

# Ученые записки Казанского университета.

## Серия Естественные науки

2023

Т. 165, кн. 3

рецензируемый научный журнал

---

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ОСНОВАНЫ В 1834 ГОДУ

---

### Редакционная коллегия

Главный редактор

*Д.А. Таюрский* – д-р физ.-мат. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Члены редколлегии

*Г.К. Зиятдинова* (зам. гл. ред.) – д-р хим. наук, доц., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*А.Д. Калмыкова* (секретарь) – Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*Н.И. Акберова* – канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*И.С. Антипин* – д-р хим. наук, проф., чл.-корр. РАН, Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*А.С. Борисов* – д-р геол.-минерал. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*Г.К. Будников* – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*О.П. Ермолаев* – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*А.А. Варнек* – канд. хим. наук, д-р теоретической химии, проф., Страсбургский университет, г. Страсбург, Франция  
*Р.И. Жданов* – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*И.Б. Ивашина* – д-р биол. наук, акад. РАН, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, г. Пермь, Россия  
*С.В. Костров* – д-р биол. наук, проф., чл.-корр. РАН, Институт молекулярной генетики РАН, г. Москва, Россия  
*Я. Лабуда* – д-р наук, проф., Словацкий технологический университет в Братиславе, г. Братислава, Словацкая Республика  
*М. Лионати* – д-р мед. наук, почётный проф., Университет Вероны, г. Верона, Италия  
*В.Н. Майстренко* – д-р хим. наук, проф., Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
*В.В. Малахов* – д-р биол. наук, акад. РАН, Московский государственный университет, г. Москва, Россия  
*А.И. Мелентьев* – д-р биол. наук, проф., Институт биологии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия  
*Д.К. Нургалеев* – д-р геол.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*А.А. Паутов* – д-р биол. наук, проф., Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия  
*Ю.П. Перегудов* – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*Р.М. Сабиров* – канд. биол. наук, доц., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*С.Ю. Селивановская* – д-р биол. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*В.В. Силантьев* – д-р геол.-минер. доцент, Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*О.Г. Синяшин* – д-р хим. наук, акад. РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия  
*Р.Н. Хазипов* – д-р мед. наук, Средиземноморский институт нейробиологии, г. Марсель, Франция; Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*Р.Р. Хасанов* – д-р геол.-минерал. наук, доц., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
*Ф. Хеллер* – д-р наук, почётный проф., Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, г. Цюрих, Швейцария  
*К. Ясуи* – д-р наук, проф., Университет Хиросимы, г. Хиросима, Япония

Редактор английского текста *А.О. Кармазина*

---

Учредитель и издатель: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций  
Свидетельство о регистрации ПИИ № ФС77-41874 от 27 августа 2010 г.

---

Журнал реферируется/индексируется в Scopus, DOAJ, EBSCO, eLIBRARY.RU, Emerging Sources Citation Index, Google Scholar, CAB Abstracts and Global Health, CAS Source Index, GeoRef, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, КиберЛенинка

---

Подписной индекс 19422. Цена свободная

---

Адрес издателя и редакции «Ученые записки Казанского университета»: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18  
Телефон: (843) 233-73-01; e-mail: [uz.ku@kpfu.ru](mailto:uz.ku@kpfu.ru); сайт: <http://kpfu.ru/uz-rus/ns>

---

Дата выхода в свет 30.11.2023. Формат 70×108/16.  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 13,76.  
Уч.-изд. л. 11,95. Тираж 300 экз. Заказ 153/11

---

Отпечатано в типографии Издательства  
Казанского университета  
420008, Казань, ул. проф. Нужина, д. 1/37

# Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta.

## Seriya Estestvennye Nauki (Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series) Peer-Reviewed Scientific Journal

2023  
Vol. 165,  
no. 3

---

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA FOUNDED IN 1834

---

### Editorial Board

#### Editor-in-Chief

*Dmitrii A. Tayurskii* – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

#### Members of Editorial Board

*Guzel K. Ziyatdinova* (Deputy Editor-in-Chief) – Doctor of Chemistry, Associate Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Alena D. Kalmykova* (Secretary) – Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Natalya I. Akberova* – PhD in Biology, Associate Professor, Senior Research Fellow, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Igor S. Antipin* – Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Anatolij S. Borisov* – Doctor of Geology and Mineralogy, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Herman C. Budnikov* – Doctor of Chemistry, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Oleg P. Ermolaev* – Doctor of Geography, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Renad I. Zhdanov* – Doctor of Chemistry, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Friedrich Heller* – Doctor of Science, Professor Emeritus, Swiss Federal Institute of Technology in Zürich, Zürich, Switzerland  
*Irina B. Ivshina* – Doctor of Biology, Member of Russian Academy of Sciences, Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russia  
*Rinat R. Khasanov* – Doctor of Geology and Mineralogy, Associate Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Roustem N. Khazipov* – Doctor of Medicine, Mediterranean Institute of Neurobiology, Marseille, France; Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Sergey V. Kostrov* – Doctor of Biology, Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Institute of Molecular Genetics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
*Jan Labuda* – Doctor of Science, Professor, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Slovak Republic  
*Massimo Libonati* – Doctor of Medicine, Emeritus Professor, Verona University, Verona, Italy  
*Valerii N. Maistrenko* – Doctor of Chemistry, Professor, Bashkir State University, Ufa, Russia  
*Vladimir V. Malakhov* – Doctor of Biology, Member of Russian Academy of Sciences, Moscow State University, Moscow, Russia  
*Aleksandr I. Melentiev* – Doctor of Biology, Professor, Institute of Biology, Ufa Research Center of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia  
*Danis K. Nurgaliev* – Doctor of Geology and Mineralogy, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Anatolii A. Pautov* – Doctor of Biology, Professor, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
*Jurij P. Perevedentsev* – Doctor of Geography, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Rushan M. Sabirov* – PhD in Biology, Associate Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Svetlana Ju. Selivanovskaya* – Doctor of Biology, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Vladimir V. Silantev* – Doctor of Geology and Mineralogy, Associate Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia  
*Oleg G. Sinyashin* – Doctor of Chemistry, Member of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia  
*Alexandre Varnek* – PhD in Chemistry, Professor, Habilitation in Theoretical Chemistry, University of Strasbourg, Strasbourg, France  
*Kinya Yasui* – Doctor of Science, Professor, Hiroshima University, Hiroshima, Japan

English Editor: *A.O. Karmazina*

---

Founder and Publisher: Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Kazan (Volga Region) Federal University”  
The journal is registered by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technologies and Mass Media  
Registration certificate PI No. FS77-41874 dated August 27, 2010

---

The journal is abstracted and/or indexed in Scopus, DOAJ, EBSCO, eLIBRARY.RU, Emerging Sources Citation Index, Google Scholar, CAB Abstracts and Global Health, CAS Source Index, GeoRef, Cyberleninka, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat

---

Subscription index: 19422. Free price

---

Contacts: Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta, ul. Kremlevskaya 18, Kazan, 420008 Russia  
Phone: (843) 233-73-01; e-mail: [uz.ku@kpfu.ru](mailto:uz.ku@kpfu.ru); website: <http://kpfu.ru/uz-eng/ns>

---

Date of publication: November 30, 2023. Page size: 70×108/16.  
Offset printing. Conventional printing sheet: 13.76. Publisher's  
signature: 11.95. Circulation: 300 copies. Order: 153/11

Printed in KFU Publishing House  
ul. Prof. Nuzhina 1/37, Kazan, 420008 Russia

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Богданова С.А., Сыроева М.А., Шигабиева Ю.А.</i> Физико-химические свойства гидролизатов коллагена и их применение в создании лечебно-косметических композиций.....	345
<i>Ахмед М.А., Штырлин В.Г., Губайдуллин А.Т., Бухаров М.С., Серов Н.Ю., Бурилов В.А., Ермолаев А.В., Фатыхова А.М.</i> Новые комплексы производного изониазида с 3d-металлами: синтез, структура и молекулярный докинг.....	357
<i>Гимадутдинова Л.Т., Зиятдинова Г.К.</i> Вольтамперометрический способ определения судана I для контроля качества пищевых продуктов.....	374
<i>Куклина Е.М., Глебездина Н.С.</i> IL-17-продуцирующие регуляторные Т лимфоциты – супрессоры или эффекторы?.....	393
<i>Крюков В.И., Жучков С.А., Лазарева Т.Н., Киреева О.С., Поповичева Н.Н.</i> Низкочастотное импульсное магнитное поле усиливает генотоксичность хрома(VI) для амфибий.....	411
<i>Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Хамитов А.Д.</i> Особенности трансформации во времени состава пресных подземных вод в Республике Татарстан.....	427
<i>Мартынов А.В.</i> Влияние ландшафтообразующих факторов на содержание обменной формы калия в почвах поймы р. Амур.....	447
<i>Домнин Д.А., Михневич Г.С., Вершинин Д.С., Карманов К.В., Гмыря Е.И.</i> Условия взаимодействия морских и пресных вод в системе прибрежных обводненных карьеров Юго-Восточной Балтики.....	467
<i>Дорошенко В.В.</i> Влияние развития процессов опустынивания на распространение ландшафтных пожаров в Ставропольском крае.....	486
<i>Полынова Г.В., Полынова О.Е.</i> Кавказская быстрая ящурка ( <i>Eremias velox caucasica</i> Lantz, 1928): состояние популяции на песчаном массиве Сарыкум.....	499

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Bogdanova S.A., Sysoeva M.A., Shigabieva Yu.A.</i> Physico-chemical properties of collagen hydrolysates and their application in skin care cosmetics.....	345
<i>Ahmed M.A., Shtyrlin V.G., Gubaidullin A.T., Bukharov M.S., Serov N.Yu., Burilov V.A., Ermolaev A.V., Fatykhova A.M.</i> New complexes of isoniazid derivative with 3d metals: Synthesis, structure and molecular docking. ....	357
<i>Gimadutdinova L.T., Ziyatdinova G.K.</i> Voltammetric determination of Sudan I for foodstuff quality control. ....	374
<i>Kuklina E.M., Glebezdina N.S.</i> IL-17-producing regulatory T lymphocytes – suppressors or effectors? .....	393
<i>Kryukov V.I., Zhuchkov S.A., Lazareva T.N., Kireeva O.S., Popovicheva N.N.</i> Low frequency pulsed magnetic field enhances the genotoxicity of chromium(VI) ions in amphibians. ....	411
<i>Musin R.Kh., Galieva A.R., Khamitov A.D.</i> Transformation of fresh groundwater composition over time in the Republic of Tatarstan.....	427
<i>Martynov A.V.</i> Effects of Landscape variables on exchangeable potassium content in the floodplain soils of the Amur River.....	447
<i>Domnin D.A., Mikhnevich G.S., Vershinin D.S., Karmanov K.V., Gmyrya E.I.</i> Conditions for the interaction of marine and fresh waters in the system of coastal flooded quarries in the Southeastern Baltic. ....	467
<i>Doroshenko V.V.</i> Understanding the impact of desertification progress on the spread of landscape fires in the Stavropol region.....	486
<i>Polynova G.V., Polynova O.E.</i> Caucasian rapid racerunner ( <i>Eremias velox caucasica</i> Lantz, 1928): The state of the population on the Sarykum sand massif. ....	499

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 636.036+665.58

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.345-356

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЛИЗАТОВ КОЛЛАГЕНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОЗДАНИИ ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

*С.А. Богданова, М.А. Сысоева, Ю.А. Шигабиева*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Казань, 420015, Россия*

### Аннотация

Коллаген – это биоразлагаемый полимер, обладающий высокой биосовместимостью с кожей, способностью к пленкообразованию, противомикробным, антиоксидантным действием и прочими активными свойствами, определяющими актуальность его применения во многих сферах науки и практики. Вместе с тем его использование ограничено в связи с его высокой молекулярной массой. Эту задачу можно решить посредством гидролиза полимера с получением полипептидов меньших размеров. В настоящее время осуществляется поиск альтернативных источников сырья для получения коллагена и его гидролизатов. Значительный интерес представляют отходы птицеводства, поскольку они содержат большое количество наиболее важного для практического применения коллагена I типа. В данной работе исследованы физико-химические свойства гидролизатов коллагена, выделенного из поверхностных мягких тканей куриных лап. Выявлено, что применение «Нейтразы» позволяет получить гидролизат, обладающий более выраженной поверхностной активностью на границе жидкость – газ, смачивающей способностью, высокой адгезией к гидрофобной поверхности, что позволяет рекомендовать его как полифункциональный компонент для создания лечебно-косметических композиций. Разработана рецептура крема с гидролизатом коллагена. Крем характеризуется как множественная эмульсия, обладающая увлажняющим действием.

**Ключевые слова:** белки, продукты птицеводства, гидролизат коллагена, ферменты, вязкость, изоэлектрическая точка, поверхностное натяжение, смачивание, работа адгезии, эмульсия.

### Введение

Биоразлагаемые полимеры, получаемые из возобновляемых ресурсов, относятся к перспективным источникам для создания экологически чистых материалов. Коллаген является волокнистым белком, состоящим из повторяющихся триплетов аминокислот глицина, пролина и гидроксипролина. Его высокая биосовместимость, низкая антигенность, противомикробное и антиоксидантное действие определяют актуальность его применения в пищевой, фармацевтической, косметической, биомедицинской промышленности, а также тканевой инженерии [1–5]. Вместе с тем его высокая молекулярная масса (порядка 300 кДа) и низкая растворимость в воде создают определенные технологические затруднения [6]. В связи с этим коллаген подвергают денатурации с последующим ферментативным процессом для расщепления белковых цепей по специфическим амидным связям на небольшие пептиды, именуемые гидролизатами коллагена, с малой молекулярной массой от 1 кДа до 10 кДа [7, 8]. Они характеризуются хорошей растворимостью и низкой вязкостью в водных растворах, отсутствием

запаха, бесцветностью, прозрачностью, хорошим эмульгированием и стабилизацией, пенообразованием, пленкообразованием, смачиваемостью и диспергированием, что расширяет спектр их применения [9, 10].

Традиционным источником коллагена и его гидролизатов является соединительная ткань сельскохозяйственных животных, таких как свиньи и крупный рогатый скот [11]. Также используется коллаген из кожи рыб и из шелка. В настоящее время осуществляется поиск новых, альтернативных вариантов его получения. В этом плане значительный интерес представляет сфера птицеводства. Птицы являются одним из крупнейших источников пищевых побочных продуктов, в то же время они не восприимчивы к трансмиссивным губчатым энцефалопатиям, а также содержат большое количество наиболее важного для организма коллагена I типа [12–14]. Ферменты, применяемые для расщепления куриного коллагена, поразному влияют на состав, биологические и физико-химические свойства гидролизата [15–17]. Вместе с тем для выявления возможности разработки устойчивых и эффективных лечебно-косметических продуктов с этими гидролизованнами белками необходимо исследовать их физико-химические свойства. Такой информации в литературных источниках недостаточно.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических характеристик гидролизатов коллагена из поверхностных мягких тканей куриных лап, полученных с помощью различных ферментных препаратов, для разработки эмульсионной системы регенерирующего и увлажняющего действия.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Выделение коллагена.** Мягкие ткани куриных лап после их отделения от костей и обезжиривания 40%-ным раствором этилового спирта экстрагировали 9%-ным раствором хлорида натрия для удаления солерастворимых белков. Коллаген выделен трехкратной ступенчатой экстракцией мягких тканей дистиллированной водой в соотношении 4:5 путем замораживания при температуре минус 18 °С и оттаивания. Полученный остаток обезжиривали и лиофилизировали.

**1.2. Получение гидролизатов коллагена.** В работе использованы ферментные препараты коммерческого производства «Нейтраз 0.8L» (ООО «Новозаймс Рус», Россия) и «Пепсин» («Ацидин-пепсин») (РУП «Белмедпрепараты», Беларусь). Гидролиз коллагена ферментным препаратом «Нейтраз 0.8L» проведен при температуре 40–50 °С, рН = 7, в течение 120 мин (образец 1). Гидролиз коллагена с применением «Пепсина» проведен при температуре 36–37 °С, рН = 3–4, в течение 120 мин (образец 2). Для проведения сравнительного анализа физико-химических свойств гидролизатов использован эталонный образец «Collagen Peptides» (пептиды коллагена фирмы Sports Research, США).

**1.3. Разработка эмульсионной системы.** Для разработки рецептуры эмульсионной системы применяли ингредиенты коммерческого производства, такие как стеариновая кислота, цетеариловый спирт, изопропилмиристат (BASF, Германия), глицерилстеарат (Evonik, Германия), а также ряд увлажняющих и смягчающих добавок, консервантов и парфюмерную композицию без дополнительной очистки. Для получения крема использовали метод «горячий – горячий».

**1.4. Исследование физико-химических свойств гидролизатов.** Физико-химические свойства гидролизатов изучали в водных растворах в диапазоне их концентраций до 2%. Тензиометрические измерения проводили по методу Дю Нуи на тензиометре К6 (KRUSS GmbH, Германия), оснащенном платиновым кольцом. Вязкость растворов гидролизатов коллагена определяли на капиллярном вискозиметре ВПЖ-3 (ООО «Экротхим», Россия) с внутренним диаметром 0.92 мм. Определение изоэлектрической точки базировалось на оценке светопропускания

системы на цифровом спектрофотометре PD-3 (Arel, Япония). Смачивающую способность растворов пептидов по отношению к низкоэнергетической поверхности полимеров исследовали методом сидящей капли в ячейке с гидравлическим затвором на катетометре КМ-8 (Россия), снабженном микрометрической насадкой. В качестве полимерных подложек использовали пластины политетрафторэтилена марки «Фторпласт Ф-4» (ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината», Россия) и полиэтилена высокого давления ПЭВД-153 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия) [18]. Работу адгезии  $W_a$  растворов гидролизатов к поверхностям рассчитывали по уравнению Юнга-Дюпре [19]:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta),$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\cos\theta$  – краевой угол смачивания.

**1.5. Характеристика эмульсионной системы.** Микроструктуру разработанного крема с гидролизатом коллагена исследовали методом оптической микроскопии на поляризационном микроскопе 500 T POL (Levenhuk, Россия) при 1000-кратном увеличении. Эффективность действия эмульсионной системы оценивали на основании определения гидратации рогового слоя, эластичности и жирности *in vivo* в течение 60 мин с помощью многофункционального анализатора EH-900U (Sunwin Technology Co., Ltd., Китай).

**1.6. Статистическая обработка данных.** Результаты исследований обрабатывали с помощью программного обеспечения STATISTICA 6.0 (Version 6-Index) (Stat-Soft Inc., США). Уровень доверительной вероятности  $p < 0.5$  рассматривали как статистически значимый.

## 2. Результаты и их обсуждение

Белки, а также продукты их гидролиза являются полиамфолитами. Для таких полимеров характерным является наличие изоэлектрической точки (ИЭТ) – значение pH, при котором количество групп кислотного и основного характера одинаково. На рис. 1 представлены результаты спектрофотометрических исследований водных растворов гидролизата коллагена в зависимости от pH, значения которого варьировались посредством добавления NaOH и HCl.

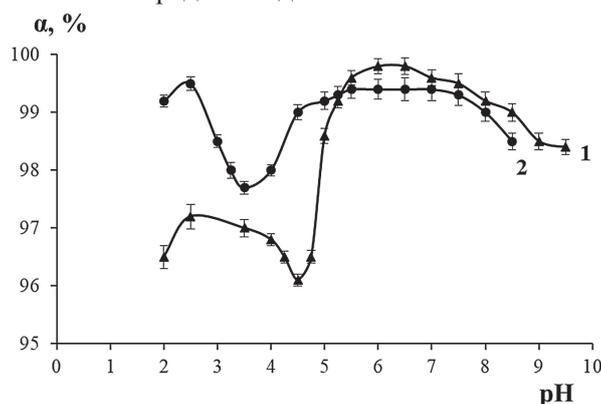


Рис. 1. Зависимость светопропускания растворов гидролизатов коллагена от pH среды: 1 – образец 1; 2 – образец 2

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, подтверждают полиамфолитный характер гидролизатов (графическая зависимость светопропускания от pH имеет характерную форму). Для исследованных образцов ИЭТ находится в кислой области pH. Однако наблюдается различие в положении изоэлектрической

точки: для образца 1 ИЭТ = 4.6, а для образца 2 – ИЭТ = 3.5, что может свидетельствовать о различном содержании карбоксильных и аминогрупп в полученных пептидах [20]. Это различие может быть связано с разным количеством гидролизованных амидных связей при использовании ферментов «Нейтразы» и «Пепсина».

Вязкость является важным физико-химическим свойством белков и их пептидов. С помощью метода вискозиметрии выявлена зависимость чисел вязкости водных растворов гидролизованных белков от их концентрации (рис. 2).

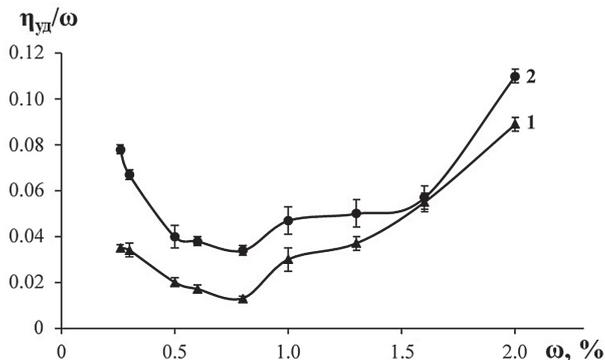


Рис. 2. Зависимость числа вязкости от концентрации гидролизата в водном растворе: 1 – образец 1; 2 – образец 2

Из данных рис. 2 следует, что в области малых концентраций гидролизатов отмечается возрастание вязкости. Это свидетельствует об эффекте полиэлектролитного «набухания» [21]. Гидролизаты коллагена содержат в своем составе ионогенные функциональные группы, которые диссоциируют в водной среде. При высоких степенях разбавления количество таких групп возрастает и макромолекулярный клубок увеличивается в результате электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. Наибольший эффект отмечен для образца 2, полученного с применением «Пепсина».

Важной частью работы являлось исследование поверхностной активности гидролизатов на различных межфазных границах. Для водных растворов гидролизатов были определены концентрационные зависимости поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, работы адгезии к твердой поверхности. На рис. 3 представлены изотермы поверхностного натяжения растворов гидролизатов коллагена. Поверхностное натяжение определялось методом отрыва кольца Дю Нуи на приборе KRUSS K6.

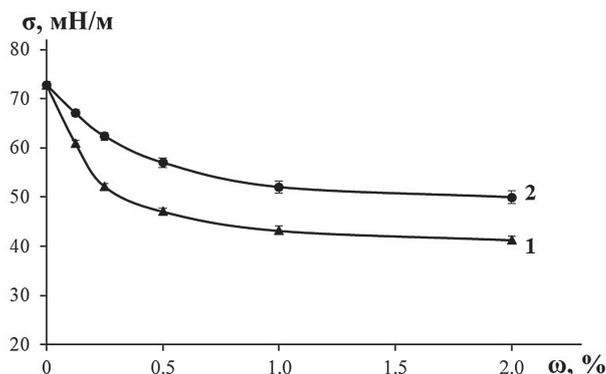


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов гидролизатов коллагена: 1 – образец 1; 2 – образец 2

Анализ графических зависимостей (рис. 3) показывает, что исследуемые системы различны по поверхностной активности на границе раздела вода-воздух. Выраженные поверхностно-активные свойства проявляет образец 1, что подтверждается более резким наклоном кривой и снижением поверхностного натяжения до 43.4 мН/м.

На рис. 4 представлены изотермы смачивания поверхностей полимеров водными растворами гидролизатов коллагена. В качестве подложек использовались гидрофобные полимеры – политетрафторэтилен (ПТФЭ, тефлон) и полиэтилен высокого давления.

Ранее нами была определена свободная поверхностная энергия исследуемых полимеров, ее составляющие и полярность поверхности [19]. Данные приведены в табл. 1. Результаты показывают, что полярность поверхности полиэтилена в 15 раз превышает полярность поверхности политетрафторэтилена, который является эталоном гидрофобной поверхности.

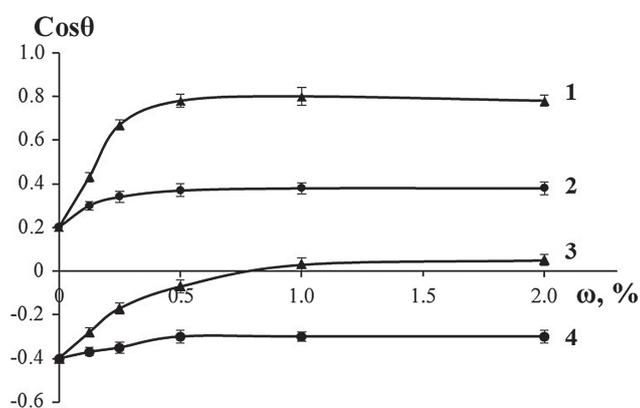


Рис. 4. Изотермы смачивания поверхности полимеров водными растворами гидролизатов коллагена: 1 – образец 1 на полиэтилене; 2 – образец 2 на полиэтилене; 3 – образец 1 на тефлоне; 4 – образец 2 на тефлоне

Табл. 1

Свободная поверхностная энергия полимеров ( $\gamma_s$ ), ее кислотно-основная ( $\gamma_s^{ab}$ ) и дисперсионная ( $\gamma_s^d$ ) составляющие и полярность поверхности  $x^p$

Полимер	$\gamma_s$ , мН/м	$\gamma_s^{ab}$ , мН/м	$\gamma_s^d$ , мН/м	$x^p \cdot 10^2$
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	18.3	0.09	18.2	0.5
Полиэтилен высокого давления ПЭВД-153	29.2	2.2	27.0	7.5

С ростом концентрации гидролизатов в растворах увеличивается смачивание с выходом значений на плато (рис. 4). Очевидно, что лучшей смачивающей способностью по отношению к двум поверхностям обладает образец 1. С увеличением полярности поверхности смачивание возрастает. Полученные данные согласуются с результатами тензиометрических исследований.

На основании определения смачивающей способности и измерения поверхностного натяжения по уравнению Юнга-Дюпре рассчитана работа адгезии, значения которой приведены в табл. 2. Сравнение работы адгезии, соответствующей формированию насыщенного адсорбционного слоя исследуемых гидролизатов (при концентрации 1%) показывает, что эта величина для образца 1 по отношению к поверхностям полимеров принимает большие значения по сравнению с образцом 2.

Поскольку коллаген является активным косметическим ингредиентом, это может способствовать его адсорбции на поверхности кожи и оказывать комплексное полезное воздействие. Работа адгезии гидролизатов к поверхности политетрафторэтилена существенно ниже, чем к более полярной поверхности полиэтилена.

Результаты аналогичных исследований физико-химических свойств водных растворов коммерческого гидролизата коллагена “Collagen Peptides” показали, что он обладает меньшей поверхностной активностью на межфазных границах. Так, для 2%-ного раствора эталона поверхностное натяжение на границе раздела раствор-воздух составляет 62.4 мН/м, для образца 1 – 43.4 мН/м, для образца 2 – 54.1 мН/м. Величина  $\cos\theta$ , характеризующая смачивание, также меньше – для 2%-ного раствора эталона на поверхности ПЭВД она составляет 0.35, для образца 1 – 0.8, для образца 2 – 0.4.

Табл. 2

Работа адгезии растворов гидролизатов к поверхностям полимеров

Концентрация гидролизата в растворе $\omega$ , %	Работа адгезии $W_a$ , Дж/м <sup>2</sup>			
	Политетрафторэтилен		Полиэтилен высокого давления	
	Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2
0	43.72 ± 0.12	43.72 ± 0.12	87.43 ± 0.07	87.43 ± 0.07
0.125	43.92 ± 0.10	42.27 ± 0.09	87.23 ± 0.05	87.21 ± 0.04
0.25	43.33 ± 0.09	40.56 ± 0.05	87.17 ± 0.04	83.62 ± 0.05
0.5	43.30 ± 0.07	39.90 ± 0.04	83.84 ± 0.07	78.09 ± 0.10
1.0	43.28 ± 0.10	36.40 ± 0.05	77.76 ± 0.08	71.76 ± 0.09
2.0	41.74 ± 0.05	34.94 ± 0.05	73.51 ± 0.07	68.89 ± 0.12

Оценивая совокупно свойства исследуемых систем, можно сделать вывод, что наиболее перспективным компонентом для создания лечебно-косметических композиций является образец 1, полученный с применением «Нейтразы 0.8L». Он обладает наибольшей поверхностной активностью на границе раздела жидкость-газ. Это определяет эффективность применения исследуемого образца 1 в качестве амфотерного со-ПАВ (поверхностно-активного вещества) природного происхождения, позволяющего получить однородную систему за счет стабилизирующего, эмульгирующего и пенообразующего действия. Более высокое значение изоэлектрической точки свидетельствует о наибольшем количестве положительно заряженных групп, что обеспечивает их электростатическое взаимодействие с коллагеном кожи и, как следствие, образование на их поверхности защитной пленки.

На основании полученных результатов разработана рецептура регенерирующей эмульсионной композиции, базирующейся на комплексе структурообразователей и эмоленов (стеариновой кислоты, цетеарилового спирта, изопропилмиристата), эмульгаторов (глицерилстеарата), увлажняющих и смягчающих добавок, консервантов и парфюмерной композиции. Содержание гидролизата коллагена в ней составляло 1%.

Методом оптической микроскопии исследована морфология разработанного крема (рис. 5). Показано, что разработанная композиция является множественной эмульсией. Такая система обладает рядом преимуществ: иммобилизует активные компоненты с последующим пролонгированным высвобождением; защищает инкорпорированные вещества от деградации; оказывает немедленный увлажняющий эффект на протяжении длительного времени; минимизирует риск раздражения [22, 23].

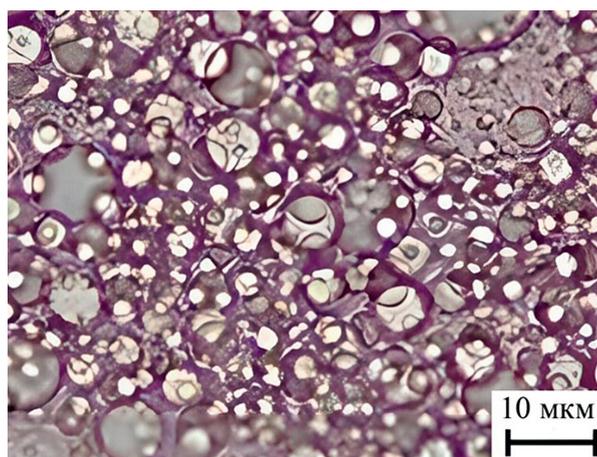


Рис. 5. Микрофотография эмульсии с гидролизатом коллагена в поляризованном свете. Увеличение 1000х

Как видно из рис. 6, после нанесения на кожу исследуемого крема наблюдается увеличение ее увлажнения – гидратация возрастает в 6.5 раза, а эластичность – в 1.3 раза. Это подтверждает способность эмульсионной системы к регенерации кожи вследствие частичного замещения ее нарушенных белковых структур, с восполнением недостатка естественных полипептидов [24].

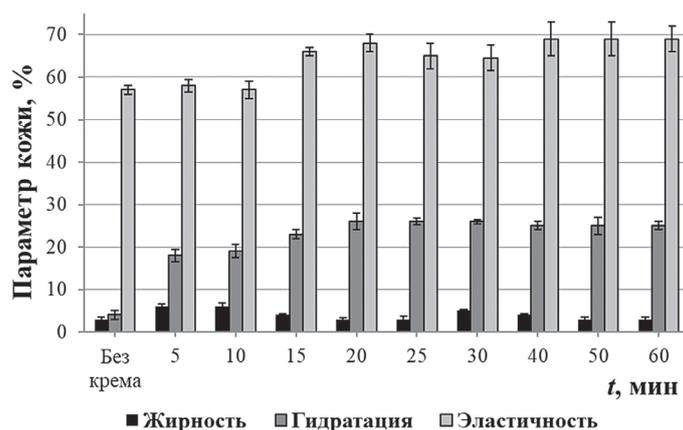


Рис. 6. Влияние нанесения эмульсионной системы с гидролизатом коллагена на параметры кожи

### Заключение

На основании коллоидно-химического подхода выявлен перспективный ингредиент для создания лечебно-косметических композиций – гидролизат коллагена из мягких тканей куриных лап, полученный с применением ферментного препарата «Нейтраза 0.8L». Он обладает большей поверхностной активностью и смачивающей способностью по сравнению с гидролизатом коллагена, полученным с применением ферментного препарата «Пепсин», а также эталонным образцом, и может рассматриваться как со-ПАВ природного происхождения при создании лечебно-косметических композиций. Разработана рецептура полифункциональной эмульсионной композиции, характеризующейся равномерной структурой, выраженным гидратантным и смягчающим действием.

**Благодарности.** Выражаем благодарность ООО «Новозаймс Рус» за любезно предоставленный ферментный препарат.

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

### Литература

1. *Irastorza A., Zarandona I., Andonegi M., Guerrero P., de la Caba K.* The versatility of collagen and chitosan: From food to biomedical applications // *Food Hydrocolloids*. 2021. V. 116. Art. 106633. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106633>.
2. *Mathew-Steiner S.S., Roy S., Sen C.K.* Collagen in wound healing // *Bioengineering*. 2021. V. 8, No 5. Art. 63. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8050063>.
3. *O'Brien F.J.* Biomaterials & scaffolds for tissue engineering // *Mater. Today*. 2011. V. 14. P. 88–95. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X).
4. *Avila Rodríguez M.I., Rodríguez Barroso L.G., Sánchez M.L.* Collagen: A review on its sources and potential cosmetic applications // *J. Cosmet. Dermatol.* 2018. V. 17, No 1. P. 20–26. <https://doi.org/10.1111/jocd.12450>.
5. *Secchi G.* Role of protein in cosmetics // *Clin. Dermatol.* 2008. V. 26, No 4. P. 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2008.04.004>.
6. *Li G.Y., Fukunaga S., Takenouchi K., Nakamura F.* Comparative study of the physiological properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate as cosmetic materials // *Int. J. Cosmet. Sci.* 2005. V. 27, No 2. P. 101–106. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.2004.00251.x>.
7. *Thuanthong M., De Gobba C., Sirinupong N., Youravong W., Otte J.* Purification and characterization of angiotensin-converting enzyme-inhibitory peptides from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatine produced by an enzymatic membrane reactor // *J. Funct. Foods*. 2017. V. 36. P. 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.07.011>.
8. *Li D., Mu C., Cai S., Lin W.* Ultrasonic irradiation in the enzymatic extraction of collagen // *Ultrason. Sonochem.* 2009. V. 16, No 5. P. 605–609. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.004>.
9. *Ishak N.H., Sarbon N.M.* A review of protein hydrolysates and bioactive peptides deriving from wastes generated by fish processing // *Food Bioprocess Technol.* 2018. V. 11, No 1. P. 2–16. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1940-1>.
10. *Kim D.-U., Chung H.-C., Choi J., Sakai Y., Lee B.-Y.* Oral intake of low-molecular weight collagen peptide improves hydration, elasticity, and wrinkling in human skin: A randomized, double-blind, placebo-controlled study // *Nutrients*. 2018. V. 10, No 7. Art. 826. <https://doi.org/10.3390/nu10070826>.
11. *Ao J., Li B.* Amino acid composition and antioxidant activities of hydrolysates and peptide fractions from porcine collagen // *Food Sci. Technol. Int.* 2012. V. 18, No 5. P. 425–434. <https://doi.org/10.1177/1082013211428219>.
12. *Saiga A., Iwai K., Hayakawa T., Takahata Y., Kitamura S., Nishimura T., Morimatsu F.* Angiotensin I-converting enzyme-inhibitory peptides obtained from chicken collagen hydrolysate // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56, No 20. P. 9586–9591. <https://doi.org/10.1021/jf072669w>.
13. *Lindberg D., Kristoffersen K.A., de Vogel-van den Bosch H., Wubshet S.G., Böcker U., Rieder A., Fricke E., Afseth N.K.* Effects of poultry raw material variation and choice of protease on protein hydrolysate quality // *Process Biochem.* 2021. V. 110. P. 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.07.014>.
14. *Волик В.Г., Исмаилова Д.Ю., Лукашенко В.С., Салеева И.П., Федорова Т.В., Овсейчик Е.А., Журавчук Е.В., Зиновьев С.В.* Биохимические свойства ферментированных кормовых добавок из вторичного сырья птицепереработки и продуктивность

- бройлеров // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2019. Т. 161, кн. 3. С. 422–439. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2019.3.422-439>.
15. *Offengenden M., Chakrabarti S., Wu J.* Chicken collagen hydrolysates differentially mediate anti-inflammatory activity and type I collagen synthesis on human dermal fibroblasts // *Food Sci. Hum. Wellness*. 2018. V. 7, No 2. P. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2018.02.002>.
  16. *Zhang Y., Zhang Y., Liu X., Huang L., Chen Z., Cheng J.* Influence of hydrolysis behaviour and microfluidisation on the functionality and structural properties of collagen hydrolysates // *Food Chem*. 2017. V. 227. P. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.049>.
  17. *Li Z., Wang B., Chi C., Gong Y., Luo H., Ding G.* Influence of average molecular weight on antioxidant and functional properties of cartilage collagen hydrolysates from *Sphyrna lewini*, *Dasyatis akjei* and *Raja porosa* // *Food Res. Int.* 2013. V. 51, No 1. P. 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.12.031>.
  18. *Starostina I.A., Stoyanov O.V., Deberdeev R.Ya.* Polymer Surfaces and Interfaces. Acid-Base Interactions and Adhesion in Polymer-Metal Systems. N.Y.: Apple Acad. Press, 2014. 199 p. <https://doi.org/10.1201/b17028>.
  19. *Барабанов В.П., Богданова С.А.* Коллоидно-химические аспекты взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров // Вестник технологического университета. 2010. № 4. С. 7–25.
  20. *Kittiphattanabawon P., Benjakul S., Visessanguan W., Kishimura H., Shahidi F.* Isolation and characterization of collagen from the skin of brown-banded bamboo shark (*Chiloscyllium punctatum*) // *Food Chem*. 2010. V. 119, No 4. P. 1519–1526. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.037>.
  21. *Тазер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
  22. *Zadymova N.M., Poteshnova M.V., Kulichikhin V.G.* Properties of oil<sub>1</sub>/water/oil<sub>2</sub> double emulsions containing lipophilic acrylic polymer // *Colloid J.* 2012. V. 74, No 5. P. 541–552. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12050146>.
  23. *Khairova A.S., Lopatin S.A., Varlamov V.P., Bogdanova S.A., Shigabieva Yu.A., Knyazev A.A.* Chitosan–melanin polymer complex: A promising ingredient in emulsion compositions // *Polym. Sci., Ser. D.* 2022. V. 15, No 2. P. 295–299. <https://doi.org/10.1134/S1995421222020071>.
  24. *Самуйлова Л.В., Пучкова Т.В.* Косметическая химия. М.: Школа косметических химиков, 2005. Ч. 1. Ингредиенты. 336 с.

Поступила в редакцию 14.04.2023

Принята к публикации 29.08.2023

---

**Богданова Светлана Алексеевна**, кандидат химических наук, профессор кафедры технологии косметических средств

Казанский национальный технологический университет  
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия  
E-mail: [polyswet@mail.ru](mailto:polyswet@mail.ru)

**Сысоева Мария Александровна**, доктор химических наук, заведующий кафедрой пищевой биотехнологии

Казанский национальный технологический университет  
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия  
E-mail: [oxygen1130@mail.ru](mailto:oxygen1130@mail.ru)

**Шигабиева Юлия Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии косметических средств

Казанский национальный технологический университет  
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия  
E-mail: [romanovakstu@yandex.ru](mailto:romanovakstu@yandex.ru)

## ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.345-356

**Physico-Chemical Properties of Collagen Hydrolysates  
and Their Application in Skin Care Cosmetics***S.A. Bogdanova* \*, *M.A. Sysoeva* \*\*, *Yu.A. Shigabieva* \*\*\**Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia**E-mail: \*polyswet@mail.ru, \*\*oxygen1130@mail.ru, \*\*\*romanovakstu@yandex.ru*

Received April 14, 2023; Accepted August 29, 2023

**Abstract**

Collagen is a biodegradable polymer with many beneficial properties, such as high biocompatibility with skin, excellent film-forming ability, antimicrobial and antioxidant actions, etc. It has received increasing attention in various research and practical fields for its potential applications. However, the use of collagen can be problematic due to its high molecular weight, which can be resolved by hydrolysis into smaller polypeptides. Efforts have also been made to find alternative sources of collagen and its hydrolysates. One such promising source is poultry by-products rich in type I collagen, the most important collagen for practical use. This article analyzes the physico-chemical properties of collagen hydrolysates isolated from the superficial soft tissues of chicken paws. The results obtained show that the use of Neutrase yields a hydrolysate that exhibits greater surface activity at the liquid-gas interface, enhanced wetting ability, and better adhesion to hydrophobic surfaces. Therefore, it can be recommended as a multifunctional ingredient for skin care cosmetics. A cream formula with collagen hydrolysate was developed. Cream is characterized as a multiple emulsion with a moisturizing effect.

**Keywords:** proteins, poultry products, collagen hydrolysate, enzymes, viscosity, isoelectric point, surface tension, wetting, adhesion work, emulsion

**Acknowledgements.** We thank Novozymes RUS Company for providing us with the enzyme preparation.

The study was performed using the equipment of the Nanomaterials and Nanotechnologies Center of Shared Facilities at Kazan National Research Technological University and supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. 075-15-2021-699).

**Figure Captions**

- Fig. 1. Dependence of the light transmission of the collagen hydrolysate solutions on the medium pH: 1 – sample 1; 2 – sample 2.
- Fig. 2. Dependence of the viscosity number on the hydrolysate concentration in the aqueous solution: 1 – sample 1; 2 – sample 2.
- Fig. 3. Surface tension isotherms for the aqueous solutions of collagen hydrolysates: 1 – sample 1; 2 – sample 2.
- Fig. 4. Isotherms of polymer surface wetting with the aqueous solutions of collagen hydrolysates: 1 – sample 1 on polyethylene; 2 – sample 2 on polyethylene; 3 – sample 1 on Teflon; 4 – sample 2 on Teflon.
- Fig. 5. Micrograph of an emulsion with collagen hydrolysate in polarized light. Magnification 1000x.
- Fig. 6. Effect of applying the emulsion system with collagen hydrolysate on skin parameters.

