредиентам относят биологически активные и физиологически ценные, безопасные для здоровья, имеющие точные физико-химические характеристики ингредиенты, для которых выявлены и научно обоснованы свойства и установлены нормы ежедневного потребления в составе пищевых продуктов. Это пищевые волокна, витамины, в частности витамины-антиоксиданты, минеральные вещества, полиненасыщенные жирные кислоты и их источники, пробиотики, пребиотики, синбиотики. Термин «здоровое питание» предусматривает использование в рецептурах продуктов нового поколения экологически чистого сырья и полуфабрикатов, рациональное сочетание которых гарантирует полноценное обеспечение пищевыми и биологически активными веществами всех жизненно важных систем организма.

Хлебобулочные изделия входят в ежедневный рацион питания людей и могут рассматриваться как перспективная основа для конструирования пищевых продуктов функционального назначения, особенно для школьного и геронтологического питания. Следовательно, актуальным является создание изделий функционального назначения, обогащенных белком, минеральными веществами и пищевыми волокнами, которые будут повышать пищевую ценность готовых изделий, улучшать их органолептические показатели и понижать калорийность.

Цель работы – обоснование теоретических основ создания функциональных продуктов питания для определенных групп населения, имеющих полидисмикроэлементозы.

Материалы и методы

При разработке функциональных продуктов особого назначения (для определенных групп населения) в качестве обогащающих компонентов использовали вторичное рыбное сырье и сырье, полученное при переработке масличных культур.

Объектами исследования служило вторичное сырье пищевой промышленности.

Предмет исследования – биоэлементный состав вторичного пищевого сырья.

Проведенный биоэлементный анализ, показал, что вторичное сырье при производстве рапсового, подсолнечного, соевого и льняного масел (шрот) являются потенциальными источниками микро- и макроэлементов (цинк, медь, железо, марганец, селен, калий, кальций).

Методика «Определение массовой доли химических элементов в пробах растительного и животного происхождения методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе СЕР-01» МВИ.МН 3272–2009 позволяет оценить количественное содержание химических элементов во вторичном пищевом сырье (шрот масличных культур). Отобранные образцы высушивали в низкотемпературной лабораторной электропечи при температуре 40 °С, высушенные образцы тщательно измельчали в специальной мельнице. Для гомогенизации образцов вторичного пищевого сырья был применен метод вихреструйного дробления, который позволяет получить частицы, размеры которых не превышают 40 мкм. Измельченные образцы просеивали через сито лабораторное с размером ячейки сетки 200 меш. На весах из просеянной массы брали навеску в $(0,1000 \pm 0,0001)$ г. Навеску спрессовывали в таблетку диаметром 10 мм при помощи гидравлического пресса из комплекта спектрометра. Полученные таблетки упаковывали в спец пакеты и маркировали.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет получать данные о массовой доле 30 и более химических элементов в образце, без предварительной сложной и длительной пробоподготовки. Достоинства метода: возможность получения обзорного спектра по всем элементам в одном измерении; быстрота получения информации; минимальная пробоподготовка, без разрушения образца; изучение проб в различных матрицах; малые энергозатраты и реактивы; возможность проведение повторных измерений многократно.

Результаты и их обсуждение

Естественные нутриенты, содержащиеся в растительном сырье, позволяют использовать его для создания продуктов профилактической и оздоровительной направленности. На сегодняшний день в пищевой промышленности стоит вопрос создания продуктов, обладающих лечебно-профилактическим эффектом. Этот вопрос можно решить, если разрабатывать технологии комбинированных продуктов питания с использованием растительного сырья. В связи с этим производство новых видов продуктов питания с повышенным содержанием биологически ценных веществ, обусловленным подбором растительного сырья, является актуальным [1–5, 7–9].

Хлебобулочные изделия были и остаются одними из основных продуктов питания населения нашей страны. Ежедневное повсеместное потребление хлеба позволяет считать его одним из важнейших продуктов питания, пищевая ценность которого имеет первостепенное значение. Он обеспечивает более 50 % суточной потребности в энергии и до 75 % потребности в растительном белке. Поэтому создание хлебобулочных изделий функциональной направленности имеет большое значение для совершенствования рационов питания населения при наличии полидисмикрозелементозов [6].

В ходе исследования был проведен анализ имеющихся на белорусском рынке хлебобулочных изделий. Выявлено, что концентрация меди в готовом продукте не превышает 4,5 мкг/г, железа – 20,5 мкг/г, цинка – 14,5 мкг/г. Таким образом, употребление изученных видов хлебобулочных изделий не покрывает 30 % суточной потребности человека в исследованных элементах.

Были разработаны рецептуры функциональных продуктов питания – хлеба для различных групп населения (дети различных половозрастных групп, взрослые с повышенным индексом массы тела). В качестве физиологически функциональных ин-

гредиентов для хлебобулочных изделий нами предложены водоросли и шроты масличных культур. Результаты элементного анализа образцов функциональных ингредиентов представлены в таблицах 1–2.

Как видно из данных, представленных в таблицах 1–2, льняной шрот имеет самые низкие концентрации эссенциальных элементов среди всех исследованных образцов. Таким образом, льняной шрот не рекомендуется применять в качестве функционального ингредиента при изготовлении обогащенных продуктов питания. Остальные предложенные нами физиологически функциональные пищевые ингредиенты содержат эссенциальные элементы в больших концентрациях, чем различные сорта муки.

Результаты статистической обработки полученных данных представлены на рис. 1–5. Нами предлагается обогащение необходимыми микро- макроэлементами продуктов питания, доступных всем группам населения, а именно хлеба. Повысить содержание элементов в продукте позволит введение в него микроводорослей и шротов масличных культур, являющихся концентраторами кальция (до 15600 мкг/г), цинка (до 692,4 мкг/г), железа (до 299 мкг/г) – по результатам исследований образцов методом РФА.

Таблица 1

Количественное содержание биоэлементов в различных видах водорослей, мкг/г

Наименование водорослей	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Фукус (Fucus)	3523,4	3990,5	3,9	24,3	429,1	12,4	9,5
Спирулина (Spirulina plat.)	7420,7	878,7	0,5	10,8	297,9	0,3	4,0
Хлорелла (Chlorella vulgaris)	7144,1	1411,1	1,7	45,3	288,6	3,2	5,5

Таблица 2

Количественное содержание биоэлементов во вторичном сырье при производстве масличных и злаковых культур, мкг/г

Вид вторичного пищевого сырья	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	S	Se
Соевый шрот	4964,0	15600,0	48,0	299,0	927,0	692,0	6148,0	0,50
Рапсовый шрот	4717,7	3471,5	32,0	86,7	29,0	47,3	3657,4	0,40
Подсолнечника шрот	7296,0	2379,0	32,00	133,6	83,9	88,4	3435,7	0,60
Шрот льна	1725,8	530,5	5,6	18,9	7,8	25,1	1120,0	0,22

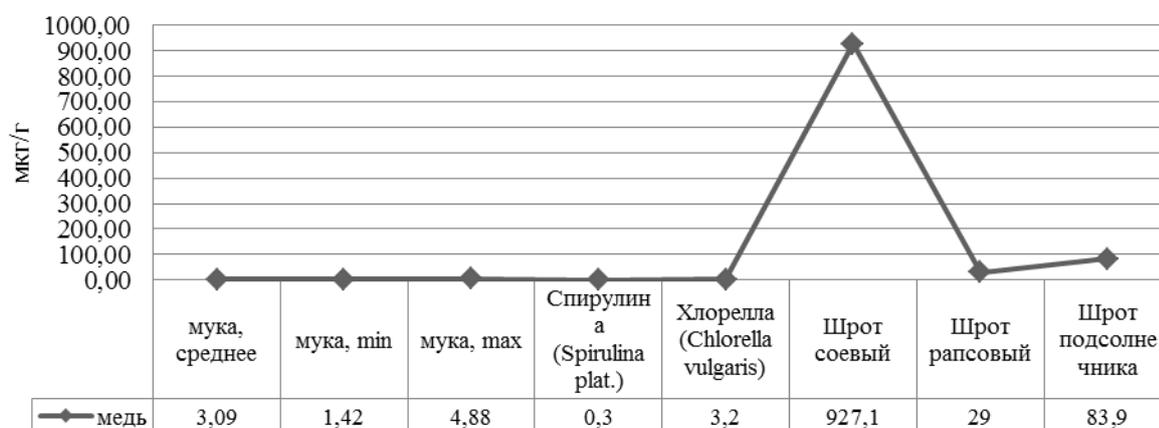


Рис. 1. Сравнительное содержание меди в муке и функциональных ингредиентах

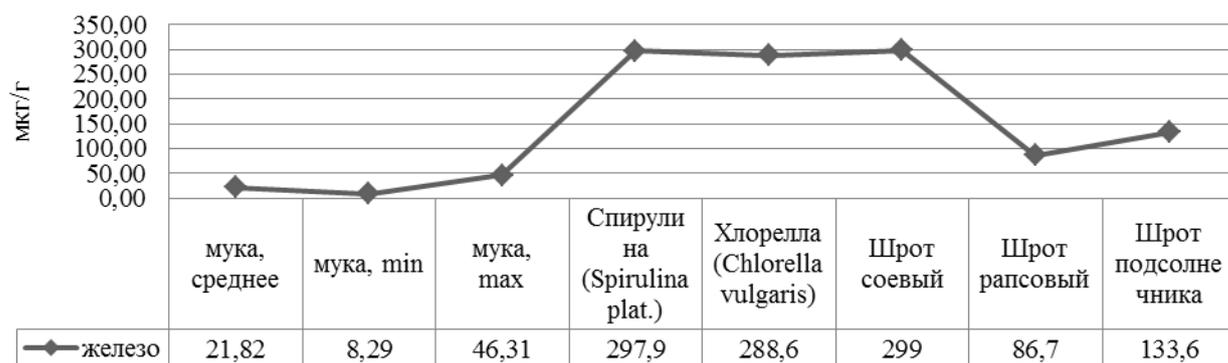


Рис. 2. Сравнительное содержание железа в муке и функциональных ингредиентах

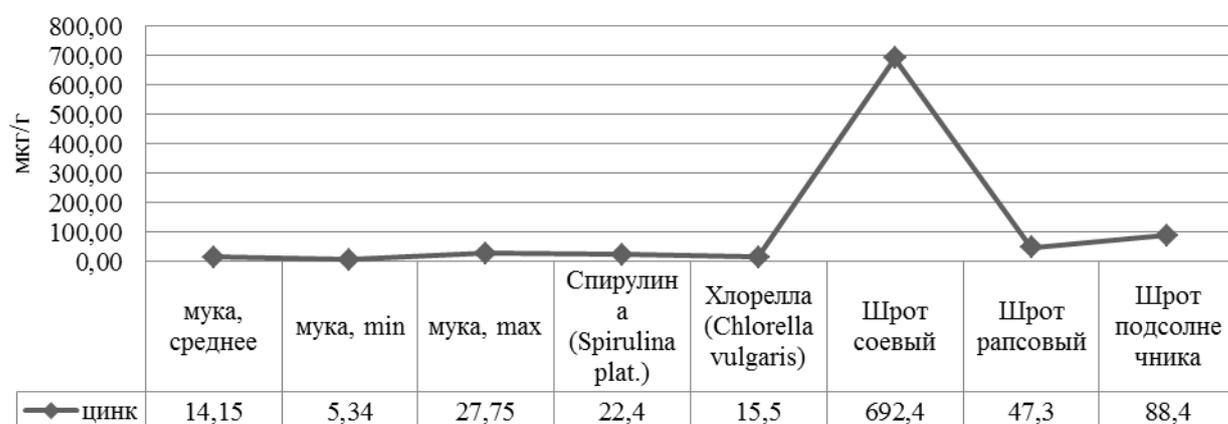


Рис. 3. Сравнительное содержание цинка в муке и функциональных ингредиентах

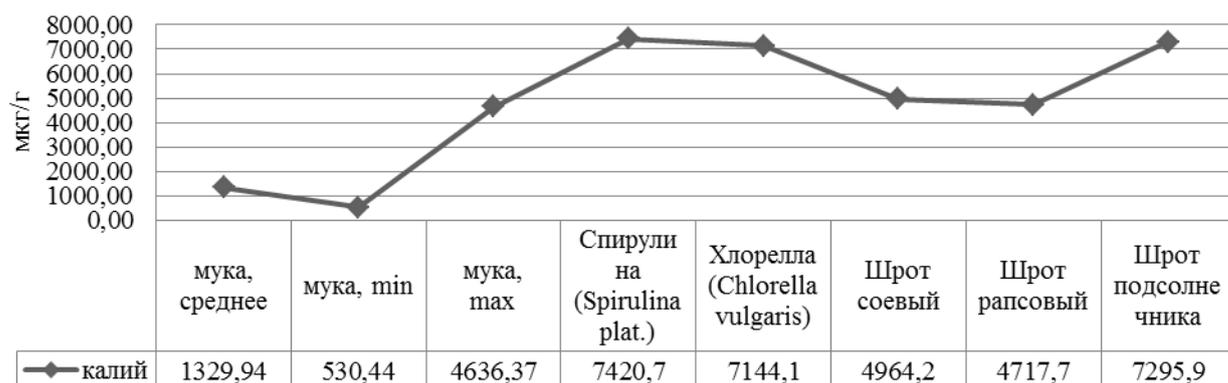


Рис. 4. Сравнительное содержание калия в муке и функциональных ингредиентах

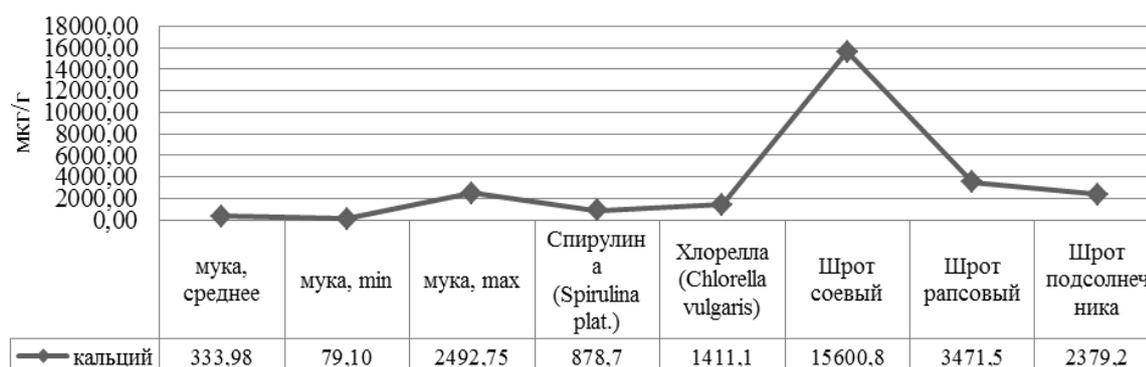


Рис. 5. Сравнительное содержание кальция в муке и функциональных ингредиентах

Как видно из представленных на рисунках 1–5 данных, предложенные функциональные ингредиенты (водоросли и шроты масличных культур) имеют сбалансированный элементный состав, содержат эссенциально значимые элементы (кальций, медь, железо, калий, цинк) в более высоких концентрациях, чем основа хлеба – мука различных марок. Для обогащения хлебобулочных изделий медью оптимальным функциональным ингредиентом является шрот соевый, железом – водоросли, шрот соевый и шрот подсолнечника, цинком – шрот соевый, калием – водоросли, шрот соевый, шрот рапсовый и шрот подсолнечника, кальцием – соевый и рапсовый шроты.

На основании полученных данных предложены рецептуры хлебобулочных изделий на основе СТБ 639–95 [9] с введением функциональных ингредиентов (водорослей и шротов) в объеме до 10 % от массы муки. Результаты элементного анализа образцов полученных изделий представлены в табл. 3–5.

Таблица 3

Количественное содержание эссенциальных элементов в хлебе с добавлением шрота подсолнечника, мкг/г

Элемент	Конц.	Ср.Стат.Погр.
Ca	1027.0320	± 59.30700
Cd	0.4478	± 0.10127
Cl	1488.2200	± 193.02000
Co	0.7257	± 0.33999
Cr	3.9901	± 1.34680
Cu	13.7717	± 1.77460
Fe	40.0399	± 2.76300
K	2387.5160	± 105.13000
Mn	9.1585	± 1.77350
Mo	2.3119	± 0.41976
S	2061.4430	± 398.37000
Sb	0.6121	± 0.13649
Se	0.6550	± 0.07068
Zn	37.1837	± 2.12990

Таблица 4

**Количественное содержание эссенциальных элементов
в хлебе с добавлением шрота рапса, мкг/г**

Элемент	Конц.	Ср.Стат.Погр.
Ca	1562.6540	± 68.46800
Cd	0.3622	± 0.08510
Cl	892.1177	± 139.90000
Co	1.2715	± 0.42125
Cr	3.9328	± 1.25060
Cu	10.2095	± 1.43120
Fe	46.1588	± 2.77680
K	2091.7590	± 92.10400
Mn	10.0489	± 1.73760
Mo	1.6628	± 0.33329
S	1666.8050	± 335.61000
Sb	0.4963	± 0.11522
Se	1.1956	± 0.08939
Zn	24.0459	± 1.60350
Zr	0.2665	± 0.09424

Таблица 5

**Количественное содержание эссенциальных элементов
в хлебе с добавлением соевого шрота, мкг/г**

Элемент	Конц.	Ср.Стат.Погр.
Ca	4558.0490	± 123.02000
Cd	0.5020	± 0.10544
Cl	2711.4830	± 256.59000
Co	3.3550	± 0.72262
Cr	2.4182	± 1.03640
Cu	98.6359	± 14.75000
Fe	70.4004	± 3.60780
K	1911.0220	± 92.61300
Mn	14.8291	± 2.22160
Mo	0.3034	± 0.14963
S	3084.0350	± 479.70000
Sb	0.1754	± 0.07227
Se	0.5434	± 0.06341
Zn	550.0304	± 8.06730

Анализ данных, приведенных в табл.1–3, показал, что полученные на основе шротов масличных культур функциональные хлебобулочные изделия содержат меди в 12,25 раза больше чем имеющиеся сегодня на рынке, железа – в 1,9 раза больше, цинка – в 23,9 раза больше, что позволяет обеспечить не менее 30 % суточной потребности в эссенциальных элементах все половозрастные группы населения РБ.

Заключение

Показано, что вторичное сырье масличных культур (шрот) богато калием, кальцием, железом, марганцем, медью, цинком, серой, что является перспективным сырьем для получения функциональных продуктов питания.

Продукты массового производства в виде хлебобулочных изделий, могут обогащаться вторичным сырьем по разработанным рецептурам на основе шротов масличных культур, содержат меди в 12,25 раза больше, чем имеющиеся сегодня на рынке, железа – в 1,9 раза больше, цинка – в 23,9 раза больше. Предложенные функциональные продукты питания сбалансированы по составу и позволяют компенсировать до 30 % суточной потребности в биоэлементах.

Таким образом, возможность разработки новых функциональных продуктов питания, широкодоступных для различных групп населения, на основе местного растительного сырья необходимо изучать в дальнейшем.

Литература

1. Лосева, Л.П., Крупская Т.К., Ануфрик С.С., Анучин С.Н., Рудик В.Ф., Чепой Л. «Разработка и внедрение биотехнологии получения селеносодержащих премиксов на основе биомассы спирулины» Регистрационное свидетельство № 4621504617 от 3 февраля 2015 г.
2. Лосева, Л.П., Крупская Т.К., Мезенова О.Я. Перспектива использования сырья (отходов) рыбной промышленности // 5 Международный Балтийский морской форум. Калининград: КГТУ, 2017. 79 с.
3. Лосева Л.П., Крупская Т.К., Чепой Л.Е., Рудик В.Ф., Ануфрик С.С. Рентгенофлуоресцентный анализ, как метод контроля при получении водорослей, обогащенных микроэлементами // 4 международный Балтийский морской форум. – Калининград: КГТУ, 2015. С. 1397–1404.
4. Мезенова, Н.Ю., Байдалинова Л.С. Обоснование параметров процесса ферментализации рыбной чешуи с целью производства биологически активных добавок (БАД) для спортивного питания // Вестник молодежной науки. Калининград: КГТУ, 2013. С. 279–283.
5. Соловьева, Е.А. Сьянов Д.А. Разработка технологии хлебобулочных изделий функционального назначения с использованием нетрадиционного сырья // Вестник ВГУИТ, 2017. Том 79. № 3. С. 104–108.
6. СТБ 639-95. / Государственный стандарт Республики Беларусь. Хлеба Белорусские. Общие технические условия. Минск: Госстандарт, 2010. 31 с.
7. Cepoi L., Chiriac T., Djur S., Loseva L., Cucer A., Rudic V. New feed additives with organic selenium // 2-я международная конференция по микробиологии биотехнологии – октябрь 2014. Кишинев, 2014. С. 113–114.
8. Krupskaya T.K., Loseva L.P., Anufrik S.S. Possibilities of the method of an x-ray fluorescence analysis when evaluating essential element concentrations in food raw materials of plant origin // Papers on Anthropology, 2015. № 1. P. 101–106.
9. Krupskaya T., Loseva L., Cepoi L., Rudic V., Anufrik S., Ermolenko G. Prospect of the method an x-ray fluorescence analysis in the food-processing industry as a quality monitoring of bioelements // 2-я Международная конференция по микробиологии и биотехнологии – октябрь 2014. Кишинев, 2014. С. 141–142.

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL FOOD PRODUCTS FOR PREVENTION OF POLYDISELEMENTS

Т.К. Krupskaya

In the process of studying the food products and secondary raw materials of the food industry available on the market based on the data of X-ray fluorescence analysis, it was shown that the secondary food raw materials are rich in calcium, potassium, iron, zinc, sulfur and can compete with algae in these indicators. It was revealed that the bakery products available on the market do not provide the population with the necessary part of the daily need for essential elements. Using the studied secondary food raw materials (oilseed meal) as a physiologically functional ingredient, enriched food products were created that provide at least 30 % of the daily requirement for bioelements for various population groups.

Keywords: secondary raw materials of the food industry, X-ray fluorescence analysis, bioelements, micronutrients, functional products, dysmicroelementoses.

УДК: 638.1 : 615.322

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ДОБАВКА ОБЩЕУКРЕПЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЧЕЛОВОДСТВА

А.И. Леорда, С.Н. Гараева, А.И. Мантоптин, Г.В. Постолати

Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова

e-mail: leorda-ana64@mail.ru

Была разработана биологически активная добавка на основе экстрактов мертвых пчел, личинок восковой моли и прополиса, которая благодаря комплексу биологически активных веществ, в том числе свободных аминокислот и незаменимых микроэлементов, может быть рекомендована для повышения сопротивляемости организма в условиях загрязнения окружающей среды, для улучшения работоспособности, преодоления стрессовых состояний, возникших в результате физических и психических перегрузок.

Ключевые слова: биологически активная добавка, свободные аминокислоты, микроэлементы, пчелопродукты.

Введение

Известно влияние факторов среды обитания на формирование некоторых физиолого-биохимических особенностей организма человека. В процессе эволюции *Homo sapiens* как биологический и социальный вид подвергался влиянию разнообразных климатогеографических условий существования [5, 10, 13].

Преобладающие местные геомагнитные свойства Земли, температурные условия среды, характер питания сформировали основные особенности строения тела. Геохимическая среда также существенно влияла и продолжает влиять на пропорции человеческого тела, определяя степень развития скелета, соотношения роста и «обхватных» размеров тела, длину конечностей, а также минеральный обмен организма человека. Высокое или, наоборот, пониженное содержание минеральных компонентов в воде и почве обуславливает не только особенности минерального обмена человека, но и природные эндемии [11, 12].

Как показывают многочисленные клинико-гигиенические исследования последних десятилетий, техногенное загрязнение среды повышенными концентрациями химических элементов приводит к развитию разнообразных нарушений здоровья человека, в частности врожденных пороков развития у плода. По данным экологов, повышение концентраций токсичных биоэлементов техногенной природы (например, свинца, ртути, кадмия и др.) и природно-обусловленный дефицит эссенциальных элементов (например, железа, цинка, селена, йода и др.) создали перспективы для долгосрочного ухудшения здоровья населения [8].

В настоящее время все большее значение приобретает изучение микроэлементов (содержание в почве, воде, растениях, продуктах, обмен биоэлементов) с целью получения данных для оценки воздействий антропогенных изменений окружающей среды на здоровье и социально трудовой потенциал населения [15].

Рядом авторов доказана физиологическая роль микроэлементов (цинка, селена, йода, хрома, молибдена, кремния, ванадия) и их участие в качестве кофакторов ключевых ферментов в нормальной жизнедеятельности человека. Микроэлементы играют большую роль в становлении и функционировании иммунной системы, кишечника, антиоксидантной защиты у детей [3].

В научной литературе описаны последствия дефицита микроэлементов для разных групп населения, уязвимых в отношении дефицита микроэлементов. Микроэлементная коррекция в современной практической медицине приобретает все большее значение, так как химические элементы не синтезируются в организме, а поступают с пищей, водой, воздухом извне через кожу и слизистые [1, 2].

Одним из актуальных путей оздоровления населения является разработка и внедрение активных биологических добавок природного происхождения. В этом плане продукты пчеловодства и их препараты занимают ведущее положение [9].

Хотя пчелопродукты не исключают прием фармакологических препаратов, однако вся гамма продуктов обладает определенной эффективностью в комплексной терапии, в периоды реабилитации как профилактическое средство против различных инфекций. Поэтому цель работы состояла в разработке биологически активной добавки на основе продуктов пчеловодства укрепляющего действия в условиях повышения концентраций токсичных биоэлементов техногенной природы и дефицита эссенциальных элементов.

Методы

Объектом исследования был пчелиный подмор, личинки восковой моли и прополис, собранные в экологически чистой зоне. Для приготовления биологически активной добавки сначала готовили по отдельности спиртовые экстракты подмора, личинок восковой моли и прополиса, смешивали в следующем соотношении ингредиентов: экстракт подмора 45–60 мл, экстракт личинок восковой моли 20–35 мл, экстракт прополиса 15–30 мл на 100 мл продукта. Экстрагирование производили в 70 % растворе этилового спирта, в течение 14 дней с последующей фильтрацией.

Элементный анализ полученного экстракта проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием радионуклидного рентгено-флуоресцентного спектрометра с многоканальным анализатором AFORA LP4900B [14]. Сравнительный анализ количественного содержания свободных аминокислот (САК) был проведен на аминокислотном анализаторе Т339 М методом ионообменной хроматографии на ионитах [6].

Результаты

Приготовление биологически активной добавки на основе пчелопродуктов аргументированно тем, что используемые ингредиенты обладают целым рядом ценнейших свойств. Прополис, будучи полифункциональным антибиотиком с тонизирующими свойствами, необходим для профилактики и борьбы с инфекциями и воспалительными процессами. Уникальность пчелиного подмора обусловлена наличием в нем более 27 необходимых микроэлементов, содержанием меланина, который защищает наш кожный покров от губительного ультрафиолета и канцерогенов; хитозана, который блокирует в организме человека накопление излишка жира, он же является природным полисахаридом и абсорбентом, очищает кровь и нейтрализует ядовитые вещества. Мертвые пчелы содержат все полезные вещества, накопленные пчелами в течение их жизни: 2–3 % минеральных солей, 45–50 % белка, 22–26 % хитина, 10–12 % меланина, 5–17 % воска и другие 35 веществ. Важным является комплекс, который содержит хитозан, меланин, глюкозамин, гепарин, пчелиный яд, уксусную кислоту. Эти вещества восстанавливают биологический баланс организма за счет его очищения, регуляции обменных процессов, стимуляции иммунных процессов. Благодаря высокому содержанию флавоноидов, добавка обладает антиоксидантными и выраженными антирадикальными свойствами. Было установлено, что антиоксидантные свойства подмора

в 40 раз более выражены, чем у Аскорутин и в 6 раз больше, чем у витамина С. Введение в состав биологически активной добавки личинок восковой моли обосновано тем, что они способны переваривать воск, а многие вирусы, бактерии имеют защитную оболочку по своим свойствам напоминающую воск. И лишь пищеварительные ферменты личинки восковой моли – липаза и цераза могут расщеплять воск на простые составляющие. Более того, экстракт личинок восковой моли содержит 20 из 28 свободных аминокислот, в том числе все незаменимые, в наиболее высоких концентрациях содержатся глицин, валин, лейцин, серин, лизин, аланин, глутаминовая, аспарагиновая, гамма-аминомасляная кислота [9]. Личинки восковой моли содержат нуклеозиды, аминокислоты, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, флавоноиды, микроэлементы и др. Аминокислоты цистеин и метионин являются компонентами ферментов антиоксидантов, лейцин благоприятно влияет на обменные процессы в организме, метионин предотвращает накопление жира в печени и кровеносных сосудах. Восковая моль производит сериновые и щелочные протеазы. Сериновая протеаза способна переваривать восковую мембрану бактерии туберкулеза, таким образом, проявляя антибактериальное действие. Щелочная протеаза имеет трипсиновый эффект и может стимулировать рост и дифференцировку клеток. Белки, произведенные восковой молью, проявляют лизогенный эффект, способствующий заживлению ран.

Было приготовлено три варианта биологически активной добавки с разным соотношением указанных ингредиентов, в которых определили общее содержание аминокислот, которые были поделены на группы. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Содержание свободных аминокислот
в разных вариантах разработанной биологически активной добавки**

Вариант БАД	Группы САК, г/л				
	Всего	Незаменимые	Заменимые	Иммуноактивные	Серосодержащие
1	12,35	7,21	8,52	8,49	1,65
2	14,80	8,64	9,89	10,12	1,74
3	14,12	8,32	10,32	10,07	0,06

Полученные данные подтверждают, что предлагаемая биологически активная добавка содержит большое количество заменимых, незаменимых, иммуноактивных, серосодержащих аминокислот. Из треонина, валина, триптофана, аспартата, глутамата, серина, аланина, цистина, α -аминомасляной кислоты синтезируются иммунные белки организма. Эти аминокислоты усиливают выработку Т-лимфоцитов и специфических антител. Серосодержащие аминокислоты – метионин, цистеин и таурин являются компонентами антиоксидантных ферментов. Лейцин оказывает благоприятное влияние на обменные процессы в организме, метионин уменьшает накопление жира в печени и кровеносных сосудах. Аргинин и глутаминовая кислота, ускоряют процесс восстановления после физических нагрузок. Валин, лейцин, изолейцин, глутамин являются источником энергии для мышечных клеток, проявляют антикатаболический эффект. Тирозин и триптофан, являясь предшественниками некоторых гормонов, благотворно влияют на эндокринный статус организма, что позволяет облегчить состояние беспокойства и депрессии. При сравнении суммарного содержания САК, а также их отдельных групп было отмечено, что второй вариант биологически активной добавки оказался наиболее эффективным, за исключением незаменимых аминокислот, содержание которых в третьем варианте было незначительно выше, по сравнению с остальными.

Микроэлементы участвуют практически во всех биохимических процессах, происходящих в организме человека, играют важную роль в адаптации организма и поддержании здоровья. Из всех известных микроэлементов считаются незаменимыми: Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn, дефицит которых приводит к нарушениям минерального, липидного, белкового, углеводного обмена и, следовательно, к снижению сопротивляемости организма [7].

Учитывая, что микроэлементы в организме не синтезируются, их уровень поддерживается с помощью пищи. Но, согласно исследованиям последних лет, количество микроэлементов в пище уменьшается год за годом, поэтому необходимый уровень микроэлементов может быть дополнен использованием пищевых добавок или фармацевтическими препаратами.

Далее, определили содержание некоторых макро- и микроэлементов в разработанной нами биологически активной добавке согласно оптимальному соотношения ингредиентов: экстракт подмора 50 мл, экстракт личинок восковой моли 35 мл, экстракт прополиса 15 мл, на 100 мл продукта. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Среднее содержание некоторых незаменимых макро- и микроэлементов в разработанной биологически активной добавке (мг/г сухого вещества)

K	Cu	Mn	Ca	Se	Mg	Zn	Fe	Mo
23,80	10,10	5,80	2,40	1,20	0,33	0,12	0,20	0,50

По данным литературы в прополисе обнаружены около четырнадцати важнейших микроэлементов – марганца, цинка, меди, никеля, хрома, а также макроэлементов – кальция, фосфора, серы, калия, натрия, железа, магния и алюминия. Цинк, марганец и медь способствуют активизации процессов роста, развития и размножения, выполняют заметные функции в кроветворении, регулируют обмен веществ, оказывают положительное влияние на функции половых желез [4]. Полученные данные указывают на то, что в нашей биологически активной добавке представлены 7 микроэлементов.

Пчелиный подмор содержит значительные количества как макро-, так и микроэлементов, а экстракт личинок восковой моли содержит биологически важные макро- и микроэлементы (очень много цинка и магния) [16]. В разработанной нами добавке наблюдается большое содержание селена и меди.

Каждый компонент биологически активной добавки (подмор, личинки восковой моли и прополис) обладает рядом ценнейших свойств (противомикробным, биостимулирующим, противовоспалительным, протекторным), соответственно довольно эффективной оказалась комбинация указанных продуктов пчеловодства. Для лучшего эффекта рекомендуется пероральный прием 10 мл настойки один раз в день, не менее четырех недель.

Заключение

Таким образом, разработанная нами биологически активная добавка, благодаря комплексу биологически активных веществ, в том числе свободных аминокислот и незаменимых микроэлементов, содержащихся в экстрактах мертвых пчел, личинках восковой моли и прополисе, может быть рекомендована для повышения сопротивляемости организма, улучшения физического развития и работоспособности, для облегчения стрессовых состояний, возникших в результате физических и психических перегрузок.

Литература

1. Агаджанян Н.А., Скальный А.В. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека М.: КМК, 2001. 226 с.
2. Бахтина Г.Г., Ленько О.А., Суханова С.Е. Микроэлементозы человека и пути коррекции их дефицита. Патология кровообращения и кардиохирургия, 2007. № 4. С. 83–89.
3. Бельмер С., Гасилина Т. Микроэлементы и микроэлементозы и их значение в детском возрасте // Вопросы современной педиатрии, 2008. № 7(6). С. 91–96.
4. Брыкалов А.В., Токарева Н.А., Белик Е.В. Исследование количества микроэлементов, содержащихся в прополисе // Фундаментальные исследования. 2004. № 4. С. 46–46.
5. Бунак В.В. Род Ното, его возникновение и последующая эволюция. М.: Наука, 1980, 168 с.
6. Гараева С.Н., Редкозубова Г.В., Постолати Г.В. Аминокислоты в живом организме. Кишинев, 2009. 550 с.
7. Захарова И.Н., Скоробогатова Е.В., Обычная Е.Г., Коровина Н.А. Дефицит витаминов и микроэлементов у детей и их коррекция // Педиатрия, 2007. Том 86. № 3. С. 112–118.
8. Кожин А.А., Владимирский Б.М. Микроэлементозы в патологии человека экологической этиологии. Обзор литературы // Экология человека. 2013. № 9. С. 56–64.
9. Крылов В.Н., Сокольский С.С. Применение биологически активных добавок на основе пчелопродуктов // Фундаментальные исследования. 2006. № 10. С. 47–49.
10. Левонтин Р. Человеческая индивидуальность: наследственность и среда. М.: Прогресс, 1993. 254 с.
11. Лукьянова И.Е., Овчаренко В.А. Антропология. М.: Инфра-М, 2009. 360 с.
12. Морфология человека: учеб. пособие для биол. спец. вузов / ред.: Б. А. Никитюк, В. П. Чтецов. 2-е изд., переаб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 1990. 342 с.
13. Прохоров Б.Б. Экология человека. Понятийно-терминологический словарь. Ростов-на-Дону: Феникс 2005. 476 с.
14. Радиоаналитическая химия / Ю. Тельдеши; Пер. со словацкого Л.И. Титомира; Под ред. Г.Н. Билимович. М.: Энергоатомиздат, 1987. 184с.
15. Туманова А.Л., Рустембекова С.А. Микроэлементозы и факторы, влияющие на их развитие // Известия ТРТУ. 1999. С. 129–130.
16. Хомутов А.Е., Гинойн Р.В., Лушников О.В., Пурсанов К.А. Апитерапия. Монография. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. 2014. 442 с.

BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVE OF STRENGTHENING ACTION BASED ON BEEKEEPING PRODUCTS

A.I. Leorda, S.N. Garaeva, A.I. Mantoptin, G.V. Postolati

A biologically active supplement based on extracts of dead bees, wax moth larvae and propolis was developed, which, thanks to a complex of biologically active substances, including free amino acids and essential microelements, can be recommended to increase the body's resistance to environmental pollution, to improve performance, overcoming stressful conditions resulting from physical and mental overload.

Keywords: biologically active supplement, free amino acids, essential microelements, bee products.

УДК 616.716.4 - 001.5:612.12

КОРРЕКЦИЯ СЕЛЕНОДЕФИЦИТА ПРИ ЛЕЧЕНИИ БОЛЬНЫХ С ПЕРЕЛОМОМ НИЖНЕЙ ЧЕЛЮСТИ

И.С. Пинелис

Читинская государственная медицинская академия, Чита, Россия

e-mail: pinelis1@mail.ru

Включение препарата «Неоселен» в комплекс лечения больных с переломами нижней челюсти позволяет восстановить показатели липопероксидации и концентрацию селена до уровня контроля, способствует ускорению остеорегенерации и купированию воспалительного процесса.

Ключевые слова: Неоселен, переломы нижней челюсти, остеорегенерация.

Введение

Переломы нижней челюсти составляют почти 87 % среди всех травм костей лица. Несмотря на использование современных методов, направленных на оптимизацию регенерации кости и уменьшение числа осложнений, лечение переломов нижней челюсти является одной из актуальных проблем травматологии челюстно-лицевой области [5].

Репаративные процессы в нижнечелюстной кости протекают на фоне нарушенной микроциркуляции, тканевой гипоксии, активации окислительного стресса, в условиях инфицированной костной раны и резко сниженной остеопластической функции [8].

Одним из ключевых элементов антиоксидантной защиты является селен, как компонент селензависимой глутатионпероксидазы [2, 7]. Его дефицит у больных с переломом нижней челюсти может способствовать угнетению антирадикальной защиты и накоплению продуктов пероксидации, и тем самым приводить к торможению процессов остеорепарации.

В связи со сказанным целью исследования стало изучение эффективности применения препарата селена в комплексе лечения больных с переломом нижней челюсти.

Материалы и методы

Под наблюдением находилось 138 больных с переломами нижней челюсти без сопутствующей патологии в возрасте от 18 до 40 лет. Они были распределены на две группы. Группу клинического сравнения составили 76 пациентов, получавших традиционное лечение, а в основную – вошло 62 человека, которым в традиционный комплекс был включен препарат Неоселен. Контролем служили данные лабораторного исследования, проведенные у 15 здоровых людей в возрасте от 19 до 31 года.

Состояние процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) и антиоксидантной защиты (АОЗ) оценивали по содержанию в крови и слюне уровня первичных, вторичных продуктов ПОЛ, промежуточных интермедиатов свободнорадикального окисления липидов по тесту с тиобарбитуровой кислотой [1]; определения активности каталазы и антиокислительной активности [4], уровня селена в крови, слюне и моче [3]. Забор материала для лабораторных исследований производили до и после лечения.

Для оценки регенерации костной ткани проводили стандартное рентгенологическое исследование нижней челюсти, сканирование зоны перелома на аппарате «Сканер МБ 8200» и гамма – камере Diacam, радиометрию на аппарате «Гамматиреоритиометр ГТРМ- 01Ц».

Лечебный комплекс включал репозицию и иммобилизацию отломков назубными шинами, промывание и блокаду зоны перелома раствором антибиотика, общую антибактериальную, противовоспалительную и симптоматическую терапию. Пациенты получали per os 10 мл 0,05 % нейтрального раствора неоселена (5000 мкг) после еды трикратно с интервалом в 3 дня [6].

Результаты и их обсуждение

У пациентов с переломами нижней челюсти в крови до лечения отмечено накоплением интермедиатов свободнорадикальных реакций и снижением общей антиокислительной активности. В изопропанольной фазе липидного экстракта концентрация первичных и вторичных продуктов ПОЛ превышала показатели контрольной группы соответственно на 7,3 % ($p < 0,05$) и 8,1 % ($p < 0,05$), а коэффициент $E_{232/220}$ был выше нормы на 6,9 %. Уровень продуктов, реагирующих с тиобарбитуратовой кислотой у больных с травмой нижней челюсти, составил $2,5 \pm 0,05$ мкмоль/мг, в то время как у здоровых людей – $1,6 \pm 0,06$ мкмоль/мг ($p < 0,05$). Кроме того, до лечения у них выявлено снижение общей антиокислительной активности на 6,9 %.

Под влиянием традиционной терапии показатели липопероксидации и антиокислительной активности в крови имели практически те же значения, что и до лечения, за исключением снижения уровня каталазы и ТБК-активных продуктов ($p > 0,05$).

Направленность изменений процессов липопероксидации в слюне пациентов обеих групп до лечения была такой же, как и в крови, но они были более выражены. После традиционной терапии у больных на фоне увеличения в гептановой и изопропанольной фазах диеновых конъюгатов, кетодиенов и сопряженных триенов, а также ТБК-активных продуктов, происходило снижение первичных интермедиатов в изопропанольной фазе. Показатели антиокислительной активности практически не менялись.

После курса лечения селеном параметры системы «ПОЛ-АОЗ» в крови и слюне нормализовались, за исключением концентрации каталазы сыворотки крови.

До лечения у больных с переломами нижней челюсти обнаружено значительное снижение содержания селена в крови и слюне на фоне повышенной его элиминации из организма с мочой (Таблица). Под действием традиционной терапии эти показатели практически не менялись. Включение в лечебный комплекс неоселена способствовало значительному росту (в 1,9 раз; $p > 0,001$) концентрации микроэлемента в крови по сравнению с исходными данными и достигла контрольных величин. Элиминация микроэлемента с мочой после лечения снизилась в 1,5 раза, а со слюной – повысилась почти на 20 % ($p < 0,001$).

Таблица

Уровень селена у больных с переломом нижней челюсти

Параметры	Контроль	До лечения	Группа сравнения	Основная группа
Se -в крови (мкг/л)	$100,9 \pm 10,4$	$88,0 \pm 1,6^*$	$89,5 \pm 1,3^*$	$96,6 \pm 7,4$
Se в моче (мкг/л)	$28,6 \pm 0,7$	$47,9 \pm 0,7^*$	$49,5 \pm 0,5^*$	$30,2 \pm 0,5$
Se в слюне (мкг/л)	$42,0 \pm 0,8$	$33,9 \pm 0,5^*$	$35,5 \pm 0,5^*$	$39,1 \pm 0,7$

Примечание: * – достоверность $< 0,05$ в сравнении с группой контроля

При объективном обследовании у 87 % процентов основной группы отмечено снижение боли в зоне перелома на 1–2 сутки после приема препарата. На 2–3 день у 91 % из них уменьшились отек и гиперемии мягких тканей в области перелома на 40 %.

Также отмечено ускорение эпителизации ран на 2,0+0,7 дня и сокращение сроков консолидации отломков на 3,1+1,2 дня по сравнению с традиционным лечением. Полученные данные подтверждены радиоизотопными методами исследования. Так при сканировании костных отломков в зоне перелома нижней челюсти до лечения в обеих группах больных определялась небольшая зона накопления изотопа. В результате традиционного лечения площадь накопления препарата увеличилась на 47 % ($p < 0,001$), в то время как после лечения неоселеном показатель увеличился на 111 % ($p < 0,001$), что свидетельствует об активации регенераторных процессов.

Радиометрическое исследование выявило повышение функциональной активности клеток в зоне перелома под воздействием традиционной терапии на 74 % и неоселена – на 169 % ($p < 0,001$).

Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о нарушении баланса в системе «ПОЛ-АОЗ» больных с переломами нижней челюсти. В крови у них установлен дефицит селена на фоне его повышенной элиминации с мочой и слюной. Под действием традиционной терапии показатели «ПОЛ-АОЗ» не имеют тенденции к нормализации. Введение в комплексную терапию «Неоселена» способствует нормализации содержания селена и устранению дисбаланса параметров ПОЛ-АОЗ в биологических жидкостях, а также значительно улучшает исходы лечения.

Литература

1. Андреева Л.И., Кожемякин Л.А. Модификация метода определения перекисей липидов в тесте с тиобарбитуровой кислотой // Лабораторное дело, 1988. № 11. С. 41–46.
2. Барабой В.А. Биологические функции, метаболизм и механизмы действия селена // Успехи современной биологии, 2004. Том 124. № 2. С. 157–168.
3. Вощенко А.В., Дремина Г.А. Неоселен, здоровье, человек. Метод. рекомендации. Чита, 2002. 15 с.
4. Промыслов М.Ш., Демчук М.Л. Модификация метода определения суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови // Вопросы медицинской химии, 1990. № 36(4). С. 90–92.
5. Пинелис И.С., Понуровская Е.А. Современные сведения о роли процессов липопероксидации в регенерации челюстных костей // Забайкальский мед. вестн., 2009. № 1. С. 35–39.
6. Пинелис И.С., Понуровская Е.А. Способ лечения больных с переломом нижней челюсти // Патент на изобретение № 2404782 от 27 ноября 2010 года.
7. Решетник Л.А., Парфенова Е.О., Голубкина Н.А. Обеспеченность селеном жителей некоторых городов Иркутской области // Сибирский медицинский журнал, 1999. № 2. С. 36–39.
8. Pinelis I., Ponurovskaya E., Oragvelidze M. Use of the drug Neosel in dentistry. Saarbrücken, Germany: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2011. 180 p.

NEOSELENIUM EFFECTS IN COMPLEX TREATMENT OF MANDIBLE FRACTURES

I.S. Pinelis

Using of Neoselenium in complex treatment in patients with mandible fractures allows restoring lipoperoxid indices and selenium concentration, increasing bone regeneration and stopping inflammatory process.

Keywords: Neoselenium, mandible fractures, bone regeneration.

УДК: 636.2034:612:392.69:612.128

АКТИВНОСТЬ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗЫ КРОВИ ТЕЛЯТ И СОДЕРЖАНИЕ В НЕЙ МЕДИ, ЦИНКА, ГЛУТАТИОНА И МЕТАЛЛОТИОНЕИНОВ

В.А. Сафонов¹, В.В. Ермаков¹, В.Н. Данилова¹, В.Н. Якименко²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж, Россия, e-mail: safrus2003@mail.ru

Проведено сравнение концентраций гемоглобина, общего глутатиона, металлотioneинов (МТ), цинка, меди и активности супероксиддисмутазы (СОД) в крови телят. Установлена положительная корреляция между уровнями содержания цинка и меди и активностью СОД, а также между концентрациями общего глутатиона и металлотioneинов в крови телят. При этом уровень содержания общего глутатиона заметно варьирует.

Ключевые слова: крупный рогатый скот, телята, супероксиддисмутазы, глутатион, металлотioneины, цинк, медь, кровь.

Введение

Известно, что при блокировании высокотоксичных кислородных радикалов, образующихся в процессе метаболизма веществ, существенную роль играет фермент супероксиддисмутазы (СОД, КФ 1.15.1.1). Он относится к группе антиоксидантных ферментов, катализирует дисмутацию супероксида в кислород и пероксид водорода, а также препятствует окислению ряда биологически активных веществ [1, 8, 9]. Определение активности СОД в крови животных и человека имеет важное диагностическое значение при развитии ряда патологий [4, 6]. При этом большую роль в активности СОД играет уровень меди и цинка.

Учитывая малочисленность данных о сопоставлении концентраций меди и цинка и активности СОД, нами проведена оценка такой связи при анализе крови телят. Кроме того, в данном исследовании учитывалось содержание общего глутатиона и металлотioneинов (МТ) в крови животных, определенных посредством жидкостной хроматографии и их дериватизации с помощью N-9 (акридинил) малеимида [2].

Методы

Исследование проводили в СПК «Лискинский», Лискинского района, Воронежской области России. На молодняке КРС весом 201–250 кг. Животные получали диету, включающую силос 25 кг, солону 2 кг, комбикорм 1,8 кг.

Взятие венозной крови для лабораторных исследований у животных произвели в утренние часы до кормления. Использовали вакуумные пробирки с ЭДТА-Na – для образцов цельной крови. Были соблюдены все международные и национальные руководящие принципы по уходу и использованию животных.

Аналитические методы

При определении гемоглобина к 4 мл 0,04 % NH₄OH добавляли 20 мкл крови и содержимое перемешивали встряхиванием в течение 5 мин. Через час измеряли абсорбцию раствора при 523 нм в кюветах с длиной оптического пути 1 см на спектрофотометре 320 (Хитачи). Содержание гемоглобина находили по калибровочному графику

стандарта гемоглобина (Sigma 08449 гемоглобин из бычьей крови). Сущность метода изложена в статье [5].

Активность СОД в цельной крови с гепарином оценивали по аутоокислению адреналина [3, 7] после отделения эритроцитов, их промывания 0,9 % холодным раствором хлорида натрия и гемолиза в водной среде при 1 – 4°C в течение 15 минут. Изменение абсорбции наблюдали при 347 нм в термостатируемой кювете спектрофотометра 320.

Концентрации меди и цинка в крови определяли посредством ААС в пламенном варианте на аттестованном приборе ООО «КОРТЭК» после минерализации крови смесью азотной хлорной кислот.

Содержание глутатиона и МТ определяли посредством жидкостной хроматографии низкого давления на приборе со спектрофлуориметрическим детектором Шимадзу в виде флуоресцирующих комплексов после реакции SH-групп с N-(9-акридинил) малеимидом (NAM) на колонках с полимерными сорбентами [2]. В этом случае пробу крови смешивали с равным объемом метанола и после гомогенизирования и центрифугирования при 8000 об/мин в течение 15 мин для анализа использовали прозрачную надосадочную жидкость. Восстановление SS-групп до SH-групп проводили борогидридом натрия в атмосфере азота при 50 °С. В качестве стандартов использовали МТ печени кролика фирмы «Sigma» или IKZUS (Италия). 1 мг МТ растворяли в 1 мл воды и распределяли по 20 мкл в 50 стеклянных ампулах. Воду удаляли в токе азота и хранили при -48 °С. Перед анализом МТ растворяли в 0,1–1,0 мл воды. Глутатион восстановленный и окисленный фирмы «Sigma»: водный раствор (1 мг/мл, 100 мкг/мл и 50 мкг/мл) готовили перед анализом. NAM растворяли в 0,72 мл или 1 мл ацетона во флаконе коричневого стекла, а после растворения воздух удаляли потоком азота. Борогидрид натрия (NaBH_4) для аминокислотного анализа: раствор NaBH_4 готовили перед анализом в 2 или 20 мМ NaOH (300 мг/мл).

Раствор метафосфорной кислоты готовили перед анализом, растворяя 0,8 г кислоты в 5 мл бидистиллированной воды. В работе использовали 0,05 М Na-фосфатный буфер (pH=6,8). Этанол, метанол, ацетонитрил, ацетон были реагентами для ВЭЖХ, а NaOH и другие реактивы были квалификации о.с.ч. Азот был квалификации «особо чистый».

Хроматографическое определение МТ осуществляли, используя ВЭЖХ хроматограф с УФ-спектрофотометром 320 (Hitachi) с жидкостной кюветой объемом 7 мкл, а также со спектрофлуориметрическим детектором RF-530 (Shimadzu). Возбуждающий свет с максимум при 365 нм или при 251 нм, а максимум флуоресцирующего света при 435,1 нм. Использовали колонку (300 мм длиной x 3 мм в диаметре), заполненной сорбентом на силикагелевой основе типа BioSep. Скорость элюента (смесь ацетонитрила и 0,1 М натрий-фосфатного буфера (pH = 6,80) составляла 0,35 мл/мин.

Результаты исследований обработаны методами вариационного анализа, используя программу Ms-Excel 2013.

Результаты исследований и их обсуждение

Данные по содержанию компонентов крови телят и активности СОД приведены в табл. 1. Содержание гемоглобина в крови клинически здоровых телят изменяется от 104, 8 до 151,7 г/л, в среднем составляя $129,2 \pm 10,9$ г/л, что находится в пределах физиологической нормы. У 10 животных из 20 уровень гемоглобина приближается к 120 г/л. Содержание гемопротеида на уровне 107–116 мг/л встречается только у трех телят.

Активность СОД (в ед./мг гемоглобина) варьирует от 0,80 до 1,51 единиц, но в большинстве случаев приближается к 1 ($0,99 \pm 0,11$).

Концентрации цинка в крови телят заметно варьируют, изменяясь от 1,50 до 4,58 мг/л. В среднем в крови телят содержание цинка составляет $2,60 \pm 0,60$ мг/л. Размах варьирования достигает 3-х единиц. Но максимальные концентрации цинка в крови были обнаружены только у одного теленка (4,58 мг/л). По меди отмечается аналогичный разброс данных: от 0,78 до 2,18 мг/л, в среднем составляя $1,08 \pm 0,22$ мг/л. Среднее значение по концентрации меди в крови телят приближается к наиболее распространенному содержанию микроэлемента в крови наземных млекопитающих [3].

В табл. 1 представлены также результаты исследований по содержанию общего глутатиона и металлотионеинов в крови телят. Содержание глутатиона изменяется от 80,3 до 255,2 мг/л, то-есть в 3 раза, как и в случае микроэлементов. Это свидетельствует о заметных различиях в обменных процессах быстро растущих животных.

Данные по концентрации МТ в крови телят приведены впервые. Содержание этого низкомолекулярного металлопротеида значительно меньше, чем глутатиона и изменяется от 7,9 до 19,6 мг/л. Среднее содержание МТ в крови телят равно $13,3 \pm 2,8$ мг/л.

Связь между содержанием отдельных компонентов крови телят отражена в табл. 2. Обращает внимание существенная положительная корреляция между активностью СОД и концентрациями цинка ($r = 0,64$) и особенно меди ($r = 0,87$) в крови молодых животных. По всей вероятности, это обусловлено тем, что оба микроэлемента являются необходимыми компонентами СОД [4, 9]. При этом связь между уровнем содержания меди и цинка также существенна ($r = 0,68$).

Таблица 1

Содержание гемоглобина, цинка, меди, глутатиона и металлотионеинов и активности СОД в крови телят

Нб, г/л	Активность СОД, ед./мг Нб	Zn, мг/л	Cu, мг/л	Gl, мг/л	MT, мг/л
142,6	0,86	1,99	0,82	255,2	19,2
121,0	0,94	2,71	0,88	185,4	12,5
151,2	0,94	3,61	1,05	176	15,4
149,0	0,88	2,36	1,00	129,9	7,9
126,4	0,83	1,88	0,98	140,8	12,1
151,7	0,85	1,55	0,92	171,5	12,9
126,9	0,94	2,49	0,98	116,5	11,3
125,3	0,96	2,15	0,90	131,2	9,6
151,7	0,93	3,36	1,16	80,3	9,6
118,3	0,80	1,50	0,62	178,1	16,6
129,6	0,85	2,31	1,11	153,4	19,6
117,2	0,90	2,45	1,02	96,0	10,4
123,7	1,06	1,98	0,87	117,3	12,5
140,4	0,98	1,99	1,03	156	9,4
123,7	0,94	2,29	1,05	132,2	11,3
131,8	1,03	2,92	0,78	158,4	15
104,8	0,90	3,26	0,96	123,2	13,4
115,6	1,51	3,90	2,18	94,4	10,8
106,9	1,21	4,58	1,68	99,3	17
126,9	1,19	2,70	1,57	184,3	19,1
Средние данные ($M \pm m$)					
$129,2 \pm 10,9$	$0,98 \pm 0,11$	$2,60 \pm 0,60$	$1,08 \pm 0,22$	$144,0 \pm 32,3$	$13,3 \pm 2,8$

Примечания: Нб – гемоглобин, Gl – глутатион.

Таблица 2

Параметры корреляции между компонентами крови телят

Hb	СОД	Zn	Cu	Gl	MT
	0,348769	-0,27261	-0,26462	0,31708	-0,13691
		0,638739	0,874938	0,34148	0,000449
			0,684429	0,43311	0,07109
				0,40321	0,033942
					0,585325

Примечание: жирным шрифтом отмечены статистически значимые связи ($P < 0,01$).

Коррелятивной связи между активностью СОД и уровнем содержания глутатиона и МТ не наблюдается, но существует такая связь между концентрациями глутатиона и МТ, что, по-видимому, связано с различием метаболических процессов обмена этих биологически активных компонентов.

Заключение

Полученные авторами данные свидетельствуют об определенной связи между активностью СОД крови телят и концентрациями микроэлементов меди и цинка. При этом наиболее значимая связь характерна для меди. Представляет интерес дифференциация микроэлементного состава СОД в крови различных животных в процессе их развития, а также существование зависимости активности СОД от статуса указанных микроэлементов в среде и кормах.

Что касается глутатиона и МТ, то полученные данные указывают на различие метаболических путей с участием СОД и тиосодержащих веществ. При этом представляет интерес активирование их синтеза в экстремальных геохимических условиях при избытке металлов в среде и кормах животных.

Используемый в работе метод жидкостной хроматографии позволяет идентифицировать СОД посредством УФ детектора в гемолизатах крови животных. При этом удерживаемый объем фермента определяется по максимальной концентрации белка, цинка и меди во фракциях элюента.

Поддержано грантом РФФИ № 19-05-00054.

Литература

1. Вольхина В. Е., Шафрановская Е. В. Супероксиддисмутазы: структура и свойства // Вестник Витебского государственного медицинского университета, 2009. Том 8. Вып. 4. С. 1–18.
2. Ермаков В.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д. Применение ВЭЖХ НАМ и ОФА-спектрофлуориметрии для определения биологически активных серосодержащих соединений // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах). Барнаул, 2015. Т. 2. (326 с). С. 154–157.
3. Ермаков В.В., Сафонов В.А., Якименко В.Н. Экспресс-метод определения активности супероксиддисмутазы в крови // Доклады Московского общества испытателей природы. Ответственные редакторы А.П. Садчиков, С.А. Остроумов. Том 62. М.: изд-во ООО «Макс-Пресс», 2016. С. 10–15.
4. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов. М.: издание РАН, 2018. 386 с.
5. Измерение гемоглобина с использованием анализатора МиниГЕМ 523. 2016. <http://iso15189.ru/data/documents/tm-minihem523-sop.pdf>. Обращение 9 мая 2019 г.
6. Рецкий М.И., Шабунин С.В., Близначева Г.Н., Рогачева Т.Е., Ермолова Т.Г., Фоменко О.Ю., Братченко Э.В., Дубовцев В.Ю., Каверин Н.Н., Цебржинский О.И. Методические по-

ложения по изучению процессов свободнорадикального окисления и системы антиоксидантной защиты организма. Воронеж: ГНУ ВНИВИПФиТ, 2010. 70 с.

7. Сирота Т.В. Новый подход в исследовании процесса аутоокисления адреналина и использование его для измерения активности супероксиддисмутазы // *Вопр. мед. химии*, 1999. Т.45. № 3. С. 263–272.

8. Halliwell B., Gutteridge J.M. Oxygen toxicity, oxygen radicalis, transition metals and disease // *Biochem. J.*, 1984. Vol. 292. P. 1–14.

9. Wang Ya., Branicky R., Noë A. Superoxide dismutases: Dual roles in controlling ROS damage and regulating ROS signaling// *J. of Cell Biology*, 2018. Vol. 217. No. 6. P. 1915–1928. DOI: 10.1083/jcb.201708007

ACTIVITY OF CALVES ' BLOOD SUPEROXIDE DISMUTASE AND CONTAIN COPPER, ZINC, GLUTATHIONE AND METALLOTHIONEINS IN IT

V.A. Safonov, V.V. Ermakov, V.N. Danilova, V.N. Yakimenko

The concentrations of hemoglobin, total glutathione, metallothioneins (MT), zinc, copper and superoxide dismutase (SOD) activity in the blood of calves were compared. The positive correlation was found between the levels of zinc and copper and the activity of SOD, as well as between the concentrations of total glutathione and metallothioneins in the blood of calves. At the same time, the level of total glutathione content varies markedly.

Keywords: cattle, calves, superoxide dismutase, glutathione, metallothioneins, zinc, copper, blood.

УДК 550.47:636.2.034

ПРИРОДНЫЙ ДЕФИЦИТ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ КАК ОДНА ИЗ ПРИЧИН РЕПРОДУКТИВНЫХ НАРУШЕНИЙ У КОРОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

В.А. Сафонов¹, Н.И. Ляпко², А.Е. Черницкий³

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*
e-mail: safrus2003@mail.ru

²*ОАО «Турино-агро», аг. Турино, Могилевская область, Республика Беларусь*
e-mail: nikolaj.lyarko@mail.ru

³*Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт патологии, фармакологии и терапии, Воронеж, Россия, e-mail: cherae@mail.ru*

Дефицит микроэлементов в пищевой цепи, обусловленный биогеохимическими особенностями региона, может быть одной из причин заболеваний и снижения продуктивности сельскохозяйственных животных. Целью работы было изучение уровня селена, марганца, цинка, меди и кобальта в кормовых растениях, рационе и организме коров в биогеохимических условиях Республики Беларусь и их связей с показателями репродуктивной функции животных. В ОАО «Турино-агро» (Глусский район, Могилевская область) было сформировано 2 группы коров голштинской породы с n = 30 каждая. Контрольная группа животных получала только основной рацион, коровам экспериментальной группы дополнительно внутримышечно применяли препарат, содержащий недостающие в рационе микроэлементы. У коров контрольной группы выявлен дефицит селена, кобальта и марганца, проявляющийся нарушениями воспроизводительной функции, задержанием последа и послеродовыми эндометритами. В экспериментальной группе, где применение препарата частично компенсировало дефицит микроэлементов, репродуктивные нарушения встречались значительно реже.

Ключевые слова: гипомикроэлементозы, крупный рогатый скот, репродуктивные нарушения.

Введение

Низкое содержание микроэлементов в почвах биогеохимических провинций обуславливает их дефицит в пищевой цепи и сопровождается различными формами дисэлементозов у сельскохозяйственных животных [4, 6]. На большей части территории Республики Беларусь почвы и кормовые растения бедны селеном, марганцем, цинком, медью и кобальтом [2, 4]. Данное обстоятельство определяет необходимость дополнительного включения в рационы животных минеральных подкормок и премиксов, либо применение им пролонгированных инъекционных препаратов, содержащих недостающие микроэлементы [5–7]. Одним из таких препаратов, широко используемых на молочных фермах Республики Беларусь, является «Антимиопатик» [1, 5]. В 1 мл препарата содержится 0,8 мг селена, 0,4 мг марганца, 0,2 мг цинка, 0,1 мг меди, 0,02 мг кобальта, 40 мг витамина Е и 30 000 МЕ витамина А.

Мы предположили, что отсутствие коррекции дефицита микроэлементов у коров в биогеохимических условиях Республики Беларусь, может приводить к нарушениям их воспроизводительной функции и развитию акушерско-гинекологических заболеваний. Цель исследований заключалась в проверке этой гипотезы.

Методы

Исследования выполнены в производственных условиях ОАО «Турино-агро» Глусского района Могилевской области Республики Беларусь. Было сформировано 2 группы коров голштинской породы с $n = 30$ каждая. Контрольная группа животных получала только основную диету, включающую 9 кг сена тимофеевки луговой, 30 кг сенажа клевера лугового, 5 кг зерна ржи, 25 кг силоса кукурузного в день. Коровам в экспериментальной группе дополнительно к основной диете внутримышечно вводили препарат «Антимиопатик» трижды за 60, 40 и 20 дней до предполагаемого отела в разовой дозе 10 мл. Образцы растений ($n = 10$ для каждого вида), входящих в состав кормов, для исследования отбирали по методике В.В. Ковальского [4], волос у коров получали с кисти хвоста сразу после отела [3]. Содержание селена, марганца, цинка, меди и кобальта в образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Nexion 300D, Perkin Elmer, США). У коров учитывали продолжительность периодов от отела до первого осеменения, между отелами, сервис-периода, число осеменений, случаи задержания последа и заболевания послеродовым эндометритом. Статистическую обработку данных проводили с использованием программ Statistica 8.0 (Stat Soft Inc., США) и IBM SPSS Statistics 20.0 (IBM Corp., США). Результаты выражали как среднее арифметическое \pm стандартное распределение. Достоверность различий между группами животных определяли, сравнивая медианы с помощью непараметрического критерия Вилкоксона. Взаимосвязи между показателями выявляли с помощью непараметрических критериев корреляции Спирмена (r_s) и τ -Кендалла ($r_{\tau-k}$). Нулевую гипотезу отвергали при $P < 0,05$.

Результаты исследований

Анализ содержания микроэлементов в рационе животных выявил недостаток селена ($0,03 \pm 0,008$ мг/кг сухого вещества (СВ)), цинка ($23,9 \pm 4,2$ мг/кг СВ), меди ($3,9 \pm 0,08$ мг/кг СВ) и кобальта ($0,04 \pm 0,01$ мг/кг СВ), при этом содержание марганца было в пределах нормы ($66,1 \pm 8,9$ мг/кг СВ) [6, 8].

В волосах коров контрольной группы обнаружено пониженное содержание марганца ($3,49 \pm 0,81$ мг/кг СВ), селена ($0,083 \pm 0,020$ мг/кг СВ) и кобальта ($0,008 \pm 0,001$ мг/кг СВ). Несмотря на дефицит цинка и меди в кормовых растениях и рационе коров, содержание этих элементов в организме животных находилось у ниж-

ней границы нормы – $98,8 \pm 3,6$ мг/кг СВ и $6,80 \pm 1,49$ мг/кг СВ соответственно. Применение препарата «Антимиопатик» животным экспериментальной группы приводило к повышению содержания в их волосах марганца на 133,2 % ($P < 0,001$), селена на 113,3 % ($P < 0,001$), кобальта на 87,5 % ($P < 0,001$), цинка на 5,8 % ($P < 0,05$) соответственно по сравнению с контрольной группой, содержание меди существенно не изменилось ($7,80 \pm 0,73$ мг/кг СВ).

Среди коров экспериментальной группы было зарегистрировано 3 случая задержания последа, в контрольной группе 12 случаев. В экспериментальной группе острый послеродовый эндометрит диагностировали у 2 (6,7 %) коров, мастит у 3 животных (10,0 %), в контрольной группе у 9 (30,0 %) и 8 особей (26,7 %) соответственно. Продолжительность периода от отела до первого осеменения у животных, получавших инъекции препарата «Антимиопатик», составила $63,3 \pm 3,70$ дней, сервис-периода – $79,0 \pm 3,15$ дней, в контрольной группе эти показатели были на 16,3 и 13,2 дня ($P < 0,05$) соответственно больше. Период между отелами в экспериментальной группе продолжался $355,1 \pm 3,40$ дней, что на 29,6 дня ($P < 0,05$) меньше, чем у животных, получавших только основной рацион ($384,7 \pm 5,11$ дней).

Обнаружена зависимость между задержанием последа у коров и содержанием в их организме кобальта ($r_{\tau-K} = -0,514$, $P < 0,01$), селена ($r_{\tau-K} = -0,596$, $P < 0,01$), марганца ($r_{\tau-K} = -0,756$, $P < 0,01$). Заболеваемость животных послеродовым эндометритом коррелировала с содержанием в волосе кобальта ($r_{\tau-K} = -0,417$, $P < 0,01$), селена ($r_{\tau-K} = -0,596$, $P < 0,01$), марганца ($r_{\tau-K} = -0,414$, $P < 0,01$). Продолжительность периода от отела до первого осеменения находилось в обратной зависимости от содержания марганца в волосе коров ($r_S = -0,429$, $P < 0,05$). Число осеменений, необходимых для оплодотворения животных, коррелировало с содержанием в волосе кобальта ($r_S = -0,775$, $P < 0,01$) и марганца ($r_S = -0,655$, $P < 0,01$).