## References

1. Irastorza A., Zarandona I., Andonegi M., Guerrero P., de la Caba K. The versatility of collagen and chitosan: From food to biomedical applications. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 116, art. 106633. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106633>.
2. Mathew-Steiner S.S., Roy S., Sen C.K. Collagen in wound healing. *Bioengineering*, 2021, vol. 8, no. 5, art. 63. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8050063>.
3. O'Brien F.J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Mater. Today*, 2011, vol. 14, no. 3, pp. 88–95. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X).
4. Avila Rodríguez M.I., Rodríguez Barroso L.G., Sánchez M.L. Collagen: A review on its sources and potential cosmetic applications. *J. Cosmet. Dermatol.*, 2018, vol. 17, no. 1, pp. 20–26. <https://doi.org/10.1111/jocd.12450>.
5. Secchi G. Role of protein in cosmetics. *Clin. Dermatol.*, 2008, vol. 26, no. 4, pp. 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2008.04.004>.
6. Li G.Y., Fukunaga S., Takenouchi K., Nakamura F. Comparative study of the physiological properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate as cosmetic materials. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 2005, vol. 27, no. 2, pp. 101–106. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.2004.00251.x>.
7. Thuanthong M., De Gobba C., Sirinupong N., Youravong W., Otte J. Purification and characterization of angiotensin-converting enzyme-inhibitory peptides from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatine produced by an enzymatic membrane reactor. *J. Funct. Foods*, 2017, vol. 36, pp. 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.07.011>.
8. Li D., Mu C., Cai S., Lin W. Ultrasonic irradiation in the enzymatic extraction of collagen. *Ultrason. Sonochem.*, 2009, vol. 16, no. 5, pp. 605–609. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.004>.
9. Ishak N.H., Sarbon N.M. A review of protein hydrolysates and bioactive peptides deriving from wastes generated by fish processing. *Food Bioprocess Technol.*, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 2–16. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1940-1>.
10. Kim D.-U., Chung H.-C., Choi J., Sakai Y., Lee B.-Y. Oral intake of low-molecular weight collagen peptide improves hydration, elasticity, and wrinkling in human skin: A randomized, double-blind, placebo-controlled study. *Nutrients*, 2018, vol. 10, no. 7, art. 826. <https://doi.org/10.3390/nu10070826>.
11. Ao J., Li B. Amino acid composition and antioxidant activities of hydrolysates and peptide fractions from porcine collagen. *Food Sci. Technol. Int.*, 2012, vol. 18, no. 5, pp. 425–434. <https://doi.org/10.1177/1082013211428219>.
12. Saiga A., Iwai K., Hayakawa T., Takahata Y., Kitamura S., Nishimura T., Morimatsu F. Angiotensin I-converting enzyme-inhibitory peptides obtained from chicken collagen hydrolysate. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, no. 20, pp. 9586–9591. <https://doi.org/10.1021/jf072669w>.
13. Lindberg D., Kristoffersen K.A., de Vogel-van den Bosch H., Wubshet S.G., Böcker U., Rieder A., Fricke E., Afseth N.K. Effects of poultry raw material variation and choice of protease on protein hydrolysate quality. *Process Biochem.*, 2021, vol. 110, pp. 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.07.014>.
14. Volik V.G., Ismailova D.Yu., Lukashenko V.S., Saleeva I.P., Fedorova T.V., Ovseychik E.A., Zhuravchuk E.V., Zinoviev S.V. Biochemical properties of fodder additives based on fermented poultry wastes and their effects on broiler productivity. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya: Estestvennye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 3, pp. 422–439. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2019.3.422-439>. (In Russian)
15. Offengenden M., Chakrabarti S., Wu J. Chicken collagen hydrolysates differentially mediate anti-inflammatory activity and type I collagen synthesis on human dermal fibroblasts. *Food Sci. Hum. Wellness*, 2018, vol. 7, no. 2, pp. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2018.02.002>.
16. Zhang Y., Zhang Y., Liu X., Huang L., Chen Z., Cheng J. Influence of hydrolysis behaviour and microfluidisation on the functionality and structural properties of collagen hydrolysates. *Food Chem.*, 2017, vol. 227, pp. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.049>.
17. Li Z., Wang B., Chi C., Gong Y., Luo H., Ding G. Influence of average molecular weight on antioxidant and functional properties of cartilage collagen hydrolysates from *Sphyrna*

- lewini, Dasyatis akjei and Raja porosa. Food Res. Int.*, 2013, vol. 51, no. 1, pp. 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.12.031>.
18. Starostina I.A., Stoyanov O.V., Deberdeev R.Ya. *Polymer Surfaces and Interfaces. Acid-Base Interactions and Adhesion in Polymer-Metal Systems*. New York, Apple Acad. Press, 2014. 199 p. <https://doi.org/10.1201/b17028>.
  19. Barabanov V.P., Bogdanova S.A. Colloidal chemical aspects of the interaction of surfactants with polymer surface. *Vestn. Tekhnol. Univ.*, 2010, no. 4, pp. 7–25. (In Russian)
  20. Kittiphattanabawon P., Benjakul S., Visessanguan W., Kishimura H., Shahidi F. Isolation and characterization of collagen from the skin of brown-banded bamboo shark (*Chiloscyllium punctatum*). *Food Chem.*, 2010, vol. 119, no. 4, pp. 1519–1526. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.037>.
  21. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Nauchn. Mir, 2007. 576 p. (In Russian)
  22. Zadymova N.M., Poteshnova M.V., Kulichikhin V.G. Properties of oil<sub>1</sub>/water/oil<sub>2</sub> double emulsions containing lipophilic acrylic polymer. *Colloid J.*, 2012, vol. 74, no. 5, pp. 541–552. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12050146>.
  23. Khairova A.S., Lopatin S.A., Varlamov V.P., Bogdanova S.A., Shigabieva Yu.A., Knyazev A.A. Chitosan–melanin polymer complex: A promising ingredient in emulsion compositions. *Polym. Sci., Ser. D*, 2022, vol. 15, no. 2, pp. 295–299. <https://doi.org/10.1134/S1995421222020071>.
  24. Samuylova L.V., Puchkova T.V. *Kosmeticheskaya khimiya* [Cosmetic Chemistry]. Part 1: Ingredients. Moscow, Shk. Kosmet. Khim., 2005. 336 p. (In Russian)

**Для цитирования:** Богданова С.А., Сысоева М.А., Шигабиева Ю.А. Физико-химические свойства гидролизатов коллагена и их применение в создании лечебно-косметических композиций // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 345–356. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.345-356>.

**For citation:** Bogdanova S.A., Sysoeva M.A., Shigabieva Yu.A. Physico-chemical properties of collagen hydrolysates and their application in skin care cosmetics. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 345–356. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.345-356>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.49+544.18+547.9

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.357-373

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНОГО ИЗОНИАЗИДА С 3d-МЕТАЛЛАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ

М.А. Ахмед<sup>1, 2</sup>, В.Г. Штырлин<sup>1</sup>, А.Т. Губайдуллин<sup>3</sup>, М.С. Бухаров<sup>1</sup>,  
Н.Ю. Серов<sup>1</sup>, В.А. Бурилов<sup>1</sup>, А.В. Ермолаев<sup>1</sup>, А.М. Фатыхова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

<sup>2</sup>Университет Даманхур, г. Даманхур, 22511, Египет

<sup>3</sup>Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН», г. Казань, 420088, Россия

### Аннотация

Исследование направлено на разработку способов синтеза и описание структуры и свойств новых комплексов переходных металлов, способных проявлять противотуберкулезную и иные виды биологической активности. Для этого впервые синтезированы пять бис-комплексов лиганда N'-(1-(6-метилпиридин-2-ил)этилиден)изоникотиногидразида (LH) с ионами 3d-металлов – Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) (ML<sub>2</sub>). Структуры всех синтезированных комплексов в кристаллическом виде установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР, масс-спектрографии и электронной спектроскопии. Методом DFT в модели поляризованного континуума рассчитаны структуры пяти гидроксо-комплексов состава ML(OH), образующихся при гидролизе комплексов состава ML<sub>2</sub> в водной среде в физиологическом диапазоне pH. Методом молекулярного докинга рассчитаны энергии связывания комплексов ML(OH) с биомишенью, белком InhA штамма *Mycobacterium tuberculosis*. На основе полученных данных можно предположить, что изученные комплексы обладают высокой биологической активностью и заслуживают дальнейших медико-биологических исследований.

**Ключевые слова:** комплекс, производный изониазида, 3d-металл, синтез, структура, молекулярный докинг, биологическая активность.

### Введение

Гидразоны, особенно ацил- и ароилгидразоны, представляют собой универсальные лиганды, обладающие выраженной химической и биологической активностью. Ароилгидразоны представляют собой тип оснований Шиффа с сильным электронодонорным N,O-хелатирующим центром для ионов металлов. Интересы координационной химии таких лигандов сосредоточены на введении дополнительных координационных центров за счет использования как альдегидных, так и гидразидных предшественников. Гидразоны выполняют физиологические и биологические функции при лечении различных заболеваний, включая онкологические и инфекционные [1–4].

Среди всех инфекционных заболеваний туберкулез является одной из основных причин смертности населения [5]. Эффективность медикаментозного лечения туберкулеза снижается, поскольку постоянно развиваются штаммы, устойчивые к новым противотуберкулезным препаратам, вплоть до появления особых типов туберкулеза с множественной лекарственной устойчивостью [5, 6]. Однако одним из

первых и до сих пор популярных противотуберкулезных препаратов остается изониазид. Перспективным представляется повышение эффективности противотуберкулезных лекарственных средств путем конверсии изониазида в пролекарственные вещества, например, в изоникотиноил-гидразоны [7]. В этой связи в Казанском (Приволжском) федеральном университете были синтезированы и исследованы на антимикобактериальную активность новые пиридоксиновые производные изоникотиноилгидразонов, один из которых (**L13**) оказался перспективным кандидатом для разработки на его основе противотуберкулезных препаратов [4]. В дальнейшем были синтезированы и охарактеризованы структурными методами комплексы Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cu(II) с лигандом **L13**, которые являются потенциальными противотуберкулезными лекарственными средствами [8]. Следует также подчеркнуть, что комплексы переходных металлов с производными гидразонов могут использоваться в составе химических сенсоров, в частности в биосистемах [9, 10].

В продолжение предыдущих исследований [8] в настоящей работе синтезированы и охарактеризованы различными методами комплексы ряда 3d-металлов (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)) с N'-1-(6-метилпиридин-2-ил)этилиден)изоникотиногидразидом (LH) (рис. 1).

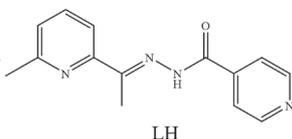


Рис. 1. Структура N'-1-(6-метилпиридин-2-ил)этилиден)изоникотиногидразида

## 1. Материалы и методы

**1.1. Реактивы.** 1-(6-метилпиридин-2-ил)этан-1-он (98.0%, Win-Win Chemical CO., Limited, Китай), гидразид изоникотиновой кислоты (99.9%, Win-Win Chemical CO., Limited, Китай),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (99.9%, ООО «Вектон», Россия),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (99.9%, ООО «Вектон», Россия),  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (99.9%, ООО «Вектон», Россия),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (99.9%, ООО «Вектон», Россия),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99.9%, ООО «Вектон», Россия),  $CH_3OH$  (99%, ООО «Вектон», Россия) и  $Et_2O$  (99%, ООО «Вектон», Россия) использовались без дополнительной очистки.  $Et_3N$  перегоняли и абсолютировали согласно литературному методу [11].

**1.2. Методы исследования.** Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , а также  $^2D$   $^1H$ - $^1H$  NOESY регистрировали на приборе Bruker Avance 400 Nanobay (Bruker Corporation, США) с сигналами остаточных протонов от  $CDCl_3$  или дейтерированного диметилсульфоксида ( $DMCO-d_6$ ) в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры ( $500$ - $4000$   $cm^{-1}$ ) твердых образцов в таблетках KBr регистрировали на спектрометре Bruker Vector-22 (Bruker Corporation, США). Масс-спектры высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (HRESI MS) были получены на Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, США) в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Газом-носителем являлся азот. Спектры поглощения получены на спектрофотометре Lambda EZ-210 (PerkinElmer Inc., США) в кварцевых кюветках  $1.0$  см. Оптическую плотность измеряли с точностью до 1%.

Монокристалльные рентгеноструктурные данные для кристаллов комплексов получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8Quest (Bruker AXS Inc., США), оснащенном микрофокусным источником Incoatec  $I\mu S$  ( $Mo$   $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å), многослойным оптическим монохроматором и детектором PHOTON III в режимах  $\omega$  и  $\phi$ -сканирования при  $100(2)$  К для всех образцов. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SADABS [12]. Структуры решены

прямым методом с использованием программы SHELXS и уточнены методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXTL [13]. Все неводородные атомы уточнены анизотропно. Координаты атомов водорода установлены на основании стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек выполнены в программе APEX2 [14]. Все расчеты проводились на персональном компьютере с использованием пакета программ WinGX [15]. Анализ межмолекулярных взаимодействий проводили с помощью программы PLATON [16]. Для подготовки рисунков использовался пакет программ Mercury [17]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в разделе 2.4.

**1.3. Молекулярный докинг.** Для проведения расчетов методом молекулярного докинга с комплексами ML(OH) из базы данных Protein Data Bank [18] была выбрана структура протеина InhA (PDB ID 2X22), из которой были удалены ингибитор и молекулы воды.

Расчеты молекулярного докинга проводились по программе AutoDock Vina [19]. Область поиска представляла собой куб размерами  $24\text{\AA} \times 24\text{\AA} \times 24\text{\AA}$  с центром, рассчитанным как среднее арифметическое координат ингибитора в исходной структуре белка. Характерные взаимодействия между молекулами и белком были выявлены с помощью онлайн-сервиса PLIP (Protein-Ligand Interaction Profiler) [20].

**1.4. Синтез лиганда.** Лиганд ЛН получен смешиванием 1-(6-метилпиридин-2-ил)этан-1-она (0.135 г, 1 ммоль) и гидразида изоникотиновой кислоты (0.137 г, 1 ммоль) в 50 мл метанола с последующим кипячением с обратным холодильником в течение 2 ч (схема синтеза представлена на рис. 2). После восстановления растворителя и охлаждения до комнатной температуры выпавшее в осадок белое твердое вещество отфильтровано, промыто смесью метанол/вода (1:1) и высушено в вакуумном эксикаторе над безводным  $\text{CaCl}_2$ . Перекристаллизацией из метанола получено чистое белое твердое вещество. Выход составил 89%.

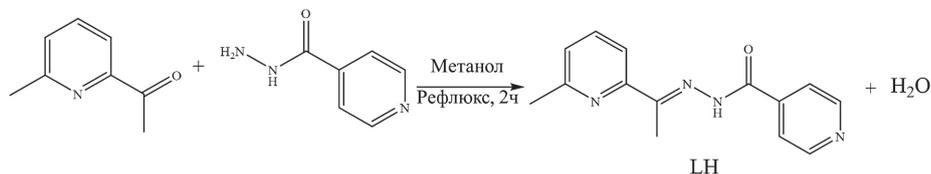


Рис. 2. Схема синтеза лиганда ЛН

**1.5. Синтез комплексов 3d-металлов с лигандом ЛН.** Комплекс меди(II) был получен реакцией  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.2 ммоль, 0.034 г) с лигандом ЛН (0.2 ммоль, 0.048 г) в метаноле – к 10 мл раствора лиганда по каплям прибавляли раствор соли металла общим объемом 10 мл. Спустя один день после смешения из раствора выпали темно-коричневые кристаллы, которые были отфильтрованы, промыты смесью этанола и метанола и высушены на воздухе. Выход по лиганду составил 70%.

Комплекс марганца(II) синтезирован добавлением по каплям 10 мл раствора  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.2 ммоль, 0.039 г) в абсолютном метаноле к раствору лиганда ЛН (0.2 ммоль, 0.048 г) такого же объема, содержащему несколько капель триэтиламина. Через 2 ч из реакционной среды выпали кристаллы комплекса, пригодные для РСА. Фильтрованием и многократным промыванием этанолом получено чистое вещество с выходом по лиганду 65%.

Комплекс кобальта(II) получен приливанием смеси лиганда ЛН (0.2 ммоль, 0.048 г) и трех капель триэтиламина в 10 мл метанола к 10 мл раствора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.2 ммоль, 0.047 г) в метаноле. Спустя час перемешивания при комнатной тем-

пературе образовался осадок, который был отделен, трижды промыт этанолом и диэтиловым эфиром и высушен в вакуумном эксикаторе над безводным  $\text{CaCl}_2$ . Кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием матричного раствора. Выход по лиганду составил 70%.

Для синтеза комплекса никеля(II) к раствору лиганда LH (0.2 ммоль, 0.048 г) в 10 мл абсолютного метанола было внесено несколько капель триэтиламина, а затем при перемешивании по каплям добавлен раствор  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.2 ммоль, 0.047 г) общим объемом 10 мл в безводном метаноле в течение 1 ч. Фильтрованием и промыванием безводным метанолом получен чистый осадок. Пригодные для РСА кристаллы получены газовой диффузией изопропанола в концентрированный раствор комплекса в ДМСО. Выход по лиганду составил 75%.

Комплекс цинка(II) получен медленным прибавлением при перемешивании 10 мл водного раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.2 ммоль, 0.059 г) к 10 мл раствора лиганда LH (0.2 ммоль, 0.048 г) в метаноле, содержащем несколько капель триэтиламина. Осадок отделен фильтрованием и промыт метанолом. При медленном упаривании матричного раствора спустя пять дней были получены желтые кристаллы, пригодные для РСА. Выход по лиганду составил 65%.

## 2. Результаты и обсуждение

**2.1. Спектры ЯМР.** В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  лиганда LH (рис. 3) обнаружены синглеты при  $\delta$  2.52, 2.66 и 16.19 м.д., соответствующие атомам водорода двух метильных групп и атому водорода иминольной формы, а также ароматическим протонам в виде трех дублетных и одного мультиплетного сигналов при  $\delta$  7.28, 7.48, 8.78 и 7.83 м.д. соответственно. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 4) содержит сигналы 12 атомов углерода: амидного углерода ( $\text{C}=\text{O}$ ) при  $\delta$  162.8 м.д., иминного углерода ( $\text{C}=\text{N}$ ) при 156.5 м.д.,  $\text{Ar}-\text{C}$  и  $\text{Ar}-\text{CH}$  при 152.8, 150.7, 145.1, 141.5, 138.5, 124.5, 122.0, 121.6 м.д. и сигналы, соответствующие двум метильным группам ( $\text{CH}_3$ ), при 24.6 и 22.8 м.д.

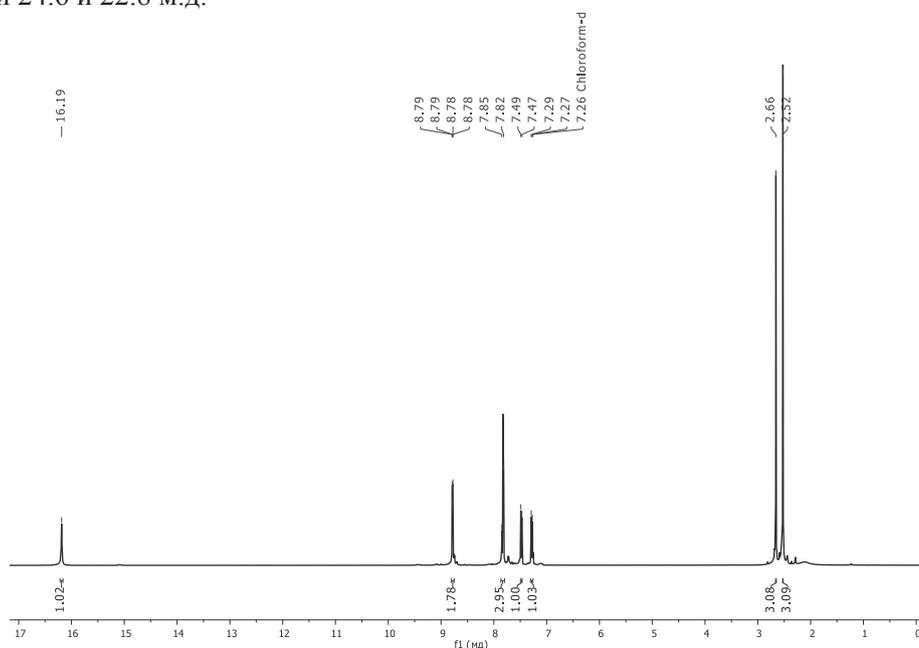


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  лиганда LH ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц, 25 °С)

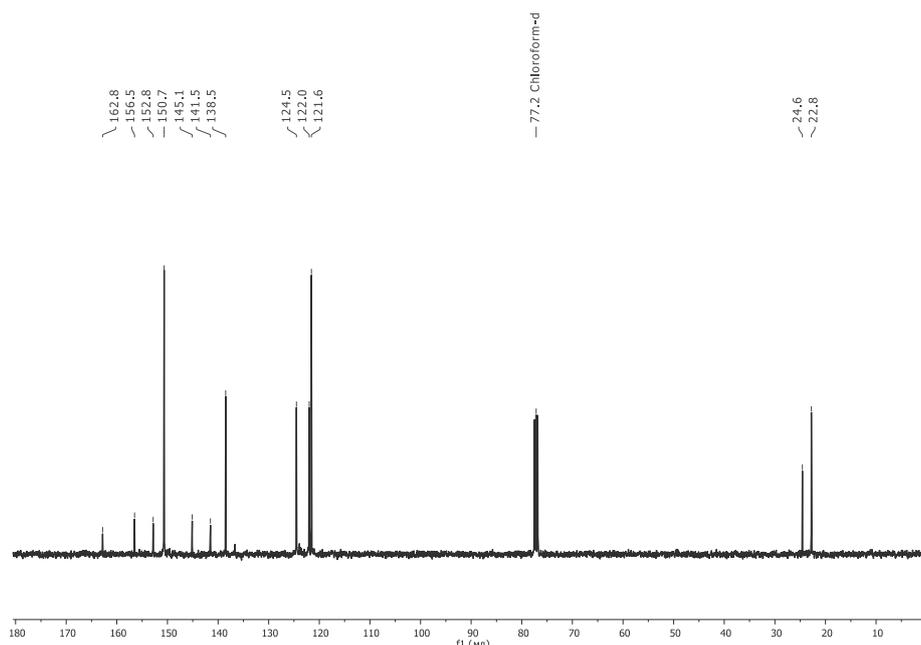
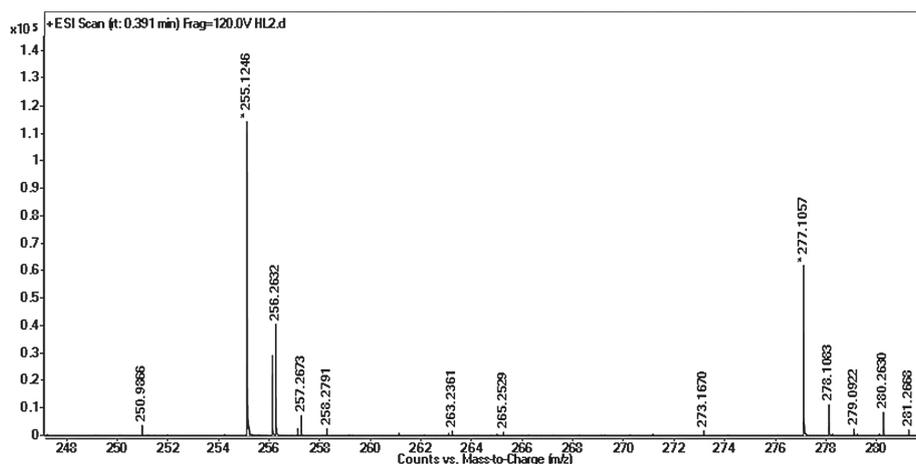

 Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  лиганда LH (ДМСО- $d_6$ , 101 МГц, 25 °С)


Рис. 5. Масс-спектр HRESI лиганда LH

**2.2. Масс-спектрометрия.** В масс-спектрах HRESI лиганда LH (рис. 5) основные пики соответствуют  $[\text{HL}^2+\text{H}^+]$  с  $m/z = 255.1246$  (рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}^+ = 255.1246$ ) и  $[\text{HL}^1+\text{Na}^+]$  с  $m/z = 277.1057$  (рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NaN}_4\text{O}^+ = 277.1065$ ). В случае комплексов наиболее интенсивные пики обнаружены при  $m/z = 571.1537$ ,  $570.1545$ ,  $565.1605$  и  $565.1498$  для комплексов Zn(II), Cu(II), Ni(II) и Co(II) соответственно (пример – на рис. 6).

Рассчитанные молекулярные массы бис-комплексов цинка(II), меди(II), никеля(II) и кобальта(II) –  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ZnN}_8\text{O}_2^+$ ,  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{CuN}_8\text{O}_2^+$ ,  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NiN}_8\text{O}_2^+$  и  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{CoN}_8\text{O}_2^+$  – составляют  $571.1543$ ,  $570.1547$ ,  $565.1605$  и  $565.1583$  соответственно, поэтому можно утверждать, что структуры  $\text{ML}_2$  являются реальными, что было подтверждено рентгенографией монокристаллов. Для масс-спектра Mn(II)–LH самый тяжелый пик  $m/z$  равен  $1145.2976$ , что соответствует димерно-

му бис-комплексу. Расчетная молекулярная масса  $C_{56}H_{52}Mn_2NaN_{16}O_4^+$  составляет 1145.3011. Найденный пик  $m/z = 562.1635$  представляет собой бис-комплекс мономера  $MnL_2$  (вычисленное значение  $m/z = 562.1632$ ), что согласуется с рентгеновской дифракцией монокристалла.

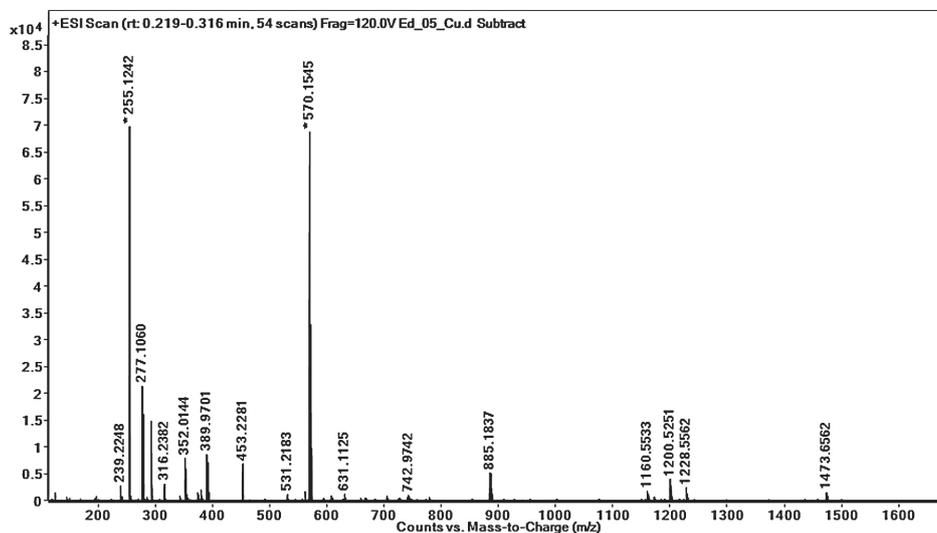


Рис. 6. Масс-спектр HRESI комплекса меди(II)

**2.3. Электронные спектры.** УФ-видимые спектры поглощения лиганда ( $10^{-5}$  М) регистрировали в среде метанола. Переход азометинового хромофора  $n-\pi^*$  отвечает за полосу при 303 нм, наблюдаемую в гидразоне. Переход  $\pi-\pi^*$  ароматического кольца относится к полосе с более высокой энергией (272 нм). Электронные спектры (рис. 7) в растворе комплексов ( $10^{-5}$  М) в метаноле не похожи на спектр свободного лиганда. В спектрах комплексов азометиновый хромофорный  $n-\pi^*$ -переход смещен в сторону более высоких длин волн (359, 365, 366, 368 и 371 нм для Co(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II) и Ni(II) соответственно), что указывает на участие азота имино-группы в координации с ионом металла. Частоты поглощения, приписываемые  $\pi-\pi^*$ -переходу ароматического кольца лиганда (272 нм), для комплексов различаются незначительно и находятся в интервале 277–280 нм.

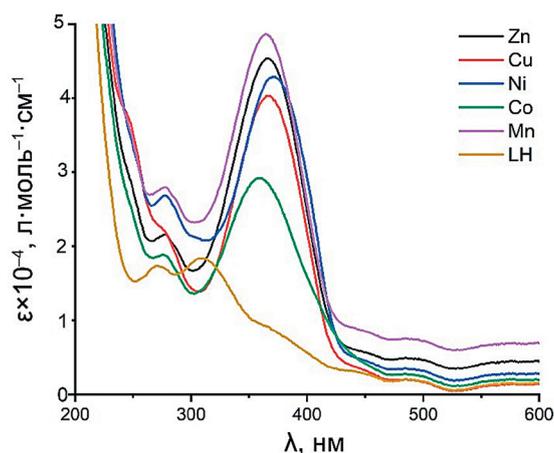


Рис. 7. Электронные спектры поглощения лиганда LH и его комплексов ( $MnL_2$ ). Коэффициенты экстинкции представлены по концентрации лиганда

**2.4. Кристаллические структуры комплексов.** Структуры всех синтезированных комплексов установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов при температуре 100 К, что позволяет надежно сравнивать геометрию молекул в кристаллах этих соединений. Согласно полученным данным, комплексы состава  $ML_2 - MnL_2$ ,  $CoL_{2(R)}$ ,  $CuL_2$  и  $ZnL_2$  – изоструктурны, образуют ромбические кристаллы с очень близкими параметрами ячеек, расшифрованы в пространственной группе  $Aba2$ , где комплекс находится в частном положении – на поворотной оси второго порядка, так что симметрически независимыми являются один лиганд и половина центрального атома металла (рис. 8). Сам лиганд неплоский, плоскости двух пиридиновых фрагментов заметно развернуты друг относительно друга, при этом угол разворота не сильно различается для разных комплексов (табл. 1).

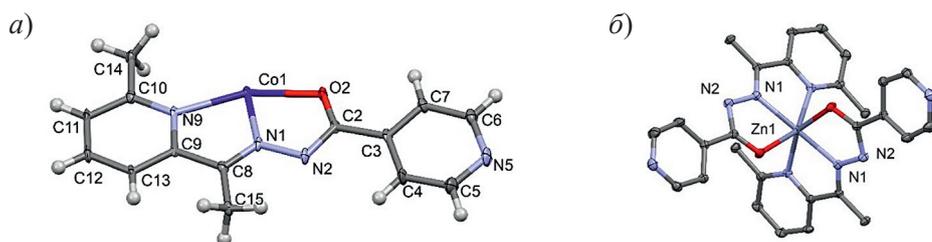


Рис. 8. а) Геометрия симметрически независимого фрагмента в комплексе  $CoL_{2(R)}$  со схемой нумерации; б) геометрия комплекса в кристалле  $ZnL_2$ , атомы водорода не показаны. Неводородные атомы представлены вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ), а атомы водорода – сферами фиксированного радиуса

Табл. 1

Параметры рентгеноструктурных экспериментов для кристаллов комплексов  $ML_2$

Соединение, формула	$ZnL_2$ , $C_{28}H_{26}N_8O_2Zn$	$CoL_{2(R)}$ , $C_{28}H_{26}N_8O_2Co$	$CoL_{2(M)}$ , $C_{28}H_{26}N_8O_2Co$
1	2	3	4
$M$ (г/моль)	571.94	565.50	565.50
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Кристаллический класс	орторомбический	орторомбический	моноклинный
Пространственная группа	$Aba2$	$Aba2$	$P2_1/c$
Размер кристалла, мм	0.054×0.230×0.277	0.040×0.500×0.521	0.056×0.139×0.358
$Z, Z'$	4, 0.5	4, 0.5	4, 1
Параметры ячейки	$a = 13.0544(4)\text{Å}$ $b = 20.4115(7)\text{Å}$ $c = 9.3698(3)\text{Å}$	$a = 12.9890(7)\text{Å}$ $b = 20.2402(11)\text{Å}$ $c = 9.4362(5)\text{Å}$	$a = 8.7288(11)\text{Å}$ $b = 16.448(2)\text{Å}$ $c = 17.745(2)\text{Å}$ $\beta = 94.309(5)^\circ$
$V, \text{Å}^3$	2496.68(14)	2480.8(2)	2540.4(6)
$F(000)$	1184	1172	1172
$\rho_{\text{calc}}, \text{г/см}^3$	1.522	1.514	1.479
$\mu, \text{см}^{-1}$	10.29	7.37	7.20
Диапазон $\theta$ , град.	$2.533 \leq \theta \leq 29.167$	$2.551 \leq \theta \leq 30.084$	$1.690 \leq \theta \leq 29.382$
Измеренные рефлексy	29401	16203	49924
Независимые рефлексy / $R_{\text{int}}$	3353 / 0.0532	3462 / 0.1243	6878 / 0.1423
Параметр / ограничение	179 / 1	180 / 1	356 / 0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
Рефлексы [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3198	3055	5345
$R_1 / wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0226 / 0.0636	0.0950 / 0.2267	0.0571 / 0.1487
$R_1 / wR_2$ (все рефлексы)	0.0244 / 0.0647	0.1017 / 0.2328	0.0756 / 0.1647
Качество фиттинга в $F^2$	1.006	1.092	1.001
$\rho_{\max} / \rho_{\min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.269 / -0.252	3.433 / -4.568	1.419 / -1.007
Диэдральный угол Pyr...Pyr, град.	9.61(10)	10.3(3)	Mol. A 16.16(12) Mol. B 1.33(11)
Связи: $d(\text{Me-N1})$ , $\text{\AA}$ $d(\text{Me-O2})$ , $\text{\AA}$ $d(\text{Me-N9})$ , $\text{\AA}$	2.1621(19) 2.0748(16) 2.2524(16)	2.117(6) 2.052(4) 2.212(4)	Mol. A 2.0991(17) 2.033(2) 2.232(2) Mol. B 2.1329(17) 2.0397(18) 2.1714(18)
H...Cg, $\text{\AA}$	2.74	2.76	2.56
Cg...Cg, $\text{\AA}$	4.15–5.56	4.13–5.65	3.51–5.43
Пустоты, $\text{\AA}^3$	–	–	–
KPI, %	72.9	72.9	71.2

Следует отметить лабильность комплекса кобальта(II), для которого оказалось характерным одновременное образование двух полиморфных форм – ромбической ( $\text{CoL}_{2(\text{R})}$ ) и моноклинной ( $\text{CoL}_{2(\text{M})}$ ), в последней из которых комплекс оказывается в общем положении элементарной ячейки и, таким образом, является симметрически независимой частью ячейки, где взаимное расположение лигандов не подчиняются никакой симметрии (рис. 9, а). Более того, один из лигандов оказывается плоским (табл. 1) (диэдральный угол между плоскостями пиридиновых циклов равен  $1.33(11)^\circ$ ), а второй лиганд более похож по конформации на лиганд из ромбического кристалла, но угол между пиридиновыми циклами равен  $16.16(12)^\circ$  (рис. 9, б).

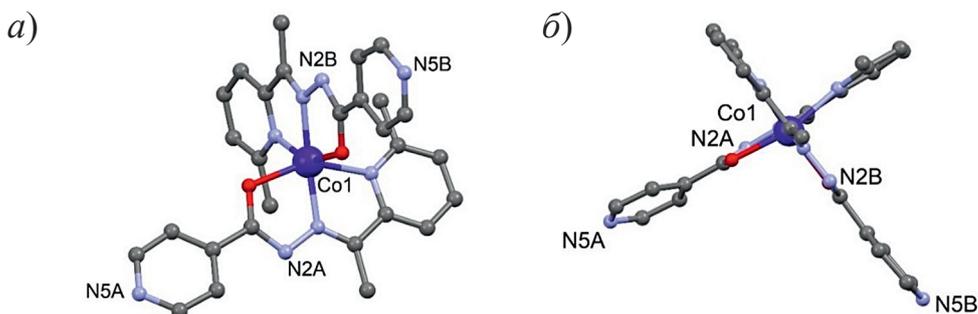


Рис. 9. Две проекции комплекса в моноклинном полиморфе  $\text{CoL}_{2(\text{M})}$  в шаро-стержневом представлении

В отсутствие классических водородных связей супрамолекулярная организация в кристаллах всех исследованных комплексов определяется совокупным влиянием взаимодействий различного типа и, в первую очередь,  $\text{C-H}\cdots\pi$  и  $\pi\cdots\pi$  контактов,  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  и  $\text{C-H}\cdots\text{N}$  водородных связей, параметры основных взаимодействий которых представлены в табл. 2.

Табл. 2

Основные геометрические параметры водородных связей в кристаллах комплексов  $ZnL_2$ ,  $CoL_{2(R)}$  и  $CoL_{2(M)}$

Взаимодействие	Межатомные расстояния (Å)		Угол X–H...O' (град.)	Операции симметрии
	$d(H\cdots O')$	$d(X\cdots O')$		
$ZnL_2$				
C12–H12...N5	2.57	3.511(3)	168	$1/2 - x, -1/2 + y, 1 + z$
C13–H13...O2	2.43	3.225(2)	142	$-1/2 + x, 1 - y, 1/2 + z$
$CoL_{2(R)}$				
C12–H12...N5	2.61	3.553(8)	170	$3/2 - x, 1/2 + y, -1 + z$
C13–H13...O2	2.47	3.249(7)	139	$1/2 + x, 1 - y, -1/2 + z$
$CoL_{2(M)}$				
C6B–H6B...O2A	2.56	3.389(3)	146	$-1 + x, y, z$
C12A–H12A...N5B	2.61	3.354(3)	136	$-x, -1/2 + y, 3/2 - z$

Их реализация приводит к водородному связыванию молекул в трехмерную сетку, в которой практически не остается свободного пространства для сольватных молекул. Коэффициент упаковки для всех изученных кристаллов оказывается ближе к верхнему диапазону значений, характерных для кристаллов органических соединений (0.65–0.75), их значения приведены в табл. 1.

**2.5. Структуры комплексов в растворах.** При гидролизе комплексов состава  $ML_2$  в условиях их низкой концентрации в водной среде с физиологическим диапазоном pH образуются гидроксо-комплексы состава  $ML(OH)$ . Структуры пяти исследуемых комплексов  $ML(OH)$  были оптимизированы методом DFT по программе ORCA [21] на уровне B3LYP/def2-TZVPP [22–26] с учетом эффектов растворителя в модели C-PCM [27] и коррекцией дисперсии по схеме Веке-Джонсон (D3BJ) [28, 29]. Выбор расчетного уровня обоснован оптимальным временем расчета и хорошим соответствием его результатов с многочисленными данными проведенных ранее экспериментов (см., например, [8, 30, 31]). Результаты расчетов представлены на рис. 10.

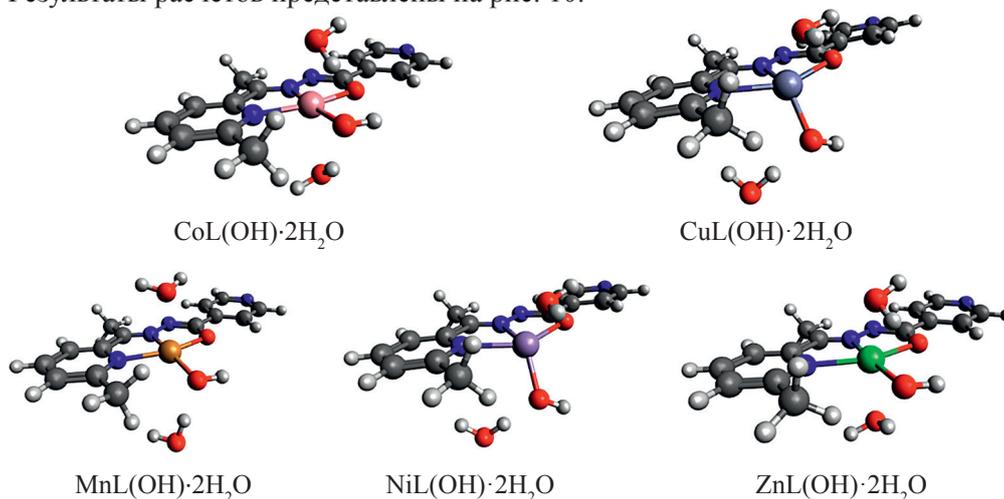


Рис. 10. Структуры комплексов, оптимизированные в программе ORCA на уровне B3LYP/def2-TZVPP с учетом эффектов растворителя в модели C-PCM и коррекцией дисперсии по схеме Веке-Джонсон (D3BJ)

**2.6. Молекулярный докинг.** Для оценки возможной биологической активности комплексов 3d-металлов с LH проведены расчеты молекулярного докинга с белком InhA штамма *Mycobacterium tuberculosis*. Данный белок участвует в синтезе миколовых кислот (компонентов клеточной стенки микобактерий) и является конечной мишенью лекарственного препарата изониазида. Несмотря на наличие мутаций, приводящих к резистентности микобактерий к изониазиду, поиск противотуберкулезных препаратов, непосредственно ингибирующих белок InhA, представляет большой интерес [32].

В табл. 3 представлены энергии сродства (значения скоринг-функции) изученных комплексов к белку InhA по данным докинга. Достаточно высокие по абсолютной величине значения энергий связывания предполагают высокую биологическую активность данных соединений.

Табл. 3

Энергии сродства (значения скоринг-функции) исследованных комплексов с белком InhA

Комплекс	$E_{\text{vina}}$ , ккал/моль
MnL(OH)	-8.3
CoL(OH)	-8.7
NiL(OH)	-8.6
CuL(OH)	-8.5
ZnL(OH)	-8.6

На рис. 11, а в качестве примера показано расположение комплекса CoL(OH) в активном центре белка по данным докинга. Данный комплекс образует водородную связь с гидроксильной группой Tyr158, играющей важную роль при связывании InhA с природным субстратом [33]. Связывание с Tyr158 также указывает на возможную высокую ингибирующую активность данных соединений. Расположения остальных четырех комплексов ML(OH) в активном центре InhA аналогичны комплексу CoL(OH) и показаны на рис. 11, б.

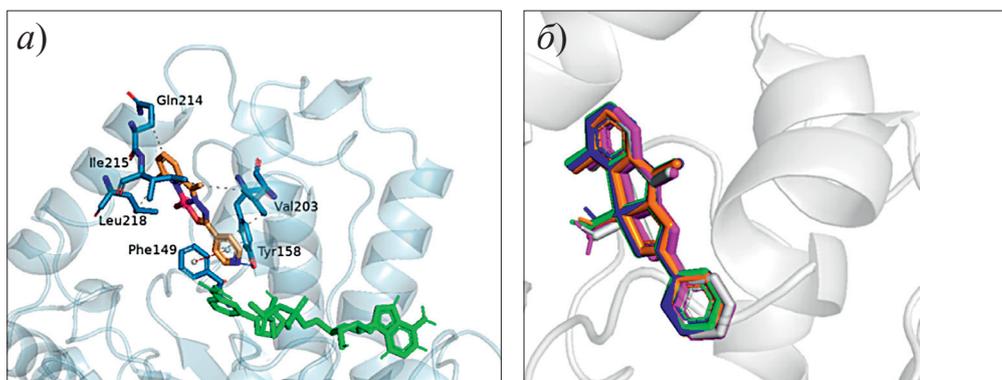


Рис. 11. а) Расположение комплекса CoL(OH) в активном центре белка InhA. Атомы углерода комплекса обозначены оранжевым цветом, аминокислотных остатков белка – синим, атомы молекулы НАД<sup>+</sup> – зеленым. Обозначение взаимодействий: синяя линия – водородная связь, красный пунктир –  $\pi$ -стэкинг, серый пунктир – гидрофобные взаимодействия; б) наложение полученных в молекулярном докинге комплексов для пяти изученных металлов: атомы комплекса с Mn<sup>2+</sup> обозначены пурпурным цветом, с Co<sup>2+</sup> – оранжевым, с Ni<sup>2+</sup> – зеленым, с Cu<sup>2+</sup> – синим, с Zn<sup>2+</sup> – белым

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют предположить высокую биологическую активность изученных соединений.

### Заключение

В результате синтеза и детального исследования с помощью совокупности методов установлены структуры и спектральные характеристики пяти новых бис-комплексов лиганда N'-(1-(6-метилпиридин-2-ил)этилиден)изоникотиногидразида с ионами пяти 3d-металлов (ML<sub>2</sub>) в твердом состоянии и в растворах. По данным расчетов методом молекулярного докинга выявлены достаточно высокие энергии связывания пяти гидроксо-комплексов состава ML(OH) с биомшенью белка InhA штамма *Mycobacterium tuberculosis*, что предполагает высокую биологическую активность данных комплексов.

### Литература

1. Vicini P., Incerti M., Doytchinova I.A., La Colla P., Busonera B., Loddo R. Synthesis and antiproliferative activity of benzo[d]isothiazole hydrazones // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41, No 5. P. 624–632. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.01.010>.
2. Xu J., Zhou T., Xu Z.-Q., Gu X.-N., Wu W.-N., Chen H., Wang Y., Jia L., Zhu T.-F., Chen R.-H. Synthesis, crystal structures and antitumor activities of copper(II) complexes with a 2-acetylpyrazine isonicotinoyl hydrazone ligand // J. Mol. Struct. 2017. V. 1128. P. 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.016>.
3. Popiolek Ł. Hydrazide–hydrazones as potential antimicrobial agents: Overview of the literature since 2010 // Med. Chem. Res. 2017. V. 26, No 2. P. 287–301. <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1756-y>.
4. Shtyrlin N.V., Khaziev R.M., Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Agafonova M.N., Usachev K.S., Islamov D.R., Klimovitskiy A.E., Vinogradova T.I., Dogonadze M.Z., Zabolotnykh N.V., Sokolovich E.G., Yablonskiy P.K., Shtyrlin Yu.G. Isonicotinoyl hydrazones of pyridoxine derivatives: Synthesis and antimycobacterial activity // Med. Chem. Res. 2021. V. 30, No 4. P. 952–963. <https://doi.org/10.1007/s00044-021-02705-w>.
5. Global Tuberculosis Report 2022. Geneva: W. H. O., 2022. 68 p.
6. Бурмистрова И.А., Самойлова А.Г., Тюлькова Т.Е., Ваниев Э.В., Баласанянц Г.С., Васильева И.А. Лекарственная устойчивость *M. tuberculosis* (исторические аспекты, современный уровень знаний) // Туберкулез и болезни легких. 2020. Т. 98, № 1. С. 54–61. <https://doi.org/10.21292/2075-1230-2020-98-1-54-61>.
7. Asif M. Pharmacologically potentials of hydrazone containing compounds: A promising scaffold // Int. J. Adv. Chem. 2014. V. 2, No 2. P. 85–103. <https://doi.org/10.14419/ijac.v2i2.2301>.
8. Ahmed M.A., Zhernakov M.A., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S., Islamov D.R., Usachev K.S., Klimovitskii A.E., Serov N.Y., Burilov V.A., Shtyrlin V.G. Complexes of Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, and Cu<sup>II</sup> with promising antituberculosis drug: Solid-state structures and DFT calculations // Inorganics. 2023. V. 11. Art. 167. <https://doi.org/10.3390/inorganics11040167>.
9. Gamov G.A., Zavalishin M.N., Petrova M.V., Khokhlova A.Y., Gashnikova A.V., Kiselev A.N., Sharnin V.A. Interaction of pyridoxal-derived hydrazones with anions and Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> cations // Phys. Chem. Liq. 2021. V. 59, No 5. P. 666–678. <https://doi.org/10.1080/00319104.2020.1774878>.
10. Alsharif M.A., Naeem N., Mughal E.U., Sadiq A., Jassas R.S., Kausar S., Altaf A.A., Zafar M.N., Mumtaz A., Obaid R.J., Alsantali R.I., Ahmed S., Ahmed I., Altass H.M., Ahmed S.A. Experimental and theoretical insights into the photophysical and electrochemical properties of flavone-based hydrazones // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. Art. 130965. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130965>.
11. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of Laboratory Chemicals. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 529 p.
12. Sheldrick G. SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. Delft, Netherlands: Bruker-Nonius, 2004.

13. *Sheldrick G.* SHELXTL, Version 6.12. Structure Determination Software Suite. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 2000.
14. APEX2, Version 2.1, SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program, Version 7.31A. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 2006.
15. *Farrugia L.J.* WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32, No 4. P. 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
16. *Spek A.L.* Single-crystal structure validation with the program PLATON // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. V. 36, No 1. P. 7–13. <https://doi.org/10.1107/S0021889802022112>.
17. *Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P., Pearson J., Taylor R.* New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 2002. V. 58, No 3-1. P. 389–397. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003324>.
18. *Berman H.M., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T.N., Weissig H., Shindyalov I.N., Bourne P.E.* The Protein Data Bank // *Nucleic Acids Res.* 2000. V. 28, No 1. P. 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>.
19. *Trott O., Olson A.J.* AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading // *J. Comput. Chem.* 2010. V. 31, No 2. P. 455–461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>.
20. *Adasme M.F., Linneman K.L., Bolz S.N., Kaizer F., Salentin S., Haupt V.J., Schroeder M.* PLIP 2021: Expanding the scope of the protein-ligand interaction profiler to DNA and RNA // *Nucleic Acids Res.* 2021. V. 49, No W1. P. W530–W534. <https://doi.org/10.1093/nar/gkab294>.
21. *Neese F.* The ORCA program system // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2, No 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
22. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, No 7. P. 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
23. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37, No 2. P. 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
24. *Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R.* Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100, No 8. P. 5829–5835. <https://doi.org/10.1063/1.467146>.
25. *Weigend F., Ahlrichs R.* Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7, No 18. P. 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
26. *Weigend F., Häser M., Patzelt H., Ahlrichs R.* RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 294, No 1–3. P. 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00862-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00862-8).
27. *Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V.* Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model // *J. Comput. Chem.* 2003. V. 24, No 6. P. 669–681. <https://doi.org/10.1002/jcc.10189>.
28. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, No 15. Art. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
29. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32, No 7. P. 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
30. *Serov N.Yu., Shtyrlin V.G., Bukharov M.S., Ermolaev A.V., Gilyazetdinov E.M., Urazaeva K.V., Rodionov A.A.* Complex structures, formation thermodynamics and substitution reaction kinetics in the copper(II) – glycylglycyl-L-tyrosine – L/D-histidine systems // *Polyhedron.* 2022. V. 228. Art. 116176. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116176>.

31. Штырлин В.Г., Серов Н.Ю., Бухаров М.С., Гилязетдинов Э.М., Жернаков М.А., Ахмед М.А., Гарифзянов А.Р., Мирзаянов И.И., Ермолаев А.В., Аксенин Н.С., Уразаева К.В., Захаров А.В. Стереоселективные эффекты, термодинамика образования, кинетика реакций замещения и структуры комплексов переходных металлов с биолигандами и ароматическими N-донорами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 7. С. 1485–1498.
32. Kamsri P., Hanwarinroj C., Phusi N., Pornprom T., Chayajarus K., Punkvang A., Suttipanta N., Srimanote P., Suttisintong K., Songsiriritthigul C., Saparpakorn P., Hannongbua S., Rattanabunyong S., Seetaha S., Choowongkamon K., Sureram S., Kittakoop P., Hongmanee P., Santanirand P., Chen Z., Zhu W., Blood R.A., Takebayashi Y., Hinchliffe P., Mulholland A.J., Spencer J., Pungpo P. Discovery of new and potent InhA inhibitors as antituberculosis agents: Structure-based virtual screening validated by biological assays and X-ray crystallography // J. Chem. Inf. Model. 2020. V. 60, No 1. P. 226–234. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00918>.
33. Rozwarski D.A., Vilchèze C., Sugantino M., Bittman R., Sacchettini J.C. Crystal structure of the *Mycobacterium tuberculosis* enoyl-ACP reductase, InhA, in complex with NAD<sup>+</sup> and a C16 fatty acyl substrate // J. Biol. Chem. 1999. V. 274, No 22. P. 15582–15589. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.22.15582>.

Поступила в редакцию 29.08.2023

Принята к публикации 20.09.2023

**Ахмед Мохамед Али**, аспирант кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова; ассистент кафедры химии, факультет науки

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Университет Даманхур  
Даманхур 22511, Египет  
E-mail: [ch.mohamedaly88@yahoo.com](mailto:ch.mohamedaly88@yahoo.com)

**Штырлин Валерий Григорьевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: [Valery.Shtyrlin@gmail.com](mailto:Valery.Shtyrlin@gmail.com)

**Губайдуллин Айдар Тимергалиевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН»

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия  
E-mail: [aidar@iopc.ru](mailto:aidar@iopc.ru)

**Бухаров Михаил Сергеевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: [mikhail.bukharov@gmail.com](mailto:mikhail.bukharov@gmail.com)

**Серов Никита Юрьевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: [Serov.Nikita@gmail.com](mailto:Serov.Nikita@gmail.com)

**Бурилов Владимир Александрович**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: [Vladimir.Burilov@kpfu.ru](mailto:Vladimir.Burilov@kpfu.ru)

**Ермолаев Антон Валерьевич**, аспирант кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [anton-hitchhiker@yandex.ru](mailto:anton-hitchhiker@yandex.ru)

**Фатыхова Айгуль Мидхатовна**, инженер лаборатории исследований органических соединений отдела органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [aigulfatykhova@gmail.com](mailto:aigulfatykhova@gmail.com)

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 3, pp. 357–373

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.357-373

### New Complexes of Isoniazid Derivative with 3d Metals: Synthesis, Structure and Molecular Docking

M.A. Ahmed <sup>a,b\*</sup>, V.G. Shtyrlin <sup>a\*\*</sup>, A.T. Gubaidullin <sup>c\*\*\*</sup>, M.S. Bukharov <sup>a\*\*\*\*</sup>,  
N.Yu. Serov <sup>a\*\*\*\*\*</sup>, V.A. Burilov <sup>a\*\*\*\*\*</sup>, A.V. Ermolaev <sup>a\*\*\*\*\*</sup>, A.M. Fatykhova <sup>a\*\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

<sup>b</sup>Damanhour University, Damanhour, 22511 Egypt

<sup>c</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia

E-mail: \*[ch.mohamedaly88@yahoo.com](mailto:ch.mohamedaly88@yahoo.com), \*\*[Valery.Shtyrlin@gmail.com](mailto:Valery.Shtyrlin@gmail.com), \*\*\*[aidar@iopc.ru](mailto:aidar@iopc.ru),  
\*\*\*\*[mikhail.bukharov@gmail.com](mailto:mikhail.bukharov@gmail.com), \*\*\*\*\*[Serov.Nikita@gmail.com](mailto:Serov.Nikita@gmail.com), \*\*\*\*\*[Vladimir.Burilov@kpfu.ru](mailto:Vladimir.Burilov@kpfu.ru),  
\*\*\*\*\*[anton-hitchhiker@yandex.ru](mailto:anton-hitchhiker@yandex.ru), \*\*\*\*\*[aigulfatykhova@gmail.com](mailto:aigulfatykhova@gmail.com)

Received August 29, 2023; Accepted September 20, 2023

#### Abstract

This article reports the results of our study aimed at synthesizing and describing the structure and properties of new transition metal complexes with potential anti-tuberculosis and other related activities. For the first time, five *bis*-complexes of the ligand N'-(1-(6-methylpyridine-2-yl)ethylidene)isonicotinohydrazide (LH) with ions of five 3d metals (Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II)) were synthesized. The structures of all synthesized complexes in crystalline form were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis. The resulting compounds were characterized by NMR, mass spectrometry, and electron spectroscopy. DFT/PCM calculations were performed on the structures of the five ML(OH) hydroxo-complexes formed during the hydrolysis of ML<sub>2</sub> complexes in an aqueous medium within the physiological pH range. The binding energies of the ML(OH) complexes with the biotarget, the InhA protein of the *Mycobacterium tuberculosis* strain, were determined by molecular docking. The data obtained suggest that the studied complexes have high biological activity and warrant further biomedical research.

**Keywords:** complex, isoniazid derivative, 3d metal, synthesis, structure, molecular docking, biological activity

#### Figure Captions

Fig. 1. Structure of N'-(1-(6-methylpyridine-2-yl)ethylidene)isonicotinohydrazide (LH).

Fig. 2. Scheme for the synthesis of the LH ligand.

- Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the LH ligand ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ).
- Fig. 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the LH ligand ( $\text{DMSO}-d_6$ , 101 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ).
- Fig. 5. HRESI mass spectrum of the LH ligand.
- Fig. 6. HRESI mass spectrum of the copper(II) complex.
- Fig. 7. Electronic absorption spectra of the LH ligand and its complexes ( $\text{ML}_2$ ). Extinction coefficients are given for the ligand concentration.
- Fig. 8. *a*) Geometry of a symmetrically independent fragment in the  $\text{CoL}_{2(\text{R})}$  complex with a numbering scheme; *b*) geometry of the complex in the  $\text{ZnL}_2$  crystal; hydrogen atoms are not shown. Non-hydrogen atoms are represented by probabilistic ellipsoids of thermal vibrations ( $p = 50\%$ ), while hydrogen atoms are represented by spheres of a fixed radius.
- Fig. 9. Two projections of the complex in the monoclinic polymorph  $\text{CoL}_{2(\text{M})}$  in the ball-and-stick view.
- Fig. 10. Structures of complexes optimized in the ORCA program at the B3LYP/def2-TZVPP level, taking into account solvent effects in the C-PCM model and dispersion correction according to the Becke-Johnson (D3BJ) scheme.
- Fig. 11. *a*) Location of the  $\text{CoL}(\text{OH})$  complex in the active site of the InhA protein. The carbon atoms of the complex are marked in orange, the amino acid residues of the protein are blue, the atoms of the  $\text{NAD}^+$  molecule are green. Designation of interactions: blue line – hydrogen bond, red dotted line –  $\pi$ -stacking, gray dotted line – hydrophobic interactions; *b*) overlay of the complexes obtained in docking for five studied metals: the atoms of the complex with  $\text{Mn}^{2+}$  are marked in purple, with  $\text{Co}^{2+}$  – orange, with  $\text{Ni}^{2+}$  – green, with  $\text{Cu}^{2+}$  – blue, and with  $\text{Zn}^{2+}$  – white.

### References

- Vicini P., Incerti M., Doytchinova I.A., La Colla P., Busonera B., Loddo R. Synthesis and anti-proliferative activity of benzo[*d*]isothiazole hydrazones. *Eur. J. Med. Chem.*, 2006, vol. 41, no. 5, pp. 624–632. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.01.010>.
- Xu J., Zhou T., Xu Z.-Q., Gu X.-N., Wu W.-N., Chen H., Wang Y., Jia L., Zhu T.-F., Chen R.-H. Synthesis, crystal structures and antitumor activities of copper(II) complexes with a 2-acetylpyrazine isonicotinoyl hydrazone ligand. *J. Mol. Struct.*, 2017, vol. 1128, pp. 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.016>.
- Popiołek Ł. Hydrazide–hydrazones as potential antimicrobial agents: Overview of the literature since 2010. *Med. Chem. Res.*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 287–301. <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1756-y>.
- Shtyrlin N.V., Khaziev R.M., Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Agafonova M.N., Usachev K.S., Islamov D.R., Klimovitskii A.E., Vinogradova T.I., Dogonadze M.Z., Zabolotnykh N.V., Sokolovich E.G., Yablonskiy P.K., Shtyrlin Yu.G. Isonicotinoyl hydrazones of pyridoxine derivatives: Synthesis and antimycobacterial activity. *Med. Chem. Res.*, 2021, vol. 30, no. 4, pp. 952–963. <https://doi.org/10.1007/s00044-021-02705-w>.
- Global Tuberculosis Report 2022*. Geneva, W. H. O., 2022. 68 p.
- Burmistrova I.A., Samoylova A.G., Tyulkova T.E., Vaniev E.V., Balasanyants G.S., Vasilyeva I.A. Drug resistance of *M. tuberculosis* (historical aspects, current level of knowledge). *Tuberk. Bolezni Legk.*, 2020, vol. 98, no. 1, pp. 54–61. <https://doi.org/10.21292/2075-1230-2020-98-1-54-61>. (In Russian)
- Asif M. Pharmacologically potentials of hydrazone containing compounds: A promising scaffold. *Int. J. Adv. Chem.*, 2014, vol. 2, no. 2, pp. 85–103. <https://doi.org/10.14419/ijac.v2i2.2301>.
- Ahmed M.A., Zhernakov M.A., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S., Islamov D.R., Usachev K.S., Klimovitskii A.E., Serov N.Y., Burilov V.A., Shtyrlin V.G. Complexes of  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  with promising antituberculosis drug: Solid-state structures and DFT calculations. *Inorganics*, 2023, vol. 11, art. 167. <https://doi.org/10.3390/inorganics11040167>.
- Gamov G.A., Zavalishin M.N., Petrova M.V., Khokhlova A.Y., Gashnikova A.V., Kiselev A.N., Sharnin V.A. Interaction of pyridoxal-derived hydrazones with anions and  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  cations. *Phys. Chem. Liq.*, 2021, vol. 59, pp. 666–678. <https://doi.org/10.1080/00319104.2020.1774878>.
- Alsharif M.A., Naeem N., Mughal E.U., Sadiq A., Jassas R.S., Kausar S., Altaf A.A., Zafar M.N., Mumtaz A., Obaid R.J., Alsantali R.I., Ahmed S., Ahmed I., Altass H.M., Ahmed S.A. Experimental

- and theoretical insights into the photophysical and electrochemical properties of flavone-based hydrazones. *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1244, art. 130965. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130965>.
11. Armarego W.L.F., Perrin D.D. *Purification of Laboratory Chemicals*. 4th ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2000. 529 p.
  12. Sheldrick G. SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. Delft, Netherlands: Bruker-Nonius, 2004.
  13. Sheldrick G. SHELXTL, Version 6.12. Structure Determination Software Suite. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 2000.
  14. APEX2, Version 2.1, SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program, Version 7.31A. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 2006.
  15. Farrugia L.J. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, vol. 32, no. 4, pp. 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
  16. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, vol. 36, no. 1, pp. 7–13. <https://doi.org/10.1107/S0021889802022112>.
  17. Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P., Pearson J., Taylor R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2002, vol. 58, no. 3-1, pp. 389–397. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003324>.
  18. Berman H.M., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T.N., Weissig H., Shindyalov I.N., Bourne P.E. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res.*, 2000, vol. 28, no. 1, pp. 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>.
  19. Trott O., Olson A.J. AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J. Comput. Chem.*, 2010, vol. 31, no. 2, pp. 455–461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>.
  20. Adasme M.F., Linneman K.L., Bolz S.N., Kaizer F., Salentin S., Haupt V.J., Schroeder M. PLIP 2021: Expanding the scope of the protein-ligand interaction profiler to DNA and RNA. *Nucleic Acids Res.*, 2021, vol. 49, no. W1, pp. W530–W534. <https://doi.org/10.1093/nar/gkab294>.
  21. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
  22. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
  23. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
  24. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 100, no. 8, pp. 5829–5835. <https://doi.org/10.1063/1.467146>.
  25. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7, no. 18, pp. 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
  26. Weigend F., Häser M., Patzelt H., Ahlrichs R. RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, vol. 294, nos. 1–3, pp. 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00862-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00862-8).
  27. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comput. Chem.*, 2003, vol. 24, no. 6, pp. 669–681. <https://doi.org/10.1002/jcc.10189>.
  28. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, no. 15, art. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
  29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 2011, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
  30. Serov N.Yu., Shtyrln V.G., Bukharov M.S., Ermolaev A.V., Gilyazetdinov E.M., Urazaeva K.V., Rodionov A.A. Complex structures, formation thermodynamics and substitution reaction kinetics

- in the copper(II) – glycyglycyl-L-tyrosine –  $\alpha$ /b-histidine systems. *Polyhedron*, 2022, vol. 228, art. 116176. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116176>.
31. Shtyrlin V.G., Serov N.Yu., Bukharov M.S., E.M. Gilyazetdinov, Zhernakov M.A., Ahmed M.A., Garifzyanov A.R., Mirzayanov I.I., Ermolaev A.V., Aksenin N.S., Urazaeva K.V., Zakharov A.V. Stereoselective effects, formation thermodynamics, substitution reaction kinetics, and structures of transition metal complexes with bioligands and aromatic N-donors. *Russ. Chem. Bull.*, 2023, vol. 72, no. 7, pp. 1485–1498. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3926-7>.
32. Kamsri P., Hanwarinroj C., Phusi N., Pornprom T., Chayajarus K., Punkvang A., Suttipanta N., Srimanote P., Suttisintong K., Songsiriritthigul C., Saparpakorn P., Hannongbua S., Rattanabunyong S., Seetaha S., Choowongkamon K., Sureram S., Kittakoop P., Hongmanee P., Santanirand P., Chen Z., Zhu W., Blood R.A., Takebayashi Y., Hinchliffe P., Mulholland A.J., Spencer J., Pungpo P. Discovery of new and potent InhA inhibitors as antituberculosis agents: Structure-based virtual screening validated by biological assays and X-ray crystallography. *J. Chem. Inf. Model.*, 2020, vol. 60, no. 1, pp. 226–234. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00918>.
33. Rozwarski D.A., Vilchèze C., Sugantino M., Bittman R., Sacchettini J.C. Crystal structure of the *Mycobacterium tuberculosis* enoyl-ACP reductase, InhA, in complex with NAD<sup>+</sup> and a C16 fatty acyl substrate. *J. Biol. Chem.*, 1999, vol. 274, no. 22, pp. 15582–15589. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.22.15582>.

**Для цитирования:** Ахмед М.А., Штырлин В.Г., Губайдуллин А.Т., Бухаров М.С., Серов Н.Ю., Бурилов В.А., Ермолаев А.В., Фатыхова А.М. Новые комплексы производного изониазида с 3d-металлами: синтез, структура и молекулярный докинг // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 357–373. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.357-373>.

**For citation:** Ahmed M.A., Shtyrlin V.G., Gubaidullin A.T., Bukharov M.S., Serov N.Yu., Burilov V.A., Ermolaev A.V., Fatykhova A.M. New complexes of isoniazid derivative with 3d metals: Synthesis, structure and molecular docking. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 357–373. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.357-373>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.552+547.556.33

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.374-392

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУДАНА I ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

*Л.Т. Гимадутдинова, Г.К. Зиятдинова*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

Судан I является синтетическим азокрасителем, запрещенным к применению в пищевой промышленности. В целях контроля качества и безопасности пищевых продуктов необходимы простые и экспрессные способы его определения. Предложен вольтамперометрический подход, основанный на окислении судана I на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном диспергированными в гексадецилпиридиний бромиде наностержнями диоксида марганца (НС MnO<sub>2</sub>). Для модифицированного электрода показано 7.9- и 9.2-кратное увеличение электроактивной площади поверхности и скорости переноса электрона соответственно по сравнению с СУЭ, что подтверждает эффективность использования НС MnO<sub>2</sub> в качестве модификатора. Установлено, что необратимое электроокисление судана I сопровождается переносом протонов и контролируется как диффузией, так и поверхностными процессами. Для аналитических целей использован дифференциально-импульсный режим вольтамперометрии в среде фосфатного буферного раствора pH 6.5. Показана линейность отклика электрода на судан I в диапазонах 0.050–2.5 и 2.5–25 мкМ. Предел обнаружения составляет 13.5 нМ. Предложенный подход апробирован в анализе пищевых продуктов (сушеная и копченая паприка и семга). Значения степени открытия (99–101%) подтверждают отсутствие матричных эффектов и практическую применимость метода.

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, химически модифицированные электроды, наноструктуры оксидов металлов, азокрасители, судан I, анализ пищевых продуктов.

### Введение

Синтетические красители различной природы активно применяются в пищевой, фармацевтической, косметической и текстильной промышленности для придания привлекательного внешнего вида продукции, а также получения цвета, не имеющего природных аналогов и менее чувствительного к воздействиям окружающей среды по сравнению с природными пигментами [1, 2]. Среди синтетических красителей можно выделить большую группу азокрасителей, к которым относятся и суданы [3]. Семейство судановых красителей относится к запрещенным к применению в пищевой промышленности [4], так как проявляет канцерогенные и генотоксичные свойства [3, 5–7].

Тем не менее известны случаи использования суданов, в частности судана I, в качестве добавки в специях красного перца и паприки, а также в красной рыбе [8] с целью обеспечения более интенсивной окраски. Поэтому необходим строгий контроль присутствия суданов в продуктах питания. Среди суданов следует отметить судан I (2-гидроксифталин-1-азобензол) (рис. 1), который является

простейшим по структуре, и все остальные красители суданового ряда могут рассматриваться как его производные.

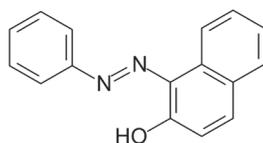


Рис. 1. Структура судана I

Для определения судана I, в том числе одновременно с другими синтетическими азокрасителями, традиционно применяют хроматографические методы, в первую очередь жидкостную хроматографию с различными типами детектирования (УФ- и диодно-матричным) [9–12]. В ряде случаев используют предварительную твердофазную экстракцию на магнитных слоистых двойных гидроксидах состава Fe@NiAl [10] или наночастицах диоксида кремния [11]. В последнее время все большее внимание уделяется масс-спектрометрическому детектированию [13–15], обеспечивающему высокую селективность идентификации красителей. Однако хроматографические методы достаточно затратны с экономической точки зрения, требуют высокой квалификации персонала и не могут быть миниатюризированы. Эти недостатки успешно исключаются при использовании электрохимических методов анализа, характеризующихся простотой, экспрессностью, доступностью оборудования, возможностью миниатюризации и анализа в полевых условиях в сочетании с высокой чувствительностью и селективностью определения суданов [16].

Тем не менее судан I не получил большого внимания в качестве аналита, что обусловлено низкой чувствительностью отклика классических электродов из углеродных материалов. Описан способ определения судана I в напитках, содержащих краситель желтый «солнечный закат», на ртутном каплюющем электроде после адсорбционного концентрирования [17], но подход не применим на практике ввиду токсичности паров ртути и запрета на использование ртутных электродов в большинстве стран мира. Оригинальный подход к определению судана I заключается в окислении его комплекса с медью(II) на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) в среде фосфатного буферного раствора pH 5.0, содержащего 75% метанола. Диапазоны определяемых содержаний красителя составляют 0.04–0.09 и 0.09–5.3 мкМ с пределом обнаружения 0.71 нМ [18]. Недостатком подхода является ограниченная селективность в присутствии других азокрасителей, а также необходимость использования значительных избытков меди(II), что может приводить к образованию комплексов с широким кругом органических соединений, которые обычно входят в состав объектов анализа.

Расширению возможностей методов электроанализа способствовало развитие химически модифицированных электродов, что позволило разработать ряд способов вольтамперометрического определения судана I. Среди модификаторов можно выделить углеродные наноматериалы (многостенные углеродные нанотрубки [19], графен [20]) и их комбинации с металлоорганической каркасной структурой MOF-5 [21], наночастицами металлов [22–24], наночастицами MoS<sub>2</sub> [25], иерархическими наноструктурами MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [26]. Ряд электродов основан на модификации электродной поверхности наночастицами оксидов металлов [27, 28], композитом Ti/Fe/CuO [29], наночастицами Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [30], допированными La<sup>3+</sup> наночастицами Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [31]. Разработаны СУЭ, модифицированные

различными комбинациями наноматериалов (композитом наночастиц CuO и 3D N-допированного пористого углерода [32] или послойным сочетанием наночастиц рутения, поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната и карбида титана [33]). Достигнутые аналитические характеристики судана I обобщены в табл. 1.

Табл. 1

Аналитические характеристики электрохимического определения судана I на химически модифицированных электродах

Электрод	Метод	Предел обнаружения, мкМ	Диапазон определяемых содержаний, мкМ	Ссылка
МУНТ <sup>1</sup> -хитозан/СУЭ	ДИВ <sup>2</sup>	0.030	0.10–1.0	[19]
Графен/СУЭ	АдЦВА <sup>3</sup> в ДДС <sup>4</sup>	0.040	0.075–7.50	[20]
Металлорганическая каркасная структура MOF-5/МУНТ/СУЭ	ДИВ	0.0318	0.05–50	[21]
Карбоксилированные МУНТ/Au НЧ <sup>5</sup> /СУЭ	А <sup>6</sup>	0.004	10–260	[22]
Pt НЧ/Графен-β-циклодекстрин/СУЭ	ДИВ	0.0016	0.005–68.68	[23]
Пропитанный композитом Ag НЧ-ОГ <sub>восс</sub> <sup>7</sup> бумажный электрод	ДИВ	0.0413	0.050–150	[24]
Нанокompозит наночастиц MoS <sub>2</sub> и карбоксилированных МУНТ/СУЭ	ДИВ	0.00156	0.005–2.0 и 2.0–100	[25]
Иерархические наноструктуры MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ОГ <sub>восс</sub> /ГЭ печатный	ДИВ	0.009	0.04–580	[26]
ZnO НЧ-НММРPF <sub>6</sub> <sup>8</sup> -УПЭ	КВВ <sup>9</sup>	0.008	0.01–4.53 и 4.53–400	[27]
CdO НЧ-ВММРPF <sub>6</sub> <sup>10</sup> -УПЭ	КВВ	0.05	0.08–550	[28]
Ti/Fe/CuO композит-графитовая паста/стеклянный электрод	ДИВ	0.02	0–200	[29]
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> наночастицы/СУЭ	ДИВ	0.005	0.02–114.6	[30]
Доированные La <sup>3+</sup> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> наночастицы/ГЭ <sup>11</sup> печатный	ДИВ	0.05	0.3–300	[31]
CuO НЧ-3D доированный N пористый углерод/СУЭ	ДИВ	0.84	2.5–100	[32]
Ru НЧ/ПЭДОТ:ПСС <sup>12</sup> /Карбид титана/СУЭ	ДИВ	0.00333	0.01–100	[33]

Обозначения: <sup>1</sup> многостенные углеродные нанотрубки; <sup>2</sup> дифференциально-импульсная вольтамперометрия; <sup>3</sup> адсорбционная циклическая вольтамперометрия; <sup>4</sup> додецилсульфат натрия; <sup>5</sup> наночастицы; <sup>6</sup> амперометрия; <sup>7</sup> восстановленный оксид графена; <sup>8</sup> *n*-гексил-3-метилимидазолий гексафторфосфат; <sup>9</sup> квадратно-волновая вольтамперометрия; <sup>10</sup> 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат; <sup>11</sup> графитовый электрод; <sup>12</sup> поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат.

Определение красителя проводят в дифференциально-импульсном режиме [19, 21, 23–26, 29–33], реже используют квадратно-волновую вольтамперометрию [27, 28] и амперометрию [22]. В большинстве случаев получение модификатора предполагает сложный и длительный многоступенчатый синтез и контроль структуры получаемых материалов на каждой стадии, что усложняет процедуру изготовления электрода. В качестве объектов исследования рассматривают главным образом острый красный перец и соусы на его основе, томатную пасту и кетчуп с искусственно внесенным красителем. Кроме того, в ряде работ не уделяется достаточного внимания оценке селективности отклика электродов на судан I.

Среди эффективных модификаторов электродной поверхности можно выделить наноматериалы оксидов металлов переменной валентности (наночастицы, наностержни, наноцветки и т. д.), обеспечивающие чувствительный и селективный отклик на широкий круг органических соединений [34–36], в том числе пищевых красителей [37, 38]. Одним из примеров таких наноматериалов являются наностержни диоксида марганца  $\text{HC MnO}_2$ , проявляющие электрокаталитический эффект в редокс-реакциях различных органических соединений [39]. К достоинствам электродов на основе  $\text{HC MnO}_2$  следует отнести высокую скорость переноса заряда, большую площадь электроактивной поверхности, низкую токсичность и доступность. Представляет интерес использование  $\text{HC MnO}_2$  как модификаторов электродной поверхности для определения пищевых красителей, для которых описаны лишь единичные примеры [40–42]. Дальнейшее расширение круга анализируемых красителей представляет практический интерес.

Цель исследования состоит в разработке нового чувствительного и селективного вольтамперометрического способа определения судана I на электроде, модифицированном диспергированными в гексадецилпиридиний бромиде  $\text{HC MnO}_2$ , для контроля качества пищевых продуктов.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Реактивы.** В работе использовали 95%-ный судан I (Sigma-Aldrich, Германия), стандартный 1.0 мМ раствор которого готовили по точной навеске в метаноле (х.ч.). Для оценки мешающего влияния использовали 85%-ный тартразин и 97%-ный  $\beta$ -каротин (Sigma, США), 98%-ный рибофлавин, 99%-ную аскорбиновую и 99%-ную сорбиновую кислоты от Aldrich, Германия. Их стандартные растворы с концентрацией 10 мМ готовили растворением точной навески в метаноле (х.ч.).

В качестве модификатора электродной поверхности использовали  $\text{HC MnO}_2$  (99%, диаметр 5–30 нм и длина 80–100 нм) от Sigma-Aldrich, Германия. Их гомогенную суспензию с концентрацией 1 мг/мл получали ультразвуковым диспергированием в 1.0 мМ водном растворе гексадецилпиридиний бромида в течение 40 мин. Стандартный 1.0 мМ раствор последнего готовили по точной навеске 98%-ного гексадецилпиридиний бромида (Aldrich, Германия), которую растворяли в дистиллированной воде.

Остальные реактивы были марки х.ч. и использовались без дополнительной очистки.

**1.2. Приборы.** Вольтамперометрические измерения проводили на потенциостате/гальваностате  $\mu$ Autolab Type III (Eco Chemie B.V., Нидерланды) с программным обеспечением GPES, v. 4.9.005 (Eco Chemie B.V., Нидерланды). Для спектроскопии электрохимического импеданса использовали

потенциостат/гальваностат Autolab PGSTAT 302N с модулем FRA 32M (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды) и программным обеспечением NOVA 1.10.1.9 (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды). Электрохимические измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке объемом 10 мл. Объем рабочего раствора в ячейке составлял 4 мл. Трехэлектродная система состояла из рабочего СУЭ (CH Instruments, Inc., США,  $\varnothing$  3 мм) или модифицированного НС  $\text{MnO}_2$  СУЭ, насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭСр-10101/3 двухключевого, НПО «Измерительная техника», Россия) и свернутой спиралью платиновой проволоки длиной 6.0 см в качестве вспомогательного электрода (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Перед началом работы рабочую поверхность платиновых электродов очищали в  $\text{HNO}_3$  (1:1) в течение 3 мин и промывали дистиллированной водой.

Для определения рН фонового электролита использовали рН-метр «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Ультразвуковую обработку проводили с помощью ультразвуковой ванны WiseClean WUC-A03H (DAIHAN Scientific Co., Ltd., Республика Корея).

**1.3. Модификация электрода.** Рабочую поверхность СУЭ обновляли механически, полируя оксидом алюминия с размером частиц 0.05 мкм, ополаскивали ацетоном и дистиллированной водой. Затем электрод модифицировали нанесением на электродную поверхность 5 мкл суспензии НС  $\text{MnO}_2$  с последующим испарением растворителя при комнатной температуре в течение 10 мин.

**1.4. Методика эксперимента.** Для вольтамперометрических измерений в электрохимическую ячейку помещали фоновый электролит (фосфатный буферный раствор, рН которого варьировали), опускали рабочий (СУЭ или модифицированный СУЭ), вспомогательный и хлоридсеребряный электроды и проводили пятикратное сканирование потенциала. Затем в ячейку вносили аликвоту раствора красителя, долю метанола доводили до 2.5% и регистрировали циклические вольтамперограммы в диапазоне от 0.0 до 1.2 В со скоростью сканирования потенциала 100 мВ/с. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы регистрировали в диапазоне от 0.0 до 0.9 В при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с. Параметры импульса варьировали. Для расчета параметров дифференциально-импульсных вольтамперограмм использовали вычитание фоновой кривой в программе GPES, v. 4.9.005 (Eco Chemie B.V., Нидерланды).

Хроноамперограммы регистрировали при потенциале 0.45 В в присутствии 1.0 мМ  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на фоне 0.1 М КСl. Время электролиза составляло 75 с.

Измерение электрохимического импеданса проводили в присутствии 1.0 мМ  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  на фоне 0.1 М КСl в диапазоне частот 10 кГц – 0.04 Гц (12 точек на порядок) с амплитудой 5 мВ при потенциале поляризации 0.23 В. Потенциал рассчитывали как полусумму пиков окисления и восстановления редокс-пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

Все измерения проводили при комнатной температуре ( $25 \pm 2$  °С).

**1.5. Анализ продуктов питания.** В работе использовали коммерческие образцы специй (сушеная и копченая паприка) и охлажденную семгу. К точной навеске измельченного образца ( $1.0000 \pm 0.0002$  г) добавляли навеску 0.80, 2.0 или 4.0 мг судана I и тщательно перемешивали смесь. Затем к полученному образцу добавляли 10 мл метанола и помещали на 10 мин в ультразвуковую ванну. После разделения фаз отбирали надосадочную жидкость и доводили объем метанола до 10 мл. Затем проводили вольтамперометрическое определе-

ние судана I в дифференциально-импульсном режиме (амплитуда импульса – 100 мВ, время импульса – 25 мс). Параметры электролиза аналогичны описанным в п. 1.4.

**1.6. Статистическая обработка результатов исследования.** Все результаты представлены как  $X \pm \Delta X$ , где  $X$  – среднее значение и  $\Delta X$  – доверительный интервал, рассчитанные на основе пяти параллельных измерений при доверительной вероятности 0.95. Для характеристики случайной погрешности использовали величину относительного стандартного отклонения ( $s_r$ ).

Предел обнаружения рассчитывали по формуле  $3S_a/b$ , где  $S_a$  – величина стандартного отклонения для отрезка, отсекаемого градуировочной зависимостью на оси  $Y$ , а  $b$  – тангенс угла наклона градуировочной зависимости.

Регрессионный анализ проводили с помощью программы OriginPro 8.1 (OriginLab, США). Для линейных зависимостей значения  $a$  и  $b$  представляли как среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение (SD).

## 2. Результаты и обсуждение

**2.1. Вольтамперометрическое поведение судана I на стеклоуглеродном и модифицированном электродах.** Краситель электроактивен на СУЭ в условиях циклической вольтамперометрии на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0. На вольтамперограммах регистрируется необратимый пик окисления при 0.70 В, токи окисления составляют  $0.16 \pm 0.01$  мкА (рис. 2, кривая 2).

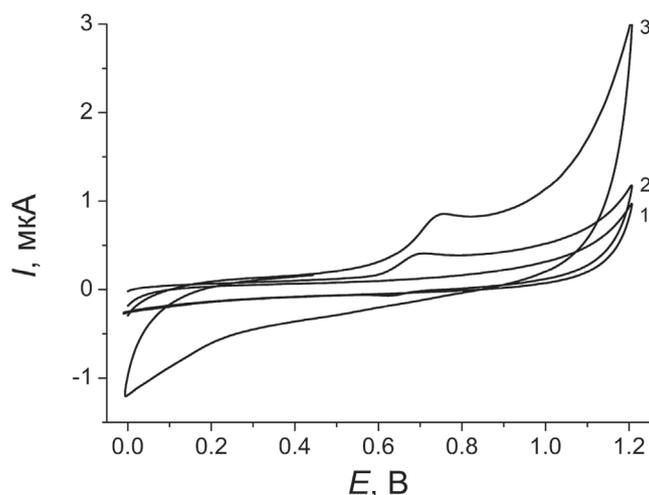


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы 5.0 мкМ судана I на СУЭ (кривая 2) и СУЭ/НС  $MnO_2$  (кривая 3) на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0, скорость сканирования потенциала – 100 мВ/с

Для решения практических задач необходимо повысить чувствительность отклика судана I, что может быть реализовано за счет модификации электродной поверхности НС  $MnO_2$ , диспергированными в гексадецилпиридиний бромиде. Такая модификация электродной поверхности обеспечивает значительное увеличение ее эффективной площади ( $70 \pm 2$  мм<sup>2</sup> относительно  $8.9 \pm 0.3$  мм<sup>2</sup> для СУЭ) согласно данным по окислению ферроцианид-ионов в условиях циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии с применением уравнений Рэндлса – Шевича и Коттрелла соответственно [43]. Данные спектроскопии

электрохимического импеданса (рис. 3) свидетельствуют об уменьшении сопротивления переносу заряда на модифицированном электроде по сравнению с СУЭ ( $1.0 \pm 0.2$  и  $72 \pm 3$  кОм соответственно). Это говорит об увеличении скорости переноса электрона на модифицированном электроде, что подтверждается результатами расчетов гетерогенной константы скорости переноса электрона ( $k_{et}$ ) согласно уравнению 1 [44]

$$k_{et} = \frac{RT}{F^2 n^2 R_{ct} A c}, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К),  $T$  – температура (К),  $F$  – константа Фарадея 96485 (Кл/моль),  $n$  – число электронов, участвующих в редокс-реакции,  $R_{ct}$  – сопротивление переносу заряда (Ом),  $A$  – эффективная площадь поверхности электрода ( $\text{см}^2$ ),  $c$  – концентрация (моль/ $\text{см}^3$ ). Значения гетерогенной константы скорости переноса электрона составили  $4.15 \times 10^{-5}$  и  $3.80 \times 10^{-4}$  см/с для СУЭ и СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$  соответственно.

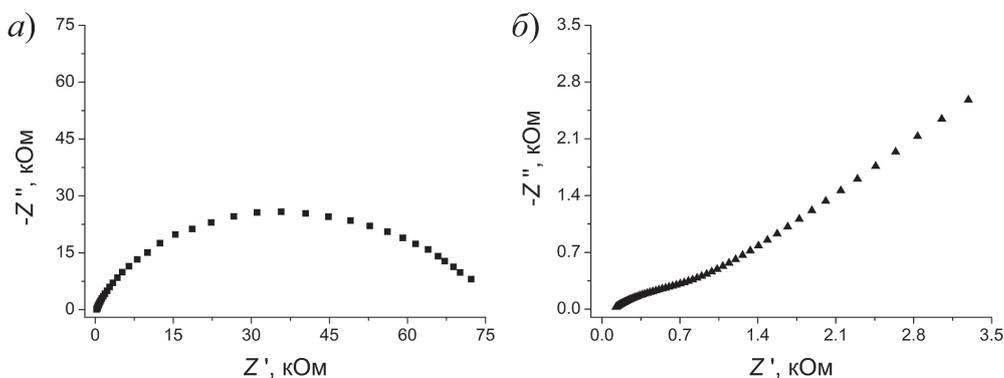


Рис. 3. Диаграммы Найквиста для электродов в присутствии 1.0 мМ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -ионов в 0.1 М КСl при 0.23 В: а) СУЭ; б) СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$ , диапазон частот – 10 кГц – 0.04 Гц, амплитуда – 5 мВ

Значение элемента постоянной фазы для СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$  увеличивается в 29 раз по сравнению с СУЭ ( $108 \pm 6$  и  $3.7 \pm 0.2$  мкОм $^{-1}$  соответственно), что обусловлено пористой структурой поверхности электрода и ростом ее суммарного заряда за счет присутствия положительно заряженных молекул гексадецилпиридиниевых фрагментов в составе модификатора.

Полученные данные подтверждают эффективность использования НС  $\text{MnO}_2$  в качестве модифицирующего покрытия.

Для судана I на СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$  наблюдается анодное смещение потенциала окисления на 40 мВ и увеличение токов окисления красителя в 1.6 раза (рис. 2, кривая 3), что говорит о перспективности применения НС  $\text{MnO}_2$ -модифицированного электрода для аналитических целей.

**2.2. Электроокисление судана I на модифицированном электроде.** Изучено влияние pH фосфатного буферного раствора на вольтамперные характеристики судана I (рис. 4). Установлено, что потенциал окисления смещается в область меньших значений по мере увеличения pH (рис. 4, а), что подтверждает участие протонов в электродной реакции и согласуется со структурой красителя. Токи окисления статистически значимо увеличиваются с ростом pH, достигая макси-

му при pH 6.5, а затем уменьшаются (рис. 4, б). Поэтому дальнейшие исследования проводили в среде фосфатного буферного раствора pH 6.5.

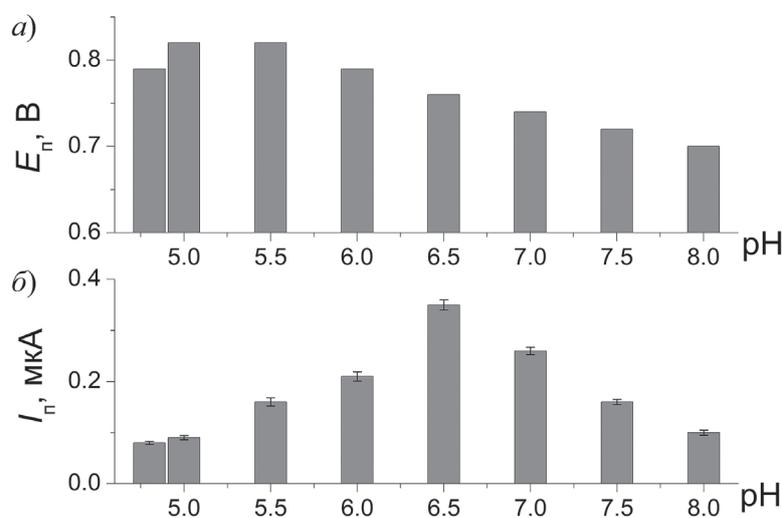


Рис. 4. Влияние pH фосфатного буферного раствора на вольтамперные характеристики 5.0 мкМ судана I на СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$ : а) изменение потенциала пика окисления; б) изменение токов пика окисления

Варьирование скорости сканирования потенциала в диапазоне 10–150 мВ/с показало, что окисление судана I протекает необратимо. Потенциал окисления незначительно смещается в анодную область с ростом скорости сканирования (рис. 5), что свидетельствует о необратимости электродной реакции, а также возможности протекания последующей химической реакции. Коэффициент анодного переноса, рассчитанный из тангенса угла наклона зависимости Тафеля, составил 0.39.

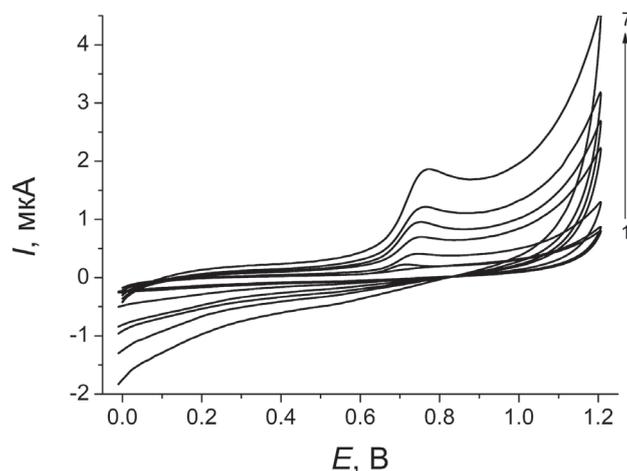


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 10 мкМ судана I на СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$  при варьировании скорости сканирования потенциала (10 (кривая 2), 25 (3), 50 (4), 75 (5), 100 (6) и 150 (7) мВ/с) на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5 (кривая 1)

Токи пика окисления судана I линейно зависят как от скорости сканирования потенциала, так и от квадратного корня из скорости сканирования, а тангенс

угла наклона логарифмической зависимости  $\ln I_n = f(\ln v)$  равен 0.81 (табл. 2). Это позволяет сделать вывод о смешанной природе электродного процесса, т. е. о вкладе как диффузии, так и адсорбции аналита.

Табл. 2

Параметры линейных зависимостей токов окисления судана I при варьировании скорости сканирования потенциала

Уравнение	$a \pm SD$	$b \pm SD$	$R^2$
$I_n (\text{мкА}) = a + bv (\text{мВ/с})$	$0.047 \pm 0.009$	$0.0051 \pm 0.0001$	0.9978
$I_n (\text{мкА}) = a + bv^{1/2} (\text{мВ/с})$	$-0.21 \pm 0.06$	$0.078 \pm 0.007$	0.9619
$\ln I_n (\text{мкА}) = a + b \ln v (\text{В/с})$	$1.27 \pm 0.06$	$0.81 \pm 0.02$	0.9975

Исходя из структуры красителя и литературных данных [28, 45], можно считать, что реакция окисления протекает с образованием феноксильного радикала (рис. 6), который может вступать в последующие химические реакции.