Обсуждение

Текущие результаты обнаружили дефицит селена и кобальта в пищевой цепи, обусловленный биогеохимическими особенностями региона. Несмотря на пониженное содержание цинка и меди в кормовых растениях и рационе коров [6, 8], содержание этих микроэлементов в организме животных находилось у нижней границы физиологического интервала [3]. Содержание марганца в растениях и рационе коров было оптимальным [6, 7]. В тоже время у животных наблюдался дефицит марганца, вероятно, связанный с нарушением его усвоения из растений [7]. Полигипомикроэлементоз проявлялся у коров нарушениями воспроизводительной функции (снижением фертильности, увеличением продолжительности периодов от отела до первого осеменения, между отелами, сервис-периода и повышением частоты послеродовых заболеваний). Обнаружена зависимость между показателями репродуктивной функции животных и содержанием в их организме кобальта, селена, марганца.

Заключение

Проведенное нами исследование показало, что при отсутствии коррекции дефицита микроэлементов (селена, марганца, цинка, меди, кобальта) у коров в биогеохимических условиях Республики Беларусь снижается фертильность, увеличиваются продолжительности периодов от отела до первого осеменения, между отелами, сервис-периода, что свидетельствует о нарушении их репродуктивной функции, повышается частота задержания последа и послеродового эндометрита. Применение животным препарата «Антимиопатик», содержащего недостающие в рационе микроэлементы,

внутримышечно за 60, 40 и 20 дней до предполагаемого отела в разовой дозе 10 мл, профилактирует выявленные нарушения.

Литература

1. Белькевич И.А. Фармако-токсикологическая оценка нового препарата «Антимиопатик» и его профилактическая эффективность при полигипо микроэлементозах крупного рогатого скота: Дисс. ... канд. вет. наук. Минск, 2014. 159 с.
2. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 248 с.
3. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов. М.: издание РАН, 2018. 386 с.
4. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 302 с.
5. Кучинский М.П., Безбородкин А.Н., Азизбемян С.Г., Белькевич И.А., Кучинская Г.М., Николаенко С.А., Федотов Д.Н. Методические рекомендации по применению животным новых препаратов на основе микроэлементов и витаминов (антианемин, антианемин-форте, неоветселен, наноселен, антимиопатик, антимиопатик-2). Минск, 2015. 16 с.
6. Самохин В.Т. Профилактика нарушений обмена микроэлементов у животных. Воронеж: ВГУ, 2003. 136 с.
7. Goff J. Invited review: Mineral absorption mechanisms, mineral interactions that affect acid–base and antioxidant status, and diet considerations to improve mineral status // *Journal of Dairy Science*, 2018. Vol. 101. P. 2763–2813.
8. Juknevičius S., Sabienė N. The content of mineral elements in some grasses and legumes // *Ekologija*, 2007. Vol. 53. № 1. P. 44–52.

NATURAL TRACE ELEMENTS DEFICIENCY AS ONE OF THE REASONS FOR REPRODUCTIVE DISORDERS IN COWS IN THE REPUBLIC OF BELARUS

V.A. Safonov, N.I. Lyapko, A.E. Chernitskiy

Deficiency of microelements in the trophic chain, due to the biogeochemical characteristics of the region, may be one of the causes of diseases and a decrease in the productivity of farm animals. The purpose of this paper was to study the level of selenium, manganese, zinc, copper and cobalt in fodder plants, the diet and body of cows in the biogeochemical conditions of the Republic of Belarus and their relationships with the reproductive function of animals. In PLC “Turino-agro” (Glusky district, Mogilev region), 2 groups of Holstein cows were formed with $n = 30$ each. The control group of animals was getting the basic diet only, the cows of the experimental group were additionally intramuscularly used the drug containing trace elements missing in the basic diet. Cows of the control group showed a deficiency of selenium, cobalt and manganese, which is manifested by impaired reproductive function, retention of the placenta and postpartum endometritis. In the experimental group, where the use of the drug partially compensated for the deficiency of microelements, reproductive disorders were much less common.

Keywords: hypomicroelementoses, cattle, reproductive disorders.

УДК: 613.95:612.015.31-02:614.7

СРАВНЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО ПРОФИЛЯ ДЕТЕЙ ГОРНОРУДНОГО РЕГИОНА, ПРОЖИВАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ТЕХНОГЕНЕЗА

И.Н. Семенова^{1,3}, Ю.С. Рафикова¹, Г.Р. Ильбулова¹, С.Ш. Рафиков²

¹Институт стратегических исследований Республики Башкортостан,
Сибай, Башкортостан, Россия,

²ГОУ ВПО БГМУ Минздрава РФ, Уфа, Россия

³Сибайский институт ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет,
Сибай, Башкортостан, Россия

Представлены сведения об элементном статусе детей, проживающих на территории биогеохимической провинции в Зауральской зоне Республики Башкортостан (Россия). В 2013–2019 гг. обследовано 128 детей (66 девочек и 62 мальчика в возрасте от 0 до 14 лет), постоянно проживающих на указанной территории. Обследуемая выборка детей была разделена на две группы. В первую группу входили дети, постоянно проживающие в районах, на территории которых расположены активно функционирующие горнорудные предприятия или заброшенные карьеры. Во вторую группу входили дети из районов, где отсутствует крупное промышленное производство. Волосы детей с затылочной части головы подвергались спектральному анализу (атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии) на содержание 25 химических элементов. Элементный состав волос является биохимическим маркером, который способен отражать картину обеспеченности химическими элементами организма на протяжении длительного времени. В результате проведенных исследований установлено, что для обследованных детей Зауральской зоны Республики Башкортостан типично преобладание повышенных по отношению к средним значениям по РФ уровней содержания в волосах химических элементов K, Na, Mg, Ca, As, Al, Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb. Также выявлен пониженный по сравнению со среднероссийскими показателями уровень Cu, Co, Cr, Se. Выявлены также половые различия в содержании химических элементов в волосах детей. Для девочек характерен более высокий уровень в волосах Hg, Pb, Sn, Ni, Co, Cu, I, Mn, Zn, Ca и Mg. Для мальчиков характерен более высокий уровень B и Li. Мальчики, проживающие в условно «грязных» районах с наличием крупных промышленных предприятий, характеризуются по сравнению с соответствующими показателями для условно «чистой» зоны более высоким содержанием Sn, Cu, Se и более низким содержанием в волосах As, Al, Cd, Ni, Mn. Для девочек, проживающих в условно «грязных» районах, типично более высокое содержание As, B, V, Cr, Cu, Se и более низкое содержание Cd, Hg, Pb, Li, Ni, Fe, Mn. Таким образом, в волосах детей, проживающих на территории биогеохимической провинции с повышенным уровнем тяжелых металлов в окружающей среде, выявлен дисбаланс химических элементов, который имеет место не только в районах с крупным промышленным производством, но и в отсутствие техногенного загрязнения.

Ключевые слова: Зауралье Республики Башкортостан, детское население, элементный статус, анализ волос, тяжелые металлы, микроэлементы.

Введение

В последние десятилетия в России сложились социально-экономические и экологические условия жизни населения, которые в значительной мере воздействуют на состояние здоровья жителей. Функционирование промышленного производства и транспорта, значительное разнообразие продуктов питания и парафармакологических средств, несомненно, приводит к значительным сдвигам в элементном «портрете» жителей страны [6]. Результаты научных исследований свидетельствуют о необходимости

изучения экологической и географической патологии, обусловленной дефицитом или избытком микроэлементов для аномальных геохимических регионов страны [2, 13].

Особый интерес для изучения элементного статуса представляют жители так называемых биогеохимических провинций с повышенным или пониженным уровнем химических элементов в окружающей среде. Биогеохимическая среда отражает интегральное воздействие природно-техногенных факторов на организм человека и определяет уровень макро- и микроэлементов в нем.

На территории Зауральской зоны Республики Башкортостан находятся геохимические провинции как естественного, так и техногенного происхождения, формирование которых обусловлено функционированием горнорудных предприятий. Промышленное освоение рудных месторождений усиливает геохимическую миграцию тяжелых металлов, что приводит к накоплению их в токсичных концентрациях в пищевых цепях и способствует развитию эколого-зависимых болезней [1, 4, 5].

Население Зауральской зоны Республики Башкортостан подвергается комплексному воздействию вредных факторов, обусловленных геохимическими особенностями, интенсивным загрязнением объектов окружающей среды выбросами и сбросами крупнейших горнодобывающих предприятий. Ведущее гигиеническое значение в этом комплексе вредных природно-антропогенных факторов имеет высокое содержание в воде, почве и местных пищевых продуктах и продовольственном сырье высокотоксичных металлов, в частности хрома, мышьяка, кадмия, никеля, свинца и ртути [4]. Наиболее высокие уровни загрязнения почвы токсическими веществами по суммарному показателю отмечаются на территориях, расположенных в районах размещения предприятий по добыче и переработке полиметаллического сырья для металлургической промышленности (гг. Сибай, Баймак, поселения в Учалинском, Баймакском и Хайбуллинском районах) [7, 8, 17–19].

Микроэлементный состав продуктов питания также вносит весомый вклад в здоровье организма. В основных пищевых продуктах Учалинского и Баймакского районов обнаружен повышенный уровень Cr, Ni в молоке, мясе и продукции растениеводства; Cd, Pb и Hg – в молоке и продукции растениеводства; Zn и Cu – в молоке и мясе [5].

Целью данного исследования явилось сравнительное изучение элементного статуса детского населения Зауральской зоны Республики Башкортостан с различным уровнем техногенеза на основании данных многоэлементного анализа волос.

Материал и методы

Для выполнения поставленных задач в период с 2013 г. по 2019 г. было проведено исследование элементного состава волос 128 детей в возрасте 0–14 лет, из которых сформировали 2 группы. 1-ю группу составили дети, проживающие в населенных пунктах, в которых находятся крупные горнодобывающие предприятия, действующие более полувека и продолжающие функционировать в настоящее время: гг. Учалы и Сибай, где расположен Учалинский горно-обогатительный комбинат, и пос. Бурибай Хайбуллинского района, являющийся местом расположения Бурибаевского горно-обогатительного комбината, а также населенные пункты Баймакского района, расположенные в окрестностях отработанных карьеров (пос. Семеновск, Тубинск, Ишмурзино). Во 2-ю группу вошли дети, проживающие в районах с отсутствием выраженного техногенеза: вблизи Башкирского Государственного заповедника в с. Старосубхангулово Бурзянского района, в населенных пунктах Абзелиловского, Зилаирского и Зианчуринского районов.

Отбор волос у детей производился с согласия родителей и в их присутствии. Образцы волос отбирались с затылочной зоны (МУК 4.1.1482-03, МУК 4.1.1483-03)

в бумажные конверты и хранились в сухом месте при комнатной температуре. Полученные образцы были подвергнуты многоэлементному анализу в аккредитованной испытательной лаборатории АНО «Центр биотической медицины», Москва, Россия (ISO 9001:2008 сертификат 54Q10077 от 21.05.2010), с применением комбинации методов атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) (МУК 4.1.1482-03, МУК 4.1.1483-03).

Математическую обработку полученных данных проводили при помощи программных пакетов Microsoft Excel XP (Microsoft Corp., США) и Statistica 6.0 (StatSoft Inc., США) с использованием методов непараметрической статистики.

В качестве биологически допустимых уровней (БДУ) содержания химических элементов в волосах были взяты условные биологически допустимые уровни (УБДУ), основанные на данных о верхнем и нижнем пределах физиологического содержания элементов в волосах [11, 12]. Также полученные данные сравнивали с приведенными в литературе сведениями о половых, возрастных и эколого-географических различиях в элементном составе волос у детей 7–14 лет, проживающих в различных регионах России [3].

Результаты и обсуждение

Проведенными ранее исследованиями показано, что исследуемая территория характеризуется превышением нормативных значений концентрации тяжелых металлов в почвах [7, 8, 16–19].

Тяжелые металлы, поступая из почвы в растения и далее в пищевые цепи, негативно воздействуют на организм человека. При исследовании химических элементов в картофеле показано, что содержание кадмия находится на верхней границе нормативных значений [14]. Также отмечено повышенное содержание тяжелых металлов в надземных частях пастбищных растений [10, 15] и в поверхностных водах [9].

Таким образом, проведенный ранее анализ содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды исследуемой территории выявил наличие природной и природно-техногенной геохимических аномалий, формирование которых обусловлено как повышенным естественным геохимическим фоном, так и добычей и переработкой руд цветных металлов.

Согласно полученным данным, содержание токсичных химических элементов в волосах детей, проживающих в Зауральской зоне Республики Башкортостан существенно не превышает среднероссийские показатели. Исключение составляет содержание Pb у девочек, проживающих в сельских районах без выраженного техногенеза, превышающее в 2,2 раза среднероссийские показатели на уровне медианных значений.

Содержание As и Al (у мальчиков) и Pb (у девочек) на уровне медианных значений более высокое (в 7,0, 2,6 и 1,8 раза, соответственно) у детей, проживающих в сельских районах без выраженного техногенеза по сравнению с показателями детей из техногенных районов. Для девочек характерен более высокий по сравнению с мальчиками уровень в волосах Hg, Pb и Sn.

В волосах детей в возрасте 0–14 лет, проживающих в сельских районах без выраженного техногенеза на территории Зауральской зоны Республики Башкортостан, на уровне медианных значений выявлен более высокий уровень Ni (мальчики и девочки) и Li (мальчики), по сравнению как со среднероссийскими показателями (в 1,6, 1,7 и 1,5 раза, соответственно), так и с показателями детей из техногенных районов. Для мальчиков характерен более высокий уровень бора и лития, а для девочек – никеля.

Выявлен пониженный по сравнению со среднероссийскими показателями уровень эссенциальных элементов меди (нетехногенная зона), кобальта, хрома, селена (в 1,4,

4,0, 2,9, 3,6 раза, соответственно); повышенный уровень железа (кроме девочек нетехногенной зоны), марганца (кроме девочек техногенной зоны), цинка (у девочек) (в 2,1, 5,0, 1,4 раза, соответственно). Для девочек характерен более высокий уровень кобальта, меди, йода, марганца, цинка по сравнению с мальчиками.

В волосах обследованных детей выявлен повышенный по сравнению со среднероссийскими показателями уровень макроэлементов Ca, K, Mg (в 1,5, 3,3 и 3,7 раза, соответственно). Для девочек характерен более высокий уровень кальция и магния.

В настоящее время для оценки элементного состава биосубстратов человека широко используется центильный метод: норме популяции соответствует интервал от 25 до 75 центиля.

В данной работе был проведен анализ содержания 25 химических элементов. При сравнении со среднероссийскими значениями выявлены существенные отличия по ряду элементов.

В целом, для детей, проживающих на территории Зауралья Республики Башкортостан, характерны избытки содержания в волосах по сравнению с УБДУ (встречаемость более 25 % от всех обследованных лиц) Ca, Mg, Zn, Mn (техногенная и нетехногенная зоны), Fe (техногенная зона), Co, Ni, Si и Cd (нетехногенная зона). В то же время выявлена распространенность дефицита (более 25 % обследованной выборки) таких элементов, как Fe, Cu (нетехногенная зона), Se, Cr, Al (техногенная и нетехногенная зона), Co (техногенная зона).

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что для обследованных детей Зауральской зоны Республики Башкортостан типично преобладание повышенных по отношению к средним значениям по РФ уровней содержания в волосах химических элементов K, Na, Mg, Ca, As, Al, Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb. Также выявлен пониженный по сравнению со среднероссийскими показателями уровень Cu, Co, Cr, Se.

Выявлены также половые различия в содержании химических элементов в волосах детей. Для девочек характерен более высокий уровень в волосах Hg, Pb, Sn, Ni, Co, Cu, I, Mn, Zn, Ca и Mg. Для мальчиков характерен более высокий уровень B и Li.

Мальчики, проживающие в условно «грязных» районах с наличием крупных промышленных предприятий, характеризуются по сравнению с соответствующими показателями для условно «чистой» зоны более высоким содержанием Sn, Cu, Se и более низким содержанием в волосах As, Al, Cd, Ni, Mn.

Для девочек, проживающих в условно «грязных» районах, типично более высокое содержание As, B, V, Cr, Cu, Se и более низкое содержание Cd, Hg, Pb, Li, Ni, Fe, Mn.

Таким образом, в волосах детей, проживающих на территории биогеохимической провинции с повышенным уровнем тяжелых металлов в окружающей среде выявлен дисбаланс химических элементов, который имеет место не только у детей из районов с крупным промышленным производством, но и лиц с территорий с отсутствием выраженного техногенеза. Элементный статус детей, проживающих в Зауральской зоне Республики Башкортостан, имеет ряд выраженных отличий от среднероссийских данных, что обусловлено наличием на данной территории геохимической аномалии, характеризующейся дисбалансом исследуемых химических элементов в объектах окружающей среды. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости проведения углубленных медико-биологических исследований, которые позволят определить нарушения в состоянии здоровья населения, обусловленных геохимической ситуацией, а также разработать рациональные экономические и природоохранные мероприятия для обеспечения безопасных условий проживания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 19-413-020003 р_а.

Литература

1. Абдуллина Л.А., Семенова И.Н. К вопросу о загрязнении пищевых продуктов тяжелыми металлами на территории Башкирского Зауралья // *Материалы Всероссийской научно-практической конференции* (19 мая 2011). Уфа, 2011. С. 164–165.
2. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. *Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология*. М.: Медицина, 1991. 496 с.
3. Грабеклис А. Р. Половые, возрастные и эколого-географические различия в элементном составе волос у детей 7–14 лет, проживающих в различных регионах России: автореф. дис. канд. биол. наук. Москва, 2009. 24 с.
4. Даукаев Р.А. Комплексная гигиеническая оценка загрязнения тяжелыми металлами техногенных территорий Республики Башкортостан: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Мытищи; 2010. 24 с.
5. Каримова Л.К., Шарафисламова З.Ф., Ларионова Т.К., Бейгул Н.А., Аллаярова Г.Р., Гарифуллина Г.Ф. Определение приоритетных загрязнителей пищевых продуктов, произведенных в зоне влияния горнодобывающего предприятия Республики Башкортостан // *Башкирский химический журнал*, 2008. № 15(3). С. 161–2.
6. Корчина Т.Я. Биотический обмен веществ и элементный портрет человека // *Экология человека*, 2007. № 3. С. 32–36.
7. Опекунова М.Г., Сомов С.С., Папян Э.Э. Загрязнение почв в районе воздействия горно-рудных предприятий Башкирского Зауралья. *Почвоведение*, 2017. № 6, С. 744–748.
8. Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р. Оценка загрязнения почвенного покрова г. Сибай Республики Башкортостан тяжелыми металлами // *Фундаментальные исследования*, 2011. № 8–3. С.491–495.
9. Семенова И.Н., Кужина Г.Ш., Ягафарова Г.А., Ильбулова Г.Р., Рафикова Ю.С. Оценка фитотоксичности поверхностных вод р. Карагайлы (Республика Башкортостан) // *Современные проблемы науки и образования*. 2017. № 4. С. 179.
10. Семенова И.Н., Суюндуков Я.Т., Хасанова Р.Ф., Рафикова Ю.С., Биктимерова Г.Я., Белан Л.Н., Зулкарнаев А.Б. Аккумуляция тяжелых металлов в почвах и травянистой растительности в окрестностях золотоизвлекательной фабрики (Республика Башкортостан) // *Проблемы региональной экологии*, 2017. № 2. С. 5–9.
11. Скальная М.Г., Демидов В.А., Скальный А.В. О пределах физиологического (нормального) содержания Са, Mg, P, Fe, Zn и Cu в волосах человека // *Микроэлементы в медицине*, 2003. № 4(2). С. 5–10.
12. Скальный А.В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО Центр биотической медицины) // *Микроэлементы в медицине*, 2003. № 4(1). С. 7–11.
13. Сусликов В.Л. *Геохимическая экология болезней. Том 2: Атомовиты*. М.: Гелиос АРВ, 2000. 670 с.
14. Таипова О.А., Семенова И.Н. Эколого-токсикологическая оценка качества картофеля, выращиваемого на территориях, сопредельных с отвалами карьеров // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 1. URL: <http://www.science-education.ru/101-5399>.
15. Хасанова Р.Ф., Суюндуков Я.Т., Семенова И.Н., Биктимерова Г.Я., Ильина И.В., Ильбулова Г.Р. Тяжелые металлы в органах *Artemisia Dracunculul L.*, произрастающих на отвалах карьеров Зауралья Республики Башкортостан // *Сборник материалов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию выдающегося организатора науки и первого директора ИПА СО РАН Романа Викторовича Ковалева*. Ответственный редактор А.И. Сысо, 2017. С. 211–215.
16. Хасанова Р. Ф., Семенова И. Н., Суюндуков Я. Т., Рафикова Ю. С., Биктимерова Г. Я., Ильбулова Г. Р., Кужина Г. Ш., Ильина И. В. Экологическая оценка загрязнения тяжелыми металлами почв промышленных зон города Сибай // *Вестник ОГУ*, 2017. № 12. С. 74–77.

17. Хасанова Р.Ф., Суюндуков Я.Т., Семенова И.Н. Экологическая опасность загрязнения почв урбанизированных территорий горнорудного региона // Гигиена и санитария, 2019. Т. 98, № 12. С. 1370–1375.

18. Semenova I.N., Rafikova Y.S., Khasanova R.F., Suyundukov Y.T. Heavy metal content in soils and hair of the inhabitants near copper zinc mine (Bashkortostan, Russia) // Lecture Notes in Earth System Sciences, 2020. P. 847–862. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6

19. Semenova I.N., Rafikova Y.S., Suyundukov Y.T., Biktimerova G.Y. Regional peculiarities of micro-element accumulation in objects in the transural region of the republic of Bashkortostan // Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, 2016. P. 179–187.

COMPARISON OF THE MICROELEMENT PROFILE OF CHILDREN OF THE MINING REGION LIVING IN TERRITORIES WITH DIFFERENT DEGREE OF TECHNOGENESIS

I.N. Semenova, Yu.S. Rafikova, G.R. Ibulova, S.Sh. Rafikov

Information on the elemental status of children living in the territory of the biogeochemical province in the Trans-Ural zone of the Republic of Bashkortostan (Russia) is presented. In 2013–2019 surveyed 128 children (66 girls and 62 boys aged 0 to 14 years), permanently residing in this territory, divided into two groups. The first group consisted of children permanently residing in areas where actively functioning mining enterprises or abandoned quarries are located. The second group consisted of children from areas where there is no large-scale industrial production. The hair of children from the back of the head was subjected to spectral analysis (atomic emission and mass spectrometry) for the content of 25 chemical elements. The elemental composition of hair is a biochemical marker that can reflect the picture of the availability of chemical elements in the body for a long time. As a result of the conducted studies, it was established that for the examined children of the Trans-Ural zone of the Republic of Bashkortostan, the prevalence of levels of K, Na, Mg, Ca, As, Al, Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb chemical elements in hair, increased in relation to the average values for the Russian Federation. The level of Cu, Co, Cr, Se, which is lower than the average Russian indicators, was also revealed. Sex differences were also revealed in the content of chemical elements in the hair of children. Girls have higher levels of Hg, Pb, Sn, Ni, Co, Cu, I, Mn, Zn, Ca and Mg in their hair. Boys have higher levels of B and Li. Boys living in conditionally "dirty" areas with the presence of large industrial enterprises are characterized, in comparison with the corresponding indicators for the conditionally "clean" zone, with a higher content of Sn, Cu, Se and a lower content of As, Al, Cd, Ni, Mn in their hair. For girls living in conditionally "dirty" areas, a higher content of As, B, V, Cr, Cu, Se and a lower content of Cd, Hg, Pb, Li, Ni, Fe, Mn are typical. Thus, in the hair of children living in the territory of a biogeochemical province with an increased level of heavy metals in the environment, an imbalance of chemical elements was revealed, which takes place not only in areas with large industrial production, but also in the absence of technogenic pollution.

Keywords: Trans-Urals of the Republic of Bashkortostan, child population, elemental status, hair analysis, heavy metals, microelements.

УДК 577.3'32/'36; 577.334

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-МЕМБРАННОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИНКА НА ЛИМФОЦИТЫ ЧЕЛОВЕКА

А.В. Тамашевский, Ю.М. Гармаза

*Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: garmaza@yandex.ru*

Проведен сравнительный анализ молекулярно-мембранных эффектов, оказываемых наноструктурированным оксидом цинка разной формы (стержни и частицы), а также хлоридом цинка, как источника свободных ионов, на лимфоциты человека. Выявлено достоверное снижение процента жизнеспособных клеток при инкубации их с наночастицами оксида цинка и хлоридом цинка за счет высвобождения Zn^{2+} во внутриклеточную среду. Возможным механизмом цитотоксического действия данных агентов выступает Zn-опосредованная активация свободнорадикальных процессов в клетке. Изучение структурного состояния мембранных белков и липидов лимфоцитов после их экспозиции с наноструктурированным оксидом цинка выявило разнонаправленное действие наночастиц и наностержней, при этом более выраженный мембранотропный эффект наблюдаются именно для наностержней оксида цинка. Таким образом, форма наноматериала и его способность “отдавать” ионы цинка вносят основной вклад в обнаруженные молекулярно-мембранные эффекты.

Ключевые слова: наностержни и наночастицы оксида цинка, лимфоциты человека, жизнеспособность, лабильный уровень цинка, редокс-статус, физическое и структурное состояние цитоплазматической мембраны.

Введение

На сегодняшний день, наноструктурированный оксид цинка используется в различных сферах жизни, включая косметические средства, зубную пасту, солнцезащитные средства, наполнители в медицинских материалах, текстиль, краска и другие строительные материалы, а также применяется для устранения или деградации загрязняющих веществ в воде или воздухе. Наноструктурированный оксид цинка также имеет широкий спектр применения в биомедицинском секторе, включая биовизуализацию и адресную доставку лекарственных средств [10]. Однако, оказалось, что в сравнении с другими металл-содержащими наноматериалами ZnO наноструктуры одни из самых токсичных из-за более низкого заряда их катиона [10]. Токсикологическое действие ZnO наноструктур было изучено, как на животных моделях *in vivo*, так и на клетках и клеточных линиях человека *in vitro* [5, 9, 10, 11].

В общем, было установлено, что токсичность наноструктурированного ZnO значительно варьирует в зависимости от размера частицы, причем эта зависимость носит обратный характер [5, 11]. Что касается влияния формы, то было обнаружено, что стержни более токсичны, по сравнению со сферическими частицами. Данные результаты означают, что различная форма с фиксированным размером и площадью поверхности оказывают различное токсическое действие на клетку [5, 11]. Кроме того, в исследовании влияния поверхностного заряда Jiang et al. [7] обнаружили, что наночастицы оксида цинка предпочтительно прикрепляются к отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки. Согласно этим исследованиям, токсичность этих наноструктур существенно зависит от их физико-химических свойств. Поэтому важно понимать взаимосвязь между биологической токсичностью и физико-химическими

свойствами наноструктурированного оксида цинка для разработки объективной оценки потенциальных рисков, связанных с их воздействием.

Анализ ряда статей выявил, что окислительный стресс [12] и воспалительные процессы [7] также являются главными компонентами токсичности наноматериалов на основе ZnO, как это было показано и на примере других наноматериалов [6, 8]. Мы предполагаем (рисунок 1), что еще одной потенциально возможной причиной токсичности наноструктурированного оксида цинка может являться способность ZnO наноструктур “отдавать” ионы цинка (англ.: ion-shedding effect), которые в высоких концентрациях способны запускать процессы программируемой клеточной гибели и влиять на физико-химические свойства компонентов (белков и липидов) цитоплазматической мембраны клеток [1]. С другой стороны, форма наноматериала (стержни или сферические частицы) может также вносить вклад в данные процессы при взаимодействии наноматериала с компонентами мембраны клетки.

Исходя из этого, целью данного исследования явилось установление молекулярно-мембранных эффектов действия наноструктурированного оксида цинка (наностержней (ZnO NRs) и наночастиц (ZnO NPs) оксида цинка) на лимфоциты периферической крови человека и выявление механизмов его цитотоксического действия.

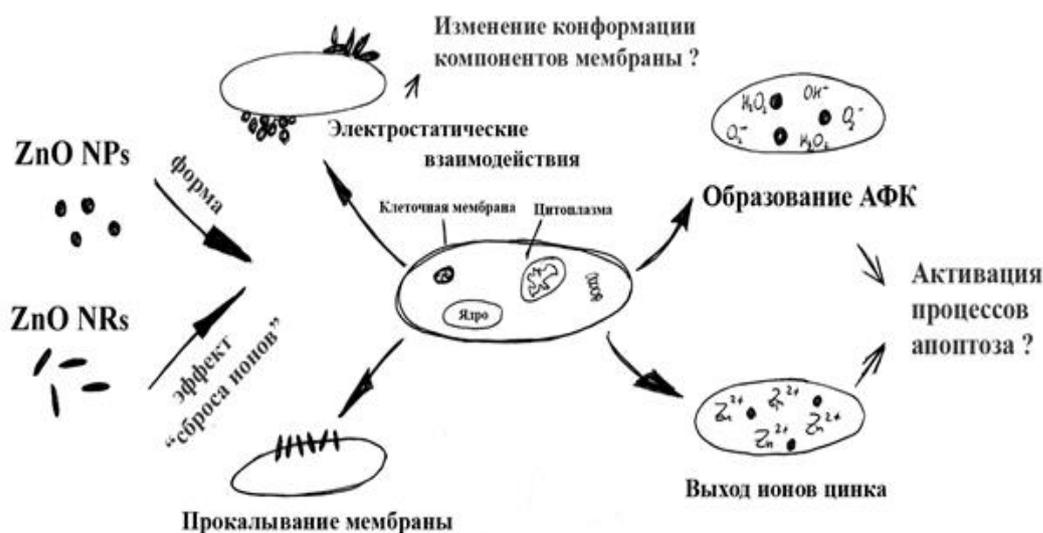


Рисунок 1. Схематическое изображение предполагаемых механизмов цитотоксического действия наностержней и наночастиц оксида цинка

Материалы и методы

В работе использована периферическая кровь практически здоровых доноров в антикоагулянте “гепарин”, полученная из РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий МЗ РБ.

Периферические мононуклеарные клетки (ПМНК) крови выделяли в градиенте плотности гистопак-1077 путем центрифугирования 300g в течение 30 мин. Далее клетки отмывали в 10 мМ фосфатном буфере (PBS: KH_2PO_4 – 2 мМ, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 10 мМ, NaCl – 137 мМ, KCl – 2,7 мМ, pH 7,4) с последующим центрифугированием 300g, 15 мин.

Порошок ZnO NPs и ZnO NRs разводили в деионизированной воде до конечной концентрации 1 мг/мл. Перед каждым использованием полученную суспензию обраба-

тывали ультразвуком в течение 30 мин, 22 кГц. Хлорид цинка также растворяли в деионизированной воде до конечной концентрации 1 мг/мл.

Клетки, находящиеся в питательной среде RPMI-1640 с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки и 2 mM L-глутамин, инкубировали с растворами наноструктурированного ZnO или ZnCl₂ в концентрациях 10 и 50 мкг/мл в 24-х луночных планшетах (600 тыс. клеток/на лунку) в увлажненной атмосфере с 5 %-ным содержанием CO₂ при температуре 37°C в течение 3 ч (мембранные эффекты) и 40 ч (молекулярные эффекты), затем отмывали (300g, 10 мин) в 10 mM PBS pH 7,4 от ксенобиотиков и RPMI-1640 и использовали согласно экспериментальным протоколам.

Изменение микровязкости липидного бислоя мембран лимфоцитов изучали с использованием липофильных флуоресцентных зондов 1-(4-триметиламмоний)-6-фенил-1,3,5-гексатриена (ТМА-ДФГ) и 6-додеканол-2-диметиламинонафтадена (лаурдана). Оценку уровня сульфгидрильных (SH)-групп белков мембран ПМНК проводили с использованием N-(1-пирен)-малеимида (ПМ). Об уровне NH₂-групп на поверхности мембран клеток судили по интенсивности флуоресценции флуорескамина (4-фенилспиро[фуран-2(3H),1'-фталан]-3,3'-диона).

Оценку жизнеспособности лимфоцитов проводили с использованием теста аннексин-V-FITC/7-аминоактиномицин (7-AAD). Жизнеспособными считали клетки, неокрашенные аннексином-V и немеченные 7-AAD (AnV-7AAD⁻). Оценку внутриклеточной концентрации лабильных ионов цинка проводили с использованием флуоресцентного зонда FluoZin-3-AM. Оценку уровня содержания активных форм кислорода (АФК) проводили методом проточной цитофлуориметрии с применением зонда 2,7'-дихлородигидрофлуоресцеин диацетата (H₂DCFDA) по интенсивности флуоресценции его продукта DCF.

Флуориметрический анализ проводили на спектрофлуориметре SM2203 (СОЛАР, Беларусь), а цитофлуориметрический анализ проводили на цитофлуориметре CytoFLEX (Beckman Coulter). Результаты экспериментов анализировали методом вариационной статистики с использованием непараметрических критериев Уилкоксона и Спирмена (R_s) в программе STATISTICA 8.0. В работе представлены средние значения 5–8 независимых экспериментов в виде $\bar{x}_{cp} \pm S_x$, где \bar{x}_{cp} – среднее значение, S_x – стандартное отклонение.

Результаты

На первом этапе работы нами изучено изменение физического состояния липидов в мембранах ПМНК при взаимодействии их с наноразмерным оксидом цинка *in vitro*. Для этого использовали липофильные флуоресцентные зонды ТМА-ДФГ и лаурдан, параметры флуоресценции которых позволяют судить о микровязкости липидного бислоя клеточной мембраны. Существенным различием этих флуоресцентных зондов является их локализация в мембране, что позволило оценить физическое состояние фосфолипидов на разной глубине липидного бислоя лимфоцитарных мембран, модифицированных ZnO NRs и ZnO NPs. Из таблицы 1 можно заключить, что при воздействии именно наностержней оксида цинка на лимфоциты происходит увеличение микровязкости липидов в гидрофобной части внешнего липидного монослоя, а при инкубации с ZnO NPs – статистически значимых изменений не выявлено.