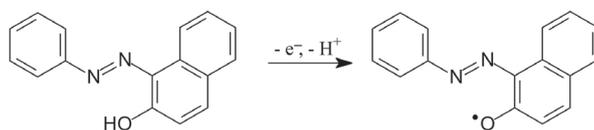


Рис. 6. Схема электроокисления судана I на СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$

**2.3. Дифференциально-импульсная вольтамперометрия судана I.** Определение судана I проводили в дифференциально-импульсном режиме. Варьирование параметров импульса (амплитуды от 25 до 100 мВ и времени от 25 до 100 мс) показало, что максимальные токи пиков окисления судана I достигаются при амплитуде импульса 100 мВ и времени импульса 25 мс.

В этих условиях на вольтамперограммах регистрируется четкий пик окисления судана I при 0.68 В (рис. 7), токи которого линейно растут с увеличением концентрации красителя в диапазонах 0.050–2.5 и 2.5–25 мкМ.

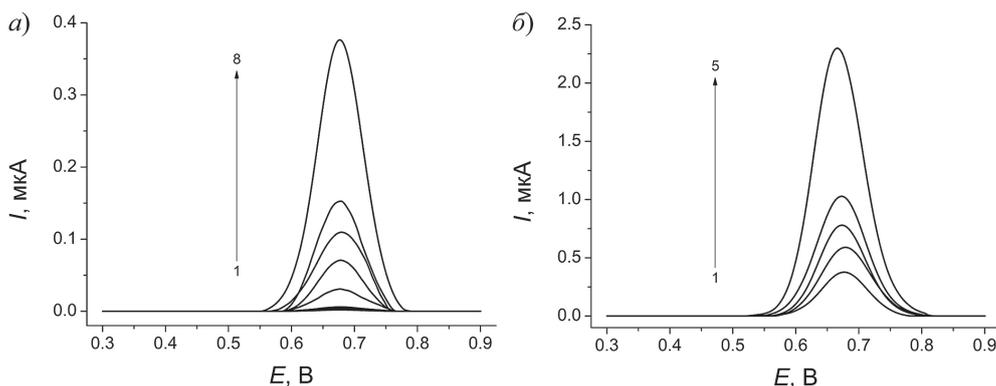


Рис. 7. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с вычетом фоновой кривой для различных концентраций судана I на СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$  на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5: а) 1 – 0.050, 2 – 0.075, 3 – 0.10, 4 – 0.25, 5 – 0.50, 6 – 0.75, 7 – 1.0, 8 – 2.5 мкМ; б) 1 – 2.5, 2 – 5.0, 3 – 7.5, 4 – 10, 5 – 25 мкМ. Амплитуда импульса – 100 мВ, время импульса – 25 мс, скорость сканирования потенциала – 20 мВ/с

Соответствующие зависимости описываются уравнениями 2 и 3 для первого и второго диапазонов соответственно.

$$I_{\text{п}} \text{ (мкА)} = (-0.007 \pm 0.007) + (155.3 \pm 0.7) \times 10^3 c \text{ (М)} \quad R^2 = 0.9998, \quad (2)$$

$$I_{\text{п}} \text{ (мкА)} = (0.158 \pm 0.009) + (85.6 \pm 0.7) \times 10^3 c \text{ (М)} \quad R^2 = 0.9997. \quad (3)$$

Значение тангенса угла наклона градуировочной зависимости свидетельствует о высокой чувствительности отклика электрода на судан I. Предел обнаружения составляет 13.5 нМ. Полученные аналитические характеристики сопоставимы или превосходят представленные в табл. 1 для других модифицированных электродов. Кроме того, предложенный электрод проще в изготовлении и не требует сложного многоступенчатого синтеза наноматериалов и контроля их химического состава и характеристик на каждом этапе.

Точность разработанного подхода оценена на модельных растворах судана I (табл. 3) на шести уровнях концентрации. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 2%, подтверждая отсутствие случайных погрешностей определения, а также высокую воспроизводимость результатов определения красителя, так как после каждого измерения проводили обновление электродной поверхности. Значения меры правильности свидетельствуют о высокой точности предложенного способа определения судана I.

Табл. 3

Результаты вольтамперометрического определения судана I в модельных растворах на СУЭ/НС MnO<sub>2</sub> на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5 (n = 5; P = 0.95)

Введено, мкМ	Найдено, мкМ	s <sub>r</sub>	R, %
0.050	0.051 ± 0.003	0.02	101 ± 2
0.10	0.100 ± 0.003	0.02	101 ± 3
0.50	0.50 ± 0.01	0.02	100 ± 2
2.5	2.51 ± 0.02	0.008	100 ± 1
7.5	7.53 ± 0.08	0.008	100 ± 1
25	25.2 ± 0.2	0.007	101 ± 1

Рассмотрена селективность определения судана I в присутствии типичных компонентов продуктов питания, способных оказывать мешающее влияние, а также других красителей. Исследование проводили при концентрации судана 1.0 мкМ. Установлено, что тысячекратные избытки неорганических ионов (K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), стократные избытки углеводов (глюкоза, сахароза, фруктоза, рамноза и крахмал) не окисляются в рассматриваемой области потенциалов и не оказывают влияния на пик окисления судана I. Аскорбиновая кислота при концентрации 10 мкМ не дает пиков окисления на вольтамперограммах в электрохимическом окне от 0.0 до 0.9 В. Для смесей судана I с аскорбиновой кислотой регистрируется лишь четко выраженный пик окисления судана I, токи которого соответствуют таковым для индивидуального красителя, что позволяет говорить об отсутствии мешающего влияния аскорбиновой кислоты. Сорбиновая кислота электрохимически неактивна на СУЭ/НС MnO<sub>2</sub>, и ее стократные избытки не оказывают влияния на вольтамперометрический отклик судана I. Оценено поведение других красителей, применяемых в пищевой промышленности, на разработанном электроде. Показано, что тартразин и краситель желтый «солнечный закат» окисляются при 0.74 и 0.66 В соответственно. Различие в потенциалах окисления недостаточно для получения разрешенных пиков окисления в их смесях с суданом I. Рибофлавин не окисляется в рассматриваемой области потенциалов, и его пяти-

десятикратные избытки не мешают определению судана I. Другой краситель –  $\beta$ -каротин – нерастворим в полярных растворителях, поэтому не экстрагируется метанолом из реальных объектов. Таким образом, СУЭ/НС  $MnO_2$  демонстрирует достаточную селективность отклика на судан I.

**2.4. Вольтамперометрическое определение судана I в пищевых продуктах.** Предложенный способ апробирован на реальных объектах (паприка и мясо семги) в сочетании с предварительной ультразвуковой экстракцией судана I метанолом.

На вольтамперограммах экстрактов присутствуют пики окисления при 0.25–0.26 и 0.42–0.43 В для сушеной и копченой паприки (рис. 8, а и б соответственно). Для экстракта из мяса семги отсутствуют какие-либо ступени окисления (рис. 8, в).

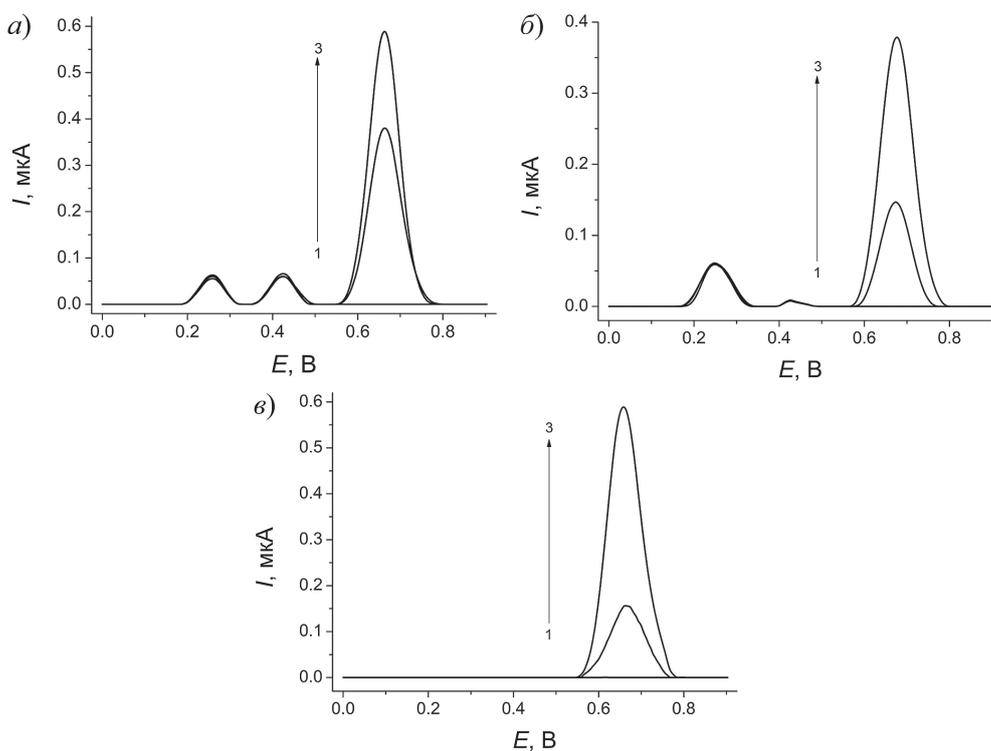


Рис. 8. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с вычетом фоновой кривой экстрактов паприки и мяса семги на СУЭ/НС  $MnO_2$  на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5: а) 1 – 12.5 мкл экстракта сушеной паприки, 2 – 12.5 мкл экстракта, содержащего 2.0 мг судана I, 3 – 12.5 мкл экстракта, содержащего 4.0 мг судана I; б) 1 – 12.5 мкл экстракта копченой паприки, 2 – 12.5 мкл экстракта, содержащего 0.80 мг судана I, 3 – 12.5 мкл экстракта, содержащего 2.0 мг судана I; в) 1 – 12.5 мкл экстракта мяса семги, 2 – 12.5 мкл экстракта, содержащего 0.80 мг судана I, 3 – 12.5 мкл экстракта, содержащего 4.0 мг судана I. Амплитуда импульса – 100 мВ, время импульса – 25 мс, скорость сканирования потенциала – 20 мВ/с

Для всех рассматриваемых образцов на вольтамперограммах отсутствуют ступени при потенциале окисления судана I, что говорит об отсутствии в них красителя. Для экстрактов, полученных из образцов с добавлением судана I, регистрируется четко выраженный пик окисления при 0.68 В (рис. 8, кривые 2 и 3), высота которого зависит от количества добавленного в образец красителя. При

этом для паприки сохраняются неизменными характерные пики, причем пик в области 0.42–0.43 В полностью разрешен с пиком окисления судана I.

Результаты определения судана I в паприке и семге представлены в табл. 4. Значения степени открытия (99–101%) подтверждают правильность полученных данных и отсутствие матричных эффектов при вольтамперометрическом определении судана I с помощью разработанного электрода.

Табл. 4

Результаты вольтамперометрического определения судана I в паприке и семге на СУЭ/НС  $\text{MnO}_2$  на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.5 ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

Образец	Введено, мг/г	Найдено, мг/г	$s_r$	$R$ , %
Сушеная паприка	2.0	$1.98 \pm 0.06$	0.02	$99 \pm 3$
	4.0	$3.97 \pm 0.05$	0.01	$99 \pm 2$
Копченая паприка	0.80	$0.80 \pm 0.02$	0.02	$100 \pm 2$
	2.0	$2.00 \pm 0.05$	0.02	$100 \pm 3$
Семга охлажденная	0.80	$0.81 \pm 0.02$	0.02	$101 \pm 3$
	4.0	$3.97 \pm 0.05$	0.008	$99 \pm 1$

### Заключение

Впервые предложен электрод, модифицированный НС  $\text{MnO}_2$ , диспергированными в гексадецилпиридиний бромиде, для прямого вольтамперометрического определения судана I, использование которого недопустимо в пищевой промышленности. Сочетание наноматериала с поверхностно-активным веществом в качестве модификатора электродной поверхности обеспечивает стабилизацию суспензии НС  $\text{MnO}_2$ , а также возможность гидрофобного взаимодействия с анализом, что обуславливает концентрирование судана на электроде. Подход характеризуется простотой изготовления электрода, экспрессностью, экономичностью, высокой точностью и достаточной селективностью, что расширяет возможности его практического применения в рутинной лабораторной практике для контроля качества пищевых продуктов. Для исключения стадии обновления электродной поверхности после каждого измерения в качестве подложки для иммобилизации НС  $\text{MnO}_2$  можно использовать одноразовые печатные электроды.

**Благодарности.** Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета «Приоритет-2030».

### Литература

1. *Msagati T.A.M.* Chemistry of food additives and preservatives. Chichester: John Wiley & Sons, 2012. 336 p. <https://doi.org/10.1002/9781118274132>.
2. *König J.* 2 – Food colour additives of synthetic origin // Colour Additives for Foods and Beverages / Ed. by M.J. Scotter. Amsterdam: Woodhead Publ., 2015. P. 35–60. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-011-8.00002-7>.
3. *Chung K.-T.* Azo dyes and human health: A review. J. Environ. Sci. Health, Part C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev., 2016. V. 34, No. 4. P. 233–261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.123660>.
4. *Damant A.P.* 8 – Food colourants // Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of Dyes / Ed. by M. Clark. Amsterdam: Woodhead Publ., 2011. V. 2. P. 252–305. <https://doi.org/10.1533/9780857094919.2.252>.

5. European Food Safety Authority. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) to review the toxicology of a number of dyes illegally present in food in the EU // *EFSA J.* 2005. V. 3, No. 9. Art. 263. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.263>.
6. *Bienstock R.J., Perera L., Pasquinelli M.A.* Molecular modeling study of the genotoxicity of the Sudan I and Sudan II azo dyes and their metabolites // *Front. Chem.* 2022. V. 10. Art. 880782. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.880782>.
7. *Stiborová M., Martínek V., Rydlova H., Hodek P., Frei E.* Sudan I is a potential carcinogen for humans: Evidence for its metabolic activation and detoxication by human recombinant cytochrome P450 1A1 and liver microsomes // *Cancer Res.* 2002. V. 62, No. 20. P. 5678–5684.
8. *Food Fraud: A Global Threat with Public Health and Economic Consequences* / Ed. by R.S. Hellberg, K. Everstine, S.A. Sklare. N.Y.: Acad. Press, 2021. 414 p. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00952-4>.
9. МУК 4.1.2483-09. Определение непищевых красителей Судан I, Судан II, Судан III, Судан IV и Para Red в пищевых продуктах и биологически активных добавках к пище. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 10 с.
10. *Zhou Q., Wu Y., Yuan Y., Zhou X., Wang H., Tong Y., Zhan Y., Sun Y., Sheng X.* Determination of Sudan red contaminants at trace level from water samples by magnetic solid-phase extraction using Fe@NiAl-layered double hydroxide coupled with HPLC // *Environ. Sci. Eur.* 2019. V. 31, No. 1. Art. 34. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0215-z>.
11. *Pham T.C., Dang X.T., Nguyen B.N., Vu T.T.* Determination of Sudan I and II in food by high-performance liquid chromatography after simultaneous adsorption on nanosilica // *J. Anal. Methods Chem.* 2021. V. 2021. Art. 6664463. <https://doi.org/10.1155/2021/6664463>.
12. *Nie X., Xie Y., Wang Q., Wei H., Xie C., Li Y., Wang B., Li Y.* Rapid determination of Sudan dyes in chilli products using ultra-high-performance supercritical fluid chromatography-photodiode array detection // *CyTA – J. Food.* 2021. V. 19, No. 1. P. 560–570. <https://doi.org/10.1080/19476337.2021.1925746>.
13. *Botek P., Poustka J., Hajšlová J.* Determination of banned dyes in spices by liquid chromatography–mass spectrometry // *Czech J. Food Sci.* 2007. V. 25, No. 1. P. 17–24. <https://doi.org/10.17221/737-CJFS>.
14. *Al Tamim A., AlRabeh M., Al Tamimi A., AlAjlan A., Alowaifeer A.* Fast and simple method for the detection and quantification of 15 synthetic dyes in sauce, cotton candy, and pickle by liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *Arabian J. Chem.* 2020. V. 13, No. 2. P. 3882–3888. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.09.008>.
15. *Moreno-Gonzalez D., Jáč P., Švec F., Nováková L.* Determination of Sudan dyes in chili products by micellar electrokinetic chromatography-MS/MS using a volatile surfactant // *Food Chem.* 2020. V. 310. Art. 125963. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125963>.
16. *Chen Y., Mao S., Chen F., Zhao S., Su W., Fu L., Zare N., Karimi F.* Electrochemical detection of Sudan red series azo dyes: Bibliometrics based analysis // *Food Chem. Toxicol.* 2022. V. 163. Art. 112960. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112960>.
17. *Gómez M., Arancibia V., Aliaga M., Núñez C., Rojas-Romo C.* Determination of Sudan I in drinks containing Sunset yellow by adsorptive stripping voltammetry // *Food Chem.* 2016. V. 212. P. 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.183>.
18. *Karaboduk K., Hasdemir E.* Voltammetric determination of Sudan I in food samples using its Cu(II) compound // *Food Technol. Biotechnol.* 2018. V. 56, No. 4. P. 573–580. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.04.18.5679>.
19. *Wu M., Tang W., Guimarães J., Wang Q., He P., Fang Y.* Electrochemical detection of Sudan I using a multi-walled carbon nanotube/chitosan composite modified glassy carbon electrode // *Am. J. Anal. Chem.* 2013. V. 4, No. 6A. P. 1–6. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.46A001>.
20. *Ma X., Chao M., Wang Z.* Electrochemical determination of Sudan I in food samples at graphene modified glassy carbon electrode based on the enhancement ef-

- fect of sodium dodecyl sulphonate // *Food Chem.* 2013. V. 138, Nos. 2–3. P. 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.004>.
21. *Li X., Sun X., Li M.* Detection of Sudan I in foods by a MOF-5/MWCNT modified electrode // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5, No 41. P. 12777–12784. <https://doi.org/10.1002/slct.202003559>.
  22. *Yang L., Wang S., Zhang L.* Electrochemical sensor based on MWCNTs/AuNPs/GCE for sensitive determination of Sudan I content in food samples // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15, No. 11. P. 11168–11179. <https://doi.org/10.20964/2020.11.77>.
  23. *Palanisamy S., Kokulnathan T., Chen S.-M., Velusamy V., Ramaraj S.K.* Voltammetric determination of Sudan I in food samples based on platinum nanoparticles decorated on graphene- $\beta$ -cyclodextrin modified electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 794. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.03.041>.
  24. *Meng F., Qin Y., Zhang W., Chen F., Zheng L., Xing J., Aihaiti A., Zhang M.* Amplified electrochemical sensor employing Ag NPs functionalized graphene paper electrode for high sensitive analysis of Sudan I // *Food Chem.* 2022. V. 371. Art. 131204. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131204>.
  25. *Wu Q., Ji C., Zhang L., Shi Q., Wu Y., Tao H.* A simple sensing platform based on a 1T@2H-MoS<sub>2</sub>/cMWCNTs composite modified electrode for ultrasensitive detection of illegal Sudan I dye in food samples // *Anal. Methods.* 2022. V. 14, No. 5. P. 549–559. <https://doi.org/10.1039/D1AY01775F>.
  26. *Beitollahi H., Tajik S., Nejad F.G., Askari M.B., Salarizadeh P.* Electroanalytical performance of hierarchical nanostructures of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on reduced graphene oxide modified screen-printed electrode for the sensitive determination of Sudan I // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2021. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1974422>.
  27. *Raoof J.B., Teymoori N., Khalilzadeh M.A.* ZnO nanoparticle ionic liquids carbon paste electrode as a voltammetric sensor for determination of Sudan I in the presence of vitamin B<sub>6</sub> in food samples // *Food Anal. Methods.* 2015. V. 8, No. 4. P. 885–892. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9962-z>.
  28. *Pahlavan A., Rezanejad N., Karimi-Maleh H., Jamali M.R., Abbasghorbani M., Beitollahi H., Atar N.* Voltammetric nanostructure-based sensor for determination of sudan I in food samples // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10, No. 4. P. 3644–3656. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06568-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06568-9).
  29. *Kumari R., Kumar H., Sharma R., Yadav A., Kumar G., Tundwal A., Dhayal A., Sharma A.* Highly sensitive amperometric food sensor for Sudan-I dye using nanocomposites modified working electrode // *Microchem. J.* 2023. V. 193. Art. 109078. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109078>.
  30. *Vinothkumar V., Sangili A., Chen S.-M., Chen T.-W., Abinaya M., Sethupathi V.* Voltammetric determination of Sudan I by using Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets modified glassy carbon electrode // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15, No. 3. P. 2414–2429. <https://doi.org/10.20964/2020.03.08>.
  31. *Mahmoudi-Moghaddam H., Tajik S., Beitollahi H.* Highly sensitive electrochemical sensor based on La<sup>3+</sup>-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocubes for determination of sudan I content in food samples // *Food Chem.* 2019. V. 286. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.143>.
  32. *Ye Q., Chen X., Yang J., Wu D., Ma J., Kong Y.* Fabrication of CuO nanoparticles-decorated 3D N-doped porous carbon as electrochemical sensing platform for the detection of Sudan I // *Food Chem.* 2019. V. 287. P. 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.108>.
  33. *Deng L., Yuan J., Huang H., Xie S., Xu J., Yue R.* Fabrication of hierarchical Ru/PEDOT:PSS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> nanocomposites as electrochemical sensing platforms for highly sensitive Sudan I detection in food // *Food Chem.* 2022. V. 372. Art. 131212. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131212>.
  34. *Fazio E., Spadaro S., Corsaro C., Neri G., Leonardi S.G., Neri F., Lavanya N., Sekar C., Donato N., Neri G.* Metal-oxide based nanomaterials: Synthesis, characterization

- and their applications in electrical and electrochemical sensors // *Sensors*. 2021. V. 21, No. 7. Art. 2494. <https://doi.org/10.3390/s21072494>.
35. Ziyatdinova G., Gimadutdinova L. Cerium(IV) and iron(III) oxides nanoparticles based voltammetric sensor for the sensitive and selective determination of lipoic acid // *Sensors*. 2021. V. 21. No 22. Art. 7639. <https://doi.org/10.3390/s21227639>.
  36. Agnihotri A.S., Varghese A., Nidhin M. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2021. V. 4. Art. 100072. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100072>.
  37. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение тартразина на электроде, модифицированном наночастицами диоксида церия и цетилтрифенилфосфоний бромидом // *Журнал аналит. химии*. 2022. Т. 77, № 6. С. 514–521. <https://doi.org/10.31857/S0044450222060202>.
  38. Baytak A.K., Akbaş E., Aslanoglu M. A novel voltammetric platform based on dysprosium oxide for the sensitive determination of sunset yellow in the presence of tartrazine // *Anal. Chim. Acta*. 2019. V. 1087. P. 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.055>.
  39. Sohal N., Maity B., Shetti N.P., Basu S. Biosensors based on MnO<sub>2</sub> nanostructures: A review. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4, No. 3. P. 2285–2302. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c03380>.
  40. Wu Y., Deng P., Tian Y., Magesa F., Liu J., Li G., He Q. Construction of effective electrochemical sensor for the determination of quinoline yellow based on different morphologies of manganese dioxide functionalized graphene // *J. Food Compos. Anal.* 2019. V. 84. Art. 103280. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103280>.
  41. Ding Z., Deng P., Wu Y., Tian Y., Li G., Liu J., He Q. A novel modified electrode for detection of the food colorant sunset yellow based on nanohybrid of MnO<sub>2</sub> nanorods-decorated electrochemically reduced graphene oxide. *Molecules*. 2019. V. 24, No. 6. Art. 1178. <https://doi.org/10.3390/molecules24061178>.
  42. Gimadutdinova L., Ziyatdinova G., Davletshin R. Selective voltammetric sensor for the simultaneous quantification of tartrazine and brilliant blue FCF. *Sensors*. 2023. V. 23, No. 3. Art. 1094. <https://doi.org/10.3390/s23031094>.
  43. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
  44. Randviir E.P. A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 286. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.021>.
  45. Gan T., Sun J., He M., Wang L. Highly sensitive electrochemical sensor for Sudan I based on graphene decorated with mesoporous TiO<sub>2</sub> // *Ionics*. 2014. V. 20, No. 1. P. 89–95. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0951-9>.

Поступила в редакцию 21.08.2023

Принята к публикации 15.09.2023

---

**Гимадутдинова Лилия Тимуровна**, аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [liliya.gimadutdinova@gmail.com](mailto:liliya.gimadutdinova@gmail.com)

**Зиятдинова Гузель Камилевна**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [Ziyatdinovag@mail.ru](mailto:Ziyatdinovag@mail.ru)

## ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.374-392

**Voltammetric Determination of Sudan I for Foodstuff Quality Control***L.T. Gimadutdinova*\*, *G.K. Ziyatdinova*\*\**Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*E-mail: \**liliya.gimadutdinova@gmail.com*, \*\**Ziyatdinovag@mail.ru*

Received August 21, 2023; Accepted September 15, 2023

**Abstract**

Simple and rapid determination of Sudan I, a synthetic azo dye banned in the food industry over health concerns, is needed to ensure foodstuff safety and quality. In this study, a voltammetric approach based on Sudan I oxidation at the glassy carbon electrode (GCE) modified with manganese dioxide nanorods ( $\text{MnO}_2$  NRs) dispersed in hexadecyl pyridinium bromide was developed. The effectiveness of  $\text{MnO}_2$  NRs as a modifier was confirmed by a 7.9- and 9.2-fold increase in the electroactive surface area and the electron transfer rate, respectively, as compared to GCE. The irreversible electrooxidation of Sudan I was found to be accompanied by proton transfer and controlled by both diffusion and surface processes. Differential pulse voltammetry in phosphate buffer pH 6.5 was used for analytical purposes. The linear response of the electrode to Sudan I was shown in the ranges of 0.050–2.5 and 2.5–25  $\mu\text{M}$ , with a detection limit of 13.5 nM. The developed approach was tested on dried and smoked paprika and Atlantic salmon. The obtained recovery values of 99–101% suggest that there is no matrix effect and that the method can be applied in practice.

**Keywords:** voltammetry, chemically modified electrodes, metal oxide nanostructures, azo dyes, Sudan I, food analysis

**Acknowledgments.** This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

**Figure Captions**

Fig. 1. Sudan I structure.

Fig. 2. Cyclic voltammograms of 5.0  $\mu\text{M}$  Sudan I at the GCE (curve 2) and GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs (curve 3) in phosphate buffer pH 7.0, potential scan rate 100 mV/s.

Fig. 3. Nyquist plots for the electrodes in the presence of 1.0 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -ions in 0.1 M KCl at 0.23 V: a) GCE; b) GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs, frequency range 10 kHz – 0.04 Hz, amplitude 5 mV.

Fig. 4. Effect of phosphate buffer pH on the voltammetric characteristics of 5.0  $\mu\text{M}$  Sudan I at the GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs: a) the change of the oxidation peak potential; b) the change of the oxidation peak currents.

Fig. 5. Cyclic voltammograms of 10  $\mu\text{M}$  Sudan I at the GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs at various potential scan rate (10 (curve 2), 25 (3), 50 (4), 75 (5), 100 (6), and 150 (7) mV/s) in phosphate buffer pH 6.5 (curve 1).

Fig. 6. Scheme of Sudan I electrooxidation at the GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs.

Fig. 7. Background-subtracted differential pulse voltammograms for various concentrations of Sudan I at the GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs in phosphate buffer pH 6.5: a) 1 – 0.050, 2 – 0.075, 3 – 0.10, 4 – 0.25, 5 – 0.50, 6 – 0.75, 7 – 1.0, 8 – 2.5  $\mu\text{M}$ ; b) 1 – 2.5, 2 – 5.0, 3 – 7.5, 4 – 10, 5 – 25  $\mu\text{M}$ . Pulse amplitude 100 mV, pulse time 25 ms, potential scan rate 20 mV/s.

Fig. 8. Background-subtracted differential pulse voltammograms of the extracts from paprika and Atlantic salmon meat at the GCE/ $\text{MnO}_2$  NRs in phosphate buffer pH 6.5: a) 1 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the dried

paprika extract, 2 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract containing 2.0 mg of Sudan I, 3 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract containing 4.0 mg of Sudan I; b) 1 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the smoked paprika extract, 2 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract containing 0.8 mg of Sudan I, 3 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract containing 2.0 mg of Sudan I; c) 1 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract from Atlantic salmon meat, 2 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract containing 0.8 mg of Sudan I, 3 – 12.5  $\mu\text{L}$  of the extract containing 4.0 mg of Sudan I. Pulse amplitude 100 mV, pulse time 25 ms, potential scan rate 20 mV/s.

### References

1. Msagati T.A.M. *Chemistry of Food Additives and Preservatives*. Chichester, John Wiley & Sons, 2012. 336 p. <https://doi.org/10.1002/9781118274132>.
2. König J. 2 – Food colour additives of synthetic origin. In: Scotter M.J. (Ed.) *Colour Additives for Foods and Beverages*. Amsterdam, Woodhead Publ., 2015. pp. 35–60. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-011-8.00002-7>.
3. Chung K.-T. Azo dyes and human health: A review. *J. Environ. Sci. Health, Part C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, 2016, vol. 34, no. 4. pp. 233–261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.123660>.
4. Damant A.P. 8 – Food colourants. In: Clark M. (Ed.) *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of Dyes*. Vol. 2. Amsterdam, Woodhead Publ., 2011. pp. 252–305. <https://doi.org/10.1533/9780857094919.2.252>.
5. European Food Safety Authority. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) to review the toxicology of a number of dyes illegally present in food in the EU. *EFSA J.*, 2005, vol. 3, no. 9, art. 263. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.263>.
6. Bienstock R.J., Perera L., Pasquinelli M.A. Molecular modeling study of the genotoxicity of the Sudan I and Sudan II azo dyes and their metabolites. *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, art. 880782. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.880782>.
7. Stiborová M., Martínek V., Rydlova H., Hodek P., Frei E. Sudan I is a potential carcinogen for humans: Evidence for its metabolic activation and detoxication by human recombinant cytochrome P450 1A1 and liver microsomes. *Cancer Res.*, 2002, vol. 62, no. 20, pp. 5678–5684.
8. Hellberg R.S., Everstine K., Sklare S.A. (Eds.) *Food Fraud: A Global Threat with Public Health and Economic Consequences*. New York, Acad. Press, 2021. 414 p. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00952-4>.
9. MG 4.1.2483-09. Determination of non-food dyes Sudan I, Sudan II, Sudan III, Sudan IV, and Para red in foods and dietary supplements. Moscow, Fed. Tsentr Gig. Epidemiol. Rospotrebnadzora, 2009. 10 p. (In Russian)
10. Zhou Q., Wu Y., Yuan Y., Zhou X., Wang H., Tong Y., Zhan Y., Sun Y., Sheng X. Determination of Sudan red contaminants at trace level from water samples by magnetic solid-phase extraction using Fe@NiAl-layered double hydroxide coupled with HPLC. *Environ. Sci. Eur.*, 2019, vol. 31, no. 1, art. 34. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0215-z>.
11. Pham T.C., Dang X.T., Nguyen B.N., Vu T.T. Determination of Sudan I and II in food by high-performance liquid chromatography after simultaneous adsorption on nanosilica. *J. Anal. Methods Chem.*, 2021, vol. 2021, art. 6664463. <https://doi.org/10.1155/2021/6664463>.
12. Nie X., Xie Y., Wang Q., Wei H., Xie C., Li Y., Wang B., Li Y. Rapid determination of Sudan dyes in chilli products using ultra high performance supercritical fluid chromatography-photodiode array detection. *CyTA – J. Food*, 2021, vol. 19, no. 1, pp. 560–570. <https://doi.org/10.1080/19476337.2021.1925746>.
13. Botek P., Poustka J., Hajšlová J. Determination of banned dyes in spices by liquid chromatography–mass spectrometry. *Czech J. Food Sci.*, 2007, vol. 25, no. 1, pp. 17–24. <https://doi.org/10.17221/737-CJFS>.
14. Al Tamim A., AlRabeh M., Al Tamimi A., AlAjlan A., Alowaiifeer A. Fast and simple method for the detection and quantification of 15 synthetic dyes in sauce, cotton candy, and pickle by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Arabian J. Chem.*, 2020, vol. 13, no. 2, pp. 3882–3888. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.09.008>.
15. Moreno-Gonzalez D., Jáč P., Švec F., Nováková L. Determination of Sudan dyes in chili products by micellar electrokinetic chromatography-MS/MS using a volatile surfactant. *Food Chem.*, 2020, vol. 310, art. 125963. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125963>.
16. Chen Y., Mao S., Chen F., Zhao S., Su W., Fu L., Zare N., Karimi F. Electrochemical detection of Sudan red series azo dyes: Bibliometrics based analysis. *Food Chem. Toxicol.*, 2022, vol. 163, art. 112960. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112960>.

17. Gómez M., Arancibia V., Aliaga M., Núñez C., Rojas-Romo C. Determination of Sudan I in drinks containing Sunset yellow by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chem.*, 2016, vol. 212, pp. 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.183>.
18. Karaboduk K., Hasdemir E. Voltammetric determination of Sudan 1 in food samples using its Cu(II) compound. *Food Technol. Biotechnol.*, 2018, vol. 56, no. 4, pp. 573–580. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.04.18.5679>.
19. Wu M., Tang W., Guimarães J., Wang Q., He P., Fang Y. Electrochemical detection of Sudan I using a multi-walled carbon nanotube/chitosan composite modified glassy carbon electrode. *Am. J. Anal. Chem.*, 2013, vol. 4, no. 6A, pp. 1–6. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.46A001>.
20. Ma X., Chao M., Wang Z. Electrochemical determination of Sudan I in food samples at graphene modified glassy carbon electrode based on the enhancement effect of sodium dodecyl sulphonate. *Food Chem.*, 2013, vol. 138, nos. 2–3, pp. 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.004>.
21. Li X., Sun X., Li M. Detection of Sudan I in foods by a MOF-5/MWCNT modified electrode. *ChemistrySelect*, 2020, vol. 5, no. 41, pp. 12777–12784. <https://doi.org/10.1002/slct.202003559>.
22. Yang L., Wang S., Zhang L. Electrochemical sensor based on MWCNTs/AuNPs/GCE for sensitive determination of Sudan I content in food samples. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, no. 11, pp. 11168–11179. <https://doi.org/10.20964/2020.11.77>.
23. Palanisamy S., Kokulnathan T., Chen S.-M., Velusamy V., Ramaraj S.K. Voltammetric determination of Sudan I in food samples based on platinum nanoparticles decorated on graphene- $\beta$ -cyclodextrin modified electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 794, pp. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.03.041>.
24. Meng F., Qin Y., Zhang W., Chen F., Zheng L., Xing J., Aihaiti A., Zhang M. Amplified electrochemical sensor employing Ag NPs functionalized graphene paper electrode for high sensitive analysis of Sudan I. *Food Chem.*, 2022, vol. 371, art. 131204. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131204>.
25. Wu Q., Ji C., Zhang L., Shi Q., Wu Y., Tao H. A simple sensing platform based on a IT@2H-MoS<sub>2</sub>/cMWCNTs composite modified electrode for ultrasensitive detection of illegal Sudan I dye in food samples. *Anal. Methods*, 2022, vol. 14, no. 5, pp. 549–559. <https://doi.org/10.1039/D1AY01775F>.
26. Beitollahi H., Tajik S., Nejad F.G., Askari M.B., Salarizadeh P. Electroanalytical performance of hierarchical nanostructures of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on reduced graphene oxide modified screen-printed electrode for the sensitive determination of Sudan I. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2021. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1974422>.
27. Raof J.B., Teymouri N., Khalilzadeh M.A. ZnO nanoparticle ionic liquids carbon paste electrode as a voltammetric sensor for determination of Sudan I in the presence of vitamin B6 in food samples. *Food Anal. Methods*, 2015, vol. 8, no. 4, pp. 885–892. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9962-z>.
28. Pahlavan A., Rezanejad N., Karimi-Maleh H., Jamali M.R., Abbasghorbani M., Beitollahi H., Atar N. Voltammetric nanostructure based sensor for determination of sudan I in food samples. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, no. 4, pp. 3644–3656. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06568-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06568-9).
29. Kumari R., Kumar H., Sharma R., Yadav A., Kumar G., Tundwal A., Dhayal A., Sharma A. Highly sensitive amperometric food sensor for Sudan-I dye using nanocomposites modified working electrode. *Microchem. J.*, 2023, vol. 193, art. 109078. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109078>.
30. Vinothkumar V., Sangili A., Chen S.-M., Chen T.-W., Abinaya M., Sethupathi V. Voltammetric determination of Sudan I by using Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets modified glassy carbon electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, no. 3, pp. 2414–2429. <https://doi.org/10.20964/2020.03.08>.
31. Mahmoudi-Moghaddam H., Tajik S., Beitollahi H. Highly sensitive electrochemical sensor based on La<sup>3+</sup>-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocubes for determination of sudan I content in food samples. *Food Chem.*, 2019, vol. 286, pp. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.143>.
32. Ye Q., Chen X., Yang J., Wu D., Ma J., Kong Y. Fabrication of CuO nanoparticles-decorated 3D N-doped porous carbon as electrochemical sensing platform for the detection of Sudan I. *Food Chem.*, 2019, vol. 287, pp. 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.108>.
33. Deng L., Yuan J., Huang H., Xie S., Xu J., Yue R. Fabrication of hierarchical Ru/PEDOT:PSS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> nanocomposites as electrochemical sensing platforms for highly sensitive Sudan I detection in food. *Food Chem.*, 2022, vol. 372, art. 131212. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131212>.
34. Fazio E., Spadaro S., Corsaro C., Neri G., Leonardi S.G., Neri F., Lavanya N., Sekar C., Donato N., Neri G. Metal-oxide based nanomaterials: Synthesis, characterization and their applications in electrical and electrochemical sensors. *Sensors*, 2021, vol. 21, no. 7, art. 2494. <https://doi.org/10.3390/s21072494>.

35. Ziyatdinova G., Gimadutdinova L. Cerium(IV) and iron(III) oxides nanoparticles based voltammetric sensor for the sensitive and selective determination of lipoic acid. *Sensors*, 2021, vol. 21, no. 22, art. 7639. <https://doi.org/10.3390/s21227639>.
36. Agnihotri A.S., Varghese A., M N. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, vol. 4, art. 100072. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100072>.
37. Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C. Voltammetric determination of tartrazine on an electrode modified with cerium dioxide nanoparticles and cetyltriphenylphosphonium bromide. *J. Anal. Chem.*, 2022, vol. 77, no. 6, pp. 664–670. <https://doi.org/10.1134/S106193482206017X>.
38. Baytak A.K., Akbaş E., Aslanoglu M. A novel voltammetric platform based on dysprosium oxide for the sensitive determination of sunset yellow in the presence of tartrazine. *Anal. Chim. Acta*, 2019, vol. 1087, pp. 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.055>.
39. Sohal N., Maity B., Shetti N.P., Basu S. Biosensors based on MnO<sub>2</sub> nanostructures: A review. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4, no. 3, pp. 2285–2302. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03380>.
40. Wu Y., Deng P., Tian Y., Magesa F., Liu J., Li G., He Q. Construction of effective electrochemical sensor for the determination of quinoline yellow based on different morphologies of manganese dioxide functionalized graphene. *J. Food Compos. Anal.*, 2019, vol. 84, art. 103280. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103280>.
41. Ding Z., Deng P., Wu Y., Tian Y., Li G., Liu J., He Q. A novel modified electrode for detection of the food colorant sunset yellow based on nanohybrid of MnO<sub>2</sub> nanorods-decorated electrochemically reduced graphene oxide. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 6, art. 1178. <https://doi.org/10.3390/molecules24061178>.
42. Gimadutdinova L., Ziyatdinova G., Davletshin R. Selective voltammetric sensor for the simultaneous quantification of tartrazine and brilliant blue FCF. *Sensors*, 2023, vol. 23, no. 3, art. 1094. <https://doi.org/10.3390/s23031094>.
43. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
44. Randviir E.P. A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 286, pp. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.021>.
45. Gan T., Sun J., He M., Wang L. Highly sensitive electrochemical sensor for Sudan I based on graphene decorated with mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Ionics*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 89–95. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0951-9>.

**Для цитирования:** Гимадутдинова Л.Т., Зиятдинова Г.К. Вольтамперометрический способ определения судана I для контроля качества пищевых продуктов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 374–392. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.374-392>.

**For citation:** Gimadutdinova L.T., Ziyatdinova G.K. Voltammetric determination of Sudan I for foodstuff quality control. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 374–392. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.374-392>. (In Russian)

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 612.112.94:57.016

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.393-410

## IL-17-ПРОДУЦИРУЮЩИЕ РЕГУЛЯТОРНЫЕ Т-ЛИМФОЦИТЫ – СУПРЕССОРЫ ИЛИ ЭФФЕКТОРЫ?

*Е.М. Куклина, Н.С. Глебездина*

*Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения  
Российской академии наук – филиал ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, 614081, Россия*

### Аннотация

Регуляторные Т-лимфоциты (Treg) представляют собой Т-хелперную популяцию, основной задачей которой является контроль интенсивности иммунного ответа и поддержание иммунной толерантности за счет избирательного подавления активности эффекторных Т-лимфоцитов. Однако клетки Treg нестабильны и обладают высокой пластичностью в направлении эффекторных Т-хелперных популяций, и наиболее распространенным вариантом является редифференцировка Treg в Т-хелперы, продуцирующие интерлейкин-17 (IL-17 (Th17)). Формирование таких клеток подтверждено многими исследованиями *in vivo* и *in vitro*, но данные об их функциональной активности крайне противоречивы. Между тем, этот вопрос принципиально важен: во-первых, увеличение популяции IL-17-продуцирующих Treg выявлено для целого ряда заболеваний, что ставит вопрос о механизмах участия этих клеток в развитии патологии; во-вторых, перспектива терапевтического использования Treg требует понимания и прогнозирования поведения этих клеток в провоспалительном окружении. В обзоре представлен анализ функциональных последствий редифференцировки клеток Treg в Th17.

**Ключевые слова:** IL-17F<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоциты, Treg, Th17, редифференцировка.

### Введение

Популяция Т-хелперов (T helper, Th) включает как минимум шесть эффекторных субпопуляций Т-лимфоцитов, характеризующихся устойчивым набором секретируемых цитокинов и участвующих в активации различных звеньев иммунной системы – Th1, Th2, Th17, Th9, Th22, и фолликулярные Т-хелперы [1, 2]. В противоположность эффекторным Т-хелперам, основной задачей регуляторных Т-клеток (Treg) является избирательное ограничение активности эффекторных Т-лимфоцитов (как Т-хелперов, так и цитотоксических Т-лимфоцитов), что обеспечивает контроль интенсивности иммунного ответа [3, 4]. Существует два типа Treg: естественные Treg (natural Treg, nTreg), развивающиеся в тимусе в ответ на распознавание аутоантигенов [5], и индуцибельные Treg (inducible Treg, iTreg), которые дифференцируются на периферии из наивных CD4<sup>+</sup> Т-лимфоцитов при антиген-зависимой стимуляции в специфическом цитокиновом окружении [6]. В некоторых работах используется другое обозначение этих популяций – тимические Treg (thymic Treg, tTreg) и периферические Treg (peripheral Treg, pTreg), в соответствии с сайтом их формирования. Естественные и индуцибельные Treg имеют разный антигенраспознающий репертуар и выполняют разные задачи. Основной функцией nTreg является контроль аутоиммунных процессов в организме, тогда как iTreg подавляют преимущественно иммунный ответ на

экзоантигены, ограничивая его избыточную активацию. Супрессорная активность Treg реализуется как за счет продукции цитокинов (TGF $\beta$ /IL-10), так и за счет контакта с антигенпрезентирующими клетками, вовлеченными в реакцию на конкретный антиген, или непосредственно с эффекторными Т-лимфоцитами. Ключевым транскрипционным фактором, определяющим дифференцировку Treg, является FoxP3, который активируется при TCR-зависимой стимуляции клетки в присутствии TGF $\beta$  и необходим для реализации ее супрессивной активности.

Однако популяция Treg нестабильна и обладает высокой пластичностью. В специфических условиях регуляторные Т-клетки способны приобретать фенотипические и функциональные черты эффекторных Т-лимфоцитов, и наиболее распространенным вариантом пластичности Treg является их редифференцировка в Т-лимфоциты, продуцирующие интерлейкин-17 (IL-17 (Th17)).