Изучение структурной модификации белков цитоплазматической мембраны лимфоцитов, о которой можно судить по количеству SH- и NH₂-групп, выявило разнонаправленный характер действия ZnO NRs и ZnO NPs (таблица 1). Если при экспозиции клеток с наностержнями ZnO наблюдалась снижение интенсивности флуоресценции ПМ, что указывает на возможную инициацию окислительных процессов мембранных

белков, то при действии наночастиц оксида цинка обратный эффект – увеличение на поверхности мембраны SH-групп. Исследование влияния наноструктурированного оксида цинка на уровень NH₂-групп на поверхности мембран лимфоцитов человека с помощью флуорескамина, взаимодействующего с доступными первичными аминами на поверхности клетки, продемонстрировало, что в случае экспозиции клеток с наночастицами ZnO сферической формы изменения количества NH₂-групп не происходит, а при взаимодействии с наностержнями ZnO регистрируется возрастание доступных для флуоресцентного зонда аминогрупп на поверхности мембраны (таблица 1).

Таблица 1

Средние значения флуоресцентных показателей, характеризующих физико-химическое состояние компонентов мембран лимфоцитов человека до (контроль) и после воздействия различных форм наноразмерного оксида цинка и хлорида цинка

Показатель, отн.ед.	Параметры регистрации	Контроль	ZnO NRs		ZnO NPs		ZnCl ₂	
			10 мкг/мл	50 мкг/мл	10 мкг/мл	50 мкг/мл	10 мкг/мл	50 мкг/мл
Поляризация флуоресценции ТМА-ДФГ (P)	$\lambda_{\text{возб.}} = 363 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{рег.}} = 428 \text{ нм}$	0,352 ± 0,008	0,342 ± 0,015	0,309 ± 0,012*	0,342 ± 0,001	0,325 ± 0,014*	0,352 ± 0,012	0,335 ± 0,007
Генерализованная поляризация флуоресценции лаурдана (GP)	$\lambda_{\text{возб.}} = 368 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{рег.}} = 436 \text{ и } 490 \text{ нм}$	0,408 ± 0,008	0,429 ± 0,014	0,458 ± 0,015*	0,425 ± 0,011	0,429 ± 0,015	0,419 ± 0,016	0,438 ± 0,014*
Интенсивность флуоресценции N-(1-пирен)-малеимида	$\lambda_{\text{рег.}} = 395 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{возб.}} = 340 \text{ нм}$	0,455 ± 0,015	0,459 ± 0,027	0,439 ± 0,020	0,472 ± 0,023	0,503 ± 0,017*	0,484 ± 0,020	0,521 ± 0,013*
Интенсивность флуоресценции флуорескамина	$\lambda_{\text{возб.}} = 383 \text{ нм},$ $\lambda_{\text{рег.}} = 485 \text{ нм}$	0,282 ± 0,020	0,274 ± 0,023	0,331 ± 0,015*	0,286 ± 0,026	0,276 ± 0,006	0,281 ± 0,015	0,275 ± 0,013

* – различия по сравнению с контролем (интактные лимфоциты человека) достоверны $p < 0,05$.

Параллельно нами была проведена оценка действия хлорида цинка, как источника Zn²⁺, на выше исследованные параметры, характеризующие структурно-функциональное состояние мембран лимфоцитов. Как видно из таблицы 1, инкубация суспензии ПМНК с хлоридом цинка приводила к дозозависимому увеличению интенсивности флуоресценции ПМ, а интенсивность флуоресценции флуорескамина не отличалась от значений, характерных для интактных клеток. Таким образом, эффект воздействия Zn²⁺ на белковую компоненту цитоплазматической мембраны сопоставим с таковым для ZnO NPs. При этом сравнительный анализ ответа липидной компоненты плазматической мембраны ПМНК после инкубации с наноразмерным оксидом цинка и хлоридом цинка выявил однонаправленный характер их действия.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии [4], геометрические размеры используемых в работе наночастиц оксида цинка, находились в диапазоне 30–100 нм, в то время как диаметр наностержней оксида цинка составлял 70–150 нм, а длина не превышала 500 нм. Таким образом, можно предположить, что предполагаемым механизмом взаимодействия наностержней с клеткой является электростатическое

взаимодействие или “прокалывание” цитоплазматической мембраны, а наночастицы оксида цинка скорее всего имеют возможность проникать внутрь клетки.

Для подтверждения этого предположения мы оценили жизнеспособность лимфоцитов после воздействия исследуемых форм наноструктурированного оксида цинка, а также хлорида цинка (для сравнительного анализа). Как видно из таблицы 2, количество нежизнеспособных лимфоцитов (апоптотических и некротических в сумме) возрастает в ряду ZnO NRs < ZnO NPs < ZnCl₂. Таким образом, более сильная цитотоксичность выявлена у наночастиц оксида цинка, возможно, в результате высвобождения из наноструктур свободных ионов Zn²⁺ (ion-shedding effect).

Таблица 2

Флуоресцентные параметры, характеризующие молекулярные ответы лимфоцитов человека на воздействие различных форм наноразмерного оксида цинка и хлорида цинка

Показатель	Параметры регистрации	Контроль	ZnO NRs		ZnO NPs		ZnCl ₂	
			10 мкг/мл	50 мкг/мл	10 мкг/мл	50 мкг/мл	10 мкг/мл	50 мкг/мл
Количество жизнеспособных лимфоцитов (AnV ⁻ 7AAD ⁻), %	$\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм $\lambda_{\text{рег}} = 505\text{--}545$ нм (FL1 канал) и 665–715 нм (FL3 канал)	100	97,67 ± 1,20	92,60 ± 0,67*	95,33 ± 1,33	73,67 ± 3,48*	96,10 ± 0,58	34,67 ± 3,53*
Относительная интенсивность флуоресценции FluoZin-3	$\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм $\lambda_{\text{рег}} = 505\text{--}545$ нм (FL1 канал)	1,00	1,10 ± 0,15	1,30 ± 0,15	1,30 ± 0,33	5,70 ± 1,80*	1,20 ± 0,06	18,3 ± 1,97*
Относительная интенсивность флуоресценции DCF, %	$\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм $\lambda_{\text{рег}} = 505\text{--}545$ нм (FL1 канал)	100	108 ± 8	116 ± 8	109 ± 6	184 ± 15*	114 ± 8	298 ± 25*

* – различия по сравнению с контролем (интактные лимфоциты человека) достоверны $p < 0,05$. За 1,00 принято значение интенсивности флуоресценции FluoZin-3 в контроле. За 100 % принято значение интенсивности флуоресценции DCF в контроле.

Как видно из таблицы 2, оценка изменения цитозольной концентрации лабильного цинка в лимфоцитах человека с помощью FluoZin-3-AM после инкубации с наночастицами оксида цинка (ZnO NPs) в концентрациях 10 и 50 мкг/мл, в течение 40 ч выявила статистически достоверное дозозависимое увеличение внутриклеточного пула Zn²⁺ по сравнению с интактными клетками. Проведенный корреляционный анализ выявил обратные достоверные зависимости между изменением внутриклеточного уровня лабильного цинка и процентом жизнеспособных лимфоцитов, после экспозиции с ZnO NPs ($r_s = -0,941$, $p = 0,00015$). Такая же статистически достоверная корреляция была обнаружена и при воздействии ZnCl₂ (коэффициент Спирмена, $r_s = -0,898$, $p = 0,001$). В отношении действия ZnO NRs статистически достоверная зависимость была обнаружена не была ($r_s = -0,387$, $p = 0,304$). Полученные эффекты подтверждают результаты исследований, проведенных нами ранее [2, 3] о существовании зависимости между количеством свободного цинка в цитозоле клетки и ее выживаемостью.

Параллельная оценка степени образования свободнорадикальных соединений в лимфоцитах, подвергшихся воздействию наностержней и наночастиц оксида цинка, а также хлорида цинка (таблица 2), выявила статистически достоверный концентрацион-

но-зависимый рост интенсивности флуоресценции DCF. Проведенный корреляционный анализ продемонстрировал прямые достоверные зависимости между изменением внутриклеточного уровня лабильного пула цинка и уровнем АФК в клетке при действии всех исследуемых агентов. После 40 ч экспозиции клеток с ZnO NPs – коэффициент Спирмена составил $r_s=0,917$, $p=0,0005$; с ZnCl₂ – $r_s=0,883$, $p=0,005$, а с ZnO NRs – $r_s=0,683$, $p=0,042$.

Полученные нами результаты исследования позволяют заключить, что одним из возможных механизмов цитотоксичного действия данных наноструктур может явиться активация свободнорадикальных процессов. Этот эффект ярко выражен именно для наночастиц оксида цинка. Наностержни, как и было предположено, сами внутрь клетки проходят плохо и действуют опосредованно на клеточную мембрану.

Заключение

Проведенный сравнительный анализ мембранного действия наностержней и сферических наночастиц оксида цинка указывает на разный характер взаимодействия исследуемых форм наноматериала с поверхностью клетки. При этом, более выраженные мембранотропные эффекты наблюдаются для ZnO NRs. Параллельно выявлено достоверное снижение процента жизнеспособных клеток при их экспозиции с ZnO NPs за счет высвобождения Zn²⁺ во внутриклеточную среду. При этом установлено, что возможным механизмом цитотоксичного действия данных агентов выступает именно Zn-опосредованная активация свободнорадикальных процессов в клетке. Таким образом, форма наноматериала и его способность “отдавать” ионы цинка вносят основной вклад в обнаруженное цитотоксическое действие, оказываемое наноструктурами оксида цинка.

Работа поддержана грантом БРФФИ Б17–128 (2017–2019 гг.) и Программой ЕС Горизонт 2020, грант № 778157 (2018–2021 гг.).

Литература

1. Гармаза Ю.М., Слобожанина Е.И. Эссенциальность и токсичность цинка. Биофизические аспекты // Биофизика, 2014. Т. 59. Вып. 2. С. 322–337.
2. Гармаза Ю.М., Тамашевский А.В. Zn-дефицитные состояния в эритроцитах человека *in vitro* и свободнорадикальные процессы // Журн. Бел. гос. ун-та. Экология, 2017. № 3. С. 54–63.
3. Гармаза Ю.М., Тамашевский А.В., Канаш Ю.С., Зубрицкая Г.П., Кутько А.Г., Слобожанина Е.И. Внутриклеточный цинк: роль в H₂O₂-индуцированном окислительном стрессе в эритроцитах человека // Биофизика, 2016. Т. 61. Вып. 6. С. 1149–1158.
4. Гармаза Ю.М., Тамашевский А.В., Слобожанина Е.И. Мембранные эффекты воздействия наностержней и наночастиц оксида цинка на лимфоциты человека // Докл. Нац. акад. наук Беларуси, 2019. Т. 63. № 1. С. 72–78.
5. Chen P., Wang H., He M., Chen B., Yang B., Hu B. Size-dependent cytotoxicity study of ZnO nanoparticles in HepG2 cells // Ecotoxicol. Environ. Saf., 2019. Vol. 171. P. 337–346.
6. Cho W.S., Duffin R., Poland C.A., Duschl A., Oostingh G.J., Macnee W., Bradley M., Megson I.L., Donaldson K. Differential pro-inflammatory effects of metal oxide nanoparticles and their soluble ions *in vitro* and *in vivo*: zinc and copper nanoparticles, but not their ions, recruit eosinophils to the lungs // Nanotoxicology, 2012. Vol. 6. P. 22–35.
7. Jiang W., Mashayekhi H., Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano and micro-scaled oxide particles // Environ. Pollut., 2009. Vol. 157. P. 1619–1625.
8. Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel // Science, 2006. Vol. 311. P. 622–627.
9. Singh S. Zinc oxide nanoparticles impacts: cytotoxicity, genotoxicity, developmental toxicity, and neurotoxicity // Toxicol. Mech. Methods, 2019. Vol. 29. № 4. P. 300–311.

10. Theerthagiri J., Salla S., Senthil R.A., Nithyadharseni P., Madankumar A., Arunachalam P., Maiyalagan T., Kim H.S. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications // *Nanotechnology*, 2019. Vol. 30. № 39. P. 392001.

11. Wang B., Zhang J., Chen C., Xu G., Qin X., Hong Y., Bose D.D., Qiu F., Zou Z. The size of zinc oxide nanoparticles controls its toxicity through impairing autophagic flux in A549 lung epithelial cells // *Toxicol. Lett.*, 2018. Vol. 285. P. 51–59.

12. Yu K.N., Yoon T.J., Minai-Tehrani A., Kim J.E., Park S.J., Jeong M.S., Ha S.W., Lee J.K., Kim J.S., Cho M.H. Zinc oxide nanoparticle induced autophagic cell death and mitochondrial damage via reactive oxygen species generation // *Toxicol. in Vitro*, 2013. Vol. 27. P. 1187–1195.

ANALYSIS OF THE MOLECULAR AND MEMBRANE ACTION OF NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE ON HUMAN LYMPHOCYTES

A.V. Tamashevski, Y.M. Harmaza

A comparative analysis of the molecular and membrane effects of the different shapes of nanostructured zinc oxide in different shapes (rods and particles) and zinc chloride as a source of free ions on human lymphocytes was carried out. A decrease of viable cells after its incubation with zinc oxide nanostructures and zinc chloride was revealed. Parallel it is shown a rise of the intracellular concentration of the labile pool Zn^{2+} . Zn-mediated activation of free radical processes in the cell – an increase in the reactive oxygen species accumulation in modified lymphocytes, is a possible mechanism of cytotoxic action of these agents. Investigations of the structural state of membrane proteins and the physical state of the lipid bilayer of lymphocyte's membrane after exposure to nanostructured zinc oxide have revealed a more pronounced membrane effect for zinc oxide nanorods. Thus, the form of nanomaterial and its ability "to shed" Zn^{2+} make the main contribution to the detected molecular and membrane effects on human lymphocytes *in vitro*.

Keywords: zinc oxide nanorods and nanoparticles, human lymphocytes, viability, labile zinc pool, physical and structural state of cytoplasmic membrane.

УДК: 612.332.72:612.392.63

РОЛЬ КАЛЬЦИЯ В АБСОРБЦИИ МОНОСАХАРИДОВ В ТОНКОЙ КИШКЕ

В.А. Шептицкий^{1,2}, Л.Д. Полякова², И.Ю. Буровенко³, Л.А. Листопадова¹,
С.В. Сулова¹, Л.Г. Былич¹, Л.А. Роскошанская¹

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь,
Приднестровье, Молдова, e-mail: septitchi@mail.ru,

²Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова,

³НМИЦ им. В.А. Алмазова Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия

В обзоре обобщены результаты собственных многолетних исследований, нацеленных на выяснение роли кальция в регуляции всасывания глюкозы и фруктозы в тонкой кишке. Установлено, что ионы кальция имеют важное значение для всасывания глюкозы – основного поставщика энергии в организм, а также участвуют в быстрых перестройках абсорбции этого моносахарида при остром стрессе. Кальций оказывает влияние на процесс всасывания глюкозы посредством изменения ее активного транспорта, опосредуемого переносчиком SGLT1, причем, как редукция внутриэнтероцитарной концентрации Ca^{2+} , так и существенный его избыток приводят к снижению интенсивности всасывания моносахарида. Блокада кальциевых каналов мембраны энтероцита не оказывает влияния на всасывание фруктозы как в обычных условиях, так и при стрессе, в то время как существенное повышение концентрации кальция в полости тонкой кишки стимулирует всасывание этого моносахарида в обычных условиях.

Обсуждаются возможные механизмы влияния кальция на всасывание моносахаридов в тонкой кишке.

Ключевые слова: кальций, тонкая кишка, энтероцит, моносахариды, всасывание глюкозы, всасывание фруктозы, система активного транспорта глюкозы, флоридзин, верапамил, гиперкальциемия.

Введение

Как известно, кальций является одним из наиболее распространенных элементов на Земле. По современным данным, на долю кальция приходится 3,63 % массы земной коры (5-е место по распространенности среди химических элементов) [47]; содержание кальция в морской воде составляет 400–420 мг/л [60]. Соединения кальция в значительных количествах входят в состав живых организмов. Так, гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является основой костной ткани позвоночных, в том числе и человека. В организме человека содержание кальция составляет около 2 % массы тела (в основном, в составе межклеточного вещества костной ткани). Костный матрикс и внеклеточная жидкость непрерывно обмениваются кальцием в количестве более 500 ммоль минерала в сутки [7, 11]. Общее содержание элемента в клетках тканей может достигать 10 ммоль/кг, причем большая часть из этого количества связана с растворимыми лигандами и клеточными мембранами, а также аккумулирована во внутриклеточных депо [1, 61]. Обмен кальция в организме складывается из трех основных последовательных этапов: всасывание из пищеварительного тракта и поступление его в кровоток; поступление из кровотока в ткани организма (и обратно); экскреция с мочой и калом [1, 41]. Человек зрелого возраста нуждается в 20 – 37,5 ммоль (0,8–1,5 г) кальция ежедневно, причем в кишечнике абсорбируется от 30 до 70 % кальция, поступившего с пищей [3, 44]. Считается, что всасывание кальция у человека и других млекопитающих происходит, в основном, в тонкой кишке, прежде всего, в двенадцатиперстной кишке, где интенсивность этого процесса на единицу длины наиболее высока, хотя большее количество кальция всасывается в тощей и подвздошной кишке из-за их значительной протяженности: кроме того, всасывание кальция происходит и в толстом кишечнике. При диете с низким содержанием кальция интенсивность его абсорбции возрастает, при большом содержании в пище кальция его абсорбция снижается [8, 35]. В организме человека кальций является одним из универсальных факторов, регулирующих многие физиологические процессы в качестве внутриклеточного вторичного мессенджера, и играющим критическую роль в большинстве процессов жизнедеятельности, включая высвобождение нейротрансмиттеров и гормонов, сокращение мышц, свертывание крови, регуляцию генов, пролиферацию клеток и апоптоз [50, 58].

Самыми распространенными в пище моносахаридами являются глюкоза, фруктоза, а также галактоза, входящая в состав сахара молока. Следует отметить, что в последние десятилетия содержание фруктозы в пищевых продуктах заметно увеличилось за счет ее использования в качестве подсластителя и усилителя фруктовых вкусов. Глюкоза и фруктоза всасываются через апикальную мембрану кишечной клетки, в основном, с помощью различных транспортных систем и после поглощения из кишечника метаболизируются различными путями. Глюкоза всасывается из полости тонкой кишки через апикальную мембрану кишечной клетки с помощью активного транспорта, опосредуемого транспортным белком SGLT1, а также путем облегченной диффузии с участием транспортера GLUT2. В активном транспорте глюкозы через апикальную мембрану кишечной клетки непосредственное участие принимают ионы натрия, поэтому этот транспорт получил название Na^+ -зависимого [45, 53, 67, 76]. Фруктоза транспортируется через мембрану щеточной каймы по механизму облегченной диффузии

транспортером GLUT5; определенную роль в переносе фруктозы через апикальную мембрану кишечной клетки играет транспортер GLUT2 [52, 54, 55, 65]. Затем оба моносахарида переносятся через базолатеральную мембрану кишечной клетки в межклеточное пространство и далее в кровь с участием транспортера GLUT2 [52, 67]. Определенную роль во всасывании моносахаридов из полости кишечника во внутреннюю среду организма, в зависимости от состояния организма, играет парацеллюлярный транспорт [53, 55, 66].

В середине 80-х годов прошлого столетия в опытах *in vitro* было впервые обнаружено участие кальция в транспорте галактозы в тонкой кишке [2, 32, 51], а затем в хронических опытах *in vivo*, в том числе, в наших исследованиях, доказана важная роль ионов кальция в процессе всасывания глюкозы [6, 12, 23]. В настоящее время не вызывает сомнений, что ионы кальция имеют жизненно важное значение в регуляции всасывания глюкозы в тонкой кишке [20, 38], однако до настоящего времени проблема Ca^{2+} -зависимого всасывания моносахаридов остается одной из наиболее дискуссионных. В частности, до настоящего времени нет единого мнения о роли той или иной системы транспорта в реализации эффекта кальция на процесс всасывания глюкозы. По мнению части исследователей, цитозольный кальций в кишечной клетке воздействует на всасывание глюкозы, изменяя пассивный компонент ее транспорта посредством регуляции транслокации транспортера GLUT2 из базолатеральной мембраны или внутриклеточного пула к апикальной мембране при высоких концентрациях глюкозы в полости тонкой кишки, либо путем изменения экспрессии GLUT2 [56, 63]. В то же время, при исследовании действия простагландина E_2 на всасывание глюкозы в тонкой кишке, обнаружено, что оно опосредованно изменением экспрессии SGLT1 в мембране щеточной каймы под влиянием внутриэнтероцитарного кальция [72]. Сообщается и о модулировании активности SGLT1 в апикальной мембране энтероцита при применении блокаторов кальциевых каналов [38]. В связи с этим следует отметить, что заключение первой из вышеупомянутых групп авторов о важной роли системы пассивного транспорта в реализации эффекта кальция на всасывание глюкозы, базируется, в частности, на концепции Kellett G.L. и соав. [54, 55] о том, что облегченная диффузия, опосредуемая переносчиком GLUT2, при высоких углеводных нагрузках становится основным механизмом всасывания глюкозы в тонкой кишке, которая в настоящее время не находит подтверждения в ряде исследований [5, 45, 69]. Предположение о том, что внутриэнтероцитарный кальций воздействует на процесс всасывания глюкозы в тонкой кишке во взаимодействии с кальмодулином путем изменения активности 5'АМФ-активируемой протеинкиназы (АМПК) [38, 72] также не дает ответа на вопрос о роли той или иной системы транспорта в реализации эффекта ионов Ca^{2+} , поскольку и здесь существует неразрешенное до настоящего времени противоречие – одни исследователи утверждают, что АМПК усиливает поглощение глюкозы из полости кишечника, благодаря увеличению интенсивности транслокации GLUT2 в мембрану щеточной каймы [43, 74], тогда как другие считают, что АМПК увеличивает поглощение глюкозы посредством повышения экспрессии SGLT1 [70]. Дискуссионным остается и вопрос о значимости для транспорта глюкозы направленности и величины колебаний концентрации цитозольного кальция ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{цит}}$) в кишечной клетке, которая, как известно, контролируется кальциевыми каналами, транспортерами и кальций-чувствительными рецепторами (CaSR) [37, 75]. До настоящего времени отсутствует единое представление об участии ионов кальция в регуляции всасывания фруктозы в тонкой кишке, что обусловлено недостаточной изученностью данного вопроса.

Целью данной статьи является обобщение и анализ результатов наших исследований, направленных на выяснение значения ионов кальция в абсорбции глюкозы и фруктозы в тонкой кишке в обычных физиологических условиях и в состоянии стресса, а также роли систем транспорта глюкозы в реализации регулирующего эффекта кальция.

Основная часть

В результате исследований роли кальция в регуляции процесса всасывания глюкозы в тонкой кишке на белых лабораторных крысах с изолированным по Тири-Велла в модификации А.М. Уголева и соав. [9] отрезком тонкой кишки в хронических опытах *in vivo* (условиях, наиболее приближенных к физиологическим) нами были выявлены некоторые закономерности и особенности влияния этого элемента на деятельность систем транспорта моносахарида как в обычных условиях, так и при стрессе [12, 16, 20, 21, 23]. С целью выяснения значения концентрации ионов кальция в кишечной клетке для всасывания глюкозы в тонкой кишке использовали блокатор Ca^{2+} -каналов верапамил, умеренно влияющий на ток Ca^{2+} в клетку и, тем самым, снижающим концентрацию кальция в энтероците. Обобщенные данные, полученные в разные годы, представлены на рисунке 1. Обнаружено, что введение с перфузионным раствором в полость изолированного участка тонкой кишки верапамила (0,1 мМ) вызывает снижение интенсивности всасывания глюкозы при различных ее концентрациях в исходном перфузионном растворе (25 и 50 мМ) приблизительно в равной степени (на 28 – 32 %) (рис. 1, О1). Увеличение концентрации верапамила в перфузионном растворе до 0,2 мМ достоверно усиливает эффект блокатора в отношении всасывания глюкозы только при ее исходной концентрации 50 мМ (рис. 1, О2). Исходя из того, что кальциевые каналы непосредственно участвуют в регуляции $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{цит}}$ в кишечной клетке, и их блокада приводит к ее редукции [39, 75], полученные нами данные свидетельствуют о том, что понижение внутриэнтероцитарной концентрации ионов Ca^{2+} оказывает существенное ингибиторное влияние на системы (или одну из систем) транспорта глюкозы в тонкой кишке.

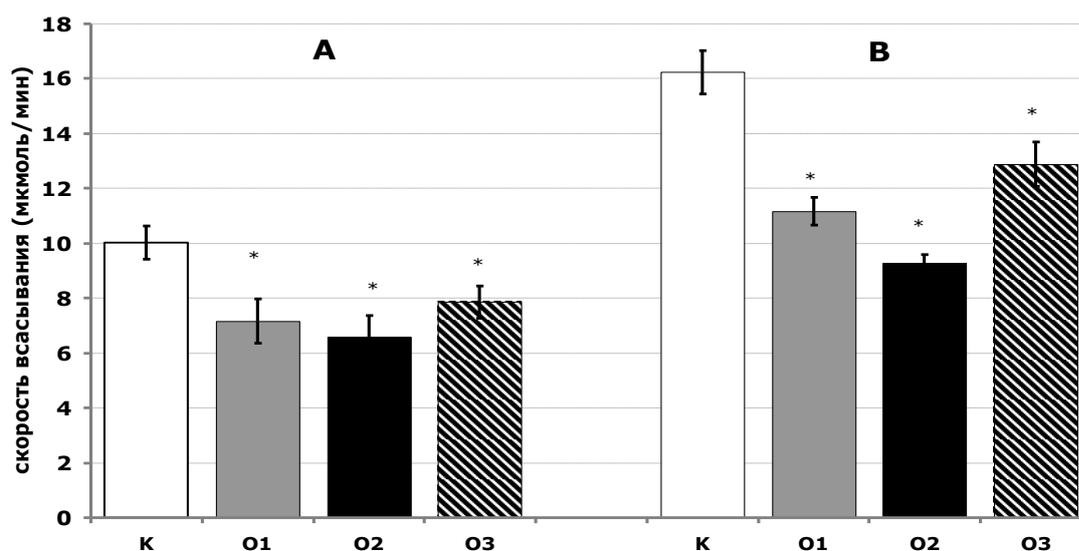


Рисунок 1. Всасывание глюкозы в тонкой кишке под влиянием верапамила и повышенной концентрации кальция. А – концентрация глюкозы 25 мМ; В – концентрация глюкозы 50 мМ. К – контроль; О1 – верапамил (0,1 мМ); О2 – верапамил (0,2 мМ); О3 – повышенная концентрация кальция (10,5 мМ); * – достоверные различия по сравнению с контролем ($P \leq 0,01-0,05$).

Встал вопрос о том, каким образом изменяется всасывание глюкозы при повышении $[Ca^{2+}]_{цит}$ в кишечной клетке. Как оказалось, введение в полость изолированного участка тонкой кишки перфузионного раствора, содержащего большое количество ионов кальция (10,5 мМ) также приводит к снижению всасывания глюкозы (рис. 1, ОЗ), что, очевидно, обусловлено повышением концентрации кальция в цитоплазме кишечной клетки за счет его активного транспорта из полости кишечника, контролируемого кальциевыми транспортерами апикальной мембраны энтероцита [38]. Следовательно, как заметный недостаток, так и избыток ионов кальция в кишечной клетке приводит к ингибированию всасывания глюкозы, что свидетельствует о необходимости поддержания оптимальной внутриэнтероцитарной концентрации этого иона для осуществления процесса всасывания в саногенных лимитах.

Проверить эти заключения позволило исследование влияния блокады кальциевых каналов на всасывание глюкозы при кратковременном стрессе. Как известно, в состоянии кратковременного стресса, вызванного стрессогенными факторами большой силы, развивается относительно устойчивая гиперкальциемия, что способствует заметному увеличению $[Ca^{2+}]_{цит}$ в кишечной клетке [34]. Доказано, что, в то время как щадящий или умеренный непродолжительный стресс является адаптивной реакцией, способствующей повышению уровня здоровья систем жизнедеятельности и организма в целом, острый чрезмерный и хронический стресс приводят к возникновению преждевременной диминуции функций, в том числе пищеварительной системы [10]. Как было показано в наших опытах, в состоянии кратковременного чрезмерного стресса, вызванного жесткой иммобилизацией или антиортостатической нагрузкой происходит существенное снижение всасывания глюкозы в тонкой кишке [15, 18, 19, 27, 30, 31], что сопряжено с заметным повышением уровня кальция в плазме крови подопытных животных [17]. Следует также отметить, что хронический (ежедневный) кратковременный стресс приводит к развитию нарушений всасывания моносахаридов в тонкой кишке [28, 29].

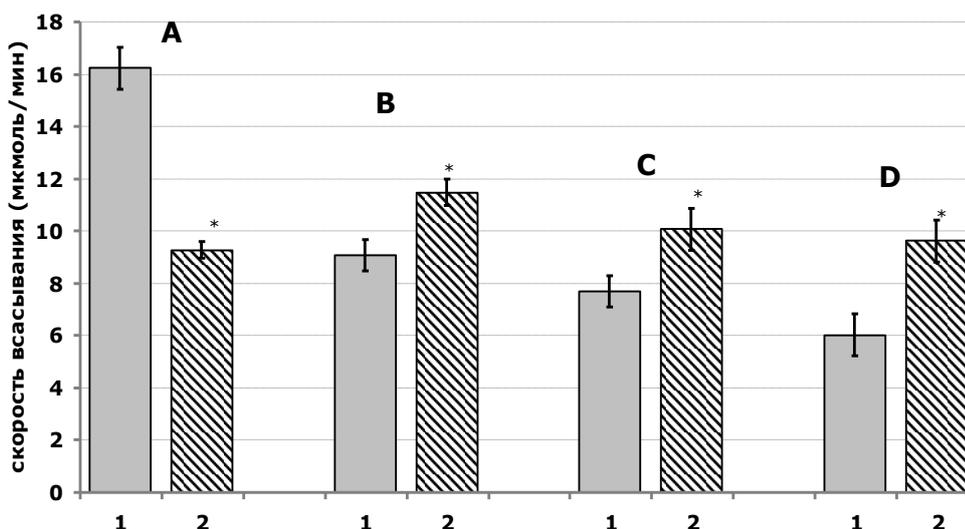


Рисунок 2. Влияние верапамила на скорость всасывания глюкозы (50 мМ) в тонкой кишке при однократном антиортостатическом или иммобилизационном стрессе. А – обычные условия; В – антиортостатическое стрессирование (-60°); С – антиортостатическое стрессирование (-90°); D – жесткая иммобилизация. 1 – без верапамила; 2 – с верапамилом (0,2 мМ). * – достоверные изменения под влиянием верапамила ($P < 0,05$)

Для выяснения значения кальция в стрессовых перестройках всасывания глюкозы использовали блокатор Ca^{2+} -каналов верапамил. Согласно полученным данным, при стрессе верапамил (0,2 мМ) оказывает прямо противоположное влияние в отношении всасывания глюкозы по сравнению с обычными условиями – интенсивность абсорбции возрастает, причем эффект верапамила увеличивается параллельно с ростом силы стрессора и степенью подавления им скорости всасывания глюкозы (рис. 2). Это свидетельствует о важной роли Ca^{2+} -зависимых механизмов в стрессогенных перестройках всасывания глюкозы в тонкой кишке. Очевидно, верапамил, блокируя Ca^{2+} -каналы базолатеральной мембраны энтероцита, способствует нормализации концентрации ионов Ca^{2+} в кишечной клетке, повышенной в условиях стрессовой гиперкальциемии, и, тем самым, способствует частичной нормализации всасывания глюкозы.

Полагают, что катехоламины играют основную роль в повышении $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{цит}}$ в условиях гиперкальциемии [34, 40, 57], а гиперкальциемию при стрессе связывают, в основном, с повышением уровня катехоламинов и кортикостероидов [34]. Как было установлено в наших опытах, кальций-зависимые механизмы в кишечной клетке играют важную роль в реализации регулирующего влияния катехоламинов на процесс всасывания глюкозы в тонкой кишке [14, 26, 46]

Выяснение механизмов влияния кальция на аппарат всасывания глюкозы в тонкой кишке требовало, прежде всего, решения одного из наиболее важных как в теоретическом, так и практическом плане вопроса – посредством какой системы (или систем) транспорта оно реализуется. Исходя из полученных нами ранее данных о том, что снижение всасывания глюкозы при кратковременном чрезмерном стрессе происходит за счет существенного ингибирования активного компонента транспорта, в то время как интенсивность функционирования системы пассивного транспорта глюкозы, опосредуемой переносчиком GLUT2, а также парацеллюлярного транспорта возрастает [19] и результатов опытов с применением верапамила при стрессе, можно предположить, что ионы Ca^{2+} оказывают влияние на систему активного транспорта, опосредуемую транспортером SGLT1.