Процессы редифференцировки регуляторных Т-клеток в эффекторные *in vitro* и присутствие IL-17F<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоцитов в крови и тканях *in vivo* были описаны еще в ранних работах по проблеме, практически сразу после идентификации популяций Treg/Th17, пик этих публикаций приходится на 2008–2013 гг. В них были определены механизмы формирования Th17-подобных Treg [7–12], индукторы этих процессов *in vitro* и *in vivo* [7, 11, 13], охарактеризованы маркеры IL-17F<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоцитов [7, 10, 11, 13–15], оценена обратимость такой редифференцировки [10, 12] и ее причастность к развитию ряда заболеваний, в первую очередь аутоиммунных [7, 14–18]. Последующие работы по этой теме дополнили картину главным образом за счет расширения спектра заболеваний, в которые вовлечены Th17-подобные Treg, и расшифровки некоторых механизмов редифференцировки Treg [19–28], но принципиально не изменили ее. В настоящее время наблюдается заметный всплеск интереса к данной проблеме, связанный с перспективой использования Treg в терапии, в частности в лечении аутоиммунных и онкологических заболеваний [26, 29–31]. И ключевой вопрос, который возникает в связи с такой перспективой, касается функциональной активности Th17-поляризованных Treg – сохраняют ли они супрессивный потенциал, теряют его или даже приобретают провоспалительную активность. Данных по этой теме много, но они крайне противоречивы и пока не позволили сделать однозначного заключения – это констатируют авторы практически всех современных обзоров по неклассическим Т-хелперным популяциям [32–34]. Между тем внимательный анализ ранних работ по проблеме дает возможность разрешить противоречия в функциональных данных. Этот анализ и является предметом настоящего обзора.

### 1. IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоциты: характеристика и механизмы формирования

Большинство имеющихся в литературе данных свидетельствует о том, что фиксируемые *ex vivo* как в физиологических, так и в патологических условиях, IL-17F<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоциты являются результатом редифференцировки Treg в Th17. Еще в первых работах по Treg/Th17 была продемонстрирована трансформация фракционированных nTreg человека (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>high</sup> Т-клеток с подтвержденной экспрессией FOXP3) в провоспалительные эффекторы Th17 [7, 9, 10, 35]. Для мышинных nTreg (фракционированных CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup> Т-клеток с более чем 99%-ной экспрессией FOXP3) также выявлена экспрессия IL-17 с одновременным подавлением FOXP3 при поликлональной активации на фоне IL-6 [8]. Более того, показано, что процесс редифференцировки nTreg в Th17, с подавлением экспрессии FOXP3 и

индукцией синтеза IL-17, имеет место и *in vivo*, в ответ на иммунизацию пептидами MOG, к которым в популяции nTreg есть реактивные клетки [36]. Аналогичная способность продемонстрирована для индуцибельных Treg: когда FOXP3<sup>+</sup> iTreg, дифференцированные *in vitro* из наивных CD4<sup>+</sup> Т-лимфоцитов, фракционировали и рестимулировали в Th17-поляризующих условиях, они успешно трансформировались в Th17 [8]. Анализ антигенраспознающего репертуара также свидетельствует о том, что Th17-подобные регуляторные клетки развиваются как из натуральных, так и из адаптивных Treg [16].

Редифференцировка Treg в Th17 *in vitro* и *in vivo* инициируется, как правило, поликлональной или антиген-специфичной активацией клеток в присутствии провоспалительных цитокинов в различных сочетаниях: IL-6/IL-1/IL-23 [8], IL-1β/IL-21/IL-23 [7], IL-6/IL-1 [10] или IL-6 в отсутствие TGF-β [37]. Наряду с этим показаны и другие индукторы конверсии Treg в Th17, такие как микробная стимуляция клеток через Toll-подобный рецептор TLR2 [38] или контакт с дендритными клетками через лектиновый рецептор дектин-1 [39].

Результатом редифференцировки Treg является экспрессия клетками Th17-специфичных молекул – транскрипционного фактора RORγt (у человека – RORC), необходимого для эффективной дифференцировки и функционирования Th17 [7, 8, 35, 39], STAT3 [8], а также RORγt/RORC-зависимого хемокинового рецептора CCR6 [7, 10, 35] и ряда других мембранных и внутриклеточных молекул. Эти изменения сопровождаются, согласно большинству данных, подавлением экспрессии Treg-ассоциированного транскрипционного фактора FOXP3 [16, 40], причем мониторинг его уровня в процессе редифференцировки высоко фракционированных nTreg в Th17 *in vitro* показал последовательное снижение, и на четвертый день культивирования IL-17-продуцирующие лимфоциты не экспрессировали FOXP3 [8]. Популяцию Treg с низкой и/или неустойчивой экспрессией фактора FOXP3 некоторые авторы обозначают как «нестабильные Treg» (fragile Treg) [33], другие – как «FOXP3-позитивные не-Treg» (FOXP3<sup>+</sup> non-Treg) [12, 14] из-за отсутствия у них супрессивной активности. В то же время регуляторные Т-клетки, полностью утратившие экспрессию FOXP3, обозначаются обычно как “ex-FOXP3” или “ex-Treg” [12, 41] – по фенотипу они неотличимы от эффекторных Th17. Маркеров, которые указывали бы на «регуляторное» прошлое таких ex-Treg, пока не предложено, и в экспериментах *in vivo* или *ex vivo* их, по-видимому, ошибочно классифицируют как традиционные Th17.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что IL-17-продуцирующие Treg, регистрируемые *in vivo* и формируемые в ответ на поликлональную активацию *in vitro*, представляют собой результат редифференцировки зрелых Treg в Th17. При этом вариант развития этих клеток из Th17 в результате обратного процесса редифференцировки Th17 в Treg был исключен, так как в RORγt<sup>+</sup> Т-лимфоцитах экспрессия FOXP3 в соответствующих условиях не индуцировалась [20].

Однако существует и альтернативный взгляд на эту проблему, согласно которому IL-17F<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоциты представляют собой не промежуточный этап редифференцировки Treg, а устойчивую клеточную линию и дифференцируются, по-видимому, непосредственно из наивных CD4<sup>+</sup> Т-лимфоцитов. Такое заключение делают, в частности, В.Н. Yang с коллегами [20], показавшие, что адоптивный перенос меченых RORγt<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-клеток или FOXP3<sup>+</sup> Treg вместе с наивными CD4<sup>+</sup> Т-лимфоцитами RAG2-дефицитным мышам не приводит к заметным изменениям экспрессии транскрипционных факторов ни в одной из популяций [20]. Следует, однако, отметить, что редифференцировка зрелых Treg в Th17 предполагает их активацию в Th17-поляризующих условиях, чего в данной системе не было обеспечено, поэтому вопрос о первичной дифференцировке и стабильности IL-17-продуцирующих Treg пока остается открытым. И тем не менее альтернатив-

ный путь появления в организме IL-17F<sup>+</sup>FOXP<sup>+</sup> T-лимфоцитов вполне вероятен: давно известно, что при активации CD4<sup>+</sup> T-лимфоцитов в Treg (TGF-β)- или Th17 (TGF-β/IL-6)-поляризующих условиях экспрессия FOXP3 регистрируется первой независимо от условий поляризации, тогда как IL-17 появляется позже и только при Th17-поляризующих условиях, так что, по крайней мере, в части активированных T-лимфоцитов эти факторы коэкспрессируются до того, как клетки будут терминально дифференцированы [8]. Но в этом случае популяция IL-17F<sup>+</sup>FOXP<sup>+</sup> T-лимфоцитов также не является стабильной клеточной линией, это промежуточный этап классической дифференцировки Th17.

Независимо от путей появления в организме Th17-поляризованных Treg эта популяция заслуживает пристального внимания. Известно, что клетки Th17 играют критическую роль в защите от экстраклеточных патогенов и являются наряду с Th1 основной провоспалительной T-хелперной популяцией: ее главный цитокин IL-17 служит хемоаттрактантом для нейтрофилов и индуктором экспрессии воспалительных цитокинов и хемокинов. Поэтому трансформация Treg в провоспалительном окружении в патогенные эффекторные Th17 представляет опасность для организма, в первую очередь в плане развития аутоиммунных заболеваний, поскольку клетки nTreg, формируемые в тимусе в ответ на аутоантигены, в большинстве своем аутореактивны [42]. Неслучайно увеличение фракции Th17-подобных Treg регулярно фиксируется как в моделях аутоиммунитета у животных [16, 43], так и у пациентов с аутоиммунными заболеваниями [7, 14, 18, 19], особенно в тканях-мишенях аутоиммунного поражения [16]. В связи с этим принципиально важен вопрос о том, сохраняют ли IL-17-поляризованные Treg супрессивный потенциал.

## 2. Функциональная активность Treg, продуцирующих IL-17

Вопрос о функциональной активности IL-17-позитивных Treg пока остается нерешенным, есть немало данных как в пользу сохранения этими клетками супрессивной активности [9, 13, 20, 44], так и в пользу ее утраты или даже реализации провоспалительного потенциала [37, 38]. Поскольку идентификация обсуждаемой популяции предполагает оценку внутриклеточных маркеров (FOXP3/IL-17), исключая возможность дальнейшего использования этих клеток в функциональных тестах, супрессивная активность IL-17-секретирующих Treg *ex vivo* определяется, как правило, либо в обогащенных этими клетками популяциях, фракционированных на основе мембранных маркеров, с подтверждением экспрессии соответствующих внутриклеточных молекул (FOXP3/RORγ<sup>t</sup>/IL-17), либо с помощью FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> T-клеточных клонов, изолированных из таких популяций. В работах по дифференцировке IL-17-продуцирующих Treg *in vitro* супрессивная активность определяется обычно для культуры в целом, с предварительной оценкой содержания в ней FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> T-лимфоцитов и уровня экспрессии FOXP3 в клетках.

На первый взгляд, большинство имеющихся данных подтверждает сохранение супрессивного потенциала Th17-поляризованными Treg. Так, M. Lochner с коллегами показали, что популяция CD25<sup>+</sup>RORγ<sup>t</sup><sup>+</sup> Tαβ-клеток лимфатических узлов мыши с подтвержденной экспрессией FOXP3 и способностью продуцировать IL-17 при рестимуляции *ex vivo* (от 15 до 50% клеток в популяции) в функциональном отношении является Treg, ингибируя *in vitro* пролиферацию активированных эффекторных CD4<sup>+</sup> T-клеток на уровне, сопоставимом с традиционными Treg – CD25<sup>+</sup>RORγ<sup>t</sup><sup>+</sup> Tαβ-клетками [13]. Супрессивное действие мышиных FOXP3<sup>+</sup>RORγ<sup>t</sup><sup>+</sup> T-лимфоцитов подтверждено и в модели *in vivo*: при адоптивном переносе они эффективно подавляли воспаление у животных с индуцированными колитами [20].

В работе М. Martinez-Blanco с коллегами также сообщается, что FOXP3<sup>+</sup>RORγt<sup>+</sup> Т-клетки, генерируемые *in vitro* из наивных CD4<sup>+</sup>CD44<sup>+</sup>CD62L<sup>+</sup> Т-спленоцитов мышей в Treg-поляризующих условиях (IL-2/TGF-β) на фоне ретиноевой кислоты, способствующей формированию таких дубль-позитивных Т-клеток [44], функционально супрессивны. Они ингибируют пролиферацию эффекторных CD4<sup>+</sup> Т-клеток *in vitro* и ограничивают воспалительный ответ *in vivo*. Это утверждение даже вынесено в название статьи [44], как и работы [20].

Аналогичные данные получены и для человека. Так, фракционированные *ex vivo* CCR6<sup>+</sup>CD4<sup>+</sup>CD25<sup>high</sup> Т-клетки миндалин, коэкспрессирующие FOXP3 и RORC (аналог мышинного RORγt у человека) и способные продуцировать IL-17 при активации (до 40% клеток в популяции), эффективно ингибировали пролиферацию отвечающих эффекторных CD4<sup>+</sup> Т-клеток сопоставимо с фракцией CCR6<sup>+</sup>CD4<sup>+</sup>CD25<sup>high</sup> Т-лимфоцитов (традиционных Treg), содержащей следовые количества IL-17-продуцирующих клеток [35]. Еще более узко фракционированная из периферической крови человека субпопуляция Tregs (CD4<sup>+</sup>CD45RA<sup>-</sup>CD25<sup>high</sup>CCR6<sup>+</sup>HLA-DR<sup>-</sup> клетки) с подтвержденной экспрессией FOXP3 и секрецией IL-17 в ответ на рестимуляцию также демонстрировала супрессивную активность при сокультивировании с эффекторными Т-лимфоцитами в ответ на интенсивный TCR-сигнал, хотя уровень супрессии обратно коррелировал с секрецией IL-17 в культуре [10].

Поскольку доля IL-17-позитивных Treg в приведенных выше фракционированных *ex vivo* популяциях сравнительно невелика, супрессивное действие этих популяций во многих работах дополнено данными по оценке функциональной активности IL-17/FOXP3-коэкспрессирующих Т-клеточных клонов, выделенных из таких популяций. И эти данные на удивление единообразны. Так, показано, что FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> Т-клеточные клоны, полученные из фракционированных *ex vivo* CD4<sup>+</sup>CD25<sup>high</sup> Т-лимфоцитов периферической крови человека, подавляют пролиферацию отвечающих эффекторных CD4<sup>+</sup> Т-лимфоцитов, причем супрессивный эффект сопоставим с таковым для IL-17-FOXP3<sup>+</sup> Т-клеточных клонов [15, 35]. Аналогичные результаты показаны и для IL-17-секретирующих клонов регуляторных Т-клеток памяти (IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> mTreg), полученных из фракционированных *ex vivo* CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>CD127<sup>low</sup>FOXP3<sup>+</sup> клеток [9] или из CD4<sup>+</sup>CD45RA<sup>-</sup>CD25<sup>high</sup>CCR6<sup>+</sup>HLA-DR<sup>-</sup> клеток периферической крови человека [10]. Супрессивный потенциал клонов IL-17<sup>+</sup> mTreg также не отличался статистически значимо от активности клонированных IL-17-FOXP3<sup>+</sup> mTreg [9, 10]. Важно отметить, что во всех случаях, когда одновременно с супрессивной активностью оценивалась экспрессия в клетках FOXP3, уровень данного фактора был сопоставим в FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>-</sup> и FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> Т-клеточных клонах [9, 10, 35]. Более того, уровень супрессии, обеспечиваемый клонированными FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> Т-лимфоцитами, напрямую коррелировал с уровнем экспрессии в клетках FOXP3 [10]. Способность подавлять пролиферацию эффекторных Т-лимфоцитов демонстрировала и популяция Treg (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>CD127<sup>lo</sup> клеток) с повышенной экспрессией IL-17, фракционированная из крови и синовиальной жидкости пациентов с системным ювенильным идиопатическим артритом [23].

В ряде работ исследованы и возможные причины супрессивной активности IL-17-позитивных Treg. В частности, В.Н. Yang с коллегами показали, что FOXP3<sup>+</sup>RORγt<sup>+</sup> Т-клетки мыши по фенотипу ближе к Treg (FOXP3<sup>+</sup>RORγt<sup>-</sup>), чем к Th17 (FOXP3<sup>-</sup>RORγt<sup>+</sup>). Хотя они экспрессируют гены, ассоциированные с активностью обеих Т-клеточных линий, уровни mRNA в клетке существенно выше для факторов, ассоциированных с Treg, таких как FOXP3, CTLA-4, GITR [20]. И связано это, очевидно, с эпигенетическим профилем Treg/Th17-ассоциированных геномных регионов – у FOXP3<sup>+</sup>RORγt<sup>+</sup> Т-клеток выявлен высокий уровень деметилирования сайтов Treg-специфичных генов, включая и перечисленные выше факторы [20].

Характерное для Treg деметилирование в консервативном некодирующем регионе 2 (CNS2) FOXP3 показано и для IL-17-экспрессирующих Treg (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>CD127<sup>lo</sup>) клеток человека [23].

Однако наряду с убедительными свидетельствами супрессивного потенциала IL-17-экспрессирующих Treg имеется немало исследований, демонстрирующих отсутствие супрессии или даже противоположные эффекты этой неклассической T-хелперной популяции.

Так, для мышинных IL-17<sup>+</sup> nTreg, полученных *in vitro* поляризацией фракционированных nTreg (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup> T-лимфоцитов с подтвержденной экспрессией FOXP3 у 99% клеток) в ходе поликлональной активации в провоспалительных условиях, показано существенное снижение супрессивной активности, в отличие от IL-17<sup>-</sup> nTreg, а также исходных nTreg, эффективно ингибировавших пролиферацию эффекторных CD4<sup>+</sup> T-лимфоцитов в ответ на стимуляцию [8]. При этом одновременно выявлено подавление экспрессии FOXP3 в таких IL-17<sup>+</sup> nTreg [8].

Аналогичные данные приводятся и для IL-17-секретирующих клеток, поляризованных *in vitro* из nTreg периферической крови человека (CD45RA<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>CD127<sup>low</sup> T-клеток с подтвержденной преимущественной экспрессией FOXP3). Как и в предыдущей работе, дифференцировка Th17-подобных клеток из nTreg *in vitro* сопровождалась последовательным снижением уровня FOXP3 с одновременным нарастанием RORγt, и именно экспрессия FoxP3 определяла функциональную активность клеток: субпопуляция CCR6<sup>+</sup>IL-17<sup>-</sup> секретирующих клеток, поддерживающих экспрессию FOXP3, демонстрировала супрессию, тогда как утратившие экспрессию FOXP3 CCR6<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> клетки не имели супрессивной активности [11].

Пожалуй, единственный пример отсутствия супрессивной активности для IL-17-продуцирующих nTreg, полученных не поляризацией классических Treg в Th17 *in vitro*, а фракционированных *ex vivo*, приводится в работе Н. Weerakoon с коллегами, которые идентифицировали новый маркер для Treg, продуцирующих IL-17A в ответ на TCR-зависимую стимуляцию, – мембранную молекулу CD49f и показали, что субпопуляция CD4<sup>+</sup>CD25<sup>high</sup> Treg периферической крови человека с высокой экспрессией CD49f, способная продуцировать IL-17A, не обладает супрессивной активностью, в отличие от CD49f<sup>-</sup> Treg, которые эффективно подавляют пролиферацию эффекторных CD4<sup>+</sup> T-клеток, и эта функция связана с повышенной экспрессией FOXP3 и ключевых Treg-ассоциированных молекул CD39 и CTLA4 [25].

Ситуацию существенно проясняют данные Х. Liu с коллегами, согласно которым секреция IL-17 регуляторными клетками человека ограничена популяцией Treg с фенотипом активированных лимфоцитов/клеток памяти, имеющих низкую экспрессию FOXP3 (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>FOXP3<sup>low</sup>CD45RA<sup>-</sup>), в отличие от активированных Treg с высокой экспрессией FOXP3 (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>high</sup>FOXP3<sup>high</sup>CD45RA<sup>-</sup>), а также от nTreg (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>FOXP3<sup>low</sup>CD45RA<sup>+</sup>). И именно такая популяция Treg с низкой экспрессией FOXP3, в отличие от двух других, демонстрировала отсутствие супрессивной функции в отношении пролиферации эффекторных T-клеток *in vitro* – авторы обозначили такие клетки, как FOXP3<sup>+</sup> non-Treg [14]. К слову, данная популяция имела и более низкую экспрессию мембранной молекулы CTLA-4 [14], которая играет важную роль в функционировании Treg, конкурентно взаимодействуя с молекулой CD28 эффекторных T-лимфоцитов за связывание с костимулирующими молекулами CD80/CD86 на мембране антигенпрезентирующих клеток и подавляя их экспрессию, что отменяет адекватную активацию эффекторной T-клетки. Результаты двух других исследований [16, 40] также показывают, что популяция Treg с низкой экспрессией FOXP3

(CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>FOXP3<sup>low</sup>CD45RA<sup>-</sup>) лишена супрессивной активности в отношении пролиферации эффекторных Т-клеток.

Согласуются с этими данными и результаты изучения Th17-подобных Treg в условиях патологии. Так, N. Komatsu с коллегами показали, что в условиях аутоиммунного воспаления CD25<sup>lo</sup>FOXP3<sup>+</sup>CD4<sup>+</sup> Т-клетки человека теряют экспрессию FOXP3 (они обозначены в работе как exFOXP3), подвергаются трансдифференцировке в Th17 и аккумулируются в сайте воспаления. Адоптивный перенос аутореактивных антиген-активированных CD25<sup>lo</sup>FOXP3<sup>+</sup>CD4<sup>+</sup> Т-клеток мышам с последующей вторичной иммунизацией коллагеном ускорял проявление и усиливал интенсивность аутоиммунных процессов и был ассоциирован с потерей экспрессии FOXP3 в большинстве перенесенных Т-клеток [41]. А в работе L. Zhu с коллегами показано, что у больных сахарным диабетом 2 типа существенно повышен уровень IL-17-экспрессирующих клеток в FOXP3<sup>+</sup> Treg, а супрессивная активность Treg значительно снижена [21].

При анализе представленных выше данных становится очевидным их расхождение на две большие группы: практически все данные, подтверждающие супрессивную активность IL-17-секретирующих Treg, получены на клеточных популяциях, фракционированных *ex vivo*, или на Т-клеточных клонах, выделенных из этих популяций, тогда как потеря супрессивного потенциала такими клетками фиксируется, как правило, в долгосрочных культурах высокофракционированных Treg, стимулированных в Th17-поляризующих условиях.

Оценивая убедительность свидетельств в пользу того или иного варианта, следует учитывать, что супрессивная активность IL-17-секретирующих Treg, демонстрируемая *ex vivo*, оценивалась в основном для клеток, коэкспрессирующих транскрипционные факторы FOXP3/ROR $\gamma$ t [13, 20, 35, 44], а это гораздо более широкая популяция, чем FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> Т-клетки: хотя большинство IL-17-продуцирующих клеток экспрессирует ROR $\gamma$ t, только 15–50% ROR $\gamma$ t<sup>+</sup> Та $\beta$ -лимфоцитов экспрессирует IL-17, в зависимости от клеточной локализации [13, 44]. Более того, популяция FOXP3<sup>+</sup>ROR $\gamma$ t<sup>+</sup> Т-лимфоцитов также была лишь обогащенной, поскольку для функциональных тестов клетки выделяли на основе экспрессии мембранных маркеров, с последующим подтверждением коэкспрессии транскрипционных факторов. Это снижает уровень доказательств, однако прямой оценке супрессивных функций IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-лимфоцитов *ex vivo* мешает малый размер исследуемой популяции и отсутствие методов, позволяющих выделить для анализа живые IL-17-продуцирующие клетки. И использование для этого IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-клеточных клонов, выделенных из таких популяций, решает проблему лишь частично, поскольку ограничивает возможность экстраполяции полученных данных на уровень *in vivo*. С другой стороны, моделирование процесса формирования Th17-поляризованных Treg *in vitro*, демонстрирующее, как правило, снижение или потерю супрессивной активности IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Treg, также имеет ограничения для интерпретации, поскольку наличие такого процесса *in vivo* пока не подтверждено. Таким образом, ни один из использованных подходов не позволяет сделать однозначных выводов о наличии и уровне супрессивной активности IL-17-подобных Treg.

Для разрешения противоречий в функциональных данных принципиально важным является, по-видимому, вопрос об уровне экспрессии FOXP3 в IL-17-продуцирующих Treg. В исследованиях *in vitro* в ходе редифференцировки Treg в Th17 фиксируется последовательное снижение экспрессии FOXP3 в IL-17<sup>+</sup> Treg, вплоть до полного подавления, сопровождающееся утратой супрессии [8, 11]. В подтверждение этому показано, что секреция IL-17 регуляторными клетками ограничена популяцией с низкой экспрессией FOXP3 [14] и именно популяция Treg с низким

уровнем FOXP3 (CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>FOXP3<sup>low</sup>CD45RA<sup>-</sup>) лишена супрессивной активности в отношении пролиферации эффекторных Т-клеток [14, 16, 40]. Прямая связь уровня экспрессии FOXP3 с супрессивной активностью клеток продемонстрирована и для FOXP3<sup>+</sup>IL-17<sup>+</sup> Т-клеточных клонов [10, 35], и напротив, продукция IL-17 такими клонами была ассоциирована с потерей супрессии [10]. Таким образом, большинство работ по теме свидетельствует о том, что приобретение клетками Treg способности продуцировать IL-17 сопровождается подавлением экспрессии ключевого транскрипционного фактора FOXP3 и, как следствие, снижением супрессивной активности. Это вполне закономерно – известно, что делеция гена FOXP3 в зрелых nTreg приводит к потере супрессивной активности и экспрессии IL-17 и IL-21 [45]. Без FOXP3 и FOXP3-зависимой молекулы CTLA4 в арсенале регуляторной клетки остается лишь продукция IL-10, чего явно недостаточно для полноценной супрессии. Что касается данных о функциональной активности IL-17<sup>+</sup> Treg, фиксируемой в исследованиях *ex vivo* или на Т-клеточных кломах, на первый взгляд, они противоречат работам *in vitro*, однако при ближайшем рассмотрении противоречия здесь нет. В IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-клетках, демонстрирующих высокий супрессивный потенциал, уровень экспрессии FOXP3 был сопоставим с таковым в классических IL17<sup>-</sup> Treg [9, 35, 44], а G. Veriоu с коллегами, хотя и демонстрируют супрессивную активность IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-клеточных клонов, показывают, что эта активность коррелирует с уровнем экспрессии FOXP [10].

Важно отметить, что хотя Treg в ходе редифференцировки в Th17-поляризуемых условиях теряет экспрессию FOXP3, эта потеря обратима. Показано, что такие «латентные» Treg восстанавливают свою память и устойчиво реэкспрессируют FOXP3 и супрессивные свойства при активации в присутствии Th17-поляризуемых факторов [10, 12], т. е. сохраняют коммитирование к Treg, которое в меняющемся окружении обеспечивается деметилированием локуса FOXP3 независимо от текущего уровня экспрессии данного фактора [12].

### Заключение

Существует две точки зрения на формирование IL-17-секретирующих Treg. Одна считает их стабильной популяцией, дифференцирующейся самостоятельно из наивных Т-лимфоцитов, а вторая предполагает формирование этих клеток из Treg в результате их редифференцировки в Th17-поляризуемых условиях. Большинство данных подтверждает второй вариант, и с этой точки зрения снижение уровня экспрессии FOXP3 в ходе редифференцировки Treg в Th17, регистрируемое в работах *in vitro*, свидетельствует о том, что популяция IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Treg является, по-видимому, промежуточной, если не начальной, стадией такой редифференцировки, тогда как конечным результатом ее служит формирование IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>-</sup> Treg, так называемых ex-Treg, неотличимых по фенотипу от классических Th17 и в клинических исследованиях, по-видимому, ошибочно классифицируемых как Th17. Маркеров, позволяющих дифференцировать ex-Treg и классические Th17, на настоящий момент не предложено, и этот вопрос требует скорейшего прояснения, поскольку именно с ex-Treg, а не с промежуточной популяцией IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Treg связан, по-видимому, основной патогенный потенциал Th17-подобных Treg.

С этих позиций противоречия в данных по функциональной активности обсуждаемой популяции Treg, продуцирующих IL-17, вполне объяснимы. Фиксируемые *ex vivo* в периферической крови и в тканях дубль-позитивные IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Treg экспрессируют транскрипционный фактор FOXP3 на уровне, достаточном для реализации супрессивной активности, тогда как клетки, находящиеся на конечной стадии редифференцировки, – сингл-позитивные IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>-</sup> Treg (ex-Treg) – теряют экспрессию FOXP3, а с ним и супрессорный потенциал. Как следствие, для

IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Treg, оцениваемых *ex vivo*, и для IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Т-клеточных клонов, получаемых из свежeweделенных фракционированных Treg, фиксируется сохранение их супрессорного потенциала, а для долгосрочных культур Treg, поляризованных в Th17 и содержащих, по-видимому, клетки на более поздних стадиях редифференцировки, включая и конечную *ex-Treg*, этот потенциал существенно снижен или не выявляется. Практически все имеющиеся в литературе факты по этой проблеме укладываются в данную схему.

Обсуждая вопросы редифференцировки Treg в эффекторные Т-хелперы, в том числе в Th17, нельзя не отметить, что этот процесс рассматривается в настоящее время как элемент функциональной адаптации тканевых резидентных Treg. Приобретая характеристики соответствующих эффекторных Т-хелперов, в частности экспрессию хемокиновых рецепторов, Treg получают возможность направленно мигрировать в сайты локализации эффекторных клеток-мишеней и максимально эффективно подавлять местные иммунные реакции, т. е. адаптироваться к типу регулируемого иммунного ответа [34, 46]. Эта концепция имеет экспериментальное подтверждение и вполне логична – действительно, на начальном этапе редифференцировки Treg сохраняют экспрессию FOXP3, а следовательно, и супрессивные функции, а тканеспецифичная адаптация этих клеток, определяемая «атрибутами» соответствующих эффекторных Т-хелперов, должна промотировать их локальный гомеостаз и функции. Однако сами авторы отмечают, что запуск программы редифференцировки Treg неизбежно должен приводить к потере экспрессии клеткой FOXP3 и супрессивной активности, с формированием *ex-Treg* [12, 34], так что Th17-поляризация этих клеток могла бы дорого обойтись организму, если бы не существовало механизмов поддержания линейной идентичности Treg в воспалительном окружении. Эти механизмы активно изучаются. На роль стабилизаторов Treg предлагаются транскрипционные факторы Helios [47] и Blimp-1 [48], микро-РНК, такие как miR-10a, miR-146 или miR-21 [49], а также сигналы, реализуемые через цитокиновые рецепторы, в частности рецептор для IL-33 (IL-33R) [50]. Еще одним возможным стабилизатором Treg является Т-клеточный иммунорецептор с иммуноглобулиновым и ITIM-доменами (TIGIT) – мембранная коингибиторная молекула, которая маркирует субпопуляцию активированных Treg, экспрессирующих ключевые дифференцировочные факторы провоспалительных Т-клеточных линий Th1 и Th17 (Tbet и RORC) и соответствующие хемокиновые рецепторы (CXCR3 и CCR6), а также избирательно ингибирующих Th1- и Th17-зависимые ответы [51]. Однако TIGIT<sup>+</sup> Treg исследовались в условиях первичной дифференцировки и вопрос о стабильности и функциях этих клеток в ходе поляризации зрелых дифференцированных Treg пока остается открытым. Полной картины на сегодняшний день нет, а без знания механизмов стабилизации FOXP3<sup>+</sup> Treg или, как альтернативы, способов идентификации и блокады конечных продуктов их редифференцировки (*ex-Treg*) невозможно эффективное и безопасное использование регуляторных клеток в качестве мишеней для терапии, например, аутоиммунных заболеваний, предполагающей направленную активацию этих клеток *in vivo* и *in vitro*, но не предусматривающей дальнейшее отслеживание их судьбы в сайтах аутоиммунного воспаления.

Еще один закономерный вопрос касается оценки Treg, поляризованных в отношении эффекторных Т-хелперных линий, в клинических исследованиях. Можно ли рассматривать фиксируемое *ex vivo* увеличение популяции IL-17<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> Treg, представляющей собой промежуточный этап редифференцировки Treg в Th17 и не имеющей, по-видимому, собственного патогенетического потенциала, в качестве перспективного диагностического и/или прогностического маркера для патологий, ассоциированных с воспалением, прежде всего аутоиммунным?

По-видимому, можно, поскольку размер данной популяции связан с наличием процесса такой редифференцировки и отражает его интенсивность. Определение ex-Treg, несомненно, было бы более информативным с клинической точки зрения, но, даже если будут найдены надежные маркеры данной клеточной популяции, основная часть ex-Treg находится в пораженных органах и тканях, и их определение потребует использования высокоинвазивных методов, оправданных только для получения четких диагностических показателей.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания, номер госрегистрации темы: АААА-А19-119112290007-7.

### Литература

1. *Vahedi G., Kanno Y., Sartorelli V., O'Shea J.J.* Transcription factors and CD4 T cells seeking identity: Masters, minions, setters and spikers // *Immunology*. 2013. V. 139, No 3. P. 294–298. <https://doi.org/10.1111/imm.12113>.
2. *Stadhouders R., Lubberts E., Hendriks R.W.* A cellular and molecular view of T helper 17 cell plasticity in autoimmunity // *J. Autoimmun.* 2018. V. 87. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jaut.2017.12.007>.
3. *Pandiyani P., Zheng L., Lenardo M.J.* The molecular mechanisms of regulatory T cell immunosuppression // *Front. Immunol.* 2011. V. 2. Art. 60. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2011.00060>.
4. *Rudensky A.Y., Campbell D.J.* In vivo sites and cellular mechanisms of T reg cell-mediated suppression // *J. Exp. Med.* 2006. V. 203, No 3. P. 489–492. <https://doi.org/10.1084/jem.20060214>.
5. *Sakaguchi S.* Naturally arising CD4<sup>+</sup> regulatory T cells for immunologic self-tolerance and negative control of immune responses // *Annu. Rev. Immunol.* 2004. V. 22. P. 531–562. <https://doi.org/10.1146/annurev.immunol.21.120601.141122>.
6. *Groux H.* Type 1 T-regulatory cells: Their role in the control of immune responses // *Transplantation*. 2003. V. 75, No 9. P. 8S–12S. <https://doi.org/10.1097/01.TP.0000067944.90241.BD>.
7. *Koenen H.J.P.M., Smeets R.L., Vink P.M., van Rijssen E., Boots A.M.H., Joosten I.* Human CD25<sup>high</sup>Foxp3<sup>pos</sup> regulatory T cells differentiate into IL-17-producing cells // *Blood*. 2008. V. 112, No 6. P. 2340–2352. <https://doi.org/10.1182/blood-2008-01-133967>.
8. *Yang X.O., Nurieva R., Martinez G.J., Kang H.S., Chung Y., Pappu B.P., Shah B., Chang S.H., Schluns K.S., Watowich S.S., Feng X.-H., Jetten A.M., Dong C.* Molecular antagonism and plasticity of regulatory and inflammatory T cell programs // *Immunity*. 2008. V. 29, No 1. P. 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2008.05.007>.
9. *Ayyoub M., Deknuydt F., Raimbaud I., Dousset C., Leveque L., Bioley G., Valmori D.* Human memory FOXP3<sup>+</sup> Tregs secrete IL-17 ex vivo and constitutively express the T<sub>H</sub>17 lineage-specific transcription factor ROR $\gamma$ t // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009. V. 106, No 21. P. 8635–8640. <https://doi.org/10.1073/pnas.0900621106>.
10. *Beriou G., Costantino C.M., Ashley C.W., Yang L., Kuchroo V.K., Baecher-Allan C., Hafler D.A.* IL-17-producing human peripheral regulatory T cells retain suppressive function // *Blood*. 2009. V. 113, No 18. P. 4240–4249. <https://doi.org/10.1182/blood-2008-10-183251>.
11. *Valmori D., Raffin C., Raimbaud I., Ayyoub M.* Human ROR $\gamma$ t<sup>+</sup> T<sub>H</sub>17 cells preferentially differentiate from naive FOXP3<sup>+</sup>Treg in the presence of lineage-specific polarizing factors // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2010. V. 107, No 45. P. 19402–19407. <https://doi.org/10.1073/pnas.1008247107>.
12. *Miyao T., Floess S., Setoguchi R., Luche H., Fehling H.J., Waldmann H., Huehn J., Hori S.* Plasticity of Foxp3<sup>+</sup> T cells reflects promiscuous Foxp3 expression in conventional T cells

- but not reprogramming of regulatory T cells // *Immunity*. 2012. V. 36, No 2. P. 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2011.12.012>.
13. *Lochner M., Peduto L., Cherrier M., Sawa S., Langa F., Varona R., Riethmacher D., Si-Tahar M., Di Santo J.P., Eberl G.* In vivo equilibrium of proinflammatory IL-17<sup>+</sup> and regulatory IL-10<sup>+</sup> Foxp3<sup>+</sup> RORγt<sup>+</sup> T cells // *J. Exp. Med.* 2008. V. 205, No 6. P. 1381–1393. <https://doi.org/10.1084/jem.20080034>.
  14. *Liu X., Gao N., Li M., Xu D., Hou Y., Wang Q., Zhang G., Sun Q., Zhang H., Zeng X.* Elevated levels of CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>FoxP3<sup>+</sup> T cells in systemic sclerosis patients contribute to the secretion of IL-17 and immunosuppression dysfunction // *PLoS One*. 2013. V. 8, No 6. Art. e64531. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0064531>.
  15. *Kryczek I., Wu K., Zhao E., Wei S., Vatan L., Szeliga W., Huang E., Greenson J., Chang A., Rolinski J., Radwan P., Fang J., Wang G., Zou W.* IL-17<sup>+</sup> regulatory T cells in the microenvironments of chronic inflammation and cancer // *J. Immunol.* 2011. V. 186, No 7. P. 4388–4395. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1003251>.
  16. *Zhou X., Bailey-Bucktrout S.L., Jeker L.T., Penaranda C., Martínez-Llordella M., Ashby M., Nakayama M., Rosenthal W., Bluestone J.A.* Instability of the transcription factor Foxp3 leads to the generation of pathogenic memory T cells *in vivo* // *Nat. Immunol.* 2009. V. 10, No 9. P. 1000–1007. <https://doi.org/10.1038/ni.1774>.
  17. *Esposito M., Ruffini F., Bergami A., Garzetti L., Borsellino G., Battistini L., Martino G., Furlan R.* IL-17- and IFN-gamma-secreting Foxp3<sup>+</sup> T cells infiltrate the target tissue in experimental autoimmunity // *J. Immunol.* 2010. V. 185, No 12. P. 7467–7473. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1001519>.
  18. *Bovenschen H.J., van de Kerkhof P.C., van Erp P.E., Woestenenk R., Joosten I., Koenen H.J.P.M.* Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells of psoriasis patients easily differentiate into IL-17A-producing cells and are found in lesional skin // *J. Invest. Dermatol.* 2011. V. 131, No 9. P. 1853–1860. <https://doi.org/10.1038/jid.2011.139>.
  19. *Wang T., Sun X., Zhao J., Zhang J., Zhu H., Li C., Gao N., Jia Y., Xu D., Huang F.-P., Li N., Lu L., Li Z.-G.* Regulatory T cells in rheumatoid arthritis showed increased plasticity toward Th17 but retained suppressive function in peripheral blood // *Ann. Rheum. Dis.* 2015. V. 74, No 6. P. 1293–1301. <https://doi.org/10.1136/annrheumdis-2013-204228>.
  20. *Yang B.-H., Hagemann S., Mamareli P., Lauer U., Hoffmann U., Beckstette M., Föhse L., Prinz I., Pezoldt J., Suerbaum S., Sparwasser T., Hamann A., Floess S., Huehn J., Lochner M.* Foxp3<sup>+</sup> T cells expressing RORγt represent a stable regulatory T-cell effector lineage with enhanced suppressive capacity during intestinal inflammation // *Mucosal. Immunol.* 2016. V. 9, No 2. P. 444–457. <https://doi.org/10.1038/mi.2015.74>.
  21. *Zhu L., Song H., Zhang L., Meng H.* Characterization of IL-17-producing Treg cells in type 2 diabetes patients // *Immunol. Res.* 2019. V. 67, No. 4–5. P. 443–449. <https://doi.org/10.1007/s12026-019-09095-7>.
  22. *Yazdani M.R., Khosropanah S., Doroudchi M.* Interleukin-17 production by CD4<sup>+</sup>CD45RO<sup>+</sup>Foxp3<sup>+</sup> T cells in peripheral blood of patients with atherosclerosis // *Arch. Med. Sci. – Atheroscler. Dis.* 2019. V. 4. P. e215–e224. <https://doi.org/10.5114/amsad.2019.87525>.
  23. *Henderson L.A., Hoyt K.J., Lee P.Y., Rao D.A., Jonsson A.H., Nguyen J.P., Rutherford K., Julé A.M., Charbonnier L.-M., Case S., Chang M.H., Cohen E.M., Dedeoglu F., Fuhlbrigge R.C., Halyabar O., Hazen M.M., Janssen E., Kim S., Lo J., Lo M.S., Meidan E., Son M.B.F., Sundel R.P., Stoll M.L., Nusbaum C., Lederer J.A., Chatila T.A., Nigrovic P.A.* Th17 reprogramming of T cells in systemic juvenile idiopathic arthritis // *JCI Insight*. 2020. V. 5, No 6. Art. e132508. <https://doi.org/10.1172/jci.insight.132508>.
  24. *Prado D.S., Cattley R.T., Shipman C.W., Happe C., Lee M., Boggess W.C., MacDonald M.L., Hawse W.F.* Synergistic and additive interactions between receptor signaling

- networks drive the regulatory T cell *versus* T helper 17 cell fate choice // *J. Biol. Chem.* 2021. V. 297, No 6. Art. 101330. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.101330>.
25. Weerakoon H., Straube J., Lineburg K., Cooper L., Lane S., Smith C., Alabbas S., Begun J., Miles J.J., Hill M.M., Lepletier A. Expression of CD49f defines subsets of human regulatory T cells with divergent transcriptional landscape and function that correlate with ulcerative colitis disease activity // *Clin. Transl. Immunol.* 2021. V. 10, No 9. Art. e1334. <https://doi.org/10.1002/cti2.1334>.
  26. Li Q., Lu J., Li J., Zhang B., Wu Y., Ying T. Antibody-based cancer immunotherapy by targeting regulatory T cells // *Front Oncol.* 2023. V. 13. Art. 1157345. <https://doi.org/10.3389/fonc.2023.1157345>.
  27. Gonçalves-Pereira M.H., Santiago L., Ravetti C.G., Vassallo P.F., de Andrade M.V.M., Vieira M.S., de Oliveira F.d.F.S., Carobin N.V., Li G., de Paula Sabino A., Nobre V., da Costa Santiago H. Dysfunctional phenotype of systemic and pulmonary regulatory T cells associate with lethal COVID-19 cases // *Immunology.* 2023. V. 168, No 4. P. 684–696. <https://doi.org/10.1111/imm.13603>.
  28. Pouw J.N., Olde Nordkamp M.A.M., van Kempen T., Concepcion A.N., van Laar J.M., van Wijk F., Spierings J., Leijten E.F.A., Boes M. Regulatory T cells in psoriatic arthritis: An IL-17A-producing, Foxp3<sup>int</sup>CD161+RORγt<sup>+</sup>ICOS<sup>+</sup> phenotype, that associates with the presence of ADAMTSL5 autoantibodies // *Sci Rep.* 2022. V. 12, No 1. Art. 20675. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24924-w>.
  29. Kim G.-R., Kim W.-J., Lim S., Lee H.-G., Koo J.-H., Nam K.-H., Kim S.-M., Park S.-D., Choi J.-M. In vivo induction of regulatory T cells via CTLA-4 signaling peptide to control autoimmune encephalomyelitis and prevent disease relapse // *Adv. Sci.* 2021. V. 8, No 14. Art. 2004973. <https://doi.org/10.1002/advs.202004973>.
  30. Fiyouzi T., Pelaez-Prestel H.F., Reyes-Manzanas R., Lafuente E.M., Reche P.A. Enhancing regulatory T cells to treat inflammatory and autoimmune diseases // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24, No 9. Art. 7797. <https://doi.org/10.3390/ijms24097797>.
  31. Glasner A., Rose S.A., Sharma R., Gudjonson H., Chu T., Green J.A., Rampersaud S., Valdez I.K., Andretta E.S., Dhillon B.S., Schizas M., Dikiy S., Mendoza A., Hu W., Wang Z.-M., Chaudhary O., Xu T., Mazutis L., Rizzuto G., Quintanal-Villalonga A., Manoj P., de Stanchina E., Rudin C.M., Pe'er D., Rudensky A.Y. Conserved transcriptional connectivity of regulatory T cells in the tumor microenvironment informs new combination cancer therapy strategies // *Nat. Immunol.* 2023. V. 24, No 6. P. 1020–1035. <https://doi.org/10.1038/s41590-023-01504-2>.
  32. Jung M.K., Kwak J.-E., Shin E.-C. IL-17A-producing Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells and human diseases // *Immune Network.* 2017. V. 17, No 5. P. 276–286. <https://doi.org/10.4110/in.2017.17.5.276>.
  33. Hatzioannou A., Boumpas A., Papadopoulou M., Papafragkos I., Varveri A., Alissafi T., Verginis P. Regulatory T cells in autoimmunity and cancer: A duplicitous lifestyle // *Front. Immunol.* 2021. V. 12. Art. 731947. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.731947>.
  34. Alvarez F., Piccirillo C.A. The functional adaptation of effector Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells to pulmonary inflammation // *Eur. J. Immunol.* 2023. V. 53, No 9. Art. e2250273. <https://doi.org/10.1002/eji.202250273>.
  35. Voo K.S., Wang Y.-H., Santori F.R., Boggiano C., Wang Y.-H., Arima K., Bover L., Hanabuchi S., Khalili J., Marinova E., Zheng B., Littman D.R., Liu Y.-J. Identification of IL-17-producing FOXP3<sup>+</sup> regulatory T cells in humans // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009. V. 106, No 12. P. 4793–4798. <https://doi.org/10.1073/pnas.0900408106>.
  36. Korn T., Reddy J., Gao W., Bettelli E., Awasthi A., Petersen T.R., Bäckström B.T., Sobel R.A., Wucherpfennig K.W., Strom T.B., Oukka M., Kuchroo V.K. Myelin-specific regu-

- latory T cells accumulate in the CNS but fail to control autoimmune inflammation // *Nat. Med.* 2007. V. 13, No 4. P. 423–431. <https://doi.org/10.1038/nm1564>.
37. Xu L., Kitani A., Fuss I., Xu W.S. Cutting edge: Regulatory T cells induce CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>Foxp3<sup>+</sup> T cells or are self-induced to become Th17 cells in the absence of exogenous TGF- $\beta$  // *J. Immunol.* 2007. V. 178, No 11. P. 6725–6729. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.178.11.6725>.
  38. Nyirenda M.H., Sanvito L., Darlington P.J., O'Brien K., Zhang G.-X., Constantinescu C.S., Bar-Or A., Gran B. TLR2 stimulation drives human naive and effector regulatory T cells into a Th17-like phenotype with reduced suppressive function // *J. Immunol.* 2011. V. 187, No 5. P. 2278–2290. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1003715>.
  39. Osorio F., LeibundGut-Landmann S., Lochner M., Lahl K., Sparwasser T., Eberl G., e Sousa C.R. DC activated via dectin-1 convert Treg into IL-17 producers // *Eur. J. Immunol.* 2008. V. 38, No 12. P. 3274–3281. <https://doi.org/10.1002/eji.200838950>.
  40. Miyara M., Yoshioka Y., Kitoh A., Shima T., Wing K., Niwa A., Parizot C., Taflin C., Heike T., Valeyre D., Mathian A., Nakahata T., Yamaguchi T., Nomura T., Ono M., Amoura Z., Gorochov G., Sakaguchi S. Functional delineation and differentiation dynamics of human CD4<sup>+</sup> T cells expressing the FoxP3 transcription factor // *Immunity.* 2009. V. 30, No 6. P. 899–911. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2009.03.019>.
  41. Komatsu N., Okamoto K., Sawa S., Nakashima T., Oh-hora M., Kodama T., Tanaka S., Bluestone J.A., Takayanagi H. Pathogenic conversion of Foxp3<sup>+</sup> T cells into TH17 cells in autoimmune arthritis // *Nat. Med.* 2014. V. 20, No 1. P. 62–68. <https://doi.org/10.1038/nm.3432>.
  42. Hsieh C.-S., Liang Y., Tzgnik A.J., Self S.G., Liggitt D., Rudensky A.Y. Recognition of the peripheral self by naturally arising CD25<sup>+</sup> CD4<sup>+</sup> T cell receptors // *Immunity.* 2004. V. 21, No 2. P. 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2004.07.009>.
  43. Singh K., Gatzka M., Peters T., Borkner L., Hainzl A., Wang H., Sindrilaru A., Scharffetter-Kochanek K. Reduced CD18 levels drive regulatory T cell conversion into Th17 cells in the CD18<sup>hyppo</sup> PL/J mouse model of psoriasis // *J. Immunol.* 2013. V. 190, No 6. P. 2544–2553. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1202399>.
  44. Martínez-Blanco M., Lozano-Ojalvo D., Pérez-Rodríguez L., Benedé S., Molina E., López-Fandiño R. Retinoic acid induces functionally suppressive Foxp3<sup>+</sup>ROR $\gamma$ <sup>+</sup> T cells *in vitro* // *Front. Immunol.* 2021. V. 12. Art. 675733. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.675733>.
  45. Williams L.M., Rudensky A.Y. Maintenance of the Foxp3-dependent developmental program in mature regulatory T cells requires continued expression of Foxp3 // *Nat. Immunol.* 2007. V. 8, No 3. P. 277–284. <https://doi.org/10.1038/ni1437>.
  46. Poon M.M.L., Caron D.P., Wang Z., Wells S.B., Chen D., Meng W., Szabo P.A., Lam N., Kubota M., Matsumoto R., Rahman A., Luning Prak E.T., Shen Y., Sims P.A., Farber D.L. Tissue adaptation and clonal segregation of human memory T cells in barrier sites // *Nat. Immunol.* 2023. V. 24, No 2. P. 309–319. <https://doi.org/10.1038/s41590-022-01395-9>.
  47. Lam A.J., Uday P., Gillies J.K., Levings M.K. Helios is a marker, not a driver, of human Treg stability // *Eur. J. Immunol.* 2022. V. 52, No 1. P. 75–84. <https://doi.org/10.1002/eji.202149318>.
  48. Ogawa C., Bankoti R., Nguyen T., Hassanzadeh-Kiabi N., Nadeau S., Porritt R.A., Couse M., Fan X., Dhall D., Eberl G., Ohnmacht C., Martins G.A. Blimp-1 functions as a molecular switch to prevent inflammatory activity in Foxp3<sup>+</sup>ROR $\gamma$ <sup>+</sup> regulatory T cells // *Cell Rep.* 2018. V. 25, No 1. P. 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2018.09.016>.
  49. Hippen K.L., Loschi M., Nicholls J., MacDonald K.P.A., Blazar B.R. Effects of MicroRNA on regulatory T cells and implications for adoptive cellular therapy to ameliorate graft-versus-host disease // *Front. Immunol.* 2018. V. 9. Art. 57. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2018.00057>.
  50. Alvarez F., Istomine R., Shourian M., Pavey N., Al-Aubodah T. A.-F., Qureshi S., Fritz J.H., Piccirillo C.A. The alarmins IL-1 and IL-33 differentially regulate the functional special-

- isation of Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells during mucosal inflammation // *Mucosal Immunol.* 2019. V. 12, No 3. P. 746–760. <https://doi.org/10.1038/s41385-019-0153-5>.
51. Joller N., Lozano E., Burkett P.R., Patel B., Xiao S., Zhu C., Xia J., Tan T.G., Sefik E., Yajnik V., Sharpe A.H., Quintana F.J., Mathis D., Benoist C., Hafler D.A., Kuchroo V.K. Treg cells expressing the coinhibitory molecule TIGIT selectively inhibit proinflammatory Th1 and Th17 cell responses // *Immunity.* 2014. V. 40, No 4. P. 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2014.02.012>.

Поступила в редакцию 28.03.2023

Принята к публикации 15.08.2023

**Куклина Елена Михайловна**, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории иммунорегуляции

Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН

ул. Голева, д. 13, г. Пермь, 614081, Россия

E-mail: [ibis\\_07@mail.ru](mailto:ibis_07@mail.ru)

**Глебездина Наталья Сергеевна**, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник лаборатории иммунорегуляции

Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН

ул. Голева, д. 13, г. Пермь, 614081, Россия

E-mail: [glebezdina\\_n@mail.ru](mailto:glebezdina_n@mail.ru)

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

**UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI**  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

**2023, vol. 165, no. 3, pp. 393–410**

REVIEW ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.393-410

### **IL-17-Producing Regulatory T lymphocytes – Suppressors or Effectors?**

*E.M. Kuklina*\*, *N.S. Glebezdina*\*\*

*Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,  
Perm, 614081 Russia*

E-mail: \*[ibis\\_07@mail.ru](mailto:ibis_07@mail.ru), \*\*[glebezdina\\_n@mail.ru](mailto:glebezdina_n@mail.ru)

Received March 28, 2023; Accepted August 15, 2023

#### **Abstract**

Regulatory T (Treg) lymphocytes are a T helper population that controls the intensity of the immune response and maintains immune tolerance by selectively suppressing the activity of effector T lymphocytes. Treg cells are unstable and show high plasticity towards effector T helper populations, and the most common variant is Treg redifferentiation into T helpers producing interleukin-17 (IL-17 (Th17)). Although their formation has been confirmed by many studies *in vivo* and *in vitro*, Treg cells remain poorly understood in terms of their functional activity. The latter is yet fundamentally important for two major reasons. Firstly, an increase in the population of IL-17-producing Tregs has been identified for a number of diseases, raising the question of how these cells are involved in the development of pathologies. Secondly, understanding and predicting the behavior of Tregs in a pro-inflammatory environment promotes their

therapeutic use. This review article analyzes the functional consequences of the redifferentiation of Treg cells into Th17.

**Keywords:** IL-17F<sup>+</sup>FOXP3<sup>+</sup> T lymphocytes, Treg, Th17, redifferentiation

**Acknowledgements.** This study was carried out as part of the state assignment (state topic reg. no. AAAA-A19-119112290007-7).

### References

- Vahedi G., Kanno Y., Sartorelli V., O'Shea J.J. Transcription factors and CD4 T cells seeking identity: Masters, minions, setters and spikers. *Immunology*, 2013, vol. 139, no. 3, pp. 294–298. <https://doi.org/10.1111/imm.12113>.
- Stadhouders R., Lubberts E., Hendriks R.W. A cellular and molecular view of T helper 17 cell plasticity in autoimmunity. *J. Autoimmun.*, 2018, vol. 87, pp. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jaut.2017.12.007>.
- Pandiyani P., Zheng L., Lenardo M.J. The molecular mechanisms of regulatory T cell immunosuppression. *Front. Immunol.*, 2011, vol. 2, art. 60. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2011.00060>.
- Rudensky A.Y., Campbell D.J. In vivo sites and cellular mechanisms of T reg cell-mediated suppression. *J. Exp. Med.*, 2006, vol. 203, no. 3, pp. 489–492. <https://doi.org/10.1084/jem.20060214>.
- Sakaguchi S. Naturally arising CD4<sup>+</sup> regulatory T cells for immunologic self-tolerance and negative control of immune responses. *Annu. Rev. Immunol.*, 2004, vol. 22, pp. 531–562. <https://doi.org/10.1146/annurev.immunol.21.120601.141122>.
- Groux H. Type 1 T-regulatory cells: Their role in the control of immune responses. *Transplantation*, 2003, vol. 75, no. 9S, pp. 8S–12S. <https://doi.org/10.1097/01.TP.0000067944.90241.BD>.
- Koenen H.J.P.M., Smeets R.L., Vink P.M., van Rijssen E., Boots A.M.H., Joosten I. Human CD25<sup>high</sup>Foxp3<sup>pos</sup> regulatory T cells differentiate into IL-17-producing cells. *Blood*, 2008, vol. 112, no 6, pp. 2340–2352. <https://doi.org/10.1182/blood-2008-01-133967>.
- Yang X.O., Nurieva R., Martinez G.J., Kang H.S., Chung Y., Pappu B.P., Shah B., Chang S.H., Schluns K.S., Watowich S.S., Feng X.-H., Jetten A.M., Dong C. Molecular antagonism and plasticity of regulatory and inflammatory T cell programs. *Immunity*, 2008, vol. 29, no. 1, pp. 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2008.05.007>.
- Ayyoub M., Deknuydt F., Raimbaud I., Dousset C., Leveque L., Bioley G., Valmori D. Human memory FOXP3<sup>+</sup> Tregs secrete IL-17 ex vivo and constitutively express the T<sub>H</sub>17 lineage-specific transcription factor RORγt. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, vol. 106, no. 21, pp. 8635–8640. <https://doi.org/10.1073/pnas.0900621106>.
- Beriu G., Costantino C.M., Ashley C.W., Yang L., Kuchroo V.K., Baecher-Allan C., Hafler D.A. IL-17-producing human peripheral regulatory T cells retain suppressive function. *Blood*, 2009, vol. 113, no. 18, pp. 4240–4249. <https://doi.org/10.1182/blood-2008-10-183251>.
- Valmori D., Raffin C., Raimbaud I., Ayyoub M. Human RORγt<sup>+</sup> T<sub>H</sub>17 cells preferentially differentiate from naive FOXP3<sup>+</sup>Treg in the presence of lineage-specific polarizing factors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, vol. 107, no. 45, pp. 19402–19407. <https://doi.org/10.1073/pnas.1008247107>.
- Miyao T., Floess S., Setoguchi R., Luche H., Fehling H.J., Waldmann H., Huehn J., Hori S. Plasticity of Foxp3<sup>+</sup> T cells reflects promiscuous Foxp3 expression in conventional T cells but not reprogramming of regulatory T cells. *Immunity*, 2012, vol. 36, no. 2, pp. 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2011.12.012>.
- Lochner M., Peduto L., Cherrier M., Sawa S., Langa F., Varona R., Riethmacher D., Si-Tahar M., Di Santo J.P., Eberl G. In vivo equilibrium of proinflammatory IL-17<sup>+</sup> and regulatory IL-10<sup>+</sup> Foxp3<sup>+</sup> RORγt<sup>+</sup> T cells. *J. Exp. Med.*, 2008, vol. 205, no. 6, pp. 1381–1393. <https://doi.org/10.1084/jem.20080034>.
- Liu X., Gao N., Li M., Xu D., Hou Y., Wang Q., Zhang G., Sun Q., Zhang H., Zeng X. Elevated levels of CD4<sup>+</sup>CD25<sup>+</sup>FoxP3<sup>+</sup> T cells in systemic sclerosis patients contribute to the secretion of IL-17 and immunosuppression dysfunction. *PLoS One*, 2013, vol. 8, no. 6, art. e64531. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0064531>.
- Kryczek I., Wu K., Zhao E., Wei S., Vatan L., Szeliga W., Huang E., Greenson J., Chang A., Rolinski J., Radwan P., Fang J., Wang G., Zou W. IL-17<sup>+</sup> regulatory T cells in the microenviron-

- ments of chronic inflammation and cancer. *J. Immunol.*, 2011, vol. 186, no. 7, pp. 4388–4395. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1003251>.
16. Zhou X., Bailey-Bucktrout S.L., Jeker L.T., Penaranda C., Martínez-Llordella M., Ashby M., Nakayama M., Rosenthal W., Bluestone J.A. Instability of the transcription factor Foxp3 leads to the generation of pathogenic memory T cells *in vivo*. *Nat. Immunol.*, 2009, vol. 10, no. 9, pp. 1000–1007. <https://doi.org/10.1038/ni.1774>.
  17. Esposito M., Ruffini F., Bergami A., Garzetti L., Borsellino G., Battistini L., Martino G., Furlan R. IL-17- and IFN-gamma-secreting Foxp3<sup>+</sup> T cells infiltrate the target tissue in experimental autoimmunity. *J. Immunol.*, 2010, vol. 185, no. 12, pp. 7467–7473. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1001519>.
  18. Bovenschen H.J., van de Kerkhof P.C., van Erp P.E., Woestenenk R., Joosten I., Koenen H.J.P.M. Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells of psoriasis patients easily differentiate into IL-17A-producing cells and are found in lesional skin. *J. Invest. Dermatol.*, 2011, vol. 131, no. 9, pp. 1853–1860. <https://doi.org/10.1038/jid.2011.139>.
  19. Wang T., Sun X., Zhao J., Zhang J., Zhu H., Li C., Gao N., Jia Y., Xu D., Huang F.-P., Li N., Lu L., Li Z.-G. Regulatory T cells in rheumatoid arthritis showed increased plasticity toward Th17 but retained suppressive function in peripheral blood. *Ann. Rheum. Dis.*, 2015, vol. 74, no. 6, pp. 1293–1301. <https://doi.org/10.1136/annrheumdis-2013-204228>.
  20. Yang B.-H., Hagemann S., Mamareli P., Lauer U., Hoffmann U., Beckstette M., Föhse L., Prinz I., Pezoldt J., Suerbaum S., Sparwasser T., Hamann A., Floess S., Huehn J., Lochner M. Foxp3<sup>+</sup> T cells expressing ROR $\gamma$ t represent a stable regulatory T-cell effector lineage with enhanced suppressive capacity during intestinal inflammation. *Mucosal. Immunol.*, 2016, vol. 9, no. 2, pp. 444–457. <https://doi.org/10.1038/mi.2015.74>.
  21. Zhu L., Song H., Zhang L., Meng H. Characterization of IL-17-producing Treg cells in type 2 diabetes patients. *Immunol. Res.*, 2019, vol. 67, nos. 4–5, pp. 443–449. <https://doi.org/10.1007/s12026-019-09095-7>.
  22. Yazdani M.R., Khosropanah S., Doroudchi M. Interleukin-17 production by CD4<sup>+</sup>CD45RO<sup>+</sup>Foxp3<sup>+</sup> T cells in peripheral blood of patients with atherosclerosis. *Arch. Med. Sci. – Atheroscler. Dis.*, 2019, vol. 4, pp. e215–e224. <https://doi.org/10.5114/amsad.2019.87525>.
  23. Henderson L.A., Hoyt K.J., Lee P.Y., Rao D.A., Jonsson A.H., Nguyen J.P., Rutherford K., Julé A.M., Charbonnier L.-M., Case S., Chang M.H., Cohen E.M., Dedeoglu F., Fuhlbrigge R.C., Halyabar O., Hazen M.M., Janssen E., Kim S., Lo J., Lo M.S., Meidan E., Son M.B.F., Sundel R.P., Stoll M.L., Nusbaum C., Lederer J.A., Chatila T.A., Nigrovic P.A. Th17 reprogramming of T cells in systemic juvenile idiopathic arthritis. *JCI Insight*, 2020, vol. 5, no. 6, art. e132508. <https://doi.org/10.1172/jci.insight.132508>.
  24. Prado D.S., Cattley R.T., Shipman C.W., Happe C., Lee M., Boggess W.C., MacDonald M.L., Hawse W.F. Synergistic and additive interactions between receptor signaling networks drive the regulatory T cell *versus* T helper 17 cell fate choice. *J. Biol. Chem.*, 2021, vol. 297, no. 6, art. 101330. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.101330>.
  25. Weerakoon H., Straube J., Lineburg K., Cooper L., Lane S., Smith C., Alabbas S., Begun J., Miles J.J., Hill M.M., Lepletier A. Expression of CD49f defines subsets of human regulatory T cells with divergent transcriptional landscape and function that correlate with ulcerative colitis disease activity. *Clin. Transl. Immunol.*, 2021, vol. 10, no. 9, art. e1334. <https://doi.org/10.1002/cti2.1334>.
  26. Li Q., Lu J., Li J., Zhang B., Wu Y., Ying T. Antibody-based cancer immunotherapy by targeting regulatory T cells. *Front Oncol.*, 2023, vol. 13, art. 1157345. <https://doi.org/10.3389/fonc.2023.1157345>.
  27. Gonçalves-Pereira M.H., Santiago L., Ravetti C.G., Vassallo P.F., de Andrade M.V.M., Vieira M.S., de Oliveira F.d.F.S., Carobin N.V., Li G., de Paula Sabino A., Nobre V., da Costa Santiago H. Dysfunctional phenotype of systemic and pulmonary regulatory T cells associate with lethal COVID-19 cases. *Immunology*, 2023, vol. 168, no. 4, pp. 684–696. <https://doi.org/10.1111/imm.13603>.
  28. Pouw J.N., Olde Nordkamp M.A.M., van Kempen T., Concepcion A.N., van Laar J.M., van Wijk F., Spierings J., Leijten E.F.A., Boes M. Regulatory T cells in psoriatic arthritis: An IL-17A-producing, Foxp3<sup>hi</sup>CD161<sup>+</sup>ROR $\gamma$ t<sup>+</sup>ICOS<sup>+</sup> phenotype, that associates with the presence of ADAMTSL5 auto-antibodies. *Sci Rep.*, 2022, vol. 12, no. 1, art. 20675. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24924-w>.
  29. Kim G.-R., Kim W.-J., Lim S., Lee H.-G., Koo J.-H., Nam K.-H., Kim S.-M., Park S.-D., Choi J.-M. In vivo induction of regulatory T cells via CTLA-4 signaling peptide to control autoimmune encephalomyelitis and prevent disease relapse. *Adv. Sci.*, 2021, vol. 8, no. 14, art. 2004973. <https://doi.org/10.1002/advs.202004973>.

30. Fiyouzi T., Pelaez-Prestel H.F., Reyes-Manzanas R., Lafuente E.M., Reche P.A. Enhancing regulatory T cells to treat inflammatory and autoimmune diseases. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, no. 9, art. 7797. <https://doi.org/10.3390/ijms24097797>.
31. Glasner A., Rose S.A., Sharma R., Gudjonson H., Chu T., Green J.A., Rampersaud S., Valdez I.K., Andretta E.S., Dhillon B.S., Schizas M., Dikiy S., Mendoza A., Hu W., Wang Z.-M., Chaudhary O., Xu T., Mazutis L., Rizzuto G., Quintanal-Villalonga A., Manoj P., de Stanchina E., Rudin C.M., Pe'er D., Rudensky A.Y. Conserved transcriptional connectivity of regulatory T cells in the tumor microenvironment informs new combination cancer therapy strategies. *Nat. Immunol.*, 2023, vol. 24, no. 6, pp. 1020–1035. <https://doi.org/10.1038/s41590-023-01504-2>.
32. Jung M.K., Kwak J.-E., Shin E.-C. IL-17A-producing Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells and human diseases. *Immune Network*, 2017, vol. 17, no. 5, pp. 276–286. <https://doi.org/10.4110/in.2017.17.5.276>.
33. Hatzioannou A., Boumpas A., Papadopoulou M., Papafragkos I., Varveri A., Alissafi T., Verginis P. Regulatory T cells in autoimmunity and cancer: A duplicitous lifestyle. *Front. Immunol.*, 2021, vol. 12, art. 731947. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.731947>.
34. Alvarez F., Piccirillo C.A. The functional adaptation of effector Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells to pulmonary inflammation. *Eur. J. Immunol.*, 2023, vol. 53, no. 9, art. e2250273. <https://doi.org/10.1002/eji.202250273>.
35. Voo K.S., Wang Y.-H., Santori F.R., Boggiano C., Wang Y.-H., Arima K., Bover L., Hanabuchi S., Khalili J., Marinova E., Zheng B., Littman D.R., Liu Y.-J. Identification of IL-17-producing FOXP3<sup>+</sup> regulatory T cells in humans. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, vol. 106, no. 12, pp. 4793–4798. <https://doi.org/10.1073/pnas.0900408106>.
36. Korn T., Reddy J., Gao W., Bettelli E., Awasthi A., Petersen T.R., Bäckström B.T., Sobel R.A., Wucherpfennig K.W., Strom T.B., Oukka M., Kuchroo V.K. Myelin-specific regulatory T cells accumulate in the CNS but fail to control autoimmune inflammation. *Nat. Med.*, 2007, vol. 13, no. 4, pp. 423–431. <https://doi.org/10.1038/nm1564>.
37. Xu L., Kitani A., Fuss I., Xu W.S. Cutting edge: Regulatory T cells induce CD4<sup>+</sup>CD25<sup>-</sup>Foxp3<sup>-</sup> T cells or are self-induced to become Th17 cells in the absence of exogenous TGF- $\beta$ . *J. Immunol.*, 2007, vol. 178, no. 11, pp. 6725–6729. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.178.11.6725>.
38. Nyirenda M.H., Sanvito L., Darlington P.J., O'Brien K., Zhang G.-X., Constantinescu C.S., Bar-Or A., Gran B. TLR2 stimulation drives human naive and effector regulatory T cells into a Th17-like phenotype with reduced suppressive function. *J. Immunol.*, 2011, vol. 187, no. 5, pp. 2278–2290. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1003715>.
39. Osorio F., LeibundGut-Landmann S., Lochner M., Lahl K., Sparwasser T., Eberl G., e Sousa C.R. DC activated *via* dectin-1 convert Treg into IL-17 producers. *Eur. J. Immunol.*, 2008, vol. 38, no. 12, pp. 3274–3281. <https://doi.org/10.1002/eji.200838950>.
40. Miyara M., Yoshioka Y., Kitoh A., Shima T., Wing K., Niwa A., Parizot C., Taffin C., Heike T., Valeyre D., Mathian A., Nakahata T., Yamaguchi T., Nomura T., Ono M., Amoura Z., Gorochoy G., Sakaguchi S. Functional delineation and differentiation dynamics of human CD4<sup>+</sup> T cells expressing the FoxP3 transcription factor. *Immunity*, 2009, vol. 30, no. 6, pp. 899–911. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2009.03.019>.
41. Komatsu N., Okamoto K., Sawa S., Nakashima T., Oh-hora M., Kodama T., Tanaka S., Bluestone J.A., Takayanagi H. Pathogenic conversion of Foxp3<sup>+</sup> T cells into TH17 cells in autoimmune arthritis. *Nat. Med.*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 62–68. <https://doi.org/10.1038/nm.3432>.
42. Hsieh C.-S., Liang Y., Tyznik A.J., Self S.G., Liggitt D., Rudensky A.Y. Recognition of the peripheral self by naturally arising CD25<sup>+</sup> CD4<sup>+</sup> T cell receptors. *Immunity*, 2004, vol. 21, no. 2, pp. 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2004.07.009>.
43. Singh K., Gatzka M., Peters T., Borkner L., Hainzl A., Wang H., Sindrilaru A., Scharffetter-Kochanek K. Reduced CD18 levels drive regulatory T cell conversion into Th17 cells in the CD18<sup>hypo</sup> PL/J mouse model of psoriasis. *J. Immunol.*, 2013, vol. 190, no. 6, pp. 2544–2553. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1202399>.
44. Martínez-Blanco M., Lozano-Ojalvo D., Pérez-Rodríguez L., Benedé S., Molina E., López-Fandiño R. Retinoic acid induces functionally suppressive Foxp3<sup>+</sup>ROR $\gamma$ t<sup>+</sup> T cells *in vitro*. *Front. Immunol.*, 2021, vol. 12, art. 675733. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.675733>.
45. Williams L.M., Rudensky A.Y. Maintenance of the Foxp3-dependent developmental program in mature regulatory T cells requires continued expression of Foxp3. *Nat. Immunol.*, 2007, vol. 8, no. 3, pp. 277–284. <https://doi.org/10.1038/ni1437>.

46. Poon M.M.L., Caron D.P., Wang Z., Wells S.B., Chen D., Meng W., Szabo P.A., Lam N., Kubota M., Matsumoto R., Rahman A., Luning Prak E.T., Shen Y., Sims P.A., Farber D.L. Tissue adaptation and clonal segregation of human memory T cells in barrier sites. *Nat. Immunol.*, 2023, vol. 24, no. 2, pp. 309–319. <https://doi.org/10.1038/s41590-022-01395-9>.
47. Lam A.J., Uday P., Gillies J.K., Levings M.K. Helios is a marker, not a driver, of human Treg stability. *Eur. J. Immunol.*, 2022, vol. 52, no. 1, pp. 75–84. <https://doi.org/10.1002/eji.202149318>.
48. Ogawa C., Bankoti R., Nguyen T., Hassanzadeh-Kiabi N., Nadeau S., Porritt R.A., Couse M., Fan X., Dhall D., Eberl G., Ohnmacht C., Martins G.A. Blimp-1 functions as a molecular switch to prevent inflammatory activity in Foxp3<sup>+</sup>RORγt<sup>+</sup> regulatory T cells. *Cell Rep.*, 2018, vol. 25, no. 1, pp. 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2018.09.016>.
49. Hippen K.L., Loschi M., Nicholls J., MacDonald K.P.A., Blazar B.R. Effects of MicroRNA on regulatory T cells and implications for adoptive cellular therapy to ameliorate graft-versus-host disease. *Front. Immunol.*, 2018, vol. 9, art. 57. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2018.00057>.
50. Alvarez F., Istomine R., Shourian M., Pavey N., Al-Aubodah T. A.-F., Qureshi S., Fritz J.H., Piccirillo C.A. The alarmins IL-1 and IL-33 differentially regulate the functional specialisation of Foxp3<sup>+</sup> regulatory T cells during mucosal inflammation. *Mucosal Immunol.*, 2019, vol. 12, no. 3, pp. 746–760. <https://doi.org/10.1038/s41385-019-0153-5>.
51. Joller N., Lozano E., Burkett P.R., Patel B., Xiao S., Zhu C., Xia J., Tan T.G., Sefik E., Yajnik V., Sharpe A.H., Quintana F.J., Mathis D., Benoist C., Hafler D.A., Kuchroo V.K. Treg cells expressing the coinhibitory molecule TIGIT selectively inhibit proinflammatory Th1 and Th17 cell responses. *Immunity*, 2014, vol. 40, no. 4, pp. 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.immuni.2014.02.012>.

⟨ Для цитирования: Куклина Е.М., Глебездина Н.С. IL-17-продуцирующие регуляторные Т-лимфоциты – супрессоры или эффекторы? // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 393–410. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.393-410>. ⟩

⟨ For citation: Kuklina E.M., Glebezina N.S. IL-17-producing regulatory T lymphocytes – suppressors or effectors? *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 393–410. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.393-410>. (In Russian) ⟩

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.054+57.042+597.8

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.411-426

## НИЗКОЧАСТОТНОЕ ИМПУЛЬСНОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ УСИЛИВАЕТ ГЕНОТОКСИЧНОСТЬ ХРОМА(VI) ДЛЯ АМФИБИЙ

*В.И. Крюков, С.А. Жучков, Т.Н. Лазарева, О.С. Киреева,  
Н.Н. Поповичева*

*Орловский государственный аграрный университет  
имени Н.В. Парахина, г. Орел, 302019, Россия*

### Аннотация

В статье изложены результаты исследования мутагенности ионов Cr(VI) в сочетании с низкочастотным импульсным магнитным полем (НЧ ИМП). Объектом исследования служили эритроциты головастиков *Bufo viridis*. Одна интактная группа головастиков служила контролем. Другие шесть групп помещали на 24 ч в воду, содержащую Cr(VI) (0.025, 0.050, 0.125, 0.250, 0.375 и 0.500 мг/л). Головастики восьмой группы подвергли 8-часовому воздействию НЧ ИМП (41 мТл, 16 Гц). Последние шесть групп находились 24 ч в воде с ионами Cr(VI) указанных концентраций, при этом первые 8 ч этого периода они находились в НЧ ИМП. Результаты воздействия оценивали по частотам микроядер в эритроцитах. Было установлено, что 24-часовое воздействие Cr(VI) при концентрациях 0.025 и 0.050 мг/л, а также изолированное воздействие НЧ ИМП не вызывают статистически достоверного изменения частот микроядер. Более высокие концентрации Cr(VI) статистически достоверно увеличивали частоты исследованных аномалий. При сочетанном действии Cr(VI) и НЧ ИМП частоты регистрируемых аномалий статистически достоверно возрастали во всех шести вариантах эксперимента. Сделан вывод о синергическом действии Cr(VI) и НЧ ИМП.

**Ключевые слова:** генотоксичность, хром, низкочастотное импульсное магнитное поле, сочетанное действие, мутагенез, микроядра, эритроциты, амфибии, *Bufo*.

### Введение

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами является одной из острейших проблем современной экологии и гигиены. Многие металлы в микродозах являются необходимыми для нормального развития организмов, но избыточные их количества при попадании в организм могут быть токсичны [1–7]. Некоторые из металлов оказывают мутагенное и канцерогенное действие [8]. Источником поступления различных соединений тяжелых металлов в окружающую среду являются горнодобывающие, горно-обогатительные, металлообрабатывающие, текстильные, радиотехнические и другие промышленные предприятия. Некоторые количества тяжелых металлов попадают в виде отходов и стоков сельскохозяйственных производств. Токсические свойства тяжелых металлов для позвоночных животных изучены довольно детально, и усилия токсикологов в настоящее время направлены на исследование биохимических механизмов их воздействия на организм [9, 10]. Мутагенные свойства тяжелых металлов *in vivo* изучены менее детально и в основном на млекопитающих, птицах

и рыбах [11–13]. Мутагенность тяжелых металлов для амфибий и рептилий изучена в меньшей степени. Последствия одновременного воздействия на живые организмы ионов тяжелых металлов и различных физических факторов, в том числе и электромагнитных полей, практически не рассматриваются.

Слабые электрические и магнитные поля, возникающие в клетке, играют важную роль в управлении процессами ее жизнедеятельности [14]. Это позволило использовать их в терапевтических целях [15]. Вместе с тем интенсивное развитие средств связи, эксплуатация высоковольтных линий электропередачи, использование электрических приборов и установок на производстве, в быту и медицинской практике обуславливает существенный рост интенсивности воздействия электромагнитных полей на человека и различные виды животных.

Международная классификация электромагнитных волн по частотам предполагает деление на 12 диапазонов: крайне низкие (3–30 Гц), сверхнизкие (30–300 Гц), инфранизкие (0.3–3 кГц), очень низкие (3–30 кГц), низкие (30–300 кГц), средние (0.3–3 МГц), высокие (3–30 МГц), очень высокие (30–300 МГц), ультравысокие (0.3–3 ГГц), сверхвысокие (3–30 ГГц), крайне высокие (30–300 ГГц) и гипервысокие (300–3000 ГГц) частоты. Для каждого из диапазонов определены предельно допустимые уровни. В практических целях выделяют низкочастотный (3–3000 Гц), среднечастотный (0.3–3 МГц) и высокочастотный (свыше 3 МГц) диапазоны.

Постоянно возрастающие уровни суммарной напряженности антропогенных электромагнитных полей различных частот в биосфере становятся серьезной экологической проблемой. Это обусловлено тем, что электромагнитные поля, интенсивность воздействия которых превышает фоновые уровни, к которым живые организмы были адаптированы в процессе эволюции, могут влиять на функционирование внутриклеточных структур, как в норме, так и при различных их патологиях [16, 17]. У лиц, подверженных производственным воздействиям электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона, наблюдаются нарушения функционирования нервной, сердечно-сосудистой, нейроэндокринной систем, сопровождаемые гематологическими и иммунологическими сдвигами. Исследования биологических эффектов ЭМП свидетельствуют о вызываемых ими нарушениях на субклеточном, клеточном, органном и организменном уровнях. Отдаленными последствиями таких воздействий могут быть развитие атеросклероза, ишемической болезни сердца, гипертонической болезни, нейродегенеративных и онкологических заболеваний, нарушение течения беременности и появление врожденных пороков развития у детей [18–23].

Почти все антропогенные ЭМП радиочастотного диапазона включают в себя компоненты крайне низкочастотных ЭМП в форме модуляции, пульсации и случайной изменчивости [24]. Токи промышленной частоты тоже генерируют электромагнитные волны низкой частоты. Системы заземления промышленных сооружений, опор линий электропередач и трансформаторов служат для сброса электрических токов в землю. Они поглощаются грунтом и меняют формирование естественных электрических полей. В таких зонах существенного модифицирования физических характеристик природных электромагнитных полей отмечены случаи изменения поведения и ухудшения здоровья у сельскохозяйственных животных и птиц.

Международное агентство по изучению рака (International Agency for Research on Cancer (IARC)) классифицирует радиочастотные и крайне низкочастотные ЭМП как потенциально канцерогенные. Многие исследования, выполненные на животных и культурах клеток, показали, что электромагнитные поля

этих частотных диапазонов вызывают развитие окислительного стресса [25]. Поэтому большинство исследований эффектов крайне низкочастотных ЭМП направлено на анализ их негативного влияния. Вместе с тем в последнее десятилетие увеличилось количество публикаций, доказывающих стимулирующее влияние слабых крайне низкочастотных ЭМП на определенные физиологические функции клеток. Полагают, что ЭМП могут влиять на структуру клеточных мембран и, следовательно, на интенсивность трансмембранного переноса ионов в клетках, находящихся в различающихся физиологических состояниях. Это позволило использовать ЭМП для целенаправленной доставки лекарственных веществ к определенным клеткам и тканям. Созданы приборы, с помощью которых ЭМП крайне низкочастотного диапазона используют в терапевтических целях. Однако следует предположить, что крайне низкочастотные ЭМП могут способствовать усиленному проникновению в клетки вредных веществ и их взаимодействию с биологически значимыми молекулами. Следовательно, в условиях возрастающей интенсивности воздействия крайне низкочастотных ЭМП на живые организмы необходимы дальнейшие исследования возможных последствий их применения для снижения рисков, связанных с воздействием этого фактора [26].

В рамках обширной проблемы воздействия ЭМП различных частот на живые организмы специалисты изучают вопросы генетических последствий этого воздействия. Генетикам к настоящему времени известны как минимум две группы генетических эффектов электромагнитных излучений: индукция генетических нарушений и изменение генной экспрессии [27–29]. Генетические эффекты ЭМП зависят от параметров и характеристик поля (частоты, интенсивности, формы волны), длительности его воздействия, а также от типа клеток, подвергнутых облучению. Молекулярные механизмы этих эффектов большей частью остаются неясными и активно изучаются [30, 31]. Однако опубликовано достаточное число работ, в которых не обнаружены мутационные и/или эпигенетические эффекты ЭМП на ДНК, поэтому полученные факты повреждающего действия ЭМП требуют подтверждения в ходе дополнительных исследований [32–35].

В еще меньшей степени изучены биологические последствия комбинированного, сочетанного и комплексного воздействий электромагнитных излучений и химических факторов на живые организмы. Необходимость исследований в этом направлении подчеркивается в одной из недавних обзорных публикаций по вопросам биологических эффектов ЭМП [36]. Одним из вариантов сочетанного воздействия является действие на организмы электромагнитных полей и ионов тяжелых металлов.

Цель данной работы состояла в оценке генотоксичных эффектов ионов Cr(VI) и низкочастотного импульсного магнитного поля (НЧ ИМП) при индивидуальном и сочетанном воздействии на соматические клетки амфибий. Результаты исследования могут представлять теоретический интерес для специалистов, изучающих генетические эффекты тяжелых металлов и/или электромагнитных полей. В прикладном плане эти результаты могут быть использованы специалистами по биоиндикации и мониторингу антропогенного загрязнения окружающей среды.

## 1. Материалы и методы

Модельным объектом для исследования служили эритроциты личинок *Bufo viridis*, находящихся на 46–47 стадиях развития [37]. Место сбора личи-

нок и методика их подготовки к проведению эксперимента описаны ранее [38]. В период трехсуточной адаптации к условиям лаборатории и в ходе эксперимента личинок кормили коммерческим кормом для растительноядных рыб.

Источником Cr(VI) служил бихромат калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) квалификации х.ч. Концентрации опытных растворов рассчитывали по действующему веществу.

В физиотерапевтической практике обычно используют генераторы электромагнитных волн частотой от 0.3 до 100 Гц, магнитная индукция которых не превышает 100 мТл [39–40]. При этом конкретные физические параметры используемых для терапии НЧ ИМП остаются предметом дальнейших исследований. В наших экспериментах для генерирования НЧ ИМП была использована экспериментальная импульсная магнитная установка ИМУ-1, созданная в лаборатории медицинской СВЧ- и КВЧ-аппаратуры Тульского НИИ новых медицинских технологий. Этот прибор позволял создавать в полости индуктора электромагнитное поле, среднюю величину магнитной индукции которого можно было ступенчато изменять от 1.2 до 41.0 мТл при длительности импульса от 3 до 20 мс. Частоту повторения импульсов можно было варьировать в пределах 2–16 Гц. ИМУ-1 была сконструирована для проведения поисковых физиотерапевтических экспериментов на лабораторных млекопитающих. В настоящей работе прибор использован для изучения возможного модифицирования электромагнитным полем мутагенности ионов хрома(VI) при одновременном их воздействии на организм.

Для проведения опыта мы использовали 14 групп личинок, по 7 экземпляров в каждой группе. Интактные личинки первой группы служили контролем. Личинок 2–7 групп на 24 ч помещали в воду, содержащую ионы Cr(VI) шести различных концентраций: 0.025, 0.050, 0.125, 0.250, 0.375 и 0.500 мг/л. Восьмая группа личинок была подвергнута 8-часовому воздействию НЧ ИМП (41 мТл, 16 Гц, длительность импульсов 20 мс). Для анализа сочетанного действия хрома и НЧ ИМП личинок 9–14 групп помещали в растворы хрома исследуемых концентраций на 24 ч, из которых первые 8 ч личинок подвергали действию НЧ ИМП с указанными выше характеристиками.

После окончания экспериментальных воздействий личинок перемещали в аквариумы с чистой водой на 24 ч для реализации цитогенетических нарушений в ядрах эритроцитов.

Мазки крови готовили от пяти личинок, случайно выбранных из каждой экспериментальной группы. Для каждой особи в разных участках мазков анализировали по 2 000 нормальных эритроцитов, фиксируя при этом (дополнительно к числу нормальных клеток) число эритроцитов с микроядрами и ядерными аномалиями. Таким образом, мутагенный эффект в каждом варианте опыта оценивали после анализа более 10 тыс. эритроцитов. Для оценки мутагенного эффекта исследуемых факторов анализировали частоты микроядер и изолированных фрагментов хроматина (рис. 1), описанных в работе [41]. Анализ выполняли с использованием микроскопа Laboval 4 (Carl Zeiss, Jena, Германия) при увеличении  $10 \times 100 \times 1.5$  (окуляр  $\times$  объектив  $\times$  бинокулярная насадка).

Частоты аномалий в каждом из вариантов опыта сравнивали после их преобразования, используя *u*-критерий Фишера [42, с. 156–169]. Дисперсионный анализ и интерполяцию закономерностей изменения частот аномалий при изменении интенсивности воздействия факторов выполняли, используя пакет статистических программ STADIA 4.51 (НПО «Информатика и компьютеры», Россия, рег. № 1124).

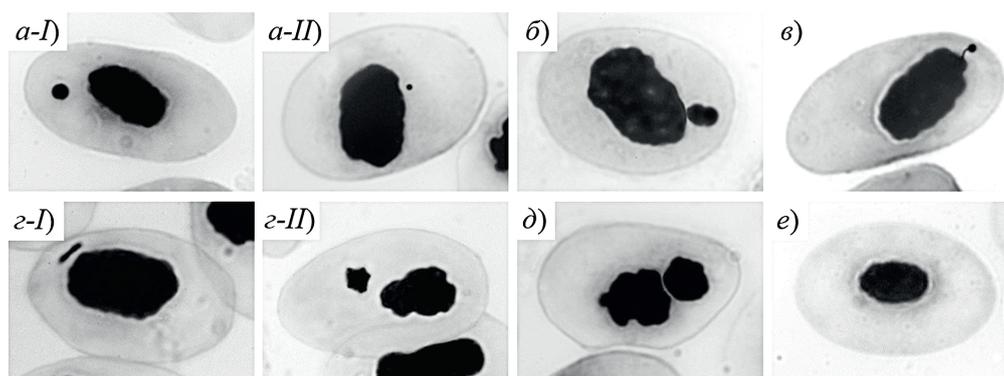


Рис. 1. Микроядра и фрагменты хроматина, учитываемые в эритроцитах головастика *Bufo viridis*: *a-I* и *a-II* – два эритроцита с изолированными микроядрами разной величины; *б* – микроядро, примыкающее к ядру; *в* – микроядро, прикрепленное к ядру хроматиновой нитью; *г* – неоформленный ядерный материал в виде палочек (*I*) и клубков (*II*); *д* – округлое образование ядерного материала, довольно больших размеров; *е* – норма

## 2. Результаты и обсуждение

Количество обнаруженных эритроцитов с микроядрами и ядерными аномалиями приведено в табл. 1. Результаты изолированного действия шести различных концентраций хрома при 24-часовой экспозиции использованы для сравнения с результатами сочетанного действия хрома и НЧ ИМП.

Табл. 1

Количество эритроцитов с микроядрами и ядерными аномалиями в периферической крови личинок *Bufo viridis*, индуцированное воздействием различных концентраций хрома и низкочастотного импульсного магнитного поля (41 мТл, 16 Гц)

Величина индукции НЧ ИМП, мТл	Концентрация Cr(VI), мг/л	Изучено эритроцитов	Типы микроядер и ядерных аномалий					
			<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г-I</i>	<i>г-II</i>	<i>д</i>
Контроль		10043	17	26	–	–	–	–
	0.025	10062	19	21	11	1	4	6
	0.050	10064	28	18	14	–	–	4
	0.125	10085	39	27	13	1	1	4
	0.250	10108	33	41	19	–	7	8
	0.375	10112	29	48	24	–	3	8
	0.500	10127	34	53	19	1	9	11
41	0.0	10056	29	25	1	–	1	–
	0.025	10089	35	29	3	–	8	7
	0.050	10093	38	31	8	–	4	12
	0.125	10136	54	39	17	2	9	15
	0.250	10174	68	43	21	3	15	24
	0.375	10228	83	69	26	1	9	40
	0.500	10167	61	42	14	–	12	36

При сочетанном действии хрома и НЧ ИМП во всех вариантах эксперимента суммарные частоты микроядер и ядерных аномалий оказались выше частот, индуцируемых только хромом (рис. 2).

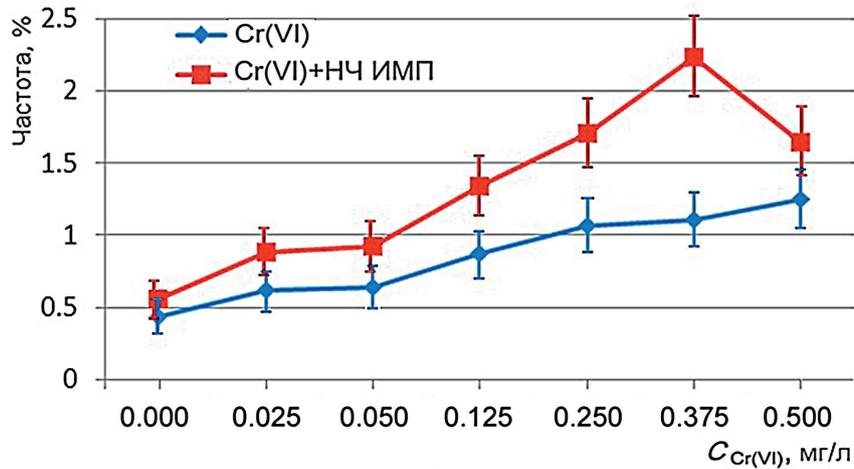


Рис. 2. Динамика частот микроядер и ядерных аномалий в эритроцитах личинок *Bufo viridis*, индуцированных воздействием различных концентраций Cr(VI), в том числе в сочетании с НЧ ИМП (41 мТл, 16 Гц)

Зависимость частот ядерных аномалий от концентрации хрома при его индивидуальном воздействии удовлетворительно интерполируется уравнением:

$$y = 0.427 + 1.175^{\frac{1}{2}x},$$

в то время как при сочетанном действии хрома и НЧ ИМП изменение частот аномалий может быть интерполировано уравнением такого же вида, но с большими коэффициентами:

$$y = 0.571 + 2.068^{\frac{1}{2}x}.$$

Расчет достоверности различий частоты микроядер и ядерных аномалий, индуцируемых ионами Cr(VI), по сравнению с частотой аномалий у интактных головастиков показал, что 24-часовое воздействие ионов металла в концентрациях 0.025 и 0.050 мг/л вызвало увеличение частоты аномалий на 0.19 и 0.21% соответственно, но эти различия были статистически недостоверными (табл. 2).

Увеличение концентрации ионов Cr(VI) до 0.125 мг/л и все последующие концентрации индуцировали статистически достоверный рост микроядер и ядерных аномалий при  $p < 0.001$ . Восьмичасовое воздействие только одного НЧ ИМП несколько повышало частоту ядерных аномалий в эритроцитах, но оно было статистически недостоверным. Вместе с тем при одновременном воздействии ионов хрома и НЧ ИМП частота аномалий во всех вариантах эксперимента статистически достоверно возрастала, причем различия частот по сравнению с интактным контролем были достоверны при  $p < 0.001$  во всех шести вариантах эксперимента. Парное сравнение частот микроядер и ядерных аномалий, индуцируемых только ионами Cr(VI) определенных концентраций с частотами аномалий, вызванных сочетанным действием таких же концентраций металла и НЧ ИМП, свидетельствует о возрастании достоверности различий по мере увеличения содержания ионов Cr(VI) в воде вплоть до концентрации 0.375 мг/л.

Увеличение концентрации ионов металла до 0.500 мг/л снижает уровень достоверности различий до  $p < 0.05$ . Это происходит, вероятно, из-за сильной интоксикации клеток и торможения всех биохимических процессов, в том числе и тех, которые приводят к реализации ядерных аномалий.

Табл. 2.

Суммарные количества и частоты эритроцитов с микроядрами в периферической крови личинок *Bufo viridis*, индуцированные воздействием различных концентраций хрома и низкочастотного импульсного магнитного поля

Величина индукции НЧ ИМП, мТл	Концентрация Cr(VI), мг/л	Всего клеток	Клеток с микроядрами		Уровень достоверности различий, $P$	
			количество	частота, $(p \pm \tau \cdot \sigma_p)$ , %	с контролем	с вариантами Cr(VI) + ИМП
Контроль		10043	43	$0.43 \pm 0.13$		
	0.025	10062	62	$0.62 \pm 0.15$	$> 0.05$	–
	0.050	10064	64	$0.64 \pm 0.16$	$> 0.05$	–
	0.125	10085	88	$0.87 \pm 0.18$	$< 0.001$	–
	0.250	10108	108	$1.07 \pm 0.20$	$< 0.001$	–
	0.375	10112	112	$1.11 \pm 0.20$	$< 0.001$	–
	0.500	10127	127	$1.25 \pm 0.22$	$< 0.001$	–
41	0.0	10056	56	$0.56 \pm 0.15$	$> 0.05$	–
	0.025	10089	89	$0.88 \pm 0.18$	$< 0.001$	$< 0.05$
	0.050	10093	93	$0.92 \pm 0.19$	$< 0.001$	$< 0.05$
	0.125	10136	136	$1.34 \pm 0.22$	$< 0.001$	$< 0.01$
	0.250	10174	174	$1.71 \pm 0.25$	$< 0.001$	$< 0.001$
	0.375	10228	228	$2.23 \pm 0.29$	$< 0.001$	$< 0.001$
	0.500	10167	167	$1.64 \pm 0.25$	$< 0.001$	$< 0.05$

Двухфакторный параметрический дисперсионный анализ показал, что оба исследуемых фактора имеют статистически достоверное влияние на частоту индуцируемых микроядер. Сила влияния концентрации ионов хрома оказалась равной 0.963 ( $p < 0.001$ ), а сила влияния НЧ ИМП – 0.846 ( $p < 0.01$ ).

Сравнение частот микроядер, индуцированных сочетанным действием 24-часовой экспозиции хрома и 8-часовой экспозиции НЧ ИМП, показало, что статистически достоверное отличие от контрольной величины достигается раньше – при концентрации 0.250 мг/л, в то время как при изолированном действии хрома – только при более высокой концентрации 1.25 мг/л. При этом во всех вариантах сочетанного действия хрома и НЧ ИМП частоты аномальных ядер статистически достоверно отличаются от частот аномальных ядер, индуцированных изолированным действием таких же концентраций хрома.

При одновременном или последовательном воздействии электромагнитных полей и химических веществ на клетки живого организма возможны различные биологические эффекты, а именно: 1) исследуемые факторы влияют на различные биологические процессы, действуют независимо друг от друга и поэтому вызывают различные эффекты; 2) исследуемые факторы воздействуют на одни

и те же биологические процессы, но каждый из них не влияет на результат действия другого фактора, что приводит к суммированию их биологических эффектов; 3) два совместно действующих фактора вызывают эффект синергизма, при котором результат их воздействия больше суммы эффектов при их изолированном воздействии; 4) результат одновременного действия двух факторов меньше суммы их эффектов при изолированном воздействии, что свидетельствует об их антагонизме.

Для установления типа взаимодействия двух факторов необходимо знать несколько величин. При анализе контрольных вариантов эксперимента устанавливаются спонтанную частоту возникновения ядерных аномалий. Частота аномалий, зарегистрированная при изолированном или сочетанном воздействии металла и физического фактора, складывается из частоты аномалий, возникших спонтанно и индуцированных исследуемыми факторами. Поэтому, чтобы определить тип реакции клеток на сочетанное воздействие ионов металла и НЧ ИМП, необходимо найти разность между частотами, индуцируемыми сочетанным действием двух исследуемых факторов и суммой частот аномалий, возникших при изолированном действии факторов. Кроме того, нужно учитывать, что каждая из этих трех величин включает частоту спонтанного возникновения аномалий и ее необходимо вычесть. Искомую величину определяет уравнение:

$$\Delta_q = (a_i - d) - [(c_i - d) + (b - d)] = a_i - c_i - b + d,$$

где  $\Delta_q$  – величина, характеризующая биологический эффект одновременного воздействия двух факторов;  $a_i$  – частота аномалий, регистрируемая при сочетанном воздействии  $i$ -той концентрации металла и НЧ ИМП;  $b$  – частота аномалий, регистрируемая при изолированном воздействии только одного НЧ ИМП (без воздействия ионов металла);  $c_i$  – частота аномалий, регистрируемая при воздействии  $i$ -той концентрации только ионов металла (без воздействия НЧ ИМП);  $d$  – спонтанная частота возникновения аномалий в контрольном варианте.

Если  $\Delta_q$  будет равна нулю, происходит простое суммирование эффектов двух факторов, если величина больше нуля – наблюдаемое явление следует отнести к синергизму факторов, если же величина окажется меньше нуля – к антагонизму. В проведенном эксперименте величина  $\Delta_q$  всегда положительная (рис. 3). Она постепенно возрастает с 0.13% при минимальной концентрации ионов хрома до 0.99% при концентрации 0.375 мг/л. Затем  $\Delta_q$  резко снижается до 0.26% при максимальной концентрации хрома, равной 0.500 мг/л. Происходит это, вероятно, из-за сильной интоксикации эритроцитов, приводящих к торможению метаболических процессов в клетках.

Обнаруженное усиление действия ионов хрома при одновременном воздействии НЧ ИМП может иметь практическое значение в двух областях. С одной стороны, эти факты доказывают, что, подвергая животных действию электромагнитных полей определенных параметров, можно модифицировать интенсивность проникновения в их клетки желаемых веществ, например, лекарственных. С другой стороны, эти же факты указывают на необходимость более осторожного отношения к существующим предельно допустимым концентрациям и другим величинам, ограничивающим присутствие вредных веществ в экосистемах, испытывающих воздействие антропогенных электромагнитных полей. И если отказаться от антропоцентрической концепции в сохранении благополучия биосферы, то нормирование антропогенных факторов в окружающей среде следует вести по наиболее чувствительным видам.

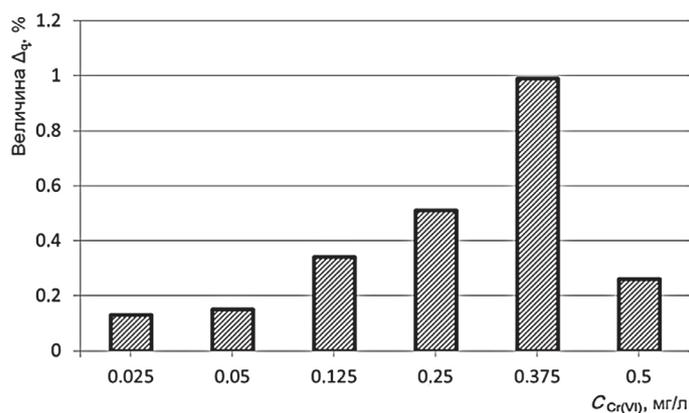


Рис. 3. Зависимость величины  $\Delta_q$  от концентрации ионов Cr(VI), свидетельствующая о синергическом эффекте сочетанного действия ионов Cr(VI) и низкочастотного импульсного магнитного поля

### Заключение

У личинок *Bufo viridis* 24-часовое воздействие хрома вызывает статистически достоверное увеличение частоты эритроцитов с микроядрами и ядерными аномалиями при концентрации 0.125 мг/л и выше. Воздействие хрома в сочетании с НЧ ИМП (41 мТл, 16 Гц) приводит к синергическому эффекту и увеличивает частоту аномалий ядер в клетках, в результате чего статистически достоверное увеличение частот аномалий происходит при меньшей концентрации хрома (0.050 мг/л).

### Литература

1. Chowdhury R., Ramond A., O'Keeffe L.M., Shahzad S., Kumutso S.K., Muka T., Gregson J., Willeit P., Warnakula S., Khan H., Chowdhury S., Gobin R., Franco O.H., Di Agelantonio E. Environmental toxic metal contaminants and risk of cardiovascular disease: Systematic review and meta-analysis // *BMJ*. 2018. V. 362. Art. k3310. <https://doi.org/10.1136/bmj.k3310>.
2. Ali H., Khan E., Ilahi I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation // *J. Chem.* 2019. V. 2019. Art. 6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
3. Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 290. Art. 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
4. Sethy K., Pati S., Jena D., Panda S.K., Pradhan S.K., Mishra C.K. Heavy metal toxicity in animals: A review // *Pharma Innovation*. 2020. V. 9, No 6. P. 134–137.
5. Alameri A.A., Mahdi I.J., Ameer F.S.A., Khaleel A.K., Harbi S.T. Study into how heavy metal exposure increases the chance of developing lung cancer // *J. Global Sci. Res. Chem.* 2023. V. 8, No 1. P. 2851–2860. <https://doi.org/10.5281/jgsr.2023.7541417>.
6. Abd Elnabi M.K., Elkaliny N.E., Elyazied M.M., Azab S.H., Elkhalfifa S.A., Elmasry S., Mouhamed M.S., Shalamesh E.M., Alhoriény N.A., Abd Elaty A.E., Elgendy I.M., Etman A.E., Saad K.E., Tsigkou K., Ali S.S., Kornaros M., Mahmoud Y.A.-G. Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: A review // *Toxics*. 2023. V. 11, No 7. Art. 580. <https://doi.org/10.3390/toxics11070580>.
7. Jadaa W., Mohammed H.K. Heavy metals – definition, natural and anthropogenic sources of releasing into ecosystems, toxicity, and removal methods – an overview study // *J. Ecol. Eng.* 2023. V. 24, No 6. P. 249–271. <https://doi.org/10.12911/22998993/162955>.

8. *Хавкина Т.К.* Химико-физическое загрязнение окружающей среды и его последствия для человека (терато-мута-канцерогенез). Саратов: СП-Принт, 2013. 320 с.
9. *Egorova K.S., Ananikov V.P.* Toxicity of metal compounds: Knowledge and myths // *Organometallics*. 2017. V. 36, No. 21. P. 4071–4090. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00605>.
10. *Ohiagu F.O., Chikezie P.C., Ahaneku C.C., Chikezie C.M.* Human exposure to heavy metals: Toxicity mechanisms and health implications // *Mater. Sci. Eng. Int. J.* 2022. V. 6, No 2. P. 78–87. <https://doi.org/10.15406/mseij.2022.06.00183>.
11. *Зайцева Н.В., Землянова М.А., Алексеев В.Б., Щербина С.Г.* Цитогенетические маркеры и гигиенические критерии оценки хромосомных нарушений у населения и работников в условиях воздействия химических факторов с мутагенной активностью (на примере металлов, ароматических углеводородов, формальдегида). Пермь: Книжный формат, 2013. 222 с.
12. *Реутова Н.В.* Мутагенный потенциал ряда тяжелых металлов // *Экологическая генетика*. 2015. Т. XIII, № 3. С. 70–75.
13. *Dasharathy S., Arjunan S., Basavaraju A.M., Murugasen V., Ramachandran S., Keshav R., Murugan R.* Mutagenic, carcinogenic, and teratogenic effect of heavy metals // *Evidence-Based Complementary Altern. Med.* 2022. V. 2022. Art. 8011953. <https://doi.org/10.1155/2022/8011953>.
14. *Домаков А.И., Кузьмин А.Г., Турыгин С.В., Умаров М.Ф.* Разработка модели для описания процессов, происходящих в мембране клетки // *Вестник Вологодского государственного университета. Серия: Технические науки*. 2022. № 2 (16). С. 30–34.
15. *Сорокин С.А.* Использование электрических токов и электромагнитных полей в терапии: практическое руководство к занятиям по курсу «Медицинские приборы, аппараты и системы». Владимир: Изд-во Владимирск. гос. ун-та, 2006. 36 с.
16. *Özgün A., Marote A., Behie L.A., Salgado A., Garipcan B.* Extremely low frequency magnetic field induces human neuronal differentiation through NMDA receptor activation // *J. Neural Transm.* 2019. V. 126, No 10. P. 1281–1290. <https://doi.org/10.1007/s00702-019-02045-5>.
17. *Maffei M.E.* Magnetic fields and cancer: Epidemiology, cellular biology, and theranostics // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23, No 3. Art. 1339. <https://doi.org/10.3390/ijms23031339>.
18. *Wang H., Murai Y., Nomura S., Sekine M., Sokejima S., Sakai H., Kagamimori S.* A meta-analysis of epidemiological studies on the relationship between occupational electromagnetic field exposure and the risk of adult leukemia // *Environ. Health Prev. Med.* 2000. V. 5, No 1. P. 43–46. <https://doi.org/10.1007/BF02935915>.
19. *Crumpton M.J., Collins A.R.* Are environmental electromagnetic fields genotoxic? // *DNA Repair*. 2004. V. 3, No 10. P. 1385–1387. <https://doi.org/10.1016/j.dnarep.2004.05.006>.
20. *IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.* Non-ionizing radiation. Part 2: Radiofrequency electromagnetic fields // *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. V. 102. Lyon: Int. Agency Res. Cancer, 2013. 480 p.
21. *Рубцова Н.Б., Марков Д.В., Шеина А.Н.* Электромагнитные поля физиотерапевтического оборудования как источник потенциальной опасности для медицинского персонала // *Физиотерапия, бальнеология и реабилитация*. 2012. № 4. С. 48–54.
22. *Wyszkowska J., Pritchard C.* Open questions on the electromagnetic field contribution to the risk of neurodegenerative diseases // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2022. V. 19, No 23. Art. 16150. <https://doi.org/10.3390/ijerph192316150>.
23. *Kashani Z.A., Pakzad R., Fakari F.R., Haghparast M.S., Abdi F., Kiani Z., Talebi A., Haghgoo S.M.* Electromagnetic fields exposure on fetal and childhood abnormalities:

- Systematic review and meta-analysis // *Open Med.* 2023. V. 18, No 1. Art. 20230697. <https://doi.org/10.1515/med-2023-0697>.
24. *Panagopoulos D.J., Karabarbounis A., Yakymenko I., Chrousos G.P.* Human-made electromagnetic fields: Ion forced-oscillation and voltage-gated ion channel dysfunction, oxidative stress and DNA damage (Review) // *Int. J. Oncol.* 2021. V. 59, No 5. Art. 92. <https://doi.org/10.3892/ijo.2021.5272>.
  25. *Schuermann D., Mevissen M.* Manmade electromagnetic fields and oxidative stress – biological effects and consequences for health // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22, No 7. Art. 3772. <https://doi.org/10.3390/ijms22073772>.
  26. *Klimek A., Rogalska J.* Extremely low-frequency magnetic field as a stress factor – Really detrimental? – Insight into literature from the last decade // *Brain Sci.* 2021. V. 11, No 2. Art. 174. <https://doi.org/10.3390/brainsci11020174>.
  27. *Trosko J.E.* Human health consequences of environmentally-modulated gene expression: Potential roles of ELF-EMF induced epigenetic versus mutagenic mechanisms of disease. // *Bioelectromagnetics.* 2000. V. 21, No 5. P. 402–406. [https://doi.org/10.1002/1521-186X\(200007\)21:5<402::AID-BEM9>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-186X(200007)21:5<402::AID-BEM9>3.0.CO;2-N).
  28. *Lai H.* Genetic effects of non-ionizing electromagnetic fields // *Electromagn. Biol. Med.* 2021. V. 40, No 2. P. 264–273. <https://doi.org/10.1080/15368378.2021.1881866>.
  29. *Günay B., Torkaman F.M.* Association of electric and magnetic fields with cancer // *Int. J. BioLife Sci.* 2022. V. 1, No 3. P. 165–171. <https://doi.org/10.22034/jbs.2022.162487>.
  30. *Mustafa E., Makinistian L., Luukkonen J., Juutilainen J., Naarala J.* Do 50/60 Hz magnetic fields influence oxidative or DNA damage responses in human SH-SY5Y neuroblastoma cells? // *Int. J. Radiat. Biol.* 2022. V. 98, No 10. P. 1581–1591. <https://doi.org/10.1080/09553002.2022.2055803>.
  31. *Zadeh-Haghighi H., Simon C.* Magnetic field effects in biology from the perspective of the radical pair mechanism // *J. R. Soc., Interface.* 2022. V. 19, No 193. Art. 20220325. <https://doi.org/10.1098/rsif.2022.0325>.
  32. *Vijayalaxmi, Obe G.* Controversial cytogenetic observations in mammalian somatic cells exposed to extremely low frequency electromagnetic radiation: A review and future research recommendations // *Bioelectromagnetics.* 2005. V. 26, No 5. P. 412–430. <https://doi.org/10.1002/bem.20111>.
  33. *Ruiz-Gómez M.J., Martínez-Morillo M.* Electromagnetic fields and the induction of DNA strand breaks // *Electromagn. Biol. Med.* 2009. V. 28, No 2. P. 201–214. <https://doi.org/10.1080/15368370802608696>.
  34. *Lv Y., Chen S., Zhu B., Xu H., Xu S., Liu W., Shen Y., Zeng Q.* Exposure to 50 Hz extremely-low-frequency magnetic fields induces no DNA damage in cells by gamma H2AX technology // *BioMed Res. Int.* 2021. V. 2021. Art. 8510315. <https://doi.org/10.1155/2021/8510315>.
  35. *Nguyen H., Segers S., Ledent M., Anthonissen R., Verschaeve L., Hinsenkamp M., Collard J.-F., Feipel V., Mertens B.* Effects of long-term exposure to 50 Hz magnetic fields on cell viability, genetic damage, and sensitivity to mutagen-induced damage // *Heliyon.* 2023. V. 9, No 3. Art. e14097. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14097>.
  36. *SSM's Scientific Council on Electromagnetic Fields.* Recent Research on EMF and Health Risk: Fifteenth Report from SSM's Scientific Council on Electromagnetic Fields, 2020. No. 2021:08. SSM, 2021. 100 p.
  37. *Дабаян Н.В., Слепцова Л.А.* Травяная лягушка *Rana temporaria* L. // *Объекты биологии развития* / под ред. Т.А. Детлаф. М.: Наука, 1975. С. 442–462.

38. *Крюков В.И., Жучков С.А., Лазарева Т.Н., Киреева О.С., Поповичева Н.Н.* Индукция ионами ртути (II) микроядер в эритроцитах личинок зеленой жабы // Биология в сельском хозяйстве. 2022. № 2 (35). С. 24–30.
39. *Пономаренко Г.Н.* Общая физиотерапия. 5-е изд. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. 281 с. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970431672.html>.
40. *Максимов А.В., Кирьянова В.В.* Магнитная терапия в клинической практике // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. 2019. Т. 18, № 6. С. 412–426. <https://doi.org/10.17816/1681-3456-2019-18-6-412-426>.
41. *Жулева Л.Ю., Дубинин Н.П.* Использование микроядерного теста для оценки экологической обстановки в районах Астраханской области // Генетика. 1994. Т. 30, № 7. С. 999–1004.
42. *Урбах В.Ю.* Статистический анализ в биологических и медицинских исследованиях. М.: Медицина. 1975. 296 с.

Поступила в редакцию 02.03.2023

Принята к публикации 23.08.2023

---

**Крюков Владимир Иванович**, доктор биологических наук, профессор, старший научный сотрудник Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования

Орловский государственный аграрный университет имени академика Н.В. Парахина  
ул. Генерала Родина, д. 69, г. Орел, 302019, Россия  
E-mail: [ecogenet@mail.ru](mailto:ecogenet@mail.ru)

**Жучков Сергей Александрович**, кандидат медицинских наук, доцент кафедры эпизоотологии и терапии, научный сотрудник Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования

Орловский государственный аграрный университет имени академика Н.В. Парахина  
ул. Генерала Родина, д. 69, г. Орел, 302019, Россия  
E-mail: [iniic@orelsau.ru](mailto:iniic@orelsau.ru)

**Лазарева Татьяна Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры продуктов питания животного происхождения, директор Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования

Орловский государственный аграрный университет имени академика Н.В. Парахина  
ул. Генерала Родина, д. 69, г. Орел, 302019, Россия  
E-mail: [iniic@orelsau.ru](mailto:iniic@orelsau.ru)

**Киреева Ольга Сергеевна**, кандидат технических наук, научный сотрудник Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования

Орловский государственный аграрный университет имени академика Н.В. Парахина  
ул. Генерала Родина, д. 69, г. Орел, 302019, Россия  
E-mail: [iniic@orelsau.ru](mailto:iniic@orelsau.ru)

**Поповичева Наталья Николаевна**, ведущий специалист Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования

Орловский государственный аграрный университет имени академика Н.В. Парахина  
ул. Генерала Родина, д. 69, г. Орел, 302019, Россия  
E-mail: [iniic@orelsau.ru](mailto:iniic@orelsau.ru)

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.411-426

**Low-Frequency Pulsed Magnetic Field Enhances  
the Genotoxicity of Chromium(VI) Ions in Amphibians**

V.I. Kryukov\*, S.A. Zhuchkov\*\*, T.N. Lazareva\*\*, O.S. Kireeva\*\*, N.N. Popovicheva\*\*

Orel State Agrarian University, Orel, 302019 Russia

E-mail: \*ecogenet@mail.ru, \*\*iniic@orelsau.ru

Received March 2, 2023; Accepted August 23, 2023

**Abstract**

This article reports the results of a study of Cr(VI) ions mutagenicity in the erythrocytes of *Bufo viridis* tadpoles under the influence of a low-frequency pulsed magnetic field (LF PMF). The tadpoles were randomly divided into 14 groups ( $n = 7$ ). One group of intact tadpoles served as control. Other groups were experimental. The first six groups were placed for 24 h in water containing Cr(VI) at different concentrations (0.025, 0.05, 0.125, 0.25, 0.375, and 0.50 mg/L). The eighth group was subjected to an 8-h exposure to LF PMF (41 mT, 16 Hz). The remaining six groups of tadpoles were kept for 24 h in water with Cr(VI) ions at the specified concentrations and were also irradiated with LF PMF (41 mT, 16 Hz) during the first 8 h of this period. A day after the exposure, blood smears were taken, and the frequencies of micronuclei and nuclear anomalies in erythrocytes were analyzed. The results reveal that low concentrations of Cr(VI) (0.025 and 0.05 mg/L), unlike the higher ones (0.125 mg/L and above), did not significantly affect the frequencies of the analyzed anomalies. The combined action of Cr(VI) and LF PMF significantly increased the frequencies of the recorded anomalies in all the six variants of the experiment. The synergistic effect of Cr(VI) and LF PTF was shown.

**Keywords:** genotoxicity, chromium, low-frequency pulsed magnetic field, combined action, mutagenesis, micronuclei, erythrocytes, amphibians, *Bufo*

**Figure Captions**

Fig. 1. Micronuclei and chromatin fragments counted in the erythrocytes of *Bufo viridis* tadpoles: *a-I* and *a-II* – two erythrocytes with isolated micronuclei of different sizes; *b* – micronucleus adjacent to the nucleus; *c* – micronucleus attached to the nucleus by a chromatin filament; *d* – irregularly shaped nuclear material in the form of rods (*I*) and coils (*II*); *e* – rounded and large formation of nuclear material; *f* – erythrocyte with normal nucleus.

Fig. 2. Frequency dynamics of micronuclei and nuclear anomalies in the erythrocytes of *Bufo viridis* larvae induced by the exposure to various concentrations of Cr(VI) ions, including in combination with LF PMF (41 mT, 16 Hz).

Fig. 3. Dependence of  $\Delta_q$  on the concentration of Cr(VI) ions indicating the synergistic effect of the combined action of Cr(VI) ions and a low-frequency pulsed magnetic field.

**References**

1. Chowdhury R., Ramond A., O'Keeffe L.M., Shahzad S., Kunutsor S.K., Muka T., Gregson J., Willeit P., Warnakula S., Khan H., Chowdhury S., Gobin R., Franco O.H., Di Angelantonio E. Environmental toxic metal contaminants and risk of cardiovascular disease: Systematic review and meta-analysis. *BMJ*, 2018, vol. 362, art. k3310. <http://doi.org/10.1136/bmj.k3310>.

2. Ali H., Khan E., Ilahi I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *J. Chem.*, 2019, vol. 2019, art. 6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
3. Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 290, art. 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
4. Sethy K., Pati S., Jena D., Panda S.K., Pradhan S.K., Mishra C.K. Heavy metal toxicity in animals: A review. *Pharma Innovation*, 2020, vol. 9, no. 6, pp. 134–137.
5. Alameri A.A., Mahdi I.J., Ameer F.S.A., Khaleel A.K., Harbi S.T. Study into how heavy metal exposure increases the chance of developing lung cancer. *J. Global Sci. Res. Chem.*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 2851–2860. <https://doi.org/10.5281/jgsr.2023.7541417>.
6. AbdElnabi M.K., Elkaliny N.E., Elyazied M.M., Azab S.H., Elkhalfifa S.A., Elmasry S., Mouhamed M.S., Shalamesh E.M., Alhoriyeni N.A., Abd Elaty A.E., Elgendy I.M., Etman A.E., Saad K.E., Tsigkou K., Ali S.S., Komaros M., Mahmoud Y.A.-G. Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: A review. *Toxics*, 2023, vol. 11, no. 7, art. 580. <https://doi.org/10.3390/toxics11070580>.
7. Jadaa W., Mohammed H.K. Heavy metals – definition, natural and anthropogenic sources of releasing into ecosystems, toxicity, and removal methods – an overview study. *J. Ecol. Eng.*, 2023, vol. 24, no. 6, pp. 249–271. <https://doi.org/10.12911/22998993/162955>.
8. Khavkina T.K. *Khimiko-fizicheskoe zagryaznenie okruzhayushchei sredy i ego posledstviya dlya cheloveka (terato-muta-kantserogenez)* [Chemical and Physical Pollution of the Environment and Its Consequences for Humans (Terato-, Muta-, and Carcinogenesis)]. Saratov, SP-Print, 2013. 320 p. (In Russian)
9. Egorova K.S., Ananikov V.P. Toxicity of metal compounds: Knowledge and myths. *Organometallics*, 2017, vol. 36, no. 21, pp. 4071–4090. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00605>.
10. Ohiagu F.O., Chikezie P.C., Ahaneku C.C., Chikezie C.M. Human exposure to heavy metals: Toxicity mechanisms and health implications. *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, 2022, vol. 6, no. 2, pp. 78–87. <https://doi.org/10.15406/mseij.2022.06.00183>.
11. Zaitseva N.V., Zemlyanova M.A., Alekseev V.B., Shcherbina S.G. *Tsitogeneticheskiye markery i gigienicheskie kriterii otsenki khromosomnykh narushenii u naseleniya i rabotnikov v usloviyakh vozdeistviya khimicheskikh faktorov s mutagennoi aktivnost'yu (na primere metallov, aromaticheskikh uglevodorodov, formal'degida)* [Cytogenetic Markers and Hygienic Criteria for Assessing Chromosomal Disorders in the Population and Employees under the Influence of Chemical Factors with Mutagenic Activity (Based on Metals, Aromatic Hydrocarbons, and Formaldehyde)]. Perm, Knizhn. Format, 2013. 222 p. (In Russian)
12. Reutova N.V. Mutagenic potential of a number of heavy metals. *Ekol. Genet.*, 2015, vol. XIII, no. 3, pp. 70–75. (In Russian)
13. Dasharathy S., Arjunan S., Basavaraju A.M., Murugasen V., Ramachandran S., Keshav R., Murugan R. Mutagenic, carcinogenic, and teratogenic effect of heavy metals. *Evidence-Based Complementary Altern. Med.*, 2022, vol. 2022, art. 8011953. <https://doi.org/10.1155/2022/8011953>.
14. Domakov A.I., Kuz'min A.G., Turygin S.V., Umarov M.F. Development of a model for describing the processes occurring in the cell membrane. *Vestn. Volgogr. Gos. Univ. Ser.: Tekh. Nauki*, 2022, no. 2 (16), pp. 30–34. (In Russian)
15. Sorokin S.A. *Ispol'zovanie elektricheskikh tokov i elektromagnitnykh polei v terapii: prakticheskoe rukovodstvo k zanyatiyam po kursu "Meditsinskie pribory, apparaty i sistemy"* [The Use of Electric Currents and Electromagnetic Fields in Therapy: A Practical Guide to the Course "Medical Devices, Appliances, and Systems"]. Vladimir, Izd. Vladimir. Gos. Univ., 2006. 36 p. (In Russian)
16. Özgün A., Marote A., Behie L.A., Salgado A., Garipcan B. Extremely low frequency magnetic field induces human neuronal differentiation through NMDA receptor activation. *J. Neural Transm.*, 2019, vol. 126, no. 10, pp. 1281–1290. <https://doi.org/10.1007/s00702-019-02045-5>.
17. Maffei M.E. Magnetic fields and cancer: Epidemiology, cellular biology, and theranostics. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, art. 1339. <https://doi.org/10.3390/ijms23031339>.
18. Wang H., Murai Y., Nomura S., Sekine M., Sokejima S., Sakai H., Kagamimori S. A meta-analysis of epidemiological studies on the relationship between occupational electromagnetic field

- exposure and the risk of adult leukemia. *Environ. Health Prev. Med.*, 2000, vol. 5, no. 1, pp. 43–46. <https://doi.org/10.1007/BF02935915>.
19. Crumpton M.J., Collins A.R. Are environmental electromagnetic fields genotoxic? *DNA Repair*, 2004, vol. 3, no. 10, pp. 1385–1387. <https://doi.org/10.1016/j.dnarep.2004.05.006>.
  20. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Non-ionizing radiation. Part 2: Radiofrequency electromagnetic fields. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol. 102. Lyon, Int. Agency Res. Cancer, 2013. 480 p.
  21. Rubtsova N.B., Markov D.V., Sheina A.N. Electromagnetic fields of physiotherapy equipment as a source of potential danger for medical personnel. *Fizioter., Bal'neol. Reabil.*, 2012, no. 4, pp. 48–54. (In Russian)
  22. Wyszowska J., Pritchard C. Open questions on the electromagnetic field contribution to the risk of neurodegenerative diseases. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2022, vol. 19, no. 23, art. 16150. <https://doi.org/10.3390/ijerph192316150>.
  23. Kashani Z.A., Pakzad R., Fakari F.R., Haghparast M.S., Abdi F., Kiani Z., Talebi A., Haghgoo S.M. Electromagnetic fields exposure on fetal and childhood abnormalities: Systematic review and metaanalysis. *Open Med.*, 2023, vol. 18, no. 1, art. 20230697. <https://doi.org/10.1515/med-2023-0697>.
  24. Panagopoulos D.J., Karabarbounis A., Yakymenko I., Chrousos G.P. Human-made electromagnetic fields: Ion forced-oscillation and voltage-gated ion channel dysfunction, oxidative stress and DNA damage (Review). *Int. J. Oncol.*, 2021, vol. 59, no. 5, art. 92. <https://doi.org/10.3892/ijo.2021.5272>.
  25. Schuermann D., Mevissen M. Manmade electromagnetic fields and oxidative stress – biological effects and consequences for health. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, vol. 22, no. 7, art. 3772. <https://doi.org/10.3390/ijms22073772>.
  26. Klimek A., Rogalska J. Extremely low-frequency magnetic field as a stress factor – really detrimental? – Insight into literature from the last decade. Review // *Brain Sci.*, 2021, vol. 11, no. 2, art. 174. <https://doi.org/10.3390/brainsci11020174>.
  27. Trosko J.E. Human health consequences of environmentally-modulated gene expression: Potential roles of ELF-EMF induced epigenetic versus mutagenic mechanisms of disease. *Bioelectromagnetics*, 2000, vol. 21, no. 5, pp. 402–406. [https://doi.org/10.1002/1521-186X\(200007\)21:5<402::AID-BEM9>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-186X(200007)21:5<402::AID-BEM9>3.0.CO;2-N).
  28. Lai H. Genetic effects of non-ionizing electromagnetic fields. *Electromagn. Biol. Med.*, 2021, vol. 40, no. 2, pp. 264–273. <https://doi.org/10.1080/15368378.2021.1881866>.
  29. Günay B., Torkaman F.M. Association of electric and magnetic fields with cancer. *Int. J. BioLife Sci.*, 2022, vol. 1, no. 3, pp. 165–171. <https://doi.org/10.22034/jbs.2022.162487>.
  30. Mustafa E., Makinistian L., Luukkonen J., Juutilainen J., Naarala J. Do 50/60 Hz magnetic fields influence oxidative or DNA damage responses in human SH-SY5Y neuroblastoma cells? *Int. J. Radiat. Biol.*, 2022, vol. 98, no. 10, pp. 1581–1591. <https://doi.org/10.1080/09553002.2022.2055803>.
  31. Zadeh-Haghighi H., Simon C. Magnetic field effects in biology from the perspective of the radical pair mechanism. *J. R. Soc., Interface*, 2022, vol. 19, no. 193, art. 20220325. <https://doi.org/10.1098/rsif.2022.0325>.
  32. Vijayalaxmi, Obe G. Controversial cytogenetic observations in mammalian somatic cells exposed to extremely low frequency electromagnetic radiation: A review and future research recommendations. *Bioelectromagnetics*, 2005, vol. 26, no. 5, pp. 412–430. <https://doi.org/10.1002/bem.20111>.
  33. Ruiz-Gómez M.J., Martínez-Morillo M. Electromagnetic fields and the induction of DNA strand breaks. *Electromagn. Biol. Med.*, 2009, vol. 28, no. 2, pp. 201–214. <https://doi.org/10.1080/15368370802608696>.
  34. Lv Y., Chen S., Zhu B., Xu H., Xu S., Liu W., Shen Y., Zeng Q. Exposure to 50 Hz extremely-low-frequency magnetic fields induces no DNA damage in cells by gamma H2AX technology. *BioMed Res. Int.*, 2021, vol. 2021, art. 8510315. <https://doi.org/10.1155/2021/8510315>.
  35. Nguyen H., Segers S., Ledent M., Anthonissen R., Verschaeve L., Hinsenkamp M., Collard J.-F., Feipel V., Mertens B. Effects of long-term exposure to 50 Hz magnetic fields on cell viability, genetic damage, and sensitivity to mutagen-induced damage. *Heliyon*. 2023, vol. 9, no. 3. art. e14097. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14097>.

36. SSM's Scientific Council on Electromagnetic Fields. Recent Research on EMF and Health Risk: Fifteenth Report from SSM's Scientific Council on Electromagnetic Fields, 2020. No. 2021:08. SSM, 2021. 100 p.
37. Dabagyan N.V., Sleptsova L.A. Common frog *Rana temporaria* L. In: Detlaf T.A. (Ed.) *Ob'ekty biologii razvitiya* [Objects of Developmental Biology]. Moscow, Nauka, 1975. pp. 442–462. (In Russian)
38. Kryukov V.I., Zhuchkov S.A., Lazareva T.N., Kireeva O.S., Popovicheva N.N. Induction of micronuclei in the erythrocytes of green toad larvae by mercury (II) ions. *Biol. Sel'sk. Khoz.*, 2022, no. 2 (35), pp. 24–30. (In Russian)
39. Ponomarenko G.N. *Obshchaya fizioterapiya* [General Physiotherapy]. 5th ed. Moscow, GEOTAR-Media, 2014. 281 p. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970431672.html>. (In Russian)
40. Maksimov A.V., Kir'yanova V.V. Magnetic therapy in clinical practice. *Fizioter., Bal'neol. Rehabil.*, 2019, vol. 18, no. 6, pp. 412–426. <https://doi.org/10.17816/1681-3456-2019-18-6-412-426>. (In Russian)
41. Zhuleva L.Yu., Dubinin N.P. Using the micronucleus test to assess the environmental situation in the districts of the Astrakhan region. *Genetika*, 1994, vol. 30, no. 7, pp. 999–1004. (In Russian)
42. Urbakh V.Yu. *Statisticheskii analiz v biologicheskikh i meditsinskikh issledovaniyakh* [Statistical Analysis in Biological and Medical Research]. Moscow, Meditsina, 1975. 295 p. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Крюков В.И., Жучков С.А., Лазарева Т.Н., Киреева О.С., Поповичева Н.Н. Низкочастотное импульсное магнитное поле усиливает генотоксичность хрома(VI) для амфибий // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 411–426. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.411-426>. ⟩

⟨ **For citation:** Kryukov V.I., Zhuchkov S.A., Lazareva T.N., Kireeva O.S., Popovicheva N.N. Low-frequency pulsed magnetic field enhances the genotoxicity of chromium(VI) ions in amphibians. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 411–426. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.411-426>. (In Russian) ⟩

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 556.314

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.427-446

## ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ВО ВРЕМЕНИ СОСТАВА ПРЕСНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН

*Р.Х. Мусин, А.Р. Галиева, А.Д. Хамитов*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

С целью выявления пространственно-временной изменчивости состава пресных подземных вод изучены четыре района, отличающиеся природно-техногенными условиями. Выявлено, что в сельскохозяйственных районах отсутствуют значимые изменения в составе подземных вод во времени (последние 60 лет). В пределах нефтеперерабатывающей промышленной зоны интенсивное загрязнение подземных вод отмечается лишь в окрестностях шламонакопителей и полигонов отходов, при этом загрязнение имеет локальный характер и не распространяется далее, чем на 1.0–1.5 км по направлению фильтрационных потоков. Одной из причин этого является высокая буферность геологической среды. Максимально негативной трансформации на значительных площадях подвергнуты составы пресных подземных вод на территории интенсивных нефтеразработок. В зависимости от значений временных концентрационных градиентов выделены четыре степени изменения состава подземных вод – «крайне слабая», «слабая», «средняя» и «высокая». Из них две последние наблюдаются в центральных частях нефтеносных площадей, где минерализация подземных вод в верхней части разреза может достигать 10 г/л, а жесткость – 70 ммоль/л.

**Ключевые слова:** изменчивость состава подземных вод, загрязнение подземных вод, сельскохозяйственные площади, нефтеперерабатывающая промышленная зона, нефтеносные площади, градиенты концентраций, буферные свойства геологической среды, полигоны промышленных отходов.

### Введение

Проблемы пространственно-временной изменчивости качественного состояния природных вод являются на сегодняшний день одними из наиболее актуальных, что находит отражение в большом числе публикаций [1–10]. В данной статье рассматриваются особенности состава пресных подземных вод (ПВ) в Республике Татарстан (РТ), условия их формирования, а также характер и динамика их изменения во времени. Это рассмотрение базируется на обширном одновременном гидрогеохимическом материале по отдельным площадям, отличающимся типом и уровнем техногенной нагрузки.

Татарстан является одним из наиболее развитых в экономическом отношении регионов в европейской части России. Здесь ведется активная разработка десятков нефтяных месторождений, из которых Ромашкинское и Ново-Елховское являются уникальными. Нефтехимическая промышленность представлена такими гигантами, как ПАО «Нижнекамскнефтехим» (крупнейшее нефтехимическое предприятие Европы) и ПАО «Казаньоргсинтез».

Машиностроительную отрасль возглавляет ПАО «КАМАЗ». Хорошо развит и аграрный сектор. Применение современных методов интенсивного земледелия в совокупности с относительно благоприятными почвенно-климатическими условиями позволяет получать хорошие урожаи, преимущественно зерновых культур. Выявление характера и динамики изменения во времени качественных показателей пресных ПВ на площадях разрабатываемых нефтяных месторождений, в пределах нефтеперерабатывающих промышленных зон, а также в областях интенсивного земледелия представляет актуальную научно-практическую задачу.

### 1. Объекты и методы исследования

Объектом исследования явилась верхняя часть разреза подземный гидросферы РТ. Татарстан расположен в восточной части Восточно-Европейской равнины и одноименной платформы. Его площадь – 68 000 км<sup>2</sup>, население – 3.9 млн человек. Республика богата водными ресурсами. Здесь локализован основной объем Куйбышевского водохранилища, созданного в среднем течении р. Волга и являющегося крупнейшим в Европе. Ресурсы пресных ПВ составляют 5.6 млн м<sup>3</sup>/сут, а величина их разведанных запасов – 2.5 млн м<sup>3</sup>/сут. Норма атмосферных осадков – 500 мм/год [11].

Территория Татарстана хорошо изучена в геологическом, гидрогеологическом и геоэкологическом отношении. Государственная геологическая съемка масштаба 1:200000 проведена здесь в 1960–1970-х гг. В 1990–2000-х гг. большая часть территории была охвачена эколого-гидрогеологической съемкой масштаба 1:200000, а на локальных площадях проведены геологосъемочные работы масштаба 1:50000. В последние 20 лет непрерывно ведется мониторинг ПВ по довольно плотной сети скважин и крупных родников, а также осуществляются поисково-разведочные работы на ПВ разного целевого назначения и другого типа гидрогеологические исследования. Все отмеченные работы сопровождались масштабным опробованием и изучением качественных показателей ПВ.

Верхняя часть геологического разреза Татарстана, где и формируются пресные ПВ, сложена комплексами полигенных пермских, юрско-меловых и плиоцен-четвертичных отложений [12–14]. Пермские отложения отличаются резко выраженной фациальной зональностью. В западной части республики развиты морские, преимущественно сульфатно-карбонатные отложения, а в восточной части – континентальные пестроцветные терригенные образования. Пресные ПВ локализованы в средне- и верхнепермских отложениях, мощность которых может достигать 250 м. Юрско-меловые образования фиксируются лишь в юго-западной части Татарстана. Площадь их развития – 2900 км<sup>2</sup>. Эта часть разреза на 90–95% представлена морскими сероцветными глинами. Водонасыщенные песчаники и мергели отмечаются здесь в виде маломощных (0.5–1.0 м) прослоев. Общая мощность мезозойского осадочного комплекса – 390 м. Плиоцен-четвертичные отложения максимальной мощности до 250 м достигают в речных долинах, где они представлены аллювиальными песчано-глинистыми породами. Наиболее крупными являются долины рек Волги и Камы.

Пресные ПВ в рассмотренной части разреза формируют типичные платформенные междуречные и долинные потоки, по [15]. Основными областями их питания являются водораздельные пространства, а областями разгрузки – речные долины. Эти воды отличаются широко варьирующим составом и минерализацией. В самой верхней части разреза, вне зон интенсивного антропогенного

воздействия, обычно развиты воды гидрокарбонатного кальциевого и магниво-кальциевого состава с минерализацией 0.2–0.3 г/л (типы воды согласно [16]). На более низких уровнях за счет увеличения времени взаимодействия в системе «вода – порода» минерализация постепенно возрастает до 1.0 г/л, а особенности состава определяются различными соотношениями пяти основных ионов:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ . Природные условия определяют возможность относительно быстрого концентрирования в пресных ПВ компонентов жесткости, а также железа и марганца до уровня, превышающего предельно допустимые концентрации для питьевых вод [17, 18]. Эти природные закономерности обычно бывают нарушены в техногенно-нагруженных областях и зонах. Изучение особенностей состава пресных ПВ и их изменений во времени проведено по четырем площадям (рис. 1).