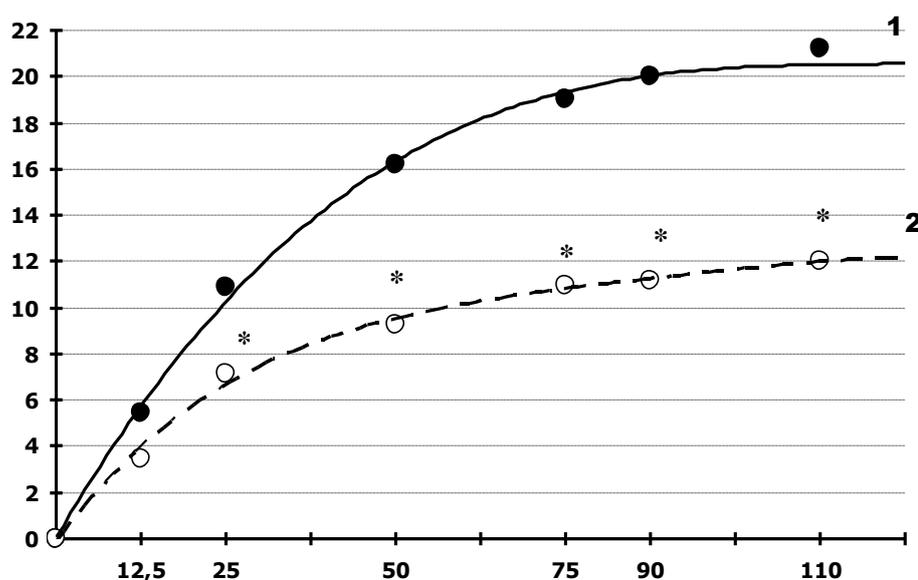


Рисунок 3. Кинетика всасывания глюкозы в тонкой кишке под влиянием верапамила. По оси абсцисс – концентрация глюкозы (мМ); по оси ординат – скорость всасывания, мкмоль/мин. 1 – без верапамила; 2 – с верапамилем (0,2 мМ). * – достоверные изменения под влиянием верапамила ($P \leq 0,01-0,05$)

Для проверки этого предположения проводили исследование кинетики всасывания глюкозы в присутствии верапамила, эффективности верапамила в отношении всасывания глюкозы в присутствии ингибитора SGLT1 флоридзина, а также вычисление констант активного транспорта глюкозы и константы пассивной диффузии. Исследование абсорбции глюкозы в тонкой кишке из растворов с ее различными исходными концентрациями (12,5, 25, 50, 75, 90 и 110 мМ) позволило получить кинетические кривые всасывания в обычных условиях и при введении в полость изолированного участка тонкой кишки верапамила (0,2 мМ) (рис. 3). Характер кинетической кривой всасывания глюкозы в обычных условиях свидетельствует о преимущественно активном ее всасывании. Под влиянием верапамила всасывание глюкозы понижается при всех исходных концентрациях субстрата, характер кинетической кривой заметно меняется, она приобретает более сглаженную форму, что может косвенно свидетельствовать о повышении относительной доли пассивного компонента абсорбции.

Проверить эти предположения позволили опыты с ингибитором активного Na⁺-зависимого транспорта глюкозы флоридзином (2мМ), который вводили в перфузионный раствор вместе с глюкозой. Оказалось, что в обычных условиях флоридзин резко (более чем на 80 %) ингибирует скорость всасывания глюкозы, что свидетельствует о ее преимущественно активном транспорте. Следует отметить, что под влиянием флоридзина скорость всасывания глюкозы при всех ее исходных концентрациях снижается приблизительно в одинаковой степени, что не согласуется с гипотезой о том, что облегченная диффузия, опосредованная переносчиком GLUT2, при высоких углеводных нагрузках становится основным механизмом всасывания глюкозы в тонкой кишке [54, 55], положенной в основу заключения об опосредованности эффекта кальция на всасывание глюкозы его влиянием на систему пассивного транспорта [56, 63]. Напротив, полученные данные еще раз свидетельствуют о том, что как при низких, так и при высоких концентрациях глюкозы в полости тонкой кишки основной системой ее транспорта является система активного транспорта, опосредованная переносчиком SGLT1. В присутствии в полости изолированного участка тонкой кишки верапамила скорость всасывания глюкозы под влиянием флоридзина снижается в гораздо меньшей степени, чем в обычных условиях, причем ингибиторный эффект флоридзина уменьшается параллельно с ростом концентрации глюкозы в полости тонкой кишки (рис. 4). Исходя из этого, снижение всасывания глюкозы под влиянием верапамила связано с подавлением активного, опосредованного переносчиком SGLT1, компонента транспорта.

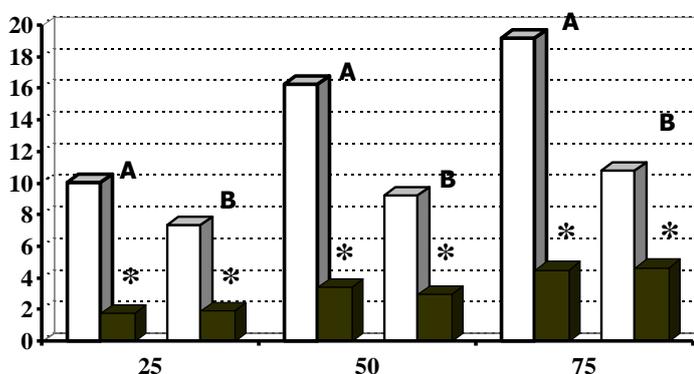


Рисунок 4. Всасывание глюкозы в тонкой кишке под влиянием верапамила и флоридзина. По оси абсцисс – концентрация глюкозы (мМ); по оси ординат – скорость всасывания, мкмоль/мин. А – без верапамила; В – с верапамилем (0,2 мМ).

Светлые столбики – без флоридзина; темные – в присутствии флоридзина (2 мМ)
* – достоверные изменения под влиянием флоридзина ($P \leq 0,01-0,05$)

На основании данных о кинетике всасывания глюкозы и скорости ее абсорбции под влиянием флоридзина в присутствии верапамила были проведены расчеты кинетических констант активного транспорта глюкозы – максимальной скорости транспорта (J_{\max}), константы Михаэлиса (K_t), константы пассивной диффузии (скорости ненасыщаемого всасывания) (K_d) и коэффициента эффективности (мощности) системы активного транспорта глюкозы (J_{\max}/K_t) [4] (табл.).

Таблица

Кинетические константы активного транспорта глюкозы и константа пассивной диффузии под влиянием верапамила (0,2 мМ)

Параметры	Контроль	Верапамил
J_{\max} , мкмоль/мин/см	0,76 ± 0,08	0,46 ± 0,06*
K_t , мМ	2,92 ± 0,48	3,18 ± 0,52
K_d , мл/мин/см	0,0028 ± 0,0005	0,0037 ± 0,0006*
J_{\max}/K_t	0,260 ± 0,04	0,145 ± 0,02*

Примечание: в расчете на 1 см длины перфузируемого отрезка кишечника.

* – достоверные различия по сравнению с контролем ($P < 0,05$).

Анализ проведенных расчетов показывает, что под влиянием верапамила происходит заметное снижение (более чем в 1,6 раза) максимальной скорости транспорта (J_{\max}), повышение (в 1,3 раза) константы скорости ненасыщаемого всасывания (K_d); константа Михаэлиса (K_t) достоверно не меняется, выявлена лишь тенденция к ее повышению; наблюдается существенное понижение коэффициента эффективности (мощности) (J_{\max}/K_t) активного транспорта глюкозы через апикальную мембрану кишечной клетки (почти в 1,8 раза). Учитывая хорошую корреляцию между мощностью этой системы и содержанием транспортеров SGLT1 в апикальной мембране кишечной клетки [45, 76], можно предположить, что снижение интенсивности всасывания глюкозы под влиянием верапамила связано непосредственно с редукцией экспрессии мРНК переносчика SGLT1 и его транслокации в мембрану щеточной каймы. Таким образом, исходя из полученных данных, ионы кальция оказывают влияние на всасывание глюкозы в тонкой кишке посредством изменения уровня функциональной активности системы вторичного Na^+ -зависимого транспорта с участием переносчика SGLT1.

На основании современных представлений о регуляции всасывания глюкозы в тонкой кишке и кальций-опосредованных внутриклеточных сигнальных путях, можно предположить, что ионы Ca^{2+} оказывают влияние на систему активного транспорта, опосредованную SGLT1, посредством изменения активности кальмодулинзависимой миозиновой легкой цепной киназы (MLCK) [36], Ca^{2+} /кальмодулин-зависимой протеинкиназы II [71], 5'АМФ-активируемой протеинкиназы [70], протеинкиназ С и митоген-активируемых протеинкиназ (МАРК), в частности, протеникиназы р38 [48, 49], $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ - и Na^+/H^+ -обменников и Na^+, K^+ -АТФазы базолатеральной мембраны энтероцита [42, 59, 64, 68]. Выяснение механизма регулирования кальцием системы активного транспорта глюкозы апикальной мембраны кишечной клетки является новым направлением для последующих исследований.

Исходя из различного реагирования систем активного и пассивного транспорта глюкозы апикальной мембраны кишечной клетки на изменение $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{цит}}$, особый интерес представляет сравнительное исследование влияния Ca^{2+} -зависимых механизмов на всасывание глюкозы и фруктозы, которая, как известно, абсорбируется пассивным путем с участием переносчика GLUT5. В наших экспериментах верапамил достоверно не изменял скорость всасывания фруктозы (25 и 50 мМ) в обычных условиях и при

1-часовом антиортостатическом стрессе [16, 21, 25]. В то же время, введение с перфузатом больших количеств кальция (10,5 мМ) приводило к повышению скорости всасывания фруктозы (50 мМ) в обычных условиях, но не при стрессе (рис. 5). При этом следует обратить внимание на то, что в условиях кратковременного стрессирования большой силы, сопровождающегося, как было показано выше, гиперкальциемией, скорость всасывания фруктозы, в отличие от глюкозы, увеличивается [13, 15, 19, 24, 30, 31].

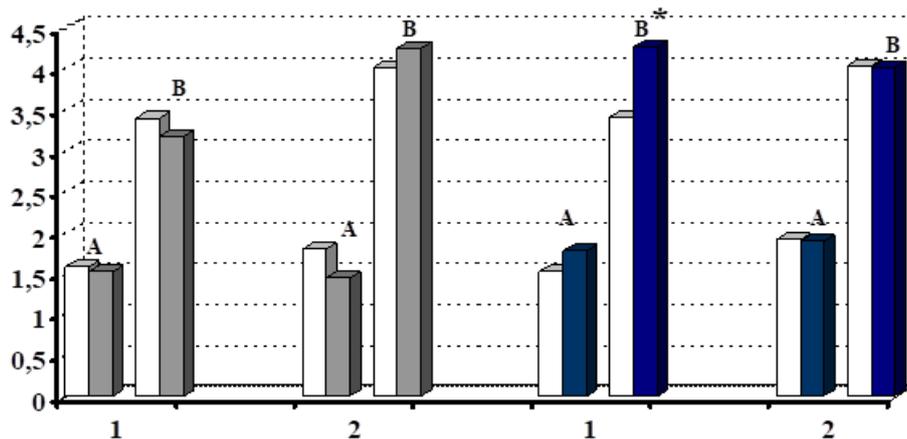


Рисунок 5. Всасывание фруктозы в тонкой кишке под влиянием верапамила и повышенной концентрации кальция в обычных условиях и при стрессе.

По вертикали – скорость всасывания, мкмоль/мин.

Белые столбики – стандартный перфузионный раствор; серые – верапамил (0,2 мМ); черные – повышенная концентрация кальция (10,5 мМ). А – концентрация фруктозы 25 мМ; В – 50 мМ; 1 – обычные условия; 2 – антиортостатическое стрессирование (-90°).

* – достоверные изменения под влиянием верапамила или повышенной концентрации кальция ($P < 0,05$)

Отсутствие эффекта блокатора Ca^{2+} -каналов верапамила на всасывание фруктозы в тонкой кишке согласуется с данными, полученными ранее *in vitro* на другом объекте исследования [62] и, очевидно, свидетельствует о том, что кальций участвует в регуляции всасывания моносахаридов в тонкой кишке лишь в том случае, если транспорт осуществляется активно. Однако наличие стимулирующего влияния больших концентраций кальция в перфузионном растворе на процесс всасывания фруктозы в нормальных условиях не согласуется с этим выводом. Возможно, эффект высоких концентраций кальция в полости тонкой кишки обусловлен изменением состояния плотных контактов между энтероцитами, приводящему к интенсификации парацеллюлярного транспорта моносахарида [33, 73]. Следовательно, можно предположить, что стимуляция всасывания фруктозы в тонкой кишке при кратковременном стрессе обусловлена, в частности, усилением ее парацеллюлярного переноса в условиях гиперкальциемии.

Заключение

Таким образом, ионы кальция играют важную роль в абсорбции глюкозы в тонкой кишке. Результаты исследования влияния блокады кальциевых каналов базолатеральной мембраны энтероцита в обычных условиях и при гиперкальциемии, вызванной стрессогенными факторами различной природы и силы, а также повышенного содержания кальция в полости тонкой кишки на всасывание глюкозы свидетельствуют о том, что оптимальная концентрация ионов кальция в кишечной клетке является одним из

необходимых условий поддержания процесса всасывания глюкозы в саногенных лимитах. Ионы кальция оказывают влияние на всасывание глюкозы в тонкой кишке посредством изменения уровня функциональной активности системы активного транспорта моносахарида, опосредуемой переносчиком SGLT1. Блокада кальциевых каналов верапамилом не оказывает влияния на всасывание фруктозы в тонкой кишке, в то время как высокая концентрация кальция в полости кишечника способствует стимуляции всасывания фруктозы, возможно, парацеллюлярным путем. Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшего выяснения механизма регулирования кальцием активного компонента всасывания глюкозы и свидетельствуют о возможности использования нутриентов, способствующих оптимизации уровня свободного кальция в энтероците для профилактики и коррекции стрессогенных нарушений всасывания глюкозы.

Литература

1. Ахполова В.О., Брин В.Б. Обмен кальция и его гормональная регуляция // Журнал фундаментальной медицины и биологии, 2017. № 2. С. 38–46.
2. Багирова Е.А., Сурмак В.А., Гурман Э.Г. Влияние двухвалентных катионов на поглощение глюкозы препаратами тонкой кишки // Физиологический журнал, 1985. Том 31. № 6. С. 662–667.
3. Брин В.Б. Кальций-регулирующие гормоны. В кн.: Избранные лекции по современной физиологии. Казань: Арт-Кафе, 2009. С. 216–342.
4. Громова Л.В., Груздков Ал.А., Груздков А.А. Кинетические параметры гидролиза мальтозы и всасывания глюкозы в тонкой кишке крыс в хронических опытах // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова, 2002. Том 88. № 4. С. 510–518.
5. Груздков А.А., Громова Л.В. Всасывание глюкозы в тонкой кишке крыс *in vivo* после различных по уровню локальных субстратных нагрузок // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова, 2013. Том 99. № 5. С. 630–641.
6. Гурман Э.Г. Особенности действия антагонистов кальция на транспорт глюкозы в тонкой кишке крыс // Физиологический журнал СССР, 1990. Том 76. № 4. С. 509–514.
7. Мойса С.С., Ноздрачев А.Д. Особенности регуляции обмена кальция в разные периоды роста и развития // Успехи геронтологии, 2014. Том 27. № 1. С. 62–71.
8. Судаков Д.С., Зазерская И.Е. Гормональная регуляция фосфорно-кальциевого гомеостаза при беременности // Вестник репродуктивного здоровья, 2010. Декабрь. С. 1–5.
9. Уголев А.М., Зарипов Б.З., Иезуитова Н.Н. и др. Особенности мембранного гидролиза и транспорта в тонкой кишке в условиях, близких к физиологическим // Биол. мембраны, 1984. Том 1. № 10. С. 997–1018.
10. Фурдуй Ф.И. Стресс и здоровье. Кишинев: Штиинца, 1990. 239 с.
11. Чумакова О.В., Картамышева Н.Н., Кузнецова Г.В., Селиванова Е.А. Некоторые аспекты регуляции фосфорно-кальциевого обмена: роль почек // Медицинский научный и учебно-методический журнал, 2002. № 11. С. 157–173.
12. Шептицкий В.А. Влияние верапамила на всасывание глюкозы в тонкой кишке крыс при стрессе // Перспективные проблемы в гастроэнтерологии / Под ред. Ф.И. Комарова и др., Москва, 1994. Том 3. С. 38–39.
13. Шептицкий В.А. Сравнительный анализ всасывания фруктозы и глюкозы в тонкой кишке при антиортостатическом стрессе // Стресс, адаптация, функциональные нарушения и санокреатология. Кишинев: Штиинца, 1999. С. 144–150.
14. Шептицкий В.А. Роль катехоламинов в регуляции всасывания глюкозы в тонкой кишке // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова, 2003. Том 89, № 8. С. 1001–1009.
15. Шептицкий В.А. Мембранное пищеварение и всасывание углеводов в тонкой кишке при стрессе // Бюллетень ассоциации традиционной медицины, 2004. № 8. С. 22–30.
16. Шептицкий В.А. Роль ионов кальция в стрессовых перестройках всасывания глюкозы и фруктозы в тонкой кишке // Сборник статей ПО РАЕН “Социогуманитарные и естественно-научные проблемы устойчивого развития”, Тирасполь, 2005. С. 154–161.

17. Шептицкий В.А. Динамика содержания катехоламинов, кортикостерона, глюкозы и кальция в крови при кратковременном стрессировании. // Гормональные механизмы адаптации. Материалы Международного симпозиума, С.-Петербург, 2007. С. 94–95.
18. Шептицкий В.А. Пищеварительно-транспортные процессы в тонкой кишке при хроническом стрессе // Вестник Приднестровского университета. Юбилейный выпуск. Медико-биологические и химические науки, 2010. № 1. С. 125–138.
19. Шептицкий В.А. Особенности всасывания глюкозы и фруктозы при стрессе. // Известия АНМ. Науки о жизни, 2017. № 3. С. 64–76.
20. Шептицкий В.А. Ca^{2+} -зависимое всасывание глюкозы в тонкой кишке // Известия АНМ. Науки о жизни, 2018. № 1. С. 49–60.
21. Шептицкий В.А., Былич Л.Г., Роскошанская Л.А., Коваленко Н.В. Роль ионов кальция в быстрых стрессовых перестройках всасывания моносахаридов в тонкой кишке при кратковременном стрессе // Научные анналы МолдГУ. Химико-биологические науки. 2006. С. 98–102.
22. Шептицкий В.А., Былич Л.Г., Юсимбели А.И., Мангул О.А. Пути реализации влияния кратковременного стрессирования на всасывание моносахаридов в тонкой кишке // Российский журнал гастроэнтерологии, гепатологии, колопроктологии, 2018. Том 28. № 5. прил. № 51. С. 34.
23. Шептицкий В.А., Гуска Н.И. Ca^{2+} -зависимая регуляция всасывания глюкозы в тонкой кишке при антиортостатическом стрессе // Физиологический журнал им. И.М. Сеченова, 1996. Том 82. № 3. С. 125–130.
24. Шептицкий В.А., Гуска Н.И., Былич Л.Г. Особенности интестинальной абсорбции глюкозы и фруктозы при кратковременном стрессе // Парентеральное и энтеральное питание. VI Международный Конгресс. Москва, 2002. С. 58.
25. Шептицкий В.А., Гуска Н.И., Былич Л.Г., Роскошанская Л.А. Влияние кальция на всасывание фруктозы в тонкой кишке // Парентеральное и энтеральное питание. VII Международный Конгресс. Москва, 2003. С. 29.
26. Шептицкий В.А., Гуска Н.И., Былич Л.Г., Роскошанская Л.А., Коваленко Н.В. Роль ионов Ca^{2+} в реализации эффектов катехоламинов на всасывание глюкозы в тонкой кишке // Парентеральное и энтеральное питание. VIII Международный Конгресс. Москва, 2004. С. 28.
27. Шептицкий В.А., Гуска Н.И., Разлован Т.А. Особенности всасывания глюкозы в тонком кишечнике крыс при антиортостатическом стрессе. // Известия АНМ. Биологические и химические науки, 1992. № 5. С. 33–37.
28. Шептицкий В.А., Чебан Л.И., Попану Л.В. Всасывание моносахаридов в тонкой кишке при хроническом стрессе // Известия АНМ. Науки о жизни, 2009. № 1. С. 12–19.
29. Шептицкий В.А., Чебан Л.Н. Нутритивные подходы к профилактике стрессорных нарушений абсорбционной функции тонкой кишки // Комплексное воздействие факторов окружающей среды и образа жизни на здоровье населения: диагностика, коррекция, профилактика. Материалы Пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды. Москва, 2014. С. 68.
30. Шептицкий В.А., Чебан Л.Н., Былич Л.Г. и др. Особенности всасывания глюкозы и фруктозы в тонкой кишке в условиях стрессогенных воздействий различной силы и продолжительности // Стресс: физиологические эффекты, патологические последствия и способы их предотвращения. Всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти профессора А.А. Филаретова, Санкт-Петербург, 2017. С. 221–222.
31. Шептицкий В.А., Чебан Л.Н., Сыника Е.В. и др. Всасывание углеводов в тонкой кишке при стрессе // Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием, посвященного 90-летию со дня рождения академика А.М. Уголева “Фундаментальные и прикладные аспекты физиологии пищеварения и питания”. Санкт-Петербург, 2016. С. 126–128.
32. Alcalde A., Barcina Y., Larralde J., Plundian A. Role of calcium in the phloretin effects on sugar transport in rat small intestine // Rev. Esp. Fisiol., 1986. Vol. 42. N. 1. P. 23–28.
33. Ballard S.T., Hunter J.H., Taylor A.E. Regulation of tight-junction permeability during nutrient absorption across the intestinal epithelium // Annu. Rev. Nutr., 1995. Vol. 15. P. 35–55.

34. Baro J., Eisner D.A. Factors controlling changes in intracellular Ca²⁺ concentration produced by noradrenaline in rat mesenteric artery smooth muscle cell // *J. Physiol.* 1995. Vol. 482. N. 2. P. 247–258.
35. Beggs M.R., Alexander R.T. Intestinal absorption and renal reabsorption of calcium throughout postnatal development // *Exp Biol Med.*, 2017. Vol. 242. N. 8. P. 840–849.
36. Bourzac J.F., L'Eriger K., Larrivée J.F. et al. Glucose transporter 2 expression is down regulated following P2X7 activation in enterocytes // *J. Cell. Physiol.*, 2013. Vol. 228. P. 120–129.
37. Brown E.M. Role of the calcium-sensing receptor in extracellular calcium homeostasis // *Best. Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.*, 2013. Vol. 27. P. 333–343.
38. Chen L., Tuo B., Dong H. Regulation of intestinal glucose absorption by ion channels and transporters // *Nutrients*, 2016. Vol. 8. N. 1. P. 43–52.
39. Chung H.K., Rathor N., Wang S.R. et al. RhoA enhances store-operated Ca²⁺ entry and intestinal epithelial restitution by interacting with trpc1 after wounding // *Am. J. Physiol. Gastrointest.*, 2015. Vol. 309. P. G759–G767.
40. Del Castillo J.R., Arévalo J.C., Burguillos L., Súlbaran-Carrasco M.C. Beta-adrenergic agonists stimulate Na⁺-K⁺-Cl⁻-cotransport by inducing intracellular Ca²⁺ liberation in crypt cells // *Am. J. Physiol.*, 1999. Vol. 277. N. 3. Pt 1. P. G563–G571.
41. Diaz de Barboza G., Guizzardi S., Tolosa de Talamoni N. Molecular aspects of intestinal calcium absorption // *World Journal of Gastroenterology*, 2015. Vol. 21. N. 23, P. 7142–7154.
42. Dong H., Sellers Z.M., Smith A. et al. Na⁺/Ca²⁺ exchange regulates Ca²⁺-dependent duodenal mucosal ion transport and HCO³⁻ secretion in mice // *Am. J. Physiol. Gastrointest.*, 2005. Vol. 288. P. G457–G465.
43. Gabler N.K., Radcliffe J.S., Spencer J.D. et al. Feeding long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids during gestation increases intestinal glucose absorption potentially via the acute activation of ampk // *J. Nutr. Biochem.*, 2009. Vol. 20. P. 17–25.
44. German Nutrition Society. New Reference Values for Calcium // *Ann. Nutr. Metab.*, 2013. Vol. 63. N. 3. P. 186–192.
45. Gorboulev V. Na⁺-D-glucose cotransporter SGLT1 is pivotal for intestinal glucose absorption and glucose-dependent incretin secretion // *Diabetes*, 2012. Vol. 61. N. 1, P. 187–196.
46. Gusca N.I., Sheptitsky V.A., Medvedeva G.A. et al. The involvement of adrenaline and its precursors in controlling membrane digestion and the monosaccharides absorption under stress // *IX World Congress of Gastroenterology. Viena*, 1998. P. 41.
47. Haynes W.M. Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea // *CRC Handbook of Chemistry and Physics (97th ed.)*. Taylor and Francis. 2016.
48. Helliwell P.A., Rumsby M.G., Kellett G.L. Intestinal sugar absorption is regulated by phosphorylation and turnover of protein kinase C βII mediated by phosphatidylinositol 3-kinase- and mammalian target of rapamycin-dependent pathways // *J. Biol. Chem.*, 2003. Vol. 278. P. 28644–28650.
49. Hu Z., Wang Y., Graham W.V. et al. Mapkapk-2 is a critical signaling intermediate in NHE3 activation following Na⁺-glucose cotransport // *J. Biol. Chem.*, 2006. Vol. 281. P. 24247–24253.
50. Huang W., Lu C., Wu Y. et al. T-type calcium channel antagonists, mibefradil and NNC-55–0396 inhibit cell proliferation and induce cell apoptosis in leukemia cell lines // *J. Exp. Clin. Cancer. Res.*, 2015. Vol. 34. P. 54–64.
51. Ilundian A., Alcalde A., Barcina Y. et al. Calcium-dependence of sugar transport in rat small intestine // *Biochim. et biophys. acta: Biomembranes.*, 1985. V. 818 (M131). N. 1. P. 67–72.
52. Jones H.F., Burt E., Dowling K. et al. Effect of age on fructose malabsorption in children presenting with gastrointestinal symptoms // *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.*, 2011. Vol. 52. N. 5. P. 581–584.
53. Karasov W.H. Integrative physiology of transcellular and paracellular intestinal absorption // *J. Exp. Biol.*, 2017. Vol. 220. Pt 14. P. 2495–2501.
54. Kellett G.L., Helliwell P.A. The diffusive component of intestinal glucose absorption is mediated by the glucose-induced recruitment of GLUT2 to the brush-border membrane // *Biochemical Journal*, 2000. Vol. 350. N. 1. P. 155–162.

55. Kellett G.L., Brot-Laroche E., Mace O.J., Leturque A. Sugar absorption in the intestine: The role of GLUT2 // *Annu. Rev. Nutr.*, 2008. Vol. 28. P. 35–54.
56. Kuhre R.E., Bechmann L.E., Albrechtsen N.J.W. et al. Glucose stimulates neurotensin secretion from the rat small intestine by mechanisms involving sglT1 and glut2 leading to cell depolarization and calcium influx // *Am. J. Physiol. Endoc. Metab.*, 2015. Vol. 308. N. 12. P. E123–E130.
57. Kurko D., Bekes Z., Gere A. Comparative pharmacology of adrenergic alpha(2C) receptors coupled to Ca²⁺ signaling through different G alpha proteins // *Neurochem. Int.*, 2009. Vol. 55. N. 7. P. 467–475.
58. Liu X.R., Zhang M.F., Yang N. et al. Enhanced store-operated Ca²⁺ entry and TRPC channel expression in pulmonary arteries of monocrotaline-induced pulmonary hypertensive rats // *Am. J. Physiol. Cell Physiol.*, 2012. Vol. 302. N. 1. P. C77–C87.
59. Lu Z., Yao L., Jiang Z. et al. Acidic PH and short-chain fatty acids activate Na transport but differentially modulate expression of Na/H exchanger isoforms 1, 2, and 3 in omasal epithelium // *J. Dairy Sci.*, 2016. Vol. 99. P. 733–745.
60. Millero F.J., Sohn M.L. *Chemical Oceanography Second Edition* CRC-Press. 1992, 531 p.
61. Moe S.M. Disorders involving calcium, phosphorus, and magnesium // *Prim Care*, 2008. Vol. 35. N. 2. P. 215–237.
62. Montero M., Bolufer J., Ilundian A. The involvement of Ca²⁺ in serosal sugar permeability in chicken enterocytes // *J. Gastroenterol.*, 1987. Vol. 25. N. 7. P. 379.
63. Morgan E.L., Mace O.J., Affleck J., Kellett G.L. Apical GLUT2 and Cav1.3: Regulation of rat intestinal glucose and calcium absorption // *J. Physiol.*, 2007. Vol. 580. P. 593–604.
64. Palanikumar M., Swapna G., Subha A. et al. Chronic and selective inhibition of basolateral membrane Na-K-ATPase uniquely regulates brush border membrane na absorption in intestinal epithelial cells // *Am. J. Physiol. Cell Phys.*, 2015. Vol. 308. P. C650–C656.
65. Patel C., Douard V., Yu S. et al. Transport, metabolism, and endosomal trafficking-dependent regulation of intestinal fructose absorption // *FASEB J.*, 2015. Vol. 29. N. 9. P. 4046–4058.
66. Pappenheimer J.R., Michel C.C. Role of villus microcirculation in intestinal absorption of glucose: coupling of epithelial with endothelial transport // *J. Physiol*, 2003. N. 1. P. 561–574.
67. Poulsen S.B., Fenton R.A., Timo R. Sodium-glucose cotransport. // *Curr. Opin. Nephrol. Hypertens.*, 2015. Vol. 24. N. 5. P. 463–469.
68. Pouokam E., Bader S., Brück B. et al. ATP-sensitive K⁺ channels in rat colonic epithelium // *Pflug. Arch. Eur. J. Phys.*, 2013. Vol. 465. P. 865–877.
69. Shirazi-Beechey S.P., Moran A.W., Batchelor D.J. et al. Glucose sensing and signalling; regulation of intestinal glucose transport // *Proc. Nutr. Soc.*, 2011. Vol. 70, N. 2. P. 185–193.
70. Sopjani M., Bhavsar S.K., Fraser S. et al. Regulation of Na⁺-coupled glucose carrier SGLT1 by AMP-activated protein kinase // *Mol. Membr. Biol.*, 2010. Vol. 27. P. 137–144.
71. Stahmann N., Woods A., Carling D., Heller R. Thrombin activates AMP-activated protein kinase in endothelial cells via a pathway involving Ca²⁺/calmodulin-dependent protein kinase kinase β // *Mol. Cell. Biol.*, 2006. Vol. 26. P. 5933–5945.
72. Talukder J.R., Griffin A., Jaima A. et al. Lactoferrin ameliorates prostaglandin E2-mediated inhibition of Na⁺ -glucose cotransport in enterocytes // *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 2014. Vol. 92. N. 1. P. 9–20.
73. Turner J.R. Show me the pathway! Regulation of paracellular permeability by Na⁺-glucose cotransport // *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2000. V. 41. N. 3. P. 265–281.
74. Walker J., Jijon H.B., Diaz H. et al. 5-aminoimidazole-4-carboxamide riboside (AICAR) enhances GLUT2-dependent jejunal glucose transport: A possible role for ampk // *Biochem. J.*, 2005. Vol. 385. P. 485–491.
75. Woudenberg-Vrenken T.E., Lameris A.L., Weißgerber P. et al. Functional TRPV6 channels are crucial for transepithelial Ca²⁺ absorption // *Am. J. Physiol. Gastrointest.*, 2012. Vol. 303. P. G879–G885.
76. Wright E.M, Loo D.D., Hirayama B.A. Biology of human sodium glucose transporters // *Physiol. Rev.*, 2011. Vol. 91. N. 2. P. 733–794.

ROLE OF CALCIUM IN ABSORPTION OF MONOSACCHARIDES IN THE SMALL INTESTINE

V.A. Sheptitskiy, L.D. Poleacova, I.Iu. Burovenko, L.A. Listopadova,
S.V. Suslova, L.G. Bilici, L.A. Roskoshanskaia

The review summarizes the results of many years of own research aimed at elucidating the role of calcium in the regulation of glucose and fructose absorption in the small intestine. It has been established that calcium ions are important for the absorption of glucose, the main energy supplier in the body, and also participate in the rapid restructuring of the absorption of this monosaccharide during acute stress. Calcium influences the absorption of glucose by changing its active transport mediated by the SGLT1 transporter, and both the reduction of the intra-enterocytic concentration of Ca^{2+} and its substantial excess lead to a decrease in the intensity of absorption of the monosaccharide. The blockade of the calcium channels of the enterocyte membrane does not affect the absorption of fructose under both normal conditions and under stress, while a significant increase in the concentration of calcium in the small intestine cavity stimulates the absorption of this monosaccharide under normal conditions. Possible mechanisms of calcium influence on the absorption of monosaccharides in the small intestine are discussed.

Keywords: calcium, small intestine, enterocyte, monosaccharides, glucose absorption, fructose absorption, glucose active transport system, phlorizin, verapamil, hypercalcemia.

UDC 612.111.33 : 612.392.69 : 612.392.71 : 613.261 : 613.27 : 615.916 : 616–079.4 : 616.155.164 : 616.155.194.8–056.5

ASSOCIATION OF MICROELEMENTS WITH THE RISK OF HYPOCHROMIC ANEMIA IN VEGETARIANS AND VEGANS

A.V. Galchenko^{1,2}, A.A. Sherstneva³

¹ Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology, and Food Safety, Moscow, Russia,
e-mail: gav.jina@gmail.com

² Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

³ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

Hypochromic anemias have a significant place in the group of alimentary-dependent anemias. The main cause of it is iron deficiency, as this element is part of hemoglobin. However, a serious clinical mistake is to narrow down any case of microcytic hypochromic anemia to iron deficiency. Copper has a huge influence on heme synthesis through the regulation of iron metabolism. Thus, the body may have enough iron, but under conditions of copper deficiency, it is unable for iron to insert into protoporphyrin to form heme. The incorporation of iron into protoporphyrin is also violated with excessive intake of lead. Its more severe intoxication also increases the hemolysis of red blood cells, thereby exacerbating the course of anemia. Other elements affect the heme synthesis process directly or indirectly, e.g. zinc, manganese, chromium, aluminum, and gallium. All of this determines a significant role of assessing the body's elemental status in the differential diagnosis of hypochromic anemia.

Keywords: vegetarian, vegan, nutrition, iron, copper, lead, hypochromic anemia, differential diagnosis of anemia.

Introduction

Hypochromic anemia is characterized by a reduced hemoglobin content in the red blood cells, which is also often associated with a decreased size of the red blood cells (microcytic

anemia). The violation of the hemoglobin synthesis usually underlies the pathogenesis of this type of anemia and consists of two possible parts: violation of heme and globin synthesis [31, 33]. There is a wide variety of causes of hypochromic microcytic anemia: an unbalanced diet, genetic factors, chronic diseases, tumors, endocrine disorders, medication, and other external factors [6, 31]. Moreover, heme synthesis is predominantly disturbed by nutritional factors (deficiencies or excesses of certain elements) [6]. Genetic factors generally violate globin synthesis, e.g. in the case of thalassemia [31].

Iron. Iron is one of the key elements in hematopoiesis, and its deficiency leads to the development of anemia. Iron deficiency may be caused by a lack of iron in food, a violation of its absorption, as well as an increased need for iron (pregnancy, childhood) and chronic blood loss. Whatever the causes of deficiency are, the result will be microcytic hypochromic anemia. At the initial stages, a pool of spare iron (ferritin, hemosiderin) helps maintain a constant level of hemoglobin and other blood counts. After iron depletion, anemia develops, accompanied by a decrease in serum iron, ferritin, and transferrin saturation with iron. Red blood cells look small (microcytic) and pale (hypochromic) [31, 33].

Iron deficiency is a very common nutritional deficiency worldwide and the main cause of microcytic hypochromic anemia [31, 33]. Data on the status of iron in different population groups vary. So, Deriemaeker et al. showed in their study, that vegetarians rarely consumed an insufficient amount of iron [12], and there was more iron in the vegetarian and vegan diets than in the omnivorous one in the EPIC-Oxford study [49]. However, it is important to remember that children, pregnant women, and premenopausal women need to consume more iron than the average population [18]. As analyzed, vegetarians from these groups consumed insufficient amounts of iron compared with the WHO-recommended standards [12, 21].

Although many plant foods are rich in iron [11], it's presented in a ferric (Fe^{3+}) non-heme form, the bioavailability of such iron is less than 5 %, while the ferrous (Fe^{2+}) heme iron contained in animal products is absorbed in the gastrointestinal tract by 25–35 % [18, 31]. Moreover, the bioavailability of iron is also reduced by oxalates, phytates, polyphenols, which are found in large quantities in many plant products [9, 31], while vitamin C, organic acids, amino acids, and sugars increase it [31, 43]. Vegetarian and vegan diets are rich in both phytates and oxalates, as well as vitamin C and organic acids [23].

Studies show that vegetarians, vegans, and omnivores have approximately the same risk of developing iron deficiency anemia [8]. The incidence of iron deficiency in a Swiss study was also comparable between groups [44]. Skalnaya et al. found no significant differences in the iron concentration in the hair of female vegetarians and omnivores. The patterns were similar in both Russia and Bangladesh [47].

At the same time, there is evidence that vegetarians had a greater risk of iron deficiency anemia [39]. It is noteworthy that ferritin was higher in the plasma of omnivores with a higher iron intake by vegans in Swiss and Finnish studies [15, 44]. It was also confirmed in the 2018 meta-analysis that vegans and vegetarians usually have lower ferritin levels compared with omnivores [22].

Copper. Copper is an essential element for humans, being part of many enzymes and participating in many metabolic processes, including hematopoiesis [18, 36]. So, copper is an important component of hephaestin and ceruloplasmin. The first promotes the oxidation of iron in enterocytes and its transport into the circulatory system, necessary for its further metabolism, and ceruloplasmin is associated with the transfer of iron from monocyte-macrophage to plasma [36]. Thus, copper deficiency may lead to disruption of iron metabolism and, as a consequence, hemoglobin synthesis. It is also often accompanied by neutropenia and, to a lesser extent, thrombocytopenia [10]. The mechanism of these disorders, how-

ever, is not completely understood. It may be probably due to a decrease in the maturation and differentiation rate of CD34–positive bone marrow stem cells [38].

Copper is found mainly in plant foods (vegetables, mushrooms, legumes, nuts, grains, seeds), as well as in seafood [37]. Copper deficiency can develop under the influence of nutritional factors, moreover, it must be considered that the need for copper increases during childhood, pregnancy, and lactation [36]. Also, the copper status may depend on zinc intake. The transport of these elements in the digestive tract is carried out using similar mechanisms. If zinc is ingested in excessive amounts, it induces the synthesis of metallothionein in enterocytes, which binds zinc; then these cells are sloughed off into the gut lumen. This mechanism helps prevent excess zinc from entering the bloodstream. However, metallothionein has a greater affinity for copper than for zinc, so the entry of the former into the blood reduces [14, 36]. Besides, iron supplementation can also negatively affect the copper status, as these elements are transported the same way [10].

Vegan and vegetarian diets are rich in copper [1, 23]. The EPIC-Oxford study showed that vegans consumed the highest amount of copper, while omnivores – the smallest [49]. In a Hunt and Vanderpool study, the bioavailability of copper from a vegetarian diet was lower (33 %) than from an omnivorous one (42 %) [24]. This may be due to the high level of phytates and dietary fiber in the vegetarian diet, which can bind copper in the digestive tract and interfere with its absorption. Despite its lower bioavailability, Hunt and Vanderpool showed that the amount of copper absorbed in the digestive tract by vegetarians was still higher since this diet is richer in copper [24].

Nevertheless, data on the status of copper varies among different groups. In a study by Skalnaya et al. conducted among women in Russia, both vegetarians and omnivores had a slightly reduced concentration of copper in their hair, while in Bangladesh, a significant deficiency was observed in both groups [47]. Krajcovicova-Kudlackova et al. also found no significant differences between the groups [30]. At the same time, in another study, the subjects showed a decrease in the concentration of copper in the blood, hair, and urine in three months after switching to a vegetarian diet [50].

Lead. Lead is a toxic element for humans, harming many systems and processes of the body, including hematopoiesis [35]. The hematotoxic effect is primarily based on the ability of lead to disrupting heme synthesis by inhibiting the enzymes delta-aminolevulinic acid dehydratase (ALAD) and ferrochelatase [20, 35]. It leads to an increase in the activity of the intermediate enzyme δ -aminolevulinic synthetase (δ -ALAS) via the feedback mechanism [2]. The inhibition of ferrochelatase leads to the accumulation of protoporphyrin (heme precursor) in red blood cells, in which iron is replaced by zinc [25]. The content of intermediate products of heme synthesis increases in the blood and urine, while the concentration of hemoglobin itself decreases [2].

At the same time, the ability of lead to bind to a large number of ligands (including SH groups) leads to the inactivation of endogenous antioxidants (glutathione, superoxide dismutase), which increases the oxidative stress already caused by lead in the cell. Oxidative damage to erythrocyte membranes leads to a hemolytic mechanism of anemia development [35]. Schwartz et al. observed in their study a dose-dependent decrease in hematocrit related to blood lead levels and suggested that iron deficiency and excess lead in the blood may have a synergistic effect [45].

The lead content in food is primarily dependent on environmental pollution. Among plant products, it is found mainly in spinach, cruciferous [13], and rice [26]. Nevertheless, its main source is fish and seafood [26]. Data on lead consumption vary in different studies. There is evidence that omnivores consume more lead than vegetarians and vegans [41, 54]. In the French study, lead consumption between groups was almost the same though [16].

It was found that lead levels in blood [26, 53] and nails [34] were lower in vegetarians than in omnivores. At the same time, Jose and Ray showed that the concentration of lead in the blood increases in proportion to the amount of fish in the diet [26]. Also, the hair lead levels tended to decrease after following a vegetarian diet for 3 months, however, the concentration was restored when returning to a mixed diet in the Srikumar et al. study [51]. At the same time, Fløtre et al. did not find differences between the groups when examining women [17].

Other elements. Zinc deficiency has been associated with microcytic anemia [3, 28, 29]. Zinc may affect iron homeostasis due to the induction of the expression of divalent metal iron transporter-1 (DMT1) and ferroportin (FPN1), which are involved in the absorption of iron and its intercellular transport, respectively [5, 29]. Zinc is found in plant foods, but the phytates present in it interfere with zinc absorption, so vegans and vegetarians may be more prone to its deficiency, which is confirmed by numerous studies [18].

Manganese and chromium are also known to compete with iron for absorption in the digestive tract and binding to transferrin, which ultimately disrupts iron homeostasis and may exacerbate iron deficiency anemia [5]. Manganese [18] and chromium [19] are widespread in plant foods, so vegan and vegetarian diets are rich in these elements. However, the possibility of its excessive intake is extremely low [37].

There is evidence that aluminum may be associated with the development of microcytic anemia in patients with chronic renal failure. The mechanism is not well understood, but aluminum is believed to inhibit heme synthesis enzymes (in similar to lead's mechanism) and also to bind to transferrin, interfering with iron transport [4, 27]. There are very few studies in which the status of aluminum among vegans and vegetarians was evaluated, but some investigators showed that vegetarians and vegans consume more aluminum than omnivores [7, 16, 55].

Antitumor therapy with gallium nitrate can cause hypochromic anemia [46]. According to the authors, this may be because gallium can bind to transferrin and thereby disrupt iron metabolism. To date, we haven't found data on the gallium status of vegans and vegetarians.

Conclusion

In clinical practice, therapists often limit themselves to a general blood test with the appearance of anemia symptoms. Microcytosis (decreased MCV) and decreased hemoglobin content in red blood cells (MCH and MCHC) are the reason to diagnose with iron deficiency anemia (IDA) [33]. However, as we see, iron deficiency is not the only cause of hypochromic anemia. This conclusion can only be made after analyzing the ferritin level in the blood [6]. In case if its level is adequate, it makes sense to study the concentrations of copper and lead in the blood and urine, as well as the blood content of ceruloplasmin [2, 10].

Even in the case of IDA, it is advisable to examine the more complete elemental status of the body, since zinc, manganese, chromium, aluminum, and gallium also affect the metabolism of iron. Therefore, iron supplementation may not be enough to treat such patients.

Besides, other elements may also indirectly affect hemoglobin synthesis. For example, Pornprasert et al. found that the residence of anemia patients in regions with excessive fluorine content in the environment may be associated with more severe manifestations of anemia. This can be explained by the fact that excessive fluorine intake can damage the gastrointestinal mucosa and reduce the absorption of nutrients, including iron. At the same time, excess fluorine did not cause anemia in subjects without hematologic disorders [40].

Some elements have the opposite effect. Tamaro et al. conducted oral hyposensitization therapy with low doses of nickel among nickel-sensitized patients and found that all subjects had increased concentrations of hemoglobin in their blood after a year: it confirmed authors' suggestion that nickel deficiency could be associated with low hemoglobin [52]. Cobalt is al-

so known as a hematopoietic inducer and has even been recognized as a dope by the World Anti-Doping Agency (WADA) [48]. Cobalt and nickel stimulate hematopoiesis by modeling hypoxic conditions. They stabilize the hypoxia-inducible factor (HIF), which is an activator of the erythropoietin synthesis [32].

It is also to remember that the clinical picture of IDA can develop due to latent hemolysis or latent blood loss. Isolated therapy with iron may not be enough in these cases, and such patients need etiotropic treatment. Moreover, hypochromic anemia may be genetically determined, such as thalassemia. All of this should be considered when selecting a therapy.

Nutritional factors can affect the risks of other forms of anemia, for example, megaloblastic type. In this case, we talk about normo- or hyperchromic anemia [31]. As for vegans and vegetarians, they may have a higher risk of B12 deficiency anemia [6], as they usually lack this vitamin [42]. On the contrary, folate-deficiency anemia is less common in vegans and vegetarians, as their diet is rich in plant foods (especially leafy vegetables, herbs) and they rarely have folate deficiency [44]. In addition to the typical picture of a general blood test, diagnostic signs of megaloblastic anemia are reduced blood levels of B12 and B9, combined with increased rates of homocysteine and methylmalonic acid [6].

There is a wide variety of anemia: posthemorrhagic, hemolytic, and dyserythropoietic (aplastic) – which may have various causes, including rare mutations [10, 31]. Diagnosis with anemia should include analysis of not only indicators of iron homeostasis, but also the level of other elements, vitamins, and metabolites, which allows to get as close as possible to the true cause of the pathology and conduct the treatment most effectively.

References

1. Abdulla M., Andersson I., Asp N.G., Berthelsen K., Birkhed D., Dencker I., Johansson C.G., Jägerstad M., Kolar K., Nair B.M., Nilsson-Ehle P., Nordén A., Rassner S., Akesson B., Ockerman P.A. Nutrient intake and health status of vegans. Chemical analyses of diets using the duplicate portion sampling technique // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1981. № 34(11). P. 2464–2477.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2019.
3. Atasoy H.I., Bugdayci G. Zinc deficiency and its predictive capacity for anemia: Unique model in school children // *Pediatrics International*, 2018. № 60(8). P. 703–709.
4. Bia M.J., Cooper K., Schnall S., Duffy T., Hendler E., Malluche H., Solomon L. Aluminum induced anemia: pathogenesis and treatment in patients on chronic hemodialysis // *Kidney International*, 1989. № 36(5). P. 852–858.
5. Bjørklund G., Aaseth J., Skalny A.V., Suliburska J., Skalnaya M.G., Nikonorov A.A., Tinkov A.A. Interactions of iron with manganese, zinc, chromium, and selenium as related to prophylaxis and treatment of iron deficiency // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2017. № 41. P. 41–53.
6. Broadway-Duren J.B., Klaassen H. Anemias // *Critical Care Nursing Clinics of North America*, 2013. № 25(4). P. 411–426.
7. Clarke D.B., Barnes K.A., Castle L., Rose M., Wilson L.A., Baxter M.J., Price K.R., DuPont M.S. Levels of phytoestrogens, inorganic trace-elements, natural toxicants and nitrate in vegetarian duplicate diets // *Food Chemistry*, 2003. № 81. P. 287–300.
8. Craig W.J. Iron status of vegetarians // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1994. № 59(5). P. 1233–1237.
9. Craig W.J. Health effects of vegan diets // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2009. № 89(5). P. 1627–1633.
10. Daughety M.M., DeLoughery T.G. Unusual Anemias // *Medical Clinics of North America*, 2017. № 101(2). P. 417–429.
11. DeLoughery T.G. Iron Deficiency Anemia // *Medical Clinics of North America*, 2017. № 101(2). P. 319–332.

12. Deriemaeker P., Aerenhouts D., De Ridder D., Hebbelinck M., Clarys P. Health aspects, nutrition and physical characteristics in matched samples of institutionalized vegetarian and nonvegetarian elderly (>65yrs) // *Nutrition & Metabolism*, 2011. № 8(1): 37 p.
13. Donma O., Metin Donma M. Cadmium, lead and phytochemicals // *Medical Hypotheses*, 2005. № 65(4). P. 699–702.
14. Duncan A., Yacoubian C., Watson N., Morrison I. The risk of copper deficiency in patients prescribed zinc supplements: Table 1 // *Journal of Clinical Pathology*, 2015. № 68(9). P. 723–725.
15. Elorinne A.L., Alfthan G., Erlund I., Kivimäki H., Paju A., Salminen I., Turpeinen U., Voutilainen S., Laakso J. Food and Nutrient Intake and Nutritional Status of Finnish Vegans and Non-Vegetarians // *PLOS ONE*, 2016. № 11(2). P. e0148235.
16. Fleury S., Rivière G., Allès B., Kesse-Guyot E., Méjean C., Hercberg S., Touvier M., Bemrah N. Exposure to contaminants and nutritional intakes in a French vegetarian population // *Food and Chemical Toxicology*, 2017. № 109. P. 218–229.
17. Fløtre C.H., Varsi K., Helm T., Bolann B., Bjørke-Monsen A.-L. Predictors of mercury, lead, cadmium and antimony status in Norwegian never-pregnant women of fertile age // *PLOS ONE*, 2017. № 12(12). P. e0189169.
18. Galchenko A.V., Nazarova A.M. Essential trace and ultra-trace elements in the nutrition of vegetarians and vegans. Part 1. Iron, zinc, copper, manganese // *Mikrojelementy v medicine [Trace elements in medicine]*, 2019. № 20(4). P. 14–23. (In Russ.).
19. Galchenko A.V., Nazarova A.M. Essential trace and ultra-trace elements in the nutrition of vegetarians and vegans. Part 2: iodine, selenium, chrome, molybdenum, cobalt // *Mikrojelementy v medicine [Trace elements in medicine]*, 2020. № 21(2). P. 3–12. (In Russ.).
20. Garnica A.D. Trace metals and hemoglobin metabolism // *Annals of Clinical & Laboratory Science*, 1981. № 11. P. 220–228.
21. Gorczyca D., Prescha A., Szeremeta K., Jankowski A. Iron status and dietary iron intake of vegetarian children from Poland // *Annals of Nutrition and Metabolism*, 2013. № 62(4). P. 291–297.
22. Haider L.M., Schwingshackl L., Hoffmann G., Ekmekcioglu C. The effect of vegetarian diets on iron status in adults: A systematic review and meta-analysis // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018. № 58(8). P. 1359–1374.
23. Hunt J.R. Bioavailability of iron, zinc, and other trace minerals from vegetarian diets // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2003. № 78(3). P. 633–639.
24. Hunt J.R., Vanderpool R.A. Apparent copper absorption from a vegetarian diet // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2001. № 74(6). P. 803–807.
25. Jangid A.P., John P.J., Yadav D., Mishra S., Sharma P. Impact of chronic lead exposure on selected biological markers // *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 2012. № 27. P. 83–89.
26. Jose A., Ray J.G. Toxic heavy metals in human blood in relation to certain food and environmental samples in Kerala, South India // *Environmental Science and Pollution Research*, 2018. № 25(8). P. 7946–7953.
27. Kaiser L., Schwartz K.A. Aluminum-Induced Anemia // *American Journal of Kidney Diseases*, 1985. № 6(5). P. 348–352.
28. Kelkitli E., Ozturk N., Aslan N.A., Kilic-Baygutalp N., Bayraktutan Z., Kurt N., Bakan N., Bakan E. Serum zinc levels in patients with iron deficiency anemia and its association with symptoms of iron deficiency anemia // *Annals of Hematology*, 2016. № 95(5). P. 751–756.
29. Kondaiah P., Yaduvanshi P.S., Sharp P.A., Pullakhandam R. Iron and Zinc Homeostasis and Interactions: Does Enteric Zinc Excretion Cross-Talk with Intestinal Iron Absorption? // *Nutrients*, 2019. № 11(8). P. 1885.
30. Krajčovičová-Kudláčková M., Simoncic R., Babinska K., Bederova A., Brtkova A., Magalova T., Grancicova E. Selected vitamins and trace elements in blood of vegetarians // *Annals of Nutrition and Metabolism*, 1995. № 39(6). P. 334–339.
31. Kumar V., Abbas A.K., Fausto N., Robbins S.L., Cotran R.S. Robbins and Cotran Pathologic Basis of Disease (8th ed.). Philadelphia: Elsevier Saunders, 2010. 1450 p.
32. Latunde-Dada G.O., Shirali S., McKie A.T., Simpson R.J., Peters T.J. Effect of transition metal ions (cobalt and nickel chlorides) on intestinal iron absorption // *European Journal of Clinical Investigation*, 2004. № 34(9). P. 626–630.

33. McCurdy P.R. Microcytic hypochromic anemias // *Postgraduate Medicine*, 1977. № 61(6). pp. 147–151.
34. Mehra R., Juneja M. Fingernails as biological indices of metal exposure // *Journal of Biosciences*, 2005. № 30(2). pp. 253–257.
35. Mitra P., Sharma S., Purohit P., Sharma P. Clinical and molecular aspects of lead toxicity: An update // *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 2017. № 54(7–8). P. 506–528.
36. Myint Z.W., Oo T.H., Thein K.Z., Tun A.M., Saeed H. Copper deficiency anemia: review article // *Annals of Hematology*, 2018. № 97(9). P. 1527–1534.
37. Oberlis D., Harland B., Skalny A. Biologicheskaya rol makro- i mikroelementov u cheloveka i zhitovnyh. [The biological role of macro- and trace elements in humans and animals]. SPb.: Nauka [Science], 2008. 542 p. (In Russ.).
38. Peled T., Glukhman E., Hasson N., Adi S., Assor H., Yudin D., Landor C., Mandel J., Landau E., Prus E., Nagler A., Fibach E. Chelatable cellular copper modulates differentiation and self-renewal of cord blood-derived hematopoietic progenitor cells // *Experimental Hematology*, 2005, № 33(10). P. 1092–1100.
39. Phillips F. Vegetarian nutrition // *Nutrition Bulletin*, 2005. № 30. P. 132–167.
40. Pornprasert S., Wanachantararak P., Kantawong F., Chamnanprai S., Kongpan C., Pienthai N., Yanola J., Duangmano S., Prasannarong M. Excessive fluoride consumption increases haematological alteration in subjects with iron deficiency, thalassaemia, and glucose-6-phosphate dehydrogenase (G-6-PD) deficiency // *Environmental Geochemistry and Health*, 2016. № 39(4). P. 751–758.
41. Raghunath R., Tripathi R., Suseela B., Bhalke S., Shukla V., Puranik V. Dietary intake of metals by Mumbai adult population // *Science of The Total Environment*, 2006. № 356(1–3). P. 62–68.
42. Rizzo G., Laganà A.S., Rapisarda A.M.C., La Ferrera G.M.G., Buscema M., Rossetti P., Nigro A., Muscia V., Valenti G., Sapia F., Sarpietro G., Zigarelli M., Vitale S.G. Vitamin B12 among Vegetarians: Status, Assessment and Supplementation // *Nutrients*, 2016. № 8(12). P. 767.
43. Saunders A.V., Craig W.J., Baines S.K., Posen J.S. Iron and vegetarian diets // *Medical Journal of Australia*, 2013. № 199(4). P. 11–16.
44. Schüpbach R., Wegmüller R., Berguerand C., Bui M., Herter-Aeberli I. Micronutrient status and intake in omnivores, vegetarians and vegans in Switzerland // *European Journal of Nutrition*, 2015. № 56(1). P. 283–293.
45. Schwartz J., Landrigan P.J., Baker E.L., Orenstein W.A., Lindern I.H. Lead-induced anemia: Dose-response relationships and evidence for a threshold // *American Journal of Public Health*, 1990. № 80(2). P. 165–168.
46. Seligman P.A., Moran P.L., Schleicher R.B., Crawford E.D. Treatment with gallium nitrate: evidence for interference with iron metabolism *in vivo* // *American Journal of Hematology*, 1992. № 41(4). P. 232–240.
47. Skal'naya A.A., Skal'naya O.A., Cheng-Chi Wu, Demidov V.A. Hair essential trace elements in bangladesh women: influence of vegetarianism // *Mikroelementy v medicine* [Trace elements in medicine], 2016. № 17(3). P. 36–44.
48. Skalny A.V., Zaitseva I.P., Gluhcheva Y.G., Skalny A.A., Achkasov E.E., Skal'naya M.G., Tinkov A.A. Cobalt in athletes: hypoxia and doping – new crossroads // *Journal of Applied Biomedicine*, 2018. № 17(1). P. 21–28.
49. Sobiecki J.G., Appleby P.N., Bradbury K.E., Key T.J. High compliance with dietary recommendations in a cohort of meat eaters, fish eaters, vegetarians, and vegans: results from the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition-Oxford study // *Nutrition Research*, 2016. № 36(5). P. 464–477.
50. Srikumar T., Johansson G., Ockerman P., Gustafsson J., Akesson B. Trace element status in healthy subjects switching from a mixed to a lactovegetarian diet for 12 mo // *The American journal of clinical nutrition*, 1992. № 55. P. 885–890.
51. Srikumar T.S., Källgård B., Ockerman P.A., Akesson B. The effects of a 2-year switch from a mixed to a lactovegetarian diet on trace element status in hypertensive subjects // *European Journal of Clinical Nutrition*, 1992. № 46(9). P. 661–669.

52. Tammaro A., Narcisi A., Di Russo P.P., Abruzzese C., Caperci C., Persechino F., Parisella F.R., Persechino S. Effects of Oral Hyposensitization Therapy with Nickel on Haemoglobin and Haematocrit Values in Sensitized Patients // *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, 2012. № 25(2). P. 519–521.

53. Turchaninov D.V., Erofeev Y.V., Vilms E.A., Baranova T.A. Trace element status of vegetarians – residents of a large industrial center of Western Siberia // *Микроэлементы в медицине [Trace elements in medicine]*, 2007. № 8(1). P. 41–42. (In Russ.).

54. Vahter M., Berglund M., Friberg L., Jorhem L., Lind B., Slorach S., Akesson A. Dietary intake of lead and cadmium in Sweden // *Vdr Foda*, 1990. № 42(2). P. 1–16.

55. Yunackaya T.A., Turchaninova M.S., Kostina N.N. Gigienicheskaya ocenka pitaniya vegetariancev i lic so smeshchannym pitaniem. [Hygienic assessment of vegetarian and omnivorous nutrition]. *Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]*, 2015. № 9. P. 72–75. (In Russ.).

АССОЦИАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С РИСКОМ РАЗВИТИЯ ГИПОХРОМНОЙ АНЕМИИ У ВЕГЕТАРИАНЦЕВ И ВЕГАНОВ

А.В. Гальченко, А.А. Шерстнева

Гипохромные анемии занимают значительное место в группе алиментарно-зависимых анемий. Основной причиной их развития является дефицит железа, как элемента, входящего в состав гемоглобина. Однако серьезной клинической ошибкой является сведение любой картины микроцитарной гипохромной анемии к железодефициту. Огромное влияние на синтез гема оказывает медь, через регуляцию обмена железа. Таким образом, в организме может быть достаточно железа, но в условиях дефицита меди он не способен встроиться в протопорфирин для образования гема. Встраивание железа в протопорфирин нарушается и при избыточном поступлении в организм свинца. Более серьезная интоксикация этим элементом повышает и гемолиз эритроцитов, тем самым усугубляя течение анемии. На процесс синтеза гема прямо или косвенно влияют и другие элементы: цинк, марганец, хром, алюминий, галлий. Все это обуславливает значительную роль оценки элементного статуса организма при дифференциальной диагностике гипохромных анемий.

Ключевые слова: вегетарианство, веганство, питание, железо, медь, свинец, гипохромная анемия, дифференциальная диагностика анемии.

UDC: 612.392.69 : 612.392.71 : 613.24 : 613.261 : 613.32

FLUORINE STATUS AMONG VEGANS, VEGETARIANS AND RELIGIOUS FASTERS

A.V. Galchenko^{1,2}, A.A. Sherstneva³

¹ Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology, and Food Safety, Moscow, Russia,
e-mail: gav.jina@gmail.com

² Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

³ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

Fluorine status is critical for metabolic processes in tooth enamel. Its deficiency significantly increases the risk of caries formation. At the same time, an excess of fluorine leads to another type of enamel damage – fluorosis. Also, fluorine plays a role in the mineralization of bone tissue in general. The diets of 186 people were analyzed. Subjects were divided into 4 groups: omnivores, vegetarians, vegans, and people observing Great Lent (fasters). Nutrition was assessed by the frequency analysis method. Generally, the tendency toward an increase in fluorine consumption was associated with a greater percentage of plant foods in the diet. Thus, the highest fluorine intake was observed among

vegans, and the least – among omnivores. Analysis of the fluorine content per 1000 kcal in the diet showed the same results: the relative fluorine intake was also highest among vegans, followed by vegetarians, and then fasters and omnivores. Despite the results, there is evidence that vegetarians and vegans have a higher risk of caries compared to omnivores. This is probably due to the greater prevalence of selenium and vitamin B12 deficiencies among them. Besides, the most important source of fluorine is drinking water. The fluorine content in it depends on geological conditions, as well as on whether the state carries out fluoridation of water in this region.

Keywords: fluorine, vegan, vegetarian, Great Lent, fasting, nutrition, nutritional density, dentistry, caries.

Introduction

Different types of nutrition vary by the set of products that people include in their diet. The most common is a mixed (omnivorous) diet. Elimination of meat and fish from the diet is typical for vegetarians, and a complete rejection of animal products – for vegans. Additionally, many people have some periodic dietary restrictions for religious reasons. So, in the Orthodox Church, there are Great, Assumption, and Christmas Fasts. Many believers also observe fasting days on Wednesdays and Fridays [2]. Consumption of meat, offal, dairy products, and eggs is restricted during the Fast, and the main food is plant foods. Fish, vegetable oils, and wine are allowed depending on the day of the week and the period of the Fast [29]. Thus, the fasting diet is a peculiar combination of pescetarianism and veganism with the predominance of the latter.

Consumption of many nutrients differs depending on the diet, for example, protein, essential amino and fatty acids, vitamins, macro- and trace elements. Deficiency of protein, especially of certain amino acids (for example, methionine [9]), selenium [8], vitamin B12 [14], zinc [11] can occur among vegetarians and vegans. For vegans, calcium deficiency is characteristic, which is not related to vegetarians, who are often provided with this element even better than omnivores [12]. Nevertheless, considering a large number of plant foods in the diet, vegetarians and vegans are well provided with vitamins C [23], B9 [14], magnesium, potassium [10], unlike omnivores. Many fasters have a deficiency of B vitamin types (B1, B2, B6), vitamin D, zinc, and iron [13]. All groups are anyway characterized by a deficiency of iodine [25] and vitamin D [15], depending on the region of residence.

Considering plenty of information on the availability of various nutrients for different population groups, data on fluorine status lacks. Meanwhile, it plays an important role in the human body, being a conditionally essential trace element. 99 % of all fluorine in the body is concentrated in bones and tooth enamel [1].

Fluorine is involved in many biochemical processes of human metabolism: it regulates the activity of certain enzymes (lipase, esterase, lactate dehydrogenase, adenylate cyclase) and signaling pathways [20, 26], it is involved in phosphorus-calcium metabolism [6]. It plays a crucial role in protecting tooth enamel by inhibiting the synthesis of saccharides, thereby preventing the growth of bacteria and the development of caries. Also, fluorine promotes enamel resistance to demineralization [4] and reduces its solubility [30].

The natural fluorine content in food is heterogeneous. It is found in rice, meat, eggs, dairy products, nuts, tea, vegetables, and fruits [20, 26]. At the same time, the fluorine content in fish is almost 2 times higher than in plant foods [5].

Methods

186 patients aged 34.0 [30.0, 46.0] adhering to different types of nutrition were examined in the Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology, and Food Safety. They were divided into 4 groups according to the diet: 46 vegans (Women: 24, age 29.0 [25.5, 32.8] years,

Men: 32.0 [30.0, 35.0] years), 49 vegetarians (W: 35.0 [27.0, 55.0] years, M: 12, 34.0 [32.3, 37.5] years), 43 fasters (W: 34, 41.0 [33.8, 50.0] years, M: 9, 342.0 [30.5, 48.0] years), and 48 omnivores (W: 32, 35.0 [30.0, 43.8] years, M: 16, 33.0 [29.0 , 37.3] years). The nutrient composition of the diets was evaluated with the frequency analysis method using the Nutrilogic software (Nutrilogic LLC, Russia). Statistical processing was performed using SPSS 23.0.0.0 software. Descriptive statistics of the results were carried out. The parametric and nonparametric methods of statistical processing were used: Student's T-test for independent samples, Mann-Whitney U-test, and K-test of the Kruskal-Wallis method. Differences between groups were considered significant at $p < 0.05$.

Results

Certain differences were found in the fluorine content in the daily diet between different groups. Vegans and vegetarians consumed it with food significantly more than omnivores. The fluorine content in the diet was significantly lower among fasters than among vegans. A separate examination of women retains similar patterns. Besides, more of it was found in the diet of fasting women than in that of omnivores. Men's fluorine intake was nearly the same. Only vegans consumed significantly more fluorine than omnivores.

Table

Fluorine dietary intake by sex and diet group

		Vegan	Vegetarian	Fasters	Omnivores	P value (Kruskal-Wallis test)
n	Total	46	49	43	48	–
	Male	22	12	9	16	
	Female	24	37	34	32	
Fluorine ($\mu\text{g}/\text{d}$)	Total ^{A, b, C, d}	171.9 [140.1. 203.3]	137.9 [97.6. 198.5]	126.8 [84.3. 159.6]	100.8 [78.0. 140.7]	< 0.001
	Male ^a	166.9 [130.7. 203.5]	132.6 [86.1. 141.4]	136.0 [74.4. 162.3]	103.4 [97.8. 160.2]	0.087
	Female ^{A, C, D, e}	179.1 [152.6. 207.4]	140.0 [106.4. 201.2]	121.8 [89.4. 162.6]	98.9 [74.6. 118.6]	< 0.001
Relative fluorine content in the diet ($\mu\text{g}/\text{d} \cdot 1000 \text{ kcal}$)	Total ^{A, C, d, F}	79.4 [64.7. 95.5]	75.5 [55.5. 89.5]	52.9 [38.6. 67.3]	57.3 [49.0. 69.5]	< 0.001
	Male	72.9 [58.1. 91.5]	75.7 [52.8. 85.7]	51.0 [34.2. 75.3]	58.3 [54.5. 79.7]	0.256
	Female ^{A, C, d, F}	86.0 [76.8. 108.0]	75.4 [61.2. 94.4]	53.0 [39.3. 66.3]	57.0 [47.8. 69.5]	< 0.001

Data are shown as medians [25–75 %].

A – $p < 0.001$ between vegans and omnivores, a – $p < 0.05$;

b – $p < 0.05$ between vegans and vegetarians;

C – $p < 0.001$ between vegans and fasters;

D – $p < 0.001$ between omnivores and vegetarians, d – $p < 0.05$;

e – $p < 0.05$ between omnivores and fasters;

F – $p < 0.001$ between vegetarians and fasters.

Evaluation of the relative fluorine content in the diet showed similar results, except that differences were found when comparing vegetarians (75.5 [55.5, 89.5] $\mu\text{g} / \text{d} \cdot 1000 \text{ kcal}$) with vegans (79.4 [64, 7, 95.5] $\mu\text{g} / \text{d} \cdot 1000 \text{ kcal}$) and fasters (52.9 [38.6, 67.3] $\mu\text{g} / \text{d} \cdot 1000 \text{ kcal}$). It is noteworthy that the concentrations of fluorine in the diet were similar for men. For women, the regularities of the general sample remained, except for the absence of significant differences between vegans and vegetarians. Comparison of groups using Student's T-test showed that the nutritional fluorine density ($91.1 \pm 32.5 \mu\text{g} / \text{d} \cdot 1000 \text{ kcal}$) was significantly higher among female vegans than among female fasters ($52.0 \pm 24.6 \mu\text{g} / \text{d} \cdot 1000 \text{ kcal}$).