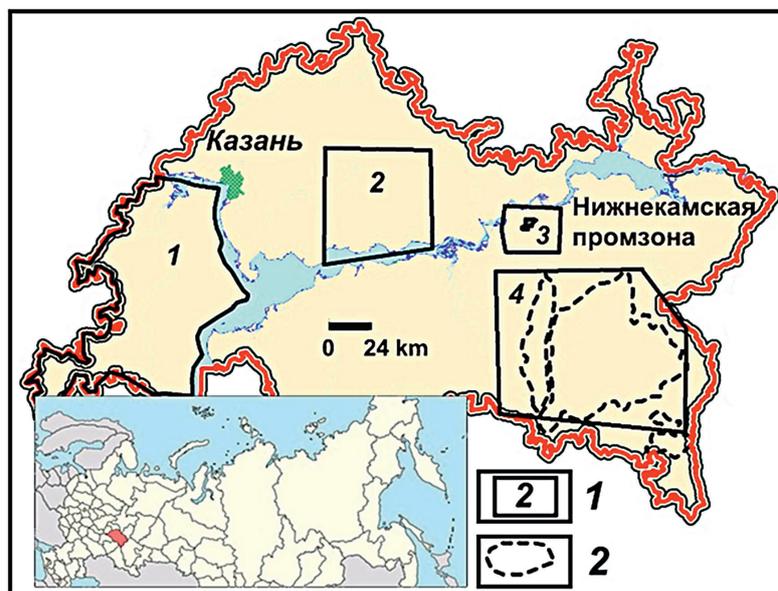


Рис. 1. Расположение изученных площадей: 1 – контуры изученных районов и их номера, 2 – контуры крупных нефтяных месторождений

Первые две площади отличаются сельскохозяйственной направленностью производственной деятельности. Здесь нет крупных населенных пунктов и промышленных предприятий. Третья площадь охватывает территорию Нижнекамской промышленной зоны. Она включает несколько предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Первая продукция была получена здесь в 1967 г. Современный ежегодный объем перерабатываемой нефти превышает 16 млн т. Четвертая площадь охватывает область наиболее крупных нефтяных месторождений – Ромашкинского, Ново-Елховского и Бавлинского. Разработка первого началась в 1952 г. Максимальный объем добычи нефти был достигнут в 1970-х гг., когда он составлял 100–120 млн т/год. Современный уровень добычи находится на уровне 25–30 млн т/год [19, 20].

Основным методом исследования явилось сопоставление результатов разноуровневого химического анализа ПВ. При этом сопоставление было разноуровневым. Сравнивались результаты анализа одних и тех же водопроявлений, а также данные, осредненные по определенной площади и определенным водоносным (слабоводоносным) горизонтам и комплексам. В сравнении участвовали основ-

ные интегральные показатели состава природных вод (минерализация, жесткость, перманганатная окисляемость, рН) и концентрации основных компонентов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{Na}+\text{K})^+$ ). При сопоставлении учитывались следующие основные факторы: местоположение водопроявлений, время их опробования (в качестве сравнительного использовался только аналитический материал периодов летней межени), характер и интенсивность воздействия техногенного фактора. Для корректного сравнения также необходимы были данные по гидрогеологическим условиям рассматриваемых площадей и условиям формирования химического состава ПВ. Для выявления характера и динамики изменения во времени качественных показателей химического состава ПВ использованы следующие основные уравнения:

$$\Delta C_1 = C_{t_2} - C_{t_1}, \quad (1)$$

$$\Delta C_2 = \frac{\Delta C_1}{C_{t_1}} \times 100, \quad (2)$$

$$\text{grad}C = \frac{C_{t_2} - C_{t_1}}{t_2 - t_1}, \quad (3)$$

$$T = \frac{\text{ПДК} - C_{t_2}}{\text{grad}C}, \quad (4)$$

где  $C_{t_2}$  и  $C_{t_1}$  – концентрации компонентов состава ПВ в разные периоды времени, соответственно более поздний и более ранний (мг/л, ммоль/л);  $\Delta C_1$  и  $\Delta C_2$  – разность концентраций в мг/л (ммоль/л) и в % соответственно;  $\text{grad}C$  – градиент концентраций (мг/л\*год, ммоль/л\*год);  $(t_2 - t_1)$  – интервал времени между этапами площадного гидрогеохимического опробования (годы);  $T$  – время, через которое природные воды могут потерять питьевое качество, если оно еще сохранялось на последнем этапе опробования (годы); ПДК – предельно допустимая концентрация в питьевых водах (мг/л, ммоль/л).

Обработка выборок результатов первичного химического анализа гидропроб предопределила широкое использование различных статистических методов. В большинстве случаев применяли стандартный статистический анализ с определением предельных (минимум-максимум) и среднего (среднеарифметического) значений, а также стандартного отклонения. При неоднородности выборок среднее может сильно отличаться от преобладающих значений. В связи с этим кроме среднего определяли и медианное значение. В отдельных случаях дополнительно использовали факторный анализ в модификации главных компонент. Он базируется на корреляционном анализе и позволяет выявить наиболее яркие и устойчивые связи как между компонентами состава ПВ, так и между отдельными гидропробами [21]. Статистическую обработку проводили в программных пакетах Excel и Statistica.

## 2. Результаты

Первая изученная площадь (рис. 1) представляет собой Предволжский регион РТ (9700 км<sup>2</sup>). Он был детально изучен в 1996–2001 гг. в ходе проведения эколого-гидрогеологической съемки масштаба 1:200000 (около 1500 проанализированных проб ПВ) [22, 23], а также в 2019–2020 гг. при мониторинге качественного состояния ПВ (500 гидропроб) [24]. Основной объем опробования

приходится на период летней межени. Пресные ПВ в центральной и северной части региона локализованы в пермских (татарских ( $P_3t$ ), уржумских ( $P_2ur$ ), верхнеказанских ( $P_2kz_2$ )) и плиоцен-четвертичных отложениях, а в южной части региона – в меловых ( $K$ ) и юрских ( $J$ ). Сопоставление разновременных аналитических данных проведено как по одним и тем же водопунктам, так и по отдельным водоносным комплексам, развитым в центральной и южной части региона (табл. 1, 2).

Табл. 1

Характер изменения состава ПВ во времени по данным опробования одних и тех же родников в Предволжском регионе Республики Татарстан

Индекс	Количество водопунктов	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Нитраты, мг/л	Тенденция изменения качественных характеристик
$K$	3	$\frac{(-75)-(-14)}{(-40) \pm 31}$ (-31.6)	$\frac{(-0.9)-0.21}{(-0.27) \pm 0.6}$ (-0.09)	$\frac{(-9)-14.6}{2.5 \pm 11.8}$ 1.9	Неоднозначная
$J$	6	$\frac{(-234)-96}{(-64) \pm 130}$ -25	$\frac{(-4)-0.7}{(-1.1) \pm 1.9}$ (-0.3)	$\frac{(-38)-28}{(-0.4) \pm 25.5}$ 5.9	Слабое улучшение
$P_3t$	18	$\frac{(-190)-274}{7 \pm 114}$ (-21)	$\frac{(-2)-4.6}{0.4 \pm 1.6}$ 0.06	$\frac{(-44)-35}{(-6.4) \pm 19.7}$ (-1.4)	Неоднозначная
$P_2ur$	49	$\frac{(-521)-507}{(-25) \pm 131}$ (-24.7)	$\frac{(-3.9)-4.8}{0.04 \pm 1.4}$ (-0.03)	$\frac{(-189)-62}{(-12) \pm 40}$ (-3.08)	Слабое улучшение
$P_2kz_2$	3	$\frac{(-31)-51}{9.9 \pm 40.6}$ 9.5	$\frac{0.05-0.99}{0.5 \pm 0.5}$ 0.39	$\frac{(-3.7)-26.4}{7.1 \pm 16.7}$ -1.3	Неоднозначная

Примечание. В колонке «Индекс» приведены возрастные индексы водовмещающих горных пород; в первой строке цифровых данных – предельные значения, во второй – среднее  $\pm$  стандартное отклонение, в третьей – медиана; нитраты являются одними из наиболее характерных загрязнителей ПВ в сельскохозяйственных районах.

Отрицательные значения, представленные в табл. 1 и полученные на основе уравнения (1), свидетельствуют о снижении значений параметров состава ПВ со временем. При составлении табл. 2 не учитывались отдельные анализы водопунктов, расположенных в населенных пунктах и отражающих проявление локального достаточно интенсивного хозяйственно-бытового загрязнения.

Табл. 2

Сопоставление разновременных средних значений интегральных показателей состава ПВ в Предволжском регионе Республики Татарстан

Индекс	Тип водо-пункта	Количество проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Преобладающие типы воды
<i>K</i>	Родники	$\frac{44}{8}$	$\frac{617}{584}$	$\frac{6.66}{5.56}$	HCO <sub>3</sub> /Ca и Mg-Ca
<i>J</i>	Родники	$\frac{113}{5}$	$\frac{684}{609}$	$\frac{7.54}{6.89}$	HCO <sub>3</sub> и SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca
	Скваж.	$\frac{40}{1}$	$\frac{1234}{839}$	$\frac{7.55}{7.38}$	HCO <sub>3</sub> и SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca-Na
<i>P<sub>3t</sub></i>	Родники	$\frac{225}{18}$	$\frac{611}{574}$	$\frac{7.02}{6.81}$	HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca
	Скваж.	$\frac{33}{7}$	$\frac{773}{748}$	$\frac{7.28}{5.99}$	HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca и SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> /Na-Mg-Ca
<i>P<sub>2ur</sub></i>	Родники	$\frac{201}{33}$	$\frac{590}{601}$	$\frac{6.70}{7.46}$	HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca
	Скваж.	$\frac{253}{48}$	$\frac{903}{744}$	$\frac{7.50}{6.51}$	HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca; SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> /Na-Mg-Ca и Mg-Ca-Na
<i>P<sub>2kz<sub>2</sub></sub></i>	Скваж.	$\frac{150}{23}$	$\frac{1755}{1581}$	$\frac{20.60}{17.66}$	HCO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> , HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> /Mg-Ca и Na-Mg-Ca
<i>P<sub>2kz<sub>1</sub></sub></i>	Скваж.	$\frac{29}{4}$	$\frac{2763}{2590}$	$\frac{32.73}{27.32}$	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> /Mg-Ca и Na-Mg-Ca

Примечание. В числителе – данные 1996–2001 гг., в знаменателе – 2019–2020 гг.

Приведенные данные свидетельствуют о наметившейся тенденции улучшения качественных показателей ПВ в Предволжском сельскохозяйственном регионе, при этом сложившаяся среднемноголетняя интенсивность внесения органических (0.6–1.0 т/га·год) и минеральных удобрений (11.8–20 кг/га·год) не оказывает ощутимого отрицательного воздействия на ПВ [25].

Вторая исследованная площадь (3600 км<sup>2</sup>) относится к Предкамскому региону Татарстана. Она также отличается сельскохозяйственным уклоном производственной деятельности при залесенности 20%. Первый этап ее площадного изучения приходится на 1960-е гг. [26], а второй – на начало 2000-х гг. [27].

Пресные ПВ локализованы в толще пермских и плиоцен-четвертичных отложений. Сопоставлению подвергнуты как составы одних и тех же родников, так и осредненные родниковые данные по отдельным локальным площадям (водосборным бассейнам), ограниченными крупными водоразделами и речными долинами. Результаты этого сопоставления практически идентичны.

Существенных изменений состава и качества пресных ПВ пермских отложений за 40 лет не произошло. Локальные повышения содержания нитрат-ионов и, реже, значений общей жесткости в окрестностях отдельных крупных деревень и поселков сопровождаются значительным снижением (до 10 раз) этих параметров в водопроявлениях заброшенных населенных пунктов. Статистически значимые различия выявлены лишь для содержания хлоридов. Их концентрация практически повсеместно возросла в 1.2–3.3 раза. Если в 1960-х гг. фиксировались содержания 3–35 мг/л при преобладающих значениях 7–10 мг/л, то в 2000-х гг. предельные концентрации составили 4–75 мг/л, а наиболее часто встречающиеся – 15–40 мг/л. Такое увеличение в большей степени наблюдалось на лесных участках или при значительном развитии лесных массивов на водосборных площадях (рис. 2).

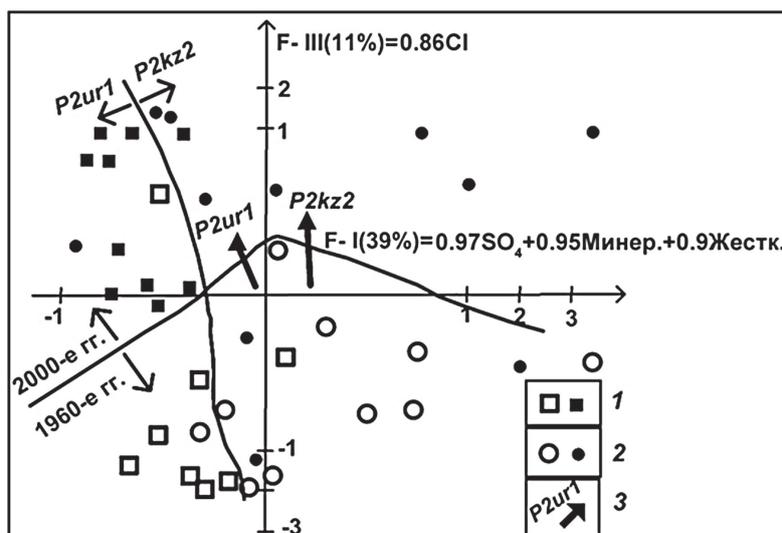


Рис. 2. Положение точек осредненного по водосборным бассейнам состава ПВ Предкамского региона в координатах первого и третьего факторов: 1 – точки состава вод нижнеуржумских отложений, 2 – точки состава вод верхнеказанских отложений (залитые значки – данные 2000-х гг.), 3 – тренды изменения во времени состава ПВ

На факторной диаграмме хорошо обособляются поля точек состава ПВ нижнеуржумских и верхнеказанских отложений. Последние характеризуются более высокой минерализацией и жесткостью вследствие более низкого их положения в гидрогеологическом разрезе. Также отчетливо проявляется разграничение составов ПВ по времени их опробования. Единственным параметром этого разграничения являются концентрации хлоридов, которые представляют структуру третьего фактора. Интересными являются и тренды изменения во времени основных параметров состава ПВ. Если для вод верхнеказанских отложений тренд параллелен третьему фактору, что означает неизменность во времени минерализации и жесткости, то для вод нижнеуржумских отложений этот тренд свидетельствует о некотором снижении значений этих интегральных показателей.

Третья изученная площадь соответствует Нижнекамской промзоне. Здесь расположены такие крупные нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия, как ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО «ТАНЕКО», АО «ТАИФ-НК», ПАО «Нижнекамскшина». Эта промышленная зона располагается в пределах залесенного водораздела. Она удалена от г. Нижнекамск на 5–8 км, а от рус-

ла р. Кама – на 6–7 км. Гипсометрические отметки водораздела составляют 190–210 м, отметка уреза Камы – 53 м. Отмеченный водораздел сложен пермскими образованиями в стратиграфическом диапазоне от уржумского яруса до казанского. В целом это карбонатно-терригенная толща ритмичного строения. Ритмы начинаются прослоями полимиктовых мелкозернистых песчанников, а завершаются карбонатными породами или глинами. Мощности отдельных прослоев составляют 0.5–5.0 м. В разрезе преобладают глины. Здесь развиты межпластовые ПВ, связанные нисходящим перетеканием. Одной из форм их разгрузки являются многочисленные нисходящие родники. Абсолютные отметки их выходов – 60–190 м. Особенности состава родниковых вод в первую очередь определяются непродолжительным взаимодействием атмосферных осадков с почвами и породами разреза. Гидрогеологическая съемка в масштабе 1:200000 была проведена здесь в 1979–1981 гг. [28], геологическая съемка масштаба 1:50000 – в 1994–1999 гг. [29], в 2000–2020 гг. на территории проводились различные тематические работы, в том числе и авторами статьи. Все перечисленные исследования сопровождалось опробованием природных вод (рис. 3). Аналитические данные разновременного опробования свидетельствуют о практической неизменности состава родниковых вод (табл. 3).

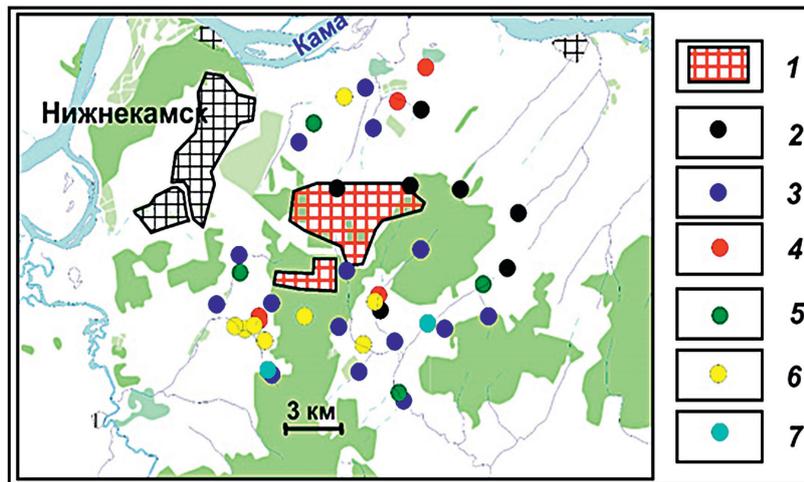


Рис. 3. Карта расположения опробованных родников: 1 – Нижнекамская промзона; 2–7 – родники, опробованные: 2 – в 1970-х гг., 3 – в 1990-х гг., 4 – в 2018 г., 5 – в 1970-х и 1990-х гг., 6 – в 1990-х и 2018 гг., 7 – в 1970-х, 1990-х и 2018 гг.

Эти особенности состава определяются прежде всего природными факторами, а роль техногенных факторов сведена к минимуму. Более трансформированный состав ПВ отмечается непосредственно на промплощадках. А максимальное загрязнение вод первого от поверхности водоносного горизонта проявляется вблизи шламонакопителей и полигонов захоронения промышленных отходов, которые располагаются на небольшом удалении от границ промышленных предприятий. Так, в пределах и ближайших окрестностях действующего полигона захоронения промышленных отходов ПАО «Нижнекамскнефтехим» минерализация грунтовых вод может составлять 12.8 г/л, а жесткость – 73.9 ммоль/л. Концентрации таких основных загрязнителей, как нефтепродукты, фенолы, железо, могут достигать 982, 13.9 и 153 мг/л соответственно. При этом данное загрязнение не распространяется далее, чем на 1.0–1.5 км по направлению тока ПВ [30, 31].

Табл. 3

Интегральные показатели состава родниковых вод в окрестностях Нижнекамской промышленной зоны

Период времени	Количество проб	Минерализация, мг/л	Жесткость, ммоль/л	Перманганатная окисляемость, мг O <sub>2</sub> /л	Преобладающий тип воды
1979–1980 гг.	9	$\frac{382-509.5}{448.9 \pm 50.1}$	$\frac{3.8-6.0}{5.12 \pm 0.68}$	$\frac{1.1-5.7}{3.3 \pm 1.79}$	HCO <sub>3</sub> /Ca, HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca
1994–1999 гг.	27	$\frac{347.6-623.2}{489.9 \pm 60.8}$	$\frac{4.1-7.6}{5.44 \pm 0.77}$	$\frac{1.28-4.48}{2.28 \pm 1.0}$	HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca
2018 г.	16	$\frac{417.3-587.0}{482.8 \pm 36.7}$	$\frac{3.02-6.33}{5.38 \pm 0.76}$	$\frac{0.48-4.08}{1.60 \pm 1.4}$	HCO <sub>3</sub> /Ca, HCO <sub>3</sub> /Mg-Ca

Примечание. В числителе – предельные значения, в знаменателе – среднее и стандартное отклонение; основные загрязнители природной среды в Нижнекамской промзоне являются продуктами органического синтеза, поэтому приведены данные и по перманганатной окисляемости.

Четвертая площадь охватывает часть нефтяного региона Республики Татарстан. Это, пожалуй, наиболее изученная в геолого-геофизическом отношении территория не только в пределах Татарстана, но и России в целом. Полноценные геолого-гидрогеологические съемки в масштабе 1:200000 были проведены здесь в 1965–1970 гг. [32–34]. В 1990-х гг. площадь была покрыта эколого-гидрогеологическими исследованиями также в масштабе 1:200000 [35]. В 2000-х гг. проводились различные исследования гидрогеологической и геоэкологической направленности. Верхняя часть разреза сложена полигенными сульфатно-карбонатно-терригенными пермскими и аллювиальными песчано-глинистыми плиоцен-четвертичными отложениями. Нефтяные залежи залегают в разрезе девонских и каменноугольных отложений [19, 20]. Их разработка ведется с поддержанием пластового давления за счет закачки в нефтеносные пласты воды различного типа и состава. Наиболее продуктивным элементом разреза в отношении питьевых ПВ является нижнеказанский водоносный комплекс. Он пользуется практически повсеместным распространением, за исключением отдельных плиоценовых палеодолин. Этот комплекс обнажается в нижней части водораздельных склонов. Его мощность может достигать 80–100 м. Он сложен сульфатно-карбонатно-терригенными образованиями, имеющими ритмичное строение. В основании комплекса залегают глинистая толща («лингуловые глины») мощностью 10–40 м, являющаяся региональным водоупорным горизонтом. Водонасыщенными обычно являются прослойки песчаников и карбонатных пород, толщина которых варьирует в пределах 0.5–6.0 м. Дебиты многочисленных родников обычно составляют 0.5–5.0 л/с, удельные дебиты скважин – 1–3 л/с·м. В поле развития нижнеказанского комплекса разведано несколько месторождений питьевых подземных вод, запасы некоторых из них достигают 100 тыс. м<sup>3</sup>/сут [11]. В природных ненарушенных условиях ПВ комплекса имели преимущественно HCO<sub>3</sub>/Mg-Ca и SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>/Mg-Ca составы с минерализацией до 0.8–1.0 г/л и жесткостью до 7–10 ммоль/л. С 1970-х гг. в нефтяном регионе начало проявляться масштабное загрязнение пресных природных вод хлоридными рассолами. При этом загрязнение происходило как «снизу», за счет восходящих заколонных

перетоков, так и «сверху». Преобладающим оказалось загрязнение «сверху», за счет порывов трубопроводных коммуникаций и излияний на поверхность нефти и попутных рассолов, минерализация которых могла достигать 250–300 г/л. Количество ежегодно ликвидируемых порывов на промышленных трубопроводах в различные периоды освоения месторождений варьировало от 4000 до 17000. Максимальное же их количество пришлось на середину 1980-х гг., когда были зафиксированы наивысшие концентрации хлоридов и других контаминантов в речных водах. В период наиболее интенсивной добычи нефти – 1970–1980-е гг. – ежегодные потери попутно добываемых рассолов на поверхности в результате разливов, аварийных порывов и скрытых утечек составляли не менее 4–5 млн м<sup>3</sup> [36]. Загрязнению были подвергнуты и воды нижеказанского комплекса. На основной части площадей трех указанных ранее крупных нефтяных месторождений преимущественное развитие получили ПВ с мольной долей хлоридов более 20 %-моль. Их минерализация может достигать 10 г/л, а жесткость – 70 ммоль/л (рис. 4, карта составлена на основе результатов анализа около 1200 гидропроб конца 1990-х – начала 2000-х гг. [37]).

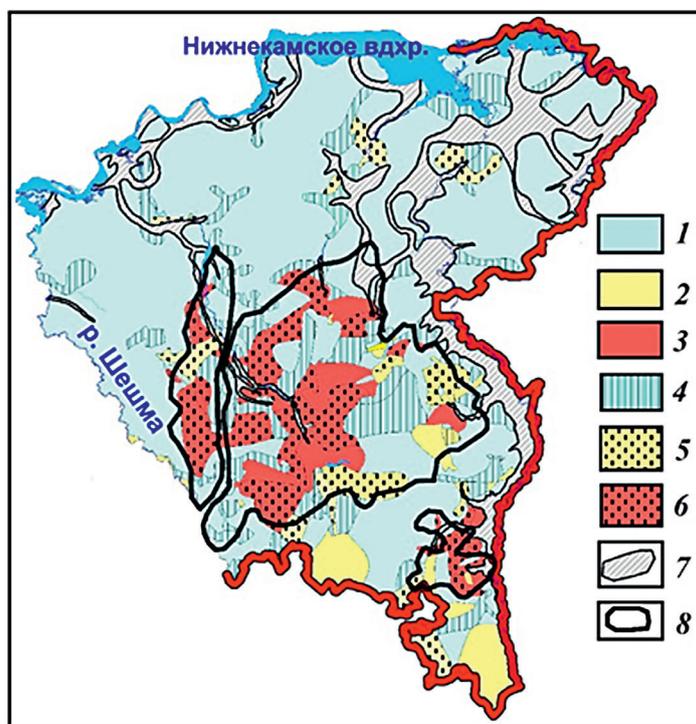


Рис. 4. Схематическая гидрогеохимическая карта нижнеказанского водоносного комплекса в нефтяном регионе Татарстана (площадь ~20 тыс. км<sup>2</sup>): 1–6 – типы воды по анионному составу: 1 – гидрокарбонатный, 2 – сульфатный, 3 – хлоридный; 4–6 – смешанный: 4 – с преобладанием гидрокарбонат-иона, 5 – с преобладанием сульфат-иона, 6 – с преобладанием хлорид-иона; 7 – зоны отсутствия нижнеказанского комплекса; 8 – контуры крупных нефтяных месторождений

Площадь территории с загрязненными ПВ составляет около 4 тыс. км<sup>2</sup>. Это определяет значительные трудности в организации качественного питьевого водоснабжения местного населения. Для выявления интенсивности трансформации состава ПВ нижнеказанского водоносного комплекса были сопоставлены аналитические данные 1960-х и 1990–2000-х гг. При этом учитывались сред-

ненные данные по отдельным водосборным бассейнам. Эти бассейны ограничивались крупными водоразделами и речными долинами, при этом учитывалось положение контуров нефтяных месторождений. Площадь бассейнов в основном составляла 150–200 км<sup>2</sup>. На основе величин градиентов концентраций, рассчитанных по формуле (3), были выделены четыре степени трансформации состава пресных ПВ – «крайне слабая», «слабая», «средняя» и «высокая». Для каждой из них были определены интервалы времени (уравнение 4), через которые воды определенных водосборных бассейнов потеряют питьевое качество при сохранении существующих условий (табл. 4).

Табл. 4

Значения градиентов концентраций и параметра времени в пределах водосборных бассейнов с различной степенью трансформации состава ПВ нижеказанского комплекса в нефтяном регионе Татарстана

Степень изменения состава ПВ	Изменения отдельных параметров состава подземных вод		
	Минерализация, мг/л*год годы	Жесткость, ммоль/л*год годы	Хлориды, мг/л*год годы
Крайне слабая	<u>0.3–4.0</u> 154–2490	<u>0.001–0.05</u> 18–230	<u>0.1–2.5</u> 130–5040
Слабая	<u>4.0–14.0</u> 38–150	<u>0.05–0.1</u> 0–15	<u>2.5–7.0</u> 24–128
Средняя	<u>14.0–20.0</u> 0–30	<u>0.1–0.2</u> 0	<u>7.0–14.0</u> 0–13
Высокая	<u>20.0–43.0</u> 0	<u>0.2–0.6</u> 0	<u>14.0–27.5</u> 0

Водосборные бассейны со средней и высокой степенью изменения состава ПВ выделяются в пределах наиболее интенсивно осваиваемых площадей крупных нефтяных месторождений. Здесь ПВ уже не обладают питьевым качеством. Бассейны с крайне слабой и слабой степенью изменения располагаются по периферии и за пределами нефтяных месторождений. Данные результаты позволяют прогнозировать ухудшение качества пресных ПВ в пределах вводимых в разработку малых нефтяных месторождений.

### 3. Обсуждение

В сельскохозяйственных районах Татарстана состав пресных ПВ не претерпел существенных изменений во времени. При этом отмечается тенденция улучшения их качественных характеристик в Предволжском регионе (площадь № 1). Это может быть связано со снижением техногенного пресса, обусловленного прогрессирующим снижением деловой активности и продолжающейся депопуляцией изученной территории. Видимо, этот фактор в совокупности с ужесточением природоохранного законодательства является одним из основных в проявлении положительной динамики в изменении качественных показателей поверхностных вод в различных регионах России [38–40]. В Предкамском сельскохозяйственном районе (площадь № 2) отмечается лишь слабое обогащение подземных вод хлоридами. На данный момент авторы не могут дать этому однозначного объяснения.

Узколокальный характер развития загрязнения и негативной трансформации состава пресных ПВ в Нижнекамской промзоне связан с двумя основными причинами. Это сам локальный характер интенсивного техногенного воздействия (в первую очередь полигоны отходов и шламонакопители), а также значительные буферные (защитные) свойства геологической среды. Последние определяются преобладанием в геологическом разрезе глин, широким распространением карбонатных пород, а также значительной эрозионной расчлененностью территории. Карбонаты нейтрализуют кислые атмосферные осадки, вероятность выпадения которых в этом районе очень высока, при этом нейтрализация будет проходить уже на уровне почвенного горизонта. Преобладание в разрезе глин определяет его высокую сорбционную емкость. А в совокупности с эрозионной расчлененностью глинистые прослойки определяют короткие пути фильтрации для межпластовых ПВ верхней части разреза. Эти воды, формирование которых связано с инфильтрацией атмосферных осадков и, возможно, каких-то сточных вод или полигонных фильтратов, пройдя довольно ограниченный путь плановой фильтрации (на котором они подвергаются самоочищению за счет чистого инфильтрационного питания, сорбции, диффузии, дисперсии) начинают разгружаться в оврагах и малых речных долинах. Здесь процессы самоочищения продолжаются за счет разбавления чистыми водами (атмосферными, поверхностными), сорбции, хемо- и биодеструкции. Возможно, что в отдельных случаях процессы хемо- и биодеструкции играют определяющую роль в самоочищении загрязненных поверхностных и подземных вод. Это следует из того, что основными загрязняющими веществами в данной промышленной зоне являются органические вещества (нефтепродукты, фенолы, ароматические углеводороды и др.), интенсивная деструкция которых проявлена на упоминавшемся действующем полигоне промышленных отходов «Нижнекамскнефтехим» [30]. Локальный характер загрязнения ПВ отмечается и на многих других объектах, где основной объем загрязняющих веществ имеет органическую природу. В качестве ярких, хорошо изученных примеров можно привести полигон в эстонском г. Кохтла-Ярве, функционирующий с 1938 г. и вмещающий  $8 \times 10^7$  м<sup>3</sup> отходов переработки горючих сланцев [41], а также закрытый полигон бытовых и промышленных отходов площадью 50 га в канадском г. Гамильтон [42].

Подтверждением значительной буферности геологической среды района являются данные из табл. 3. Кроме этого, в области развития пресных ПВ Нижнекамской промзоны, которая сложена отложениями в стратиграфическом интервале от уржумского яруса до шешминского горизонта уфимского яруса, проявляется вертикальная гидрогеохимическая зональность. Она выражается в смене вниз по разрезу (до изученного глубинного уровня 240 м) состава ПВ с гидрокарбонатного магниево-кальциевого на гидрокарбонатный и сульфатно-гидрокарбонатный натриевый. Смена происходит за счет процессов ионного обмена и, в большей степени, за счет высаливания карбонатов кальция и магния, которое фиксируется с глубин 45–50 м. При этом минерализация ПВ варьируется в пределах 400–600 мг/л. Данные изменения ведут к увеличению мощности зоны пресных ПВ до более чем 250 м и возможности получения вод питьевого качества с глубин 150–240 м непосредственно с производственных площадок вышеотмеченных предприятий. Оптимальным является установка фильтров водозаборных скважин на уровне нижеказанского комплекса [31].

Наиболее масштабно состав пресных ПВ трансформирован на площадях крупных нефтяных месторождений. О региональном характере развития это-

го загрязнения в РТ стали говорить и представители нефтяной промышленности [43]. Достаточно интенсивное загрязнение (нефтяное, хлоридное и др. типы) пресных ПВ отмечается на большей части длительно эксплуатируемых крупных месторождений нефти и в других регионах [44, 45]. Данная масштабность определяется площадным характером длительного воздействия на верхнюю часть подземной гидросферы, а также типом и объемами загрязняющих веществ. В качестве последних обычно выступают высокоминерализованные хлоридные кальциево-натриевые рассолы, попадание которых в водоносные горизонты пресных вод вызывают их осолонение. При этом хлориды, как известно, характеризуются высокой растворимостью, они не сорбируются, не участвуют в процессах комплексообразования и ионного обмена, в связи с чем могут концентрироваться в верхней части разреза. В последние десятилетия интенсивность загрязнения стала снижаться, что явилось следствием проведения в ПАО «Татнефть» ряда природоохранных мероприятий [46, 47]. Одним из них является замена металлических трубопроводов на коррозионно более устойчивые металлопластиковые. Это привело к сокращению количества порывов трубопроводов и, соответственно, уменьшению объемов нефти и попутных рассолов, излитых на земную поверхность. Другим благоприятным в геологическом плане фактом является проявление процессов самоочищения ПВ на участках прекращения нефтедобычи. В связи с этим уравнения (3) и (4) можно применять для предварительной оценки характера и степени очищения загрязненных подземных вод.

### Заключение

В РТ загрязнение пресных ПВ носит преимущественно локальный характер. Состав ПВ трансформирован в различной степени в пределах населенных пунктов, производственных площадок, в районах полигонов различных отходов. При этом распространение загрязнения имеет четко выраженный ограниченный характер. Это во многом связано и с высокими буферными свойствами геологической среды. Можно считать, что за последние 60 лет (1960–2020 гг.) на основной части рассматриваемой территории пресные ПВ не претерпели значимых изменений и их основной объем отличается природными условиями формирования химического состава. Совершенно иная гидрогеоэкологическая обстановка отмечается в пределах крупных длительно эксплуатируемых нефтяных месторождений. Здесь на значительных площадях пресные ПВ осолонены за счет масштабных поверхностных утечек высокоминерализованных пластовых вод, попутно добываемых с нефтью.

Результаты проведенных исследований необходимы для общего понимания характера и особенностей формирования гидрогеоэкологических условий на территории Татарстана. Это, в свою очередь, важно для принятия управленческих решений по его дальнейшему экономическому развитию. Важным и интересным представляется обобщение разновременных гидрохимических данных по площадям таких крупных городов, как Казань и Набережные Челны, а также анализ характера и динамики изменения во времени состава ПВ верхней части разреза на отработанных нефтяных площадях с проведением соответствующих экспериментальных полевых и лабораторных исследований, а также гидрогеохимического моделирования. Данные по пространственно-временной изменчивости состава и качества пресных ПВ целесообразно сопоставить с изменчивостью качественного состояния других компонентов окружающей среды и состоянием здоровья местного населения.

### Литература

1. Современные глобальные изменения природной среды: в 2 т. / под ред. Н.С. Касимова, Р.К. Клиге. М.: Научный мир, 2006. Т. 1. 696 с.
2. Подземные воды мира: ресурсы, использование, прогнозы / под ред. И.С. Зекцера. М.: Наука, 2007. 438 с.
3. *Мироненко В.А., Румынин В.Г.* Проблемы гидрогеоэкологии. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 1998. Т. 3. 312 с.
4. *Тютюнова Ф.И.* Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
5. *Зекцер И.С.* Подземные воды как компонент окружающей среды. М.: Научный мир, 2001. 328 с.
6. *Shvartsev S.L.* Geochemistry of fresh groundwater in main landscape zones of the earth // *Geochem. Int.* 2008. V. 46, No 13. P. 1285–1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>.
7. *Воронюк Г.Ю., Питулько В.М., Кулибаба В.В.* Пространственно-временная изменчивость химического состава подземных вод на территории Ижорского плато // *Региональная экология*. 2015. № 6 (41). С. 67–79.
8. *Льготин В.А., Савичев О.Г., Макушин Ю.В., Камнева О.А.* Многолетняя изменчивость химического состава подземных вод Томской области // *География и природные ресурсы*. 2012. № 1. С. 74–79.
9. *Карпинская Е.В.* Состояние поверхностных и подземных вод в Республике Беларусь // *Вода Magazine*. 2017. № 1 (113). С. 46–49.
10. *Галицкая И.В., Пашкевич В.И., Батрак Г.И.* Качество пресных подземных вод Минской и Московской городских агломераций: современное состояние, тенденции изменения, возможность управления // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2015. № 4. С. 340–351.
11. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2021 г. Казань, 2022. URL: [https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub\\_3288791.pdf](https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_3288791.pdf).
12. Сводная геологическая карта доплейстоценовых отложений Республики Татарстан масштаба 1:200000. Пояснительная записка. Казань: Арника, 1997. 118 с.
13. Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника / под ред. Б.В. Бурова. М.: ГЕОС, 2003. 402 с.
14. Геологические памятники природы Республики Татарстан / под ред. И.А. Ларочкиной, В.В. Силантьева. Казань: Акварель-Арт, 2007. 296 с.
15. *Шестаков В.М.* Гидрогеодинамика. М.: КДУ, 2009. 334 с.
16. Отраслевой стандарт. Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре. М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. 12 с.
17. Гидрогеология СССР. Поволжье и Прикамье. М.: Недра, 1970. Т. XIII. 800 с.
18. Подземные воды Татари / под ред. М.Е. Королева. Казань: Издательство Казанского университета, 1987. 189 с.
19. Геология и разработка крупнейших и уникальных нефтяных и нефтегазовых месторождений России: в 2 т. / под ред. В.Е. Гавуры. М.: ВНИИОЭНГ, 1996.
20. *Муслимов Р.Х., Абдулмазитов Р.Г., Хисамов Р.Б.* Нефтегазоносность Республики Татарстан: геология и разработка нефтяных месторождений: в 2 т. Казань: Фэн, 2007.
21. *Лоули Д.* Факторный анализ как статистический метод. М.: ЁЁ Медиа, 2012. 145 с.
22. *Кочуров Е.Ю.* Отчет по геологической, гидрогеологической и инженерно-геологической съемке, геологическому доизучению и эколого-геологическим исследованиям масштаба 1:200000 в пределах листов N-39-I, II (Зеленодольск, Казань), выполненным Средне-Волжской ГГЭ в 1996–2002 гг.: в 3 кн. и 1 папке / ФГИ РТ. Инв. № 2586. Н. Новгород, 2002.

23. Солнцев А.В. Проведение эколого-гидрогеологической съемки масштаба 1:200000 листов N-38-YI, XII, XIII; N-39-YII, YIII, XIII: в 7 кн. и 4 папках / ФГИ РТ. Инв. № 2487. Казань, 2002.
24. Кадошиников С.С. Введение мониторинга подземных вод Республики Татарстан на территориальном уровне: в 4 кн. и 1 папке / ФГИ РТ. Инв. № 3442. Казань, 2021.
25. Мусин Р.Х., Нуриев И.С. Влияние сельскохозяйственных удобрений на качество грунтовых вод // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2009. Т. 151, кн. 3. С. 136–142.
26. Урасина Э.А., Васильева Е.В., Жукова Г.А. Геологическое строение и гидрогеологические условия территории листа N-39-III: в 5 т. / ФГИ РТ. Инв. № 10920H. Горький, 1967.
27. Поляков С.И. Оценка ресурсного потенциала пресных подземных вод Волго-Сурского и Камско-Вятского артезианских бассейнов в пределах РТ и его локализация для обеспечения населения: в 10 т. Т. VII: Поисково-оценочные работы на территории Западного Закамья / ФГИ РТ. Инв. № 2974. Казань, 2004.
28. Задорожский И.М., Балунец З.Б., Чернышова Р.П. Отчет о гидрогеологической и инженерно-геологической съемке и геологическом доизучении масштаба 1:200000 листов N-39-IV, V, VI (Мамадыш, Елабуга, Мензелинск): в 4 т. / ФГИ РТ. Инв. № 0014. Дзержинск, 1982.
29. Сунгатуллин Р.Х., Хазиев М.И., Хаванов А.Ю. Геологосъемочные работы масштаба 1:50000 с общими поисками и геоэкологическими исследованиями. Листы N-39-8-В, Г, N-39-9-А, В, N-39-20-Б, N-39-21-А: в 5 кн. и 2 папках / ФГИ РТ. Инв. № 01735. Казань, 2000.
30. Musin R.Kh., Kurlyanov N.A., Kalkamanova Z.G., Korotchenko T.V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2016. V. 33. Art. 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012019>.
31. Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Кудбанов Т.Г., Курлянов Н.А. Особенности влияния на гидросферу комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в Нижнекамской промзоне Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2020. № 3. С. 108–112. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-3-108-112>.
32. Тихоненко Н.И., Калязин Л.Н., Кормилицин В.А. Геологическое строение и гидрогеологические условия бассейнов рек Степного Зая, Мелли и Мензели (отчет по работе Альметьевской гидрогеологической партии за 1965–1967 гг.): в 3 т. / ФГИ РТ. Инв. № 0090. Куйбышев, 1967.
33. Гилетин А.М., Карпунькина Н.П., Кормилицин В.А. Геологическое строение и гидрогеологические условия верховьев рек Шешмы, Сока, Зая и Дымки (отчет о работе Бугульминской гидрогеологической партии за 1966–1968 гг.): в 3 т. и 5 кн. / Фонды ФГУГП «Волгагеология». Инв. № 11311. Куйбышев, 1968.
34. Гилетин А.М., Медведева Н.П., Зеленов В.Х. Геологическое строение и гидрогеологические условия бассейна среднего течения р. Шешма: в 3 т. / ФГИ РТ. Инв. № 0081. Куйбышев, 1970.
35. Дятлова В.К., Вязанкин И.В., Виноградова В.И. Отчет по эколого-гидрогеологической съемке масштаба 1:200000 на юго-востоке Татарстана (листы N-39-X, XI, XII, XVI, XVII, XVIII), выполненной Средне-Волжской ГРЭ и Татарским ГРУ АО «Татнефть» в 1991–1998 гг.: в 3 т., 18 кн. и 8 папках / ФГИ РТ. Инв. № 01623. Дзержинск, 1998.
36. Гидрогеоэкологические исследования в нефтедобывающих районах Республики Татарстан / под ред. А.И. Короткова, В.К. Учаева. Казань: НПО «Репер», 2007. 300 с.
37. Мусин Р.Х., Мусина Р.З. Гидрогеологические исследования в нефтяном регионе Татарстана // Нефть. Газ. Новации. 2009. № 9. С. 28–38.

38. Джамалов Р.Г., Мироненко А.А., Мяжкова К.Г., Решетняк О.С., Сафронова Т.И. Пространственно-временной анализ гидрохимического состава и загрязнения вод в бассейне Северной Двины // Водные ресурсы. 2019. Т. 46, № 2. С. 149–160.
39. Решетняк О.С., Кондакова М.Ю., Даниленко А.О., Косменко Л.С., Минина Л.И. Пространственно-временная изменчивость степени загрязненности воды и состояния речных экосистем различных широтных зон Сибири // Вода: химия и экология. 2019. № 1–2 (118). С. 126–137.
40. Никаноров А.М., Минина Л.И., Лобченко Е.Е., Ничипорова И.П. Динамика качества поверхностных вод юга России // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2013. № 6. С. 57–72.
41. Vallner L., Gavrilova O., Vilu R. Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve, Estonia // Sci. Total Environ. 2015. V. 524–525. P. 400–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.130>.
42. Barker J.F., Barbash J.E., Labonte M. Groundwater contamination at a landfill sited on fractured carbonate and shale // J. Contam. Hydrol. 1988. V. 3, No 1. P. 1–25. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90014-9).
43. Хисамов Р.С., Гатиятуллин Н.С., Ибрагимов Р.Л., Покровский В.А. Все о гидрогеологии. Казань: ФЭН, 2014. 351 с.
44. Полозов М.Б. Пространственно-временная изменчивость химического состава природных вод в условиях длительной нефтедобычи // Известия Уральского государственного горного университета. 2013. № 3 (30). С. 33–38.
45. Ващурина М.В., Русакова Ю.О., Храмова А.Л. Прогноз состояния пресных подземных вод в условиях интенсивного нефтяного освоения Западной Сибири // Известия вузов. Нефть и газ. 2018. № 3. С. 7–13. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2018-3-7-13>.
46. Мингазов М.Н., Кубарев П.Н. Показатели эффективности природоохранной деятельности ОАО «Татнефть» и направления ее дальнейшего совершенствования // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 10. С. 22–26.
47. Марданова Э.И., Галеев К.А. Текущее состояние окружающей среды на территории производственной деятельности ПАО «Татнефть» // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. 2016. Т. 15. С. 94–102.

Поступила в редакцию 01.02.2023

Принята к публикации 31.08.2023

---

**Мусин Рустам Хадиевич**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [Rustam.Musin@kpfu.ru](mailto:Rustam.Musin@kpfu.ru)

**Галиева Альбина Руслановна**, аспирант кафедры общей геологии и гидрогеологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [abdullina\\_albina94@mail.ru](mailto:abdullina_albina94@mail.ru)

**Хамитов Айрат Джаудатович**, аспирант кафедры общей геологии и гидрогеологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [AyDKhamitov@kpfu.ru](mailto:AyDKhamitov@kpfu.ru)

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.427-446

**Transformation of Fresh