Conclusion

In our study, vegans consumed the greatest amount of fluorine with food, followed by vegetarians and people who observe Fast. Interestingly, the least amount of fluorine was observed in the diet of omnivores. Thus, they may have a higher risk of fluorine deficiency than the other three groups, and especially vegans. Fasters also need to be careful about the status of this element. Groups with a lack of fluorine in the diet may be recommended to use fluorinated toothpaste or fluorotherapy [17].

We discovered that vegans were leaders in both absolute and relative fluorine content in the diet. They were followed by vegetarians. Similar studies on the assessment of dietary fluorine in different groups were not found. Nevertheless, Staufenbiel et al. revealed that vegans, despite more thorough oral hygiene, have a higher risk of caries than omnivores [27]. In an earlier study of Staufenbiel et al. there was also a greater risk of caries among vegetarians and vegans compared with non-vegetarians, although the general condition of the oral cavity was better among the former [28]. In a study conducted by Zotti et al. vegans were more prone to damage to the enamel and oral mucosa than people on the Mediterranean diet [31]. It is noteworthy that the use of fluorotherapy showed a significant improvement in the condition of the oral cavity and enamel.

Although caries is often associated with a deficiency of fluorine [4], it seems that the reason for its increased risk among vegans is different. The vegan diet is poor in selenium [8] and vitamin B12 [14]. Deficiencies of these elements are known to increase the risk of tooth decay [19, 21]. This allows us to assume a greater risk of the caries development in vegans with deficiencies of selenium and B12 than fluorine. Another possible reason for this phenomenon may be an increased intake of carbohydrates (for example, from fruits) [27].

Additionally, the most important source of fluorine is drinking water, the consumption of which practically does not depend on dietary features [6]. Thus, a lot depends not only on the nature of nutrition but also on the region of residence, the amount of water drunk, and the fluorine content in it [20, 26]. Many countries have a policy of water fluoridation to reduce fluorine deficiency among the population [1, 17]. Moreover, the level of this element in drinking water can be naturally increased in some regions [16, 18, 24].

We estimated only fluorine intake with food to assess the risk of its deficiency depending on the type of food. Given that the Russian Federation has a policy of fluoridation of drinking water, it can be assumed that no group has a serious risk of fluorine deficiency. Notably, the fluorine content in food and water does not completely reflect the real status of this element in the body. So, there is evidence that with the same intake and bioavailability of fluorine, its elimination from the body is faster by vegetarians as compared with non-vegetarians. Possible reasons may be a higher fluid intake by vegetarians (for example, with vegetables), abundant diuresis, and a more alkaline reaction in the urine [7].

It must be taken into account that excessive fluorine intake can also have negative consequences, for example, the development of fluorosis. The characteristic symptoms are chalky

spots on the teeth, the fragility of the teeth and bones [4, 30]. There is evidence that this condition is less common among vegetarians compared to non-vegetarians [3]. The main reason for the excessive intake of fluorine and subsequent side effects is its increased concentration in drinking water [22]. Therefore, the regulation of the water fluoridation degree or a natural level of fluorine in drinking water is important in the regions that have encountered this problem.

References

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2003.
2. Archimandrite Simeon (Kutsas). *Cerkovnyj post. Zachem, kogda i kak my postimsya*. [Church fast. Why, when and how we fast]. (Translated from greek). M.: Russkij Hronograf [Russian Chronograph], 2001. 169 p. (In Russ.).
3. Awadia A.K., Haugejorden O., Bjorvatn K., Birkeland J.M. Vegetarianism and dental fluorosis among children in a high fluoride area of northern Tanzania // *International Journal of Paediatric Dentistry*, 2001. № 9(1). P. 3–11.
4. Buzalaf M.A.R., Pessan J.P., Honório H.M., Ten Cate J.M. Mechanisms of action of fluoride for caries control // *Monographs in oral science*, 2011. № 22, P. 97–114.
5. Chowdhury C., Khijmatgar S., Kumari D.P., Chowdhury A., Grootveld M., Hegde C., Lynch E. Fluoride in fish flesh, fish bone and regular diet in south-coastal area of Karnataka state of India // *Indian Journal of Dental Research*, 2018. № 29(4). P. 414–417.
6. Dhar V., Bhatnagar M. Physiology and toxicity of fluoride // *Indian Journal of Dental Research*, 2009. № 20(3). P. 350–355.
7. Ekstrand J., Spak C.J., Ehrnebo M. Renal Clearance of Fluoride in a Steady State Condition in Man: Influence of Urinary Flow and pH Changes by Diet // *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, 2009. № 50(5). P. 321–325.
8. Galchenko A.V. Selenium status among vegetarians and vegans // Russian scientific-practical conference with international participation. *Fundamentals of technological development of agriculture*. Orenburg, 2019. P. 212–215.
9. Galchenko A.V., Morozova L.D., Zaletova T.S. Evaluation of protein and amino acid requirements, based on biosynthetic needs and nitrogen balance parameters // *Voprosy dietologii [Nutrition]*, 2017. № 7(2). P. 64–68. (In Russ.).
10. Galchenko A.V., Nazarova A.M. Macroelements in nutrition of vegetarians and vegans (review) // *Mikrojelementy v medicine [Trace elements in medicine]*, 2019. № 20(2). P. 3–17. (In Russ.).
11. Galchenko A.V., Nazarova A.M. Essential trace and ultra trace elements in nutrition of vegetarians and vegans. Part 1. Iron, zinc, copper, manganese // *Mikrojelementy v medicine [Trace elements in medicine]*, 2019. № 20(4). P. 14–23. (In Russ.).
12. Galchenko A.V., Ranjit R. Calcium status among vegetarians and vegans // Russian scientific-practical conference with international participation. *Fundamentals of technological development of agriculture*. Orenburg, 2019. P. 209–212.
13. Galchenko A.V., Vrzhesinskaya O.A., Kosheleva O.V., Beketova N.A., Leonenko S.N., Kodencova V.M., Gapparova K.M. Vitamin provision of persons who observed the Orthodox Great Lent // *Profilakticheskaya meditsina [The Russian Journal of Preventive Medicine and Public Health]*, 2020. № 23(1). P. 107–114. (In Russ.).
14. Gilsing A. M. J., Crowe F. L., Lloyd-Wright Z., Sanders T. A. B., Appleby P. N., Allen N. E., Key T. J. Serum concentrations of vitamin B12 and folate in British male omnivores, vegetarians and vegans: results from a cross-sectional analysis of the EPIC-Oxford cohort study // *European Journal of Clinical Nutrition*, 2010. № 64(9). P. 933–939.
15. Holick M. F. The vitamin D deficiency pandemic: Approaches for diagnosis, treatment and prevention // *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, 2017. № 18(2). P. 153–165.

16. Jia H., Qian H., Qu W., Zheng L., Feng W., Ren W. Fluoride Occurrence and Human Health Risk in Drinking Water Wells from Southern Edge of Chinese Loess Plateau // *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019. № 16(10). 1683 p.
17. Lam A., Chu C.H. Caries management with fluoride agents // *New York State Dental Journal*, 2012. № 78(6). P. 29–36.
18. Limón-Pacheco J.H., Jiménez-Córdova M.I., Cárdenas-González M., Sánchez Retana I.M., Gonsebatt M.E., Del Razo L.M. Potential Co-exposure to Arsenic and Fluoride and Biomonitoring Equivalents for Mexican Children // *Annals of Global Health*, 2018. № 84(2). P. 257–273.
19. Mistry L., Dhariwal N.S., Majeed A., Badakar C. Assessment of Vitamin B12 and Its Correlation with Dental Caries and Gingival Diseases in 10– to 14–year-old Children: A Cross-sectional Study // *International Journal of Clinical Pediatric Dentistry*, 2017. № 10. P. 142–146.
20. Oberlis D., Harland B., Skalny A. Biologicheskaya rol makro- i mikroelementov u cheloveka i zhitvnyh. [The biological role of macro- and trace elements in humans and animals]. SPb.: Nauka [Science], 2008. 542 p. (In Russ.).
21. Parko A. Has the increase in selenium intake led to a decrease in caries among children and the young in Finland // *Proceedings of the Finnish Dental Society*, 1992. № 88. P. 57–60.
22. Peckham S., Awofeso N. Water Fluoridation: A Critical Review of the Physiological Effects of Ingested Fluoride as a Public Health Intervention // *The Scientific World Journal*, 2014. P. 1–10.
23. Rauma A.-L., Mykkänen H. Antioxidant status in vegetarians versus omnivores // *Nutrition*, 2000. № 16(2). P. 111–119.
24. Rezaei M., Nikbakht M., Shakeri A. Geochemistry and sources of fluoride and nitrate contamination of groundwater in Lar area, south Iran // *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. № 24(18). P. 15471–15487.
25. Schüpbach R., Wegmüller R., Berguerand C., Bui M., Herter-Aeberli I. Micronutrient status and intake in omnivores, vegetarians and vegans in Switzerland // *European Journal of Nutrition*, 2015. № 56(1). P. 283–293.
26. Skalny A.V., Rudakov I.A. Bioelementy v medicine. [Bioelements in medicine]. M.: Mir [World], 2004. 272 p. (In Russ.).
27. Staufenbiel I., Adam K., Deac A., Geurtsen W., Günay H. Influence of fruit consumption and fluoride application on the prevalence of caries and erosion in vegetarians – a controlled clinical trial // *European Journal of Clinical Nutrition*, 2015. № 69(10). P. 1156–1160.
28. Staufenbiel I., Weinspach K., Förster G., Geurtsen W., Günay H. Periodontal conditions in vegetarians: A clinical study // *European Journal of Clinical Nutrition*, 2013. № 67(8). P. 836–840.
29. Svyatoslov. Kuhnya pravoslavnogo posta [Orthodox fasting cuisine]. SPb.: Biblioteka pravoslavnogo hristianina [Library of Orthodox Christian], 1996. 87 p. (In Russ.).
30. Thomas D.M., Mirowski G.W. Nutrition and oral mucosal diseases // *Clinics in Dermatology*, 2010. № 28(4). P. 426–431.
31. Zotti F., Laffranchi L., Fontana P., Dalessandri D., Bonetti S. Effects of fluorotherapy on oral changes caused by a vegan diet // *Minerva Stomatologica*, 2014. № 63(5). P. 179–188.

СТАТУС ФТОРА У ВЕГАНОВ, ВЕГЕТАРИАНЦЕВ И ЛЮДЕЙ, СОБЛЮДАВШИХ ВЕЛИКИЙ ПОСТ

А.В. Гальченко, А.А. Шерстнева

Обеспеченность фтором имеет критическое значение для обменных процессов в эмали зубов. Дефицит этого микроэлемента значительно повышает риск кариесообразования. В то же время избыток фтора приводит к поражению эмали другого рода – флюорозу. Кроме того, фтор играет роль в минерализации костной ткани в целом. В ходе исследования были проанализированы рационы 186 людей, разделенных на 4 группы: всеядных, вегетарианцев, веганов и людей, соблюдавших Великий пост. Оценка питания производилась методом частотного анализа. В целом сохранялась тенденция повышения потребления фтора при увеличении доли растительной пищи в рационе. Так наибольшее поступление фтора отмечалось у веганов, а наименьшее – у всеядных. Анализ доли фтора в рационе показал те же результаты: относительное

потребление фтора также было наибольшим у веганов, за ними шли вегетарианцы, а потом постящиеся и всеядные. Несмотря на полученные результаты, есть свидетельство того, что вегетарианцы и веганы имеют более высокий риск развития кариеса по сравнению со всеядными. Вероятно, это обусловлено большей распространенностью дефицита селена и витамина В12 среди них. Кроме того, важнейшим источником фтора является питьевая вода, а содержание в ней фтора зависит от геологических причин, а также от того, проводит ли государство фторирование воды в этом регионе.

Ключевые слова: фтор, веганство, вегетарианство, Великий пост, диета, питание, микронутриентная плотность, стоматология, кариес.

УДК 616–056.52:316

BIOELEMENT STATUS OF PERSONS WITH INCREASED BODY WEIGHT

L.P. Loseva, A. Adeeb Hussein Ali

*Yanka Kupala State University of Grodno, research department, Grodno, Belarus
e-mail: spirulina1945@gmail.com.*

Obesity represents the social problem of great importance. Creating a database of the bioelement status of the people with increased body weight, in dependence on gender and age, will allow undertaking preventive measures at early stages. To assess the bioelement balance, a non-invasive method was used, based on the use of X-ray fluorescence analysis, which does not require complicated sample preparation, the sample substance is not consumed, its chemical composition does not change. This allows the possibility to analyze the same sample the required number of times and to avoid the loss of the samples. Very important is the speed of samples information obtaining, without any significant costs. The basis of methodology used for chemical elements in biological samples (hair) determining is the X-ray powder diffraction method on an X-ray energy spectrometer SER-01 "ElvaX" MVI. MN 3730–2011. The content of bioelements in the hair reflects retrospectively their consumption over a significant period, which allows us to characterize the general elemental status of the human body and to evaluate the effect of actual nutrition on its formation. The analysis of data obtained confirms, that in the group of women with an increase in body mass index, the relationships between the accumulation of bioelements in the body are disintegrated, which leads to the development of elementosis in the case of excess weight. In a group of men, with an increase body mass index, the accumulation of heavy metals increases, and the bonds between essential elements are destroyed. Thus, among young people aged 18–30 years, inhabitants of the Grodno city and the Grodno region, imbalances of zinc, calcium, iron, potassium, copper, depending on body mass index, were revealed.

Keywords: hair, body mass index (BMI), obesity, X-ray fluorescence analysis, gender.

Introduction

In most developed European countries, 15 to 25 % of the adult population is obese. Recently, an increase in the obesity cases frequency in children and adolescents has been observed all around the globe: in developed countries, 25 % of adolescents are overweight, and 15 % are obese. Overweight in childhood is a significant predictor of obesity in adulthood: 50 % of children who are overweight at 6 years old become obese in adulthood. In teenagers, this probability increases by up to 80 % in Europe and the United States. The percentage of overweight people in these countries is much higher, and every third person is obese. Moreover, every second person has a violation of the ratio mass/growth [1–6].

The World Health Organization (WHO) concluded that the main cause of the obesity epidemic in the world is the lack of spontaneous and labor physical activity of the population, combined with excessive consumption of fatty high-calorie foods. Obesity significantly reduces life expectancy on average from 3–5 years with a slight excess of weight, up to 15 years with severe obesity. In almost two cases out of three, a person dies from a disease, associated with impaired fat metabolism and obesity. Obesity represents a huge social problem [7–8].

Creating a database of the bioelement status of people with increased body weight, depending on gender and age, will allow the preventive measures undertaking at an early stage

The scope of the work is to assess risk groups for the development of polydysmicroelementosis depending on body mass index.

Materials and methods

The research was carried out based on the laboratory of physical and chemical methods for the study of environmental objects of Grodno State University. Y. Kupala.

Laboratory facilities, X-ray fluorescence analyzer with software for analyzing the content of chemical elements in various objects.

Methods were approved by the supervision authorities of the Republic of Belarus.

Sample preparation equipment (press, molds, electronic scales).

The observation groups were men and women aged 18–30 with a body mass index of 25–30, and the control group with body mass index 19–24.9. 4 groups of 25 people each. To assess the bioelement balance, a non-invasive method was used, based on the use of X-ray fluorescence analysis, which does not require complicated sample preparation, the sample substance is not consumed, its chemical composition does not change. This allows the possibility to analyze the same sample the required number of times and to avoid the loss of the samples. Very important is the speed of samples information obtaining, without any significant costs. The basis of methodology used for chemical elements in biological samples (hair) determining is the X-ray powder diffraction method on an X-ray energy spectrometer SER-01 "ElvaX" MVI. MN 3730-2011.

The content of bioelements in the hair reflects retrospectively their consumption over a significant period, which allows us to characterize the general elemental status of the human body and to evaluate the effect of actual nutrition on its formation.

The obtained data were processed using the statistical package Statistics for Windows 6.0, Excel 2010, and educational and methodological recommendations on the main features of the statistical package Statistics for Windows and application programs.

The median values of the content of essential elements in the biomaterial (hair) were calculated in different groups of men and women with a body mass index of 19–24.9 and 25–30, the first and third quartiles.

The results of the statistical processing of data on the content of bioelements in biomaterial (hair) are presented in tables 1–2.

As can be seen from the data presented in tables 1–2, in young people aged 18–30 years, regardless of gender, in case of increased BMI (25–30), the imbalance of vital bioelements is observed: calcium, potassium, zinc, copper, iron. In the group of women, the most pronounced imbalance is in calcium, zinc, copper. In the group of men, the most pronounced imbalance is observed in potassium and iron.

Table 1

The level of provision with bioelements in women, depending on the body mass index according to the data of the elemental hair spectrum, $\mu\text{g/g}$

	Ca	Zn	K	Fe	Cu	Mn	Cr	S	Pb	Hg	Cd	Sn
Women 25–30												
Median	1465,9	216,8	71,0	19,5	19,0	1,4	2,1	26411,0	1,7	0,7	0,5	1,0
Quartile1	642,4	141,4	58,3	12,4	14,4	0,9	0,9	23783,2	0,9	0,6	0,4	0,5
Quartile3	2013,6	283,1	80,9	26,5	29,9	2,0	3,8	30912,7	3,5	0,8	0,6	1,7
Women 19–25												
Median	1715,8	186,25	69,71	21,85	22,06	1,82	2,79	28153	2,74	0,74	0,31	0,85
Quartile1	1355,1	142,59	53,35	16,62	16,97	0,79	1,87	23974	1,81	0,47	0,13	0,63
Quartile3	2666,4	248,98	87,45	27,38	36,13	2,13	3,84	30693	3,93	0,88	0,47	1,19

Table 2

The level of provision with bioelements in men, depending on the body mass index according to the data of the elemental hair spectrum, $\mu\text{g/g}$

	Ca	Zn	K	Fe	Cu	Mn	Cr	S	Pb	Hg	Cd	Sn
Men 19–25												
Median	535,5	174,5	59,4	14,9	16,5	1,3	1,7	24114,1	1,8	0,6	0,3	0,8
Quartile1	405,8	136,6	48,7	11,9	13,8	0,9	0,9	21958,4	0,8	0,3	0,2	0,4
Quartile3	806,9	195,7	76,1	20,6	21,1	1,6	3,3	30426,6	2,6	0,9	0,5	1,3
Men 25–30												
Median	460,8	160,4	51,0	17,8	15,9	1,1	2,9	29835,1	2,5	0,5	0,5	0,8
Quartile1	368,6	129,5	40,6	15,1	13,9	0,7	2,5	26444,0	1,9	0,4	0,3	0,4
Quartile3	859,8	177,4	73,6	27,1	20,8	1,5	3,3	32507,2	3,2	0,6	0,7	1,3

Discussion of results

The calculated Ca/K ratio for the median was 30, while the reference value was up to 5. A significant deviation in calcium-potassium metabolism was noted. The Ca/K coefficient is proposed to be used to assess the activity of calcium regulatory hormones as a bioelement expression of their effect. An increase in its value, in this case by a factor of 6, may indicate a violation of the hormonal activity of the endocrine glands that regulate calcium metabolism. The calculated median Zn/Cu ratio was 6, with a reference value of 8.

The identical changes in groups of men and women with a body mass index of 25–30 were observed – a decrease in the content of Ca, Zn, K in hair.

It should be noted, that in the observation groups of men and women with increased body weight the increased concentrations of lead are presented in the hair, which may reflect both the level of anthropogenic pollution of the environment and insufficient diuresis.

It is known that consuming the food similar in energy value, the distribution of proteins, fats, and carbohydrates, some people gain weight, while others do not. In people predisposed to obesity, the mechanism of energy expenditure is violated, in particular, due to lower energy consumption for basic metabolism.

Conclusion

For the first time was demonstrated the possibility of applying the method of X-ray fluorescence analysis as a method of controlling the balance of macro- and micronutrients in the body, both men and women aged 18–30 years with different body mass index.

The analysis of the obtained data showed that in groups of women and men with an increase in body mass index, the relationship between the accumulation of bioelements in the body is upset, which leads to the development of elementosis with excess weight. Thus, among young people aged 18–30 years inhabitants of the Grodno city and the Grodno region, were observed the imbalances in zinc, calcium, iron, potassium, and copper metabolism, depending on body mass index.

The detected imbalance of macro- and micronutrients in young people from the Grodno city and the Grodno region in calcium, zinc, iron, copper, potassium, calcium will allow realizing the diet correction at an early stage.

The authors are grateful to the Belarusian Republican Foundation for Basic Research for financial support in the implementation of the B19MS-003 project.

References

1. Bejul E.A., Oleneva V.A., Shaternikov V.A. Obesity. M.: Medicine, 1986. 192 P.
2. Bioelement status of Belarus population: ecological, physiological, and pathological aspects/editors N.A. Gresi, A.V. Skalinyi. Minsk: Harvest, 2011. 352 p.
3. Grigoriev K.I., Kneazev U.A. Obesity – theory and practice. The medical personal tactics // Medical nurse, 2006. № 8. P. 2–7.
4. Krymskaya I.G. Human hygiene and ecology. M.: Medicine, 2012. 351 p.
5. Kurkatov S.V., Klimatskaea L.G., Shevchenko Iu.I. The purposes in health risks assessments in children from the Krasnoiarisk region using the elements composition in hair // Microelements in medicine, 2004. Vol. 5. Ed. 4. P. 76–78.
6. Loseva L.P., Krupskaja T., Tsivunchyk O., Anufrik S.S. The perspective of microelement analyzes in sport students // Sporto mokslas, 2016. Nr. 1. P. 62–67.
7. Loseva L.P., Anufrik S.S., Gorodilin S.K., Anuchin S.N. Studying the features of the microelement status of the students' organism formation in conditions of increased physical activity. Correction Measures // Certificate of registration Nr. 4341303346, 20.03.2013
8. Roberts B., McKee M., Gasparishvili A. Sociological research of factors, influencing the obesity at micro- and mezolevels in the post-soviet countries (multilevel analysis) // The sociology of medicine, 2012. № 2. P. 57–61.
9. Rodionova I.T., Tepaeva A.I. Obesity – the global problem of contemporary society // Basic research, 2012. № 12. P. 132–136.

БИОЭЛЕМЕНТНЫЙ СТАТУС ЛИЦ С ПОВЫШЕННОЙ МАССОЙ ТЕЛА

Л. П. Лосева, А. Адиб Хусейн Али

Ожирение представляет собой социальную проблему огромной важности. Создание базы данных биоэлементного статуса людей с повышенной массой тела в зависимости от пола и возраста позволит проводить профилактические мероприятия на ранних стадиях. Для оценки биоэлементного баланса был использован неинвазивный метод, основанный на использовании рентгенофлуоресцентного анализа, который не требует сложной пробоподготовки, вещество пробы не расходуется, ее химический состав не изменяется. Это дает возможность анализировать один и тот же образец необходимое количество раз и избежать потери образцов. Очень важна скорость получения информации о пробах, без каких-либо значительных затрат. Основой методики определения химических элементов в биологических образцах (волосах) является метод рентгеновской порошковой дифракции на рентгеновском энергетическом спектрометре сер-01 "Элвакс" МВИ. МН 3730–2011. Содержание биоэлементов в волосах ретроспективно отражает их потребление в течение значительного периода времени, что позволяет охарактеризовать общий элементный статус организма человека и оценить влияние фактического питания на его формирование. Анализ полученных данных подтверждает, что в группе женщин с повышенным индексом массы тела нарушаются взаимосвязи между накоплением биоэлементов в организме, что приводит к развитию элементоза в случае избыточной массы тела. В группе

мужчин с увеличением индекса массы тела увеличивается накопление тяжелых металлов, разрушаются связи между основными элементами. Так, среди молодых людей в возрасте 18–30 лет, жителей города Гродно и Гродненской области, выявлены дисбалансы цинка, кальция, железа, калия, меди в зависимости от индекса массы тела.

Ключевые слова: волосы, индекс массы тела (ИМТ), ожирение, рентгенофлуоресцентный анализ, пол.

UDC 612.392.69 : 612.392.71 : 613.261 : 613.27 : 615.916

ZINC-CADMIUM BALANCE AMONG VEGETARIANS AND VEGANS

A.A. Sherstneva¹, A.V. Galchenko^{2,3}

¹ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

² Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology, and Food Safety, Moscow, Russia,
e-mail: gav.jina@gmail.com

³ Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

As zinc and cadmium are significantly chemically similar elements, they share common mechanisms of absorption, distribution, and accumulation in the body. In addition, cadmium inhibits many zinc-dependent enzymes, disrupting the functioning of many organs and systems. Vegans and vegetarians often consume an insufficient amount of zinc with food, as well as omnivores. However, the phytic acid contained in many plant products has a critical effect on zinc absorption. Taking into account an increased risk of zinc deficiency among vegans, the risk of cadmium accumulation among them is also elevated. Moreover, according to some studies, vegetarians and vegans may also consume more cadmium with food than omnivores. At the same time, smoking plays a significant role in cadmium intoxication. The increased intake of cadmium with food or through inhalation leads to increased zinc excretion and the development or worsening of its deficiency.

Keywords: vegetarian, vegan, nutrition, zinc, cadmium, antagonism.

Introduction

Zinc is an essential trace element that performs a number of important functions. Its content in the human body is nearly 1.5–3 g [13]. Cadmium is one of the most toxic heavy metals, and its presence in the human body is often associated with a number of negative effects [3]. These elements are next to each other in group 12 (II B) of the periodic table, and the Cd²⁺ and Zn²⁺ ions have a similar radius and configuration of the outer electron shell. This indicates their chemical similarity and the ability of antagonistic relationships [3, 43]. A number of studies confirm these findings [3, 9, 43].

Kinetics. The absorption of zinc and cadmium in the digestive tract is carried out by similar mechanisms. As a result, cadmium interferes with the absorption of zinc, and vice versa [3]. Zinc absorption can increase under the action of organic acids, sulfur-containing amino acids, vitamins A and B6 and decrease under the influence of cadmium, copper, manganese, and iron [13]. Cadmium from food is absorbed only by 5–8 %. If its source is inhaled air, suspended cadmium particles settle in the lungs [30, 37].

All tissues and organs contain zinc, but its highest concentrations are found in the prostate gland, sperm, muscle tissue, blood cells, skin, and hair [30, 37]. Excess cadmium may replace zinc in these tissues, causing toxic effects. Up to 20 % of intracellular zinc is present as a complex with metallothioneins, and in plasma – with albumin. It forms a reserve, which helps to maintain zinc homeostasis [3, 14]. Cadmium mainly accumulates in the kidneys and liver [3], which leads to nephro- and hepatotoxicity.

Cadmium binds to metallothionein, like zinc, which explains the difficulty of excretion and its toxicity [15]. The half-life of total body cadmium is 10–30 years, therefore the toxic load can only increase with age [2, 19, 24].

Biochemistry and physiology. Zinc plays a role in the formation of T-cell immunity, the regulation of the inflammatory response [14]. It is necessary for bone formation, biosynthesis of proteins, including collagen, participating in skin regeneration, hair and nail growth. Zinc affects the activity of enzymes involved in DNA replication, repair and transcription, and insulin synthesis, and is a cofactor of superoxide dismutase, dihydrocorticosterone [3, 30, 37].

Cadmium has a high affinity for SH-groups of proteins, as well as the ability to replace metals (not only zinc but also copper and calcium) in the composition of enzymes. Therefore its main toxicity mechanism is a negative effect on the enzyme systems of cells [3, 20]. This can lead to disruption of energy metabolism [20], oxidative stress due to inhibition of the cytosolic superoxide dismutase [31]. Cadmium substitutes zinc in its complexes with metallothioneins due to a greater affinity and therefore prevents its absorption in the digestive tract and distribution in the body [3]. This complex is nephrotoxic due to accumulation in the renal tubules [7].

Food sources, recommended dietary intakes. An adequate level of zinc intake in the Russian Federation is 12 mg/day, and during pregnancy and lactation, the need increases to 15 mg/day. The upper permissible intake does not exceed 25 mg/day [29], and the toxic dose starts at 600 mg/day [37].

The tolerable upper intake level of cadmium is 1 µg/kg•day [44]. Its toxic and lethal doses are set at 3–330 mg and 1.5–9 g, respectively [30, 37]. Excessive intake of cadmium increases the need for zinc.

Food sources of zinc are oysters (the leader in its content), as well as nuts, legumes, whole grains [1]. However, its bioavailability decreases under the influence of phytates contained in plant foods, which increases the need for zinc in vegans by about 1.5 times [13]. Soaking, fermenting, and heating the products can reduce the effect of phytates on the zinc absorption [35].

Cadmium is also mainly found in seafood (mussels, oysters), grain products, vegetables (especially leafy, cruciferous) [7, 30, 37, 40, 41], soy products (tofu) [22]. In many Asian countries, 75 % of cadmium enters the body with rice [26].

Deficiency and excess. Causes of zinc deficiency are often nutritional. Its risk increases during pregnancy, lactation, in childhood, with diseases, injuries, and operations. The deficiency is aggravated by the excess intake of cadmium, as well as copper, mercury, lead, and some drugs [13]. Conversely, adequate zinc status reduces the absorption of cadmium in the digestive tract. The relationship between cadmium and zinc metabolism is confirmed by the evidence that the risk of kidney damage by cadmium can increase by 2–3 times, with a low level of zinc in the blood [25].

Zinc deficiency decreases cellular immunity [14]. Under these circumstances, excessive cadmium accumulation aggravates the state of the immune system. The combination of these factors can increase the risk of viral diseases. Lack of zinc may also cause disturbances in neuropsychic activity, skin damage, inhibition of sexual function, the accumulation of metals (including cadmium), and increase risk of cancer [30, 37].

The symptoms of cadmium deficiency are unknown, however its toxic effects upon accumulation in the body has been well studied. It is nephrotoxic [7] and carcinogenic [16]. Accumulation of cadmium in the lungs increases the risk of emphysema [30, 37]. Cadmium is associated with the development of osteoporosis and osteodysplastic changes, affecting calcium metabolism [30, 37]. It is able to increase the risk of cardiovascular disease, causing early atherosclerotic changes in the vessels [28].

Epidemiology. The status of zinc and cadmium can differ between vegetarians and non-vegetarians. So, Janelle and Barr revealed that female vegans and vegetarians consumed less zinc than non-vegetarians [18]. This is confirmed by a study conducted by Due et al., where the amount of zinc in the diet of omnivores was almost 2 times higher compared with vegans and vegetarians [8]. In the EPIC-Oxford study, vegans and vegetarians of both sexes also consumed less zinc [6].

Data on the zinc supply in different groups vary. Krajčovičová-Kudláčková et al. discovered that the level of zinc in the blood of vegetarians and non-vegetarians was approximately the same [23]. However, Schüpbach et al. revealed a deficiency of zinc among 47 % of vegans, despite its approximately equal amount in the diet among vegans, vegetarians, and omnivores [34].

Vegans and vegetarians are at greater risk of zinc deficiency development due to insufficient consumption of zinc-rich foods, and mainly due to the action of phytic acid, which significantly reduces the bioavailability of zinc [13]. In addition, vegans often have a deficiency of sulfur-containing amino acids [12], which also contributes to a decrease in zinc absorption [13, 17].

At the same time, Skalnaya et al. analyzed the level of trace elements in the hair among women with different nutrition and found no significant differences in zinc availability, regardless of the region of residence [36].

Due to zinc deficiency, vegans and vegetarians can more intensely accumulate cadmium. In another study by Krajčovičová-Kudláčková et al. it has been shown that vegetarians had a higher concentration of cadmium in the blood. Besides, higher values were found among those who adhered to vegetarianism longer and consumed more whole grain products [24], probably because it accumulates cadmium actively [7]. High consumption of cadmium by vegans and vegetarians is confirmed by other studies [5, 42]. Moreover, deficiency of zinc and glutathione, which is typical for vegans and vegetarians (against the background of methionine deficiency) increases the risk of cadmium intoxication [24].

Thus, the cause of the increased risk of cadmium intoxication can be not only a deficiency of zinc in the diet and inhibition of its absorption by phytates but also an absolute higher cadmium consumption.

However, there is evidence that omnivores consume more cadmium [32]. Some studies also revealed that non-vegetarians had a higher cadmium level in the body than vegetarians, for example, in nails [27] and hair [39]. In a study conducted by Srikumar et al., the concentration of cadmium in the hair of the subjects decreased after switching from a mixed diet to a vegetarian. Return to the omnivorous diet resulted in initial levels of cadmium [38].

Cadmium status probably depends on the region and local products. So, in the French study, cadmium consumption in different groups was approximately equal [10], which was also observed in the British study [4]. Fløtre et al. found no significant differences in the body cadmium content between different groups, depending on the nature of the diet [11].

Furthermore, smoking is also an important source of cadmium for humans. Tobacco leaves Smokers are found among all population groups, but vegans and vegetarians tend to monitor their health more and smoking is less characteristic for them compared to omnivores [21].

Conclusion

A significant intake of phytic acid with food leads to an increased risk of zinc deficiency development among vegetarians and especially vegans. Under these circumstances, cadmium accumulates in the body more intensely. Cadmium causes damage to many organs and systems by disrupting the function of zinc-dependent systems which is already depressed by the

lack of zinc. In addition, plant products, especially cereals, accumulate cadmium in ecologically disadvantaged regions, becoming its source in food. One of the main routes of cadmium exposure is also its inhalation with cigarette smoke.

Adequate availability of zinc plays a crucial role in maintaining the body's resistance to cadmium. Therefore, along with abstinence from smoking, vegans and vegetarians should carefully consider the dietary recommendations and regularly undergo screening of the body zinc content.

References

1. Baranovsky A.Y., Palgova L.K., Kondrashina E.A., Raichelson K.L., Marchenko N.V., Nazarenko L., Protopopova O., Semenov N., Kharitonov A., Schukina O. *Dietologiya* [Dietology]. SPb: Peter, 2017. 1104 p. (In Russ.).
2. Barbier O., Jacquillet G., Tauc M., Cougnon M., Poujeol P. Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney // *Nephron Physiology*, 2005. № 99. P. 105–110.
3. Brzóska M., Moniuszko-Jakoniuk J. Interactions between cadmium and zinc in the organism // *Food and Chemical Toxicology*, 2001. № 39(10). P. 967–980.
4. Clarke D.B., Barnes K.A., Castle L., Rose M., Wilson L.A., Baxter M.J., Price K.R., DuPont M.S. Levels of phytoestrogens, inorganic trace-elements, natural toxicants and nitrate in vegetarian duplicate diets // *Food Chemistry*, 2003. № 81. P. 287–300.
5. CONTAM. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European commission on cadmium in food // *The EFSA Journal*, 2009. № 980. P. 3–139.
6. Davey G.K., Spencer E.A., Appleby P.N., Allen N.E., Knox K.H., Key T.J. EPIC-Oxford: life-style characteristics and nutrient intakes in a cohort of 33883 meat-eaters and 31546 non meat-eaters in the UK // *Public Health Nutrition*, 2003. № 6. P. 259–269.
7. Donma O., Metin Donma M. Cadmium, lead and phytochemicals // *Medical Hypotheses*, 2005. № 65(4). P. 699–702.
8. Due L., Sinclair A.J., Mann N.J., Turner A., Ball M.J. Selected micronutrient intake and status in men with differing meat intakes, vegetarians and vegans // *The Asian Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 2000. № 9. P. 18–23.
9. Elinder C.G., Piscator M. Cadmium and zinc relationships // *Environmental Health Perspectives*, 1978. № 25. P. 129–132.
10. Fleury S., Rivière G., Allès B., Kesse-Guyot E., Méjean C., Hercberg S., Touvier M., Bemrah N. Exposure to contaminants and nutritional intakes in a French vegetarian population // *Food and Chemical Toxicology*, 2017. № 109. P. 218–229.
11. Fløtre C.H., Varsi K., Helm T., Bolann B., Bjørke-Monsen A.-L. Predictors of mercury, lead, cadmium and antimony status in Norwegian never-pregnant women of fertile age // *PLOS ONE*, 2017. № 12(12). P. e0189169.
12. Galchenko A.V., Morozova L.D., Zaletova T.S. Evaluation of protein and amino acid requirements, based on biosynthetic needs and nitrogen balance parameters // *Voprosy dietologii* [Nutrition], 2017. № 7(2). P. 64–68. (In Russ.).
13. Galchenko A.V., Nazarova A.M. Essential trace and ultra trace elements in nutrition of vegetarians and vegans. Part 1. Iron, zinc, copper, manganese // *Mikrojelementy v medicine* [Trace elements in medicine], 2019. № 20(4). P. 14–23. (In Russ.).
14. Gammoh N.Z., Rink L. Zinc in Infection and Inflammation // *Nutrients*, 2017. № 9(6). 624 p.
15. Godt J., Scheidig F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A., Groneberg D.A. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health // *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2006. № 1(1). 22 p.
16. Hartwig A. Cadmium and cancer // *Metal Ions in Life Sciences*, 2013. № 11. P. 491–507.
17. Hunt J.R. Bioavailability of iron, zinc, and other trace minerals from vegetarian diets // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2003. № 78(3). P. 633–639.
18. Janelle K., Barr S. Nutrient intakes and eating behavior see of vegetarian and nonvegetarian women // *Journal of the American Dietetic Association*, 1995. № 95(2). P. 180–189.

19. Jarup L., Akesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem // *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009. № 238(3). P. 201–208.
20. Kazantzis G. Cadmium, osteoporosis and calcium metabolism // *Biometals*, 2004. № 17(5). P. 493–498.
21. Key T.J., Fraser G.E., Thorogood M., Appleby P.N., Beral V., Reeves G., Burr M.L., Chang-Claude J., Frentzel-Beyme R., Kuzma J.W., Mann J., McPherson K. Mortality in vegetarians and non-vegetarians: detailed findings from a collaborative analysis of 5 prospective studies // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1999. № 70(3). P. 516–524.
22. Kosečková P., Zvěřina O., Pruša T., Coufalík P., Hrežová E. Estimation of cadmium load from soybeans and soy-based foods for vegetarians // *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020. № 192(2). 89 p.
23. Krajčovičová-Kudláčková M., Simoncic R., Babinska K., Bederova A., Brtkova A., Magalova T., Grancicova E. Selected vitamins and trace elements in blood of vegetarians // *Annals of Nutrition and Metabolism*, 1995. № 39(6). P. 334–339.
24. Krajčovičová-Kudláčková M., Ursinyová M., Mašánová V., Béderová A., Valachovičová M. Cadmium blood concentrations in relation to nutrition // *Central European Journal of Public Health*, 2006. № 14 (3). P. 126–129.
25. Lin Y.S., Ho W.C., Caffrey J.L., Sonawane B. Low serum zinc is associated with elevated risk of cadmium nephrotoxicity // *Environmental Research*, 2014. № 134. P. 33–38.
26. Liu X., Zhong L., Meng J., Wang F., Zhang J., Zhi Y., Zeng L., Tang X., Xu J. A multi-medium chain modeling approach to estimate the cumulative effects of cadmium pollution on human health // *Environmental Pollution*, 2018. № 239. P. 308–317.
27. Mehra R., Juneja M. Fingernails as biological indices of metal exposure // *Journal of Biosciences*, 2005. № 30(2). P. 253–257.
28. Messner B., Knoflach M., Seubert A., Ritsch A., Pfaller K., Henderson B., Shen Y.H., Zeller I., Willeit J., Laufer G., Wick G., Kiechl S., Bernhard D. Cadmium is a novel and independent risk factor for early atherosclerosis mechanisms and *in vivo* relevance // *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*, 2009. № 29. P. 1392–1398.
29. Normy fiziologicheskikh potrebnostej v energii i pishchevyh veshchestvah dlya razlichnyh grupp naseleniya Rossijskoj Federacii. Metodicheskie rekomendacii. [Norms of physiological needs for energy and nutrients for various population groups of Russian Federation. Guidelines]. M.: Federal'nyj centr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora [Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor], 2009. 36 p. (In Russ.).
30. Oberlis D., Harland B., Skalny A. Biologicheskaya rol makro- i mikroelementov u cheloveka i zhivotnyh. [The biological role of macro- and trace elements in humans and animals]. SPb.: Nauka [Science], 2008. 542 p. (In Russ.).
31. Polykretis P., Cencetti F., Donati C., Luchinat E., Banci L. Cadmium effects on superoxide dismutase 1 in human cells revealed by NMR // *Redox Biology*, 2019. № 21. P. 101102.
32. Raghunath R., Tripathi R., Suseela B., Bhalke S., Shukla V., Puranik V. Dietary intake of metals by Mumbai adult population // *Science of The Total Environment*, 2006. № 356(1–3). P. 62–68.
33. Richter P., Faroon O., Pappas R.S. Cadmium and Cadmium/Zinc Ratios and Tobacco-Related Morbidities // *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017. № 14(10). P. 1154.
34. Schüpbach R., Wegmüller R., Berguerand C., Bui M., Herter-Aeberli I. Micronutrient status and intake in omnivores, vegetarians and vegans in Switzerland // *European Journal of Nutrition*, 2015. № 56(1). P. 283–293.
35. Silva S.C.G., Pinho J.P., Borges C., Santos C.T., Santos A., Graça P. Guide lines for a healthy vegetarian diet. Lisbon: Direção-Geralda Saúde, 2015. 45 p.
36. Skalnaya A.A., Skalnaya O.A., Cheng-Chi Wu, Demidov V.A. Hair essential trace elements in bangladesh women: influence of vegetarianism // *Mikroelementy v medicine* [Trace elements in medicine], 2016. № 17(3). P. 36–44.
37. Skalny A.V., Rudakov I.A. Bioelementy v medicine. [Bioelements in medicine]. M.: Mir [World], 2004. 272 p. (In Russ.).

38. Srikumar T., Johansson G., Ockerman P., Gustafsson J., Akesson B. Trace element status In healthy subjects switching from a mixed to a lactovegetarian diet for 12 mo // *The American journal of clinical nutrition*, 1992. № 55. P. 885–890.

39. Turchaninov D.V., Erofeev Y.V., Vilms E.A., Baranova T.A. Trace element status of vegetarians – residents of a large industrial center of Western Siberia // *Mikroelementy v medicine* [Trace elements in medicine], 2007. № 8(1). P. 41–42. (In Russ.).

40. Türkmen M., Türkmen A., Tepe Y., Ateş A., Gökkuş K. Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: twelve fish species // *Food Chemistry*, 2008. № 108 (2). P. 794–800.

41. Tüzen M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Food Chemistry*, 2003. № 80(1). P. 119–123.

42. Vahter M., Berglund M., Friberg L., Jorhem L., Lind B., Slorach S. Akesson A. Dietary intake of lead and cadmium in Sweden // *Vdr Foda*, 1990. № 42(2). P. 1–16.

43. Vance T.M., Chun O.K. Zinc Intake Is Associated with Lower Cadmium Burden in US Adults // *The Journal of Nutrition*, 2015. № 145(12). P. 2741–2748.

44. WHO. Cadmium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva: World Health Organization, 2011. 8 p.

ЦИНКОВО-КАДМИЕВЫЙ БАЛАНС У ВЕГЕТАРИАНЦЕВ И ВЕГАНОВ

А.А. Шерстнева, А.В. Гальченко

При значительной химической схожести, цинк и кадмий имеют общие механизмы абсорбции, распределения и накопления в организме. Кроме того, кадмий ингибирует многочисленные цинк-зависимые ферменты, нарушая работу различных органов и систем. Веганы и вегетарианцы часто потребляют недостаточное количество цинка с пищей, как, впрочем, и всеядные. Однако, критическое влияние на всасываемость цинка оказывает содержащаяся во многих растительных продуктах фитиновая кислота. Имея повышенный риск дефицита цинка, веганы также имеют и повышенный риск аккумуляции кадмия. Более того, получены свидетельства того, что вегетарианцы и веганы также могут потреблять с пищей больше кадмия, чем всеядные.

В то же время, значительную роль в интоксикации кадмием играет курение. Повышенное поступление кадмия, алиментарное или ингаляционное, приводит к усилению экскреции цинка и развитию или усугублению его дефицита.

Ключевые слова: вегетарианство, веганство, питание, цинк, кадмий, антагонизм.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Агеева Елена Владимировна, инженер, Томский политехнический университет, Томск, Россия.

Адилова Лейла Муқановна, к.м.н., Казахский национальный медицинский университет им С.Д. Асфендиарова, Алматы, республика Казахстан.

Акосах Йав Абайе, аспирант, ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.

Артиомова Лауренция Ивановна, к.б.н., с.н.с., в.н.с., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Ахмадуллина Фарида Юнусовна, ст. преп., Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.

Бабынин Эдуард Викторович, к.б.н., доц., с.н.с., ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.

Бадеева Елена Казимировна, к.х.н., н.с., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

Байкенова Гулим Еркиновна, докторант кафедры географии, экологии и туризма, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Республика Казахстан.

Барановская Анна Юрьевна, аспирантка, Томский политехнический университет, Томск, Россия.

Барановская Наталья Владимировна, д.б.н., проф., Томский политехнический университет, Томск, Россия.

Барахов Анатолий Вадимович, аспирант, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Бауэр Татьяна Владимировна, к.б.н., с.н.с., Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия.

Башкин Владимир Николаевич, д.б.н., г.н.с., проф., Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино, Россия.

Беляновская Александра, к.г.-м.н., инженер-исследователь, Томский политехнический университет, Томск, Россия.

Бигалиев Айтхожа Бигалиевич, д.б.н., проф., Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, республика Казахстан.

Братухина Антонина Анатольевна, к.б.н., доц., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Буровенко Инесса Юрьевна, н.с., ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия.

Былич Людмила Георгиевна, специалист, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Венская Елена Игоревна, н.с., Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Виеру Александр Сергеевич, учащийся, Бендерский теоретический лицей им. Л.С. Берга, Бендеры, Приднестровье, Молдова.

Виноградова Лориана Донатовна, с.н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Волошина Александра Дмитриевна, к.б.н., зав. лаб., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

Волошина Людмила Ивановна, н.с., Приднестровский НИИ сельского хозяйства, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Галиулин Рауф Валиевич, д.б.н., в.н.с., Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук, Пушино, Россия.

Галиулина Роза Адхамовна, н.с., Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук, Пушино, Россия.

Гальченко Алексей Владимирович, ассистент кафедры, Российский университет дружбы народов; ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва, Россия.

Гараева Светлана Николаевна, к.б.н., доц., в.н.с., Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова.

Гармаза Юлия Михайловна, к.б.н., в.н.с., Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Гелис Людмила Григорьевна, д.м.н., проф., г.н.с., Лаборатория хирургии сердца Республиканский научно-практический центр “Кардиология”, Минск, Беларусь.

Голубкина Надежда Александровна, д.с.-х.н., в.н.с., ФГБНУ «Федеральный научный центр овощеводства», пос. ВНИИССОК, Россия.

Горобец Артем Викторович, учащийся, Бендерский теоретический лицей им. Л.С. Берга, Бендеры, Приднестровье, Молдова.

Горовцов Андрей Владимирович, к.б.н., ст. преп., Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Градова Нина Борисовна, д.б.н., проф., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Григорьев Вениамин Юрьевич, д.х.н, проф., Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия.

Гуляева Ульяна Александровна, м.н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Данилова Валентина Николаевна, н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Данилова Дарья Александровна, аспирант, Запорожский государственный медицинский университет, Запорожье, Украина.

Дойникова Анна Игоревна, студентка, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.

Долгов Юрий Александрович, д.т.н., проф., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

До Нгок Тхи Бич, студент, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.

Драгомарецкий Юрий Дмитриевич, зав. лаб., клинично-диагностическая лаборатория, Каменская ЦРБ, Каменка, Приднестровье, Молдова.

Дриняев Виктор Антонович, к.б.н., с.н.с., Научно-биологический центр «Фарм-биомед», Москва, Россия.

Егорова Галина Сергеевна, д.с.-х.н., проф., Волгоградский государственный аграрный университет, Волгоград, Россия.

Ержанова Ардак Танирбергеновна, докторант кафедры географии, экологии и туризма, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Республика Казахстан.

Ермаков Вадим Викторович, д.б.н., проф., г.н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Ершов Леонид Алексеевич, учитель, Бендерский теоретический лицей им. Л.С. Берга, Бендеры, Приднестровье, Молдова.

Ершова Татьяна Сергеевна, к.б.н., доц., Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия.

Зайцев Вячеслав Федорович, д.с.-х.н., проф., Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия.

Зинченко Владислав Владимирович, студент, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Зубко Наталья Вячеславовна, лаборант, клинично-диагностическая лаборатория, Каменская ЦРБ, Каменка, Приднестровье, Молдова.

Зубрицкая Галина Петровна, к.б.н., с.н.с., Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Ильбулова Гульназ Ражаповна, к.б.н., доц., с.н.с., Институт стратегических исследований Республики Башкортостан, Сибай, Республика Башкортостан, Россия.

Какабаев Ануар Аязбаевич, к.б.н., доц., советник ректора по международной интеграции, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Республика Казахстан.

Капитальчук Иван Петрович, к.г.н., доц., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Капитальчук Марина Владимировна, к.б.н., доц., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Кирсанова Елена Валентиновна, к.м.н., доц., Запорожский государственный медицинский университет, Запорожье, Украина.

Климкович Наталья Николаевна, д.м.н., доц., зав. каф., Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск, Беларусь.

Ковальский Юрий Викторович, к.б.н., с.н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Кожаметова Айзада Нурахметовна, магистр биологии, Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, республика Казахстан.

Козарезова Татьяна Ивановна, д.б.н., проф., в.н.с., Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск, Беларусь.

Кольвенко Виталий Витальевич, директор, Республиканский гирометцентр, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Корж Вячеслав Дмитриевич, д.г.-м.н., в.н.с., Институт Океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия.

Котелевцев Сергей Васильевич, д.б.н., в.н.с., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия.

Крупская Татьяна Константиновна, преподаватель, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Кузьмина Татьяна Георгиевна, к.ф.-м.н., с.н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Леорда Анна Ивановна, к.б.н., доц., в.н.с., Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова.

Листопадова Людмила Анатольевна, диссертант, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Лобзенко Илья Павлович, магистр, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Лосева Людмила Павловна, к.х.н., в.н.с., Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Лукьяненко Людмила Михайловна, к.б.н., зам. дир. по научной работе, Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Люленова Валентна Владимировна, к.б.н., доц., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Ляпко Николай Иванович, оператор, ОАО «Турино-агро», аг. Турино, Могилевская область, Республика Беларусь.

Лях Тамара Георгиевна, к.с.-х.н., в.н.с., зам. дир. по научным проблемам, Институт почвоведения, агрохимии и охраны почв "Н.Димо", Кишинев, Молдова.

Майборода Виталия Олеговна, учащаяся, Бендерский теоретический лицей им. Л.С. Берга, Бендеры, Приднестровье, Молдова.

Малаештян Юрий Леонидович, к.х.н., доц., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Манджиева Саглара Сергеевна, к.б.н., в.н.с., Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Мантоптин Анатолий Иванович, к.с.-х.н., н.с., Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова.

Медведева Елена Александровна, к.м.н., врач-кардиолог, Республиканский научно-практический центр "Кардиология", Минск, Беларусь.

Мезенцева Инна Сергеевна, магистрантка, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Милюков Василий Анатольевич, д.х.н., доц., г.н.с., зав. лаб., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

Миндубаев Антон Зуфарович, к.х.н., с.н.с., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

Минзанова Салима Тахиятулловна, к.т.н., доц., с.н.с., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

Минкина Татьяна Михайловна, д.б.н., проф., зав. каф., Кафедра почвоведения и оценки земельных ресурсов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Миронова Любовь Геннадьевна, инженер-исследователь, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.

Молдован Кристина Евгеньевна, мастеранд, н.с., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Околелова Алла Ароновна, д.б.н, проф., Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия.

Остроумов Сергей Андреевич, д.б.н., проф., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия.

Пинелис Иосиф Семенович, д.м.н., проф., Читинская государственная медицинская академия, Чита, Россия.

Полякова Лилия Дмитриевна, к.б.н., с.н.с., Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова.

Постолати Галина Васильевна, н.с., Институт физиологии и санокреатологии, Кишинев, Молдова.

Рафиков Салават Шагитович, ординатор кафедры, Башкирский Государственный медицинский университет, Уфа, Россия.

Рафикова Юлия Самигулловна, к.б.н., с.н.с., Институт стратегических исследований Республики Башкортостан, Сибай, Республика Башкортостан, Россия.

Ромашова Татьяна Владимировна, н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Роскошанская Людмила Алексеевна, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Сарьян Вильям Карпович, д.т.н., проф., академик НАН Армении, научный консультант ФГУП Научно-исследовательский институт Радио, Москва, Россия.

Сафонов Владимир Александрович, д.б.н., проф., в.н.с., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия.

Семенова Ирина Николаевна, д.б.н., доц., в.н.с., Институт стратегических исследований Республики Башкортостан, Сибай, Республика Башкортостан, Россия.

Сизова Анна Викторовна, учащаяся, Бендерский теоретический лицей им. Л.С. Берга, Бендеры, Приднестровье, Молдова.

Скоробогатова Александра Сергеевна, к.б.н., ученый секретарь, Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Слобожанина Екатерина Ивановна, д.б.н., проф., чл.-кор НАН Беларуси, зав. лаб. медицинской биофизики, Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Сулова Светлана Всеволодовна, аспирант, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Сушкова Светлана Николаевна, к.б.н., в.н.с., Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Сырбу Тамара Федоровна, к.б.н., зав. лаб., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Тамашевский Александр Владимирович, к.б.н., в.н.с., Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Тимуш Ион, аспирант, н.с., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Тиньков Олег Викторович, к.х.н., доц., Военный институт Министерства обороны ПМР, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Тихомирова Ольга Ильинична, к.б.н., с.н.с., Научно-биологический центр «Фармбиомед», Москва, Россия.

Тропин Иван Владимирович, к.б.н., с.н.с., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия.

Федоренко Елена Сергеевна, студентка, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

Фрунзе Андрей Иванович, к.б.н, с.н.с., в.н.с., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Фрунзе Нина Ивановна, д.с.-х.н., с.н.с., г.н.с., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Церковная Валентина Сергеевна, к.с.-х.н., доц., зам. дир., Ботанический Сад, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова

Цуркан Ольга Петровна, н.с., Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Молдова.

Чаплыгин Владимир Александрович, к.б.н., ст. специалист, Волжско-Каспийский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («КаспНИРХ»), Астрахань, Россия.

Черницкий Антон Евгеньевич, к.б.н., с.н.с., Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт патологии, фармакологии и терапии, Воронеж, Россия.

Чурсина Маргарита Евгеньевна, к.г.-м.н., доц., Волгоградский государственный аграрный университет, Волгоград, Россия.

Шарипова Ботагоз Ураловна, докторант кафедры географии, экологии и туризма, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Республика Казахстан.

Шептицкий Владимир Александрович, д.б.н., проф., зав. каф., Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова.

Шерстнева Анастасия Алексеевна, студентка, Первый МГМУ им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет), Москва, Россия.

Шестакова Татьяна Владимировна, к.х.н., с.н.с., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия.

Якименко Вячеслав Николаевич, соискатель, Воронежский государственный аграрный университет имени Императора Петра 1, Воронеж, Россия.

Янин Евгений Петрович, к.г.-м.н., с.н.с., Руководитель Группы «Научное наследие Вернадского», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия.

Adeeb Hussein Ali A., Yanka Kupala State University of Grodno, research department, Grodno, Belarus.

Bech J., Doctor of Science, Professor, University of Barcelona, Barcelona, Spain.

Jordán M.M., Doctor of Science, Professor, Department of Agrochemistry and Environment (GEA-UMH), University Miguel Hernández Elche (Alicante), Spain.

Jovanovic L.N., Doctor of Science, Professor, ALFA BK University, Beograd, Serbia.

СОДЕРЖАНИЕ

С.И. Берил. ПРЕДИСЛОВИЕ	6
В.В. Ермаков, М.В. Капитальчук. ВВЕДЕНИЕ	8
 1. Основания и история развития биогеохимии	
Л.Д. Виноградова. К 125-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА А.П. ВИНОГРАДОВА	10
Ю.В. Ковальский, В.В. Ермаков. ОРГАНИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И МЕДИЦИНЕ. ДОКУМЕНТЫ	24
С.А. Остроумов. В.И. ВЕРНАДСКИЙ И РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОНЦЕПЦИЙ В ТЕОРИИ БИОСФЕРЫ	38
Е.П. Янин. КОНЦЕПЦИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО О БИОГЕННОЙ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ)	43
V.D. Korzh. THE GENERAL LAWS OF CHEMICAL ELEMENTS COMPOSITION DYNAMICS IN THE BIOSPHERE	48
В.К. Сарьян. АКТУАЛЬНЫЕ ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ЗАИНТЕРЕСОВАННЫЙ ВЗГЛЯД	53
А.Б. Бигалиев, Л.М. Адилова, А.Н. Кожаметова. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПРОБЛЕМЫ СОХРАНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНОВ КАЗАХСТАНА	60
В.Ф. Зайцев, Т.С. Ершова, В.А. Чаплыгин. БИОГЕОХИМИЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ	67
Л.Н. Йованович, В.В. Ермаков. ЗНАЧЕНИЕ СЕЛЕНА И ЦИНКА В ПРЕДУПРЕЖДЕНИИ И ЛЕЧЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ. ОБЗОР	71
И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук. ОСОБЕННОСТИ БИОГЕОХИМИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОЛДАВИИ	83
М.В. Капитальчук, Н.А. Голубкина, И.П. Капитальчук. СЕЛЕН В МОЛДАВИИ	96

М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук. ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ БИОГЕОХИМИИ ЙОДА В МОЛДАВИИ.....	105
Т.Г. Лях. О СОСТОЯНИИ И ПЕРСПЕКТИВАХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЧВ В РЕСПУБЛИКЕ МОЛДОВА	117
M.M. Jordán, J. Vech. TECHNOSOL DESIGN FOR LAND RESTORATION IN QUARRY AREAS: A CONCISE REVIEW BASED ON OWN EXPERIENCES	123

2. Философские проблемы антропогенеза биосферы

Е.В. Кирсанова, Д.А. Данилова. ФИЛОСОФСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АНТРОПОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ	132
A.V. Galchenko, A.A. Sherstneva. THE IMPORTANCE OF ETHICS IN MODERN SOCIETY	136

3. Биогеохимические инновации

для развития экологических знаний и биотехнологий

В.Н. Башкин, Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ ФИТОЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ	143
А.А. Братухина. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРА В СРЕДЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ НА НАКОПЛЕНИЕ БИОМАССЫ И ЛИПИДООБРАЗОВАНИЕ ШТАММОМ STREPTOMYCES MASSASPOREUS CNMN-AC-06.....	146
Л.И. Волошина, В.С. Церковная. БИОКОРРЕКЦИЯ ПОПУЛЯЦИИ ХЛОПКОВОЙ СОВКИ ПРИ ВОЗДЕЛЫВАНИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В УСЛОВИЯХ ПРИДНЕСТРОВЬЯ.....	153
Р.В. Галиулин, В.Н. Башкин, Р.А. Галиулина. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГАЗОВЫМ КОНДЕНСАТОМ	159
Ю.В. Ковальский, В.В. Ермаков, Н.Б. Градова. БИОГЕОХИМИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗВИТИЯ НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЙ БИОТЕХНОЛОГИИ.....	162
В.В. Кольвенко, И.П. Капитальчук, Ю.А. Долгов, Л.А. Ершов, А.В. Горобец, А.С. Виеру, В.О. Майборода, А.В. Сизова. ИЗМЕНЕНИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНОСТИ КЛИМАТА НА ТЕРРИТОРИИ ПРИДНЕСТРОВЬЯ	173
И.П. Лобзенко, Т.В. Бауэр, С.Н. Сушкова, С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, А.В. Барахов. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННОЙ РЕМЕДИАЦИИ ЧЕРНОЗЁМА ОБЫКНОВЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ФИТОТЕСТА.....	182

В.В. Люленова, Ю.Л. Малаештян. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛЛОВ В ЭКОЛОГИИ	187
А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, Э.В. Бабынин, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, Й.А. Акосах, Е.К. Бадеева. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОКСИКАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА ШТАММАМИ МИКРОБОВ	191
С.Т. Минзанова, А.И. Дойникова, Ф.Ю. Ахмадуллина, В.А. Милюков. ПЕКТИНОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА	198
С.Т. Минзанова, ДоТхи Бич Нгок, Ф.Ю. Ахмадуллина, В.А. Милюков. ПЕКТИНОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА.....	204
К.Е. Молдован. АНТИМИКРОБНЫЕ И ФИТОСТИМУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МИКРОМИЦЕТОВ РОДА <i>PENICILLIUM</i> ИЗ НАЦИОНАЛЬНОЙ КОЛЕКЦИИ НЕПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ МОЛДОВЫ	209
А.А. Околелова, Г.С. Егорова, М.Е. Чурсина. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ.....	214
Т.Ф. Сырбу. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 НА РОСТ МИКРОМИЦЕТОВ В ПРИСУТСТВИЕ ТРИФЛУРАЛИНА	220
И. Тимуш, К. Молдован, О. Цуркан, Т. Сырбу. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА НА РОСТ И АНТИФУНГАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ МИКРОМИЦЕТОВ РОДА <i>TRICHODERMA</i>.....	226
О.В. Тиньков, В.Ю. Григорьев, В.В. Люленова, О.И.Тихомирова, В.А. Дриняев. ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АВЕРМЕКТИНОВ.....	232
И.В. Тропин, С.А. Остроумов, С.В. Котелевцев. ПОИСК НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ: БИОМАТЕРИАЛЫ.....	238
Н.И. Фрунзе, А.И. Фрунзе, Л.И. Артиомов. БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРИРОДЕ И ЕЕ НАРУШЕНИЕ ЧЕЛОВЕКОМ	242
О.П. Цуркан. ПРОДУКТИВНОСТЬ И СИНТЕЗ КИСЛОТНЫХ И СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ ЦИАНОБАКТЕРИИ <i>SPIRULINA PLATENSIS</i> В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ $Cu(II)$.....	249
Т.В. Шестакова, И.В. Тропин, С.А. Остроумов, С.В. Котелевцев. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОФИЛЬНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ С МЕТАЛЛАМИ	255

E.S. Fedorenko, V.V. Zinchenko, A.V. Gorovtsov, T.M. Minkina, S.N. Sushkova. ASSESSMENT OF BIOCHAR AND METAL-RESISTANT BACTERIA AS A REMEDIATION TOOL FOR POLLUTED SOILS OF SEVERSKY DONETS RIVER FLOODPLAIN	260
--	-----

4. Микроэлементозы человека и животных: биохимические и экологические аспекты

Н.В. Барановская, Е.В. Агеева, А.И. Беляновская, А.Ю. Барановская, А.А. Какабаев, Г.Е. Байкенова, А.Т. Ержанова, Б.У. Шарипова. РАДИОАКТИВНЫЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ ЛОКАЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ СИБИРИ И КАЗАХСТАНА.....	266
Ю.М. Гармаза, А.В. Тамашевский, Е.А. Медведева, Л.Г. Гелис, Е.И. Слобожанина. КЛЕТОЧНЫЙ ГОМЕОСТАЗ ЦИНКА И РАЗВИТИЕ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ НАРУШЕНИЙ У КАРДИОЛОГИЧЕСКИХ ПАЦИЕНТОВ	271
У.А. Гуляева, В.В. Ермаков, Т.Г. Кузьмина, Т.В. Ромашова. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВ И ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА ЖИВОТНЫХ В РАЙОНЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УРОВСКОЙ КАШИНА-БЕКА БОЛЕЗНИ	275
Г.П. Зубрицкая, Е.И. Венская, А.С. Скоробогатова, Н.Н. Климкович, Л.М. Лукьяненко, Т.И. Козарезова, Е.И. Слобожанина. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СТАТУСА КРОВИ У ДЕТЕЙ С ЖЕЛЕЗОДЕФИЦИТНЫМИ АНЕМИЯМИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРАПИИ.....	284
И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, Т.И. Богатая, И.С. Мезенцева. ЖЕЛЕЗО В ЭКОСИСТЕМАХ МОЛДАВИИ.....	291
М.В. Капитальчук, Н.В. Зубко, Ю.Д. Драгомарецкий. ОТЛИЧИЯ В СОДЕРЖАНИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ ЗДОРОВЫХ И БОЛЬНЫХ ЖИТЕЛЕЙ ГОРОДА КАМЕНКА	298
Т.К. Крупская. ПРОФИЛАКТИКИ ПОЛИДИСЭЛЕМЕНТОЗОВ, ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ	303
А.И. Леорда, С.Н. Гараева, А.И. Мантоптин, Г.В. Постолати. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ДОБАВКА УКРЕПЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЧЕЛОВОДСТВА.....	310
И.С. Пинелис. КОРРЕКЦИЯ СЕЛЕНОДЕФИЦИТА ПРИ ЛЕЧЕНИИ БОЛЬНЫХ С ПЕРЕЛОМОМ НИЖНЕЙ ЧЕЛЮСТИ	315
В.А. Сафонов, В.В. Ермаков, В.Н. Данилова, В.Н. Якименко. АКТИВНОСТЬ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗЫ КРОВИ ТЕЛЯТ И СОДЕРЖАНИЕ В НЕЙ МЕДИ, ЦИНКА, ГЛУТАТИОНА И МЕТАЛЛОТИОНЕИНОВ.....	318

В.А. Сафонов, Н.И. Ляпко, А.Е. Черницкий. ПРИРОДНЫЙ ДЕФИЦИТ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ КАК ОДНА ИЗ ПРИЧИН РЕПРОДУКТИВНЫХ НАРУШЕНИЙ У КОРОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ	322
И.Н. Семенова, Ю.С. Рафикова, Г.Р. Ильбулова, С.Ш. Рафиков СРАВНЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО ПРОФИЛЯ ДЕТЕЙ ГОРНОРУДНОГО РЕГИОНА, ПРОЖИВАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ТЕХНОГЕНЕЗА.....	326
А.В. Тамашевский, Ю.М. Гармаза. АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-МЕМБРАННОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИНКА НА ЛИМФОЦИТЫ ЧЕЛОВЕКА	332
В.А. Шептицкий, Л.Д. Полякова, И.Ю. Буровенко, Л.А. Листопадова, Л.Г., С.В. Сулова, Былич, Л.А. Роскошанская. О РОЛИ КАЛЬЦИЯ В РЕГУЛЯЦИИ ВСАСЫВАНИЯ МОНОСАХАРИДОВ В ТОНКОЙ КИШКЕ	338
A.V. Galchenko, A.A. Sherstneva. ASSOCIATION OF MICROELEMENTS WITH THE RISK OF HYPOCHROMIC ANEMIA IN VEGETARIANS AND VEGANS	351
A.V. Galchenko, A.A. Sherstneva. FLUORINE STATUS AMONG VEGANS, VEGETARIANS AND RELIGIOUS FASTERS	358
L.P. Loseva, A. Adeeb Hussein Ali. BIOELEMENT STATUS OF PERSONS WITH INCREASED BODY WEIGHT	364
A.A. Sherstneva, A.V. Galchenko. ZINC-CADMIUM BALANCE AMONG VEGETARIANS AND VEGANS	368
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	374

Научное издание

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ
В УСЛОВИЯХ КОРРЕКЦИИ ТЕХНОГЕНЕЗА БИОСФЕРЫ**

Труды

*Международного биогеохимического Симпозиума,
посвященного 125-летию со дня рождения
академика А.П. Виноградова
и 90-летию образования Приднестровского университета*

В двух томах

Том 1

г. Тирасполь, 5–7 ноября 2020 г.

Подготовка оригинал-макета

О.А. Штырова.

Печатается в авторской редакции.

На обложке рис. В.В. Ковальского

«Пробуждение. Воспоминания. Память.» Акварель. Гуашь. Фрунзе, 1968.

Подписано в печать 25.09.2020. Формат 60×90/8.

Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Усл.-печ. л. 48,25. Тираж 300 экз. Заказ № 6186

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
3300, Тирасполь, ул. 25 Октября, 128

Отпечатано в ООО «РВТ»

Молдавия, г. Бендеры, ул. Калинина, 45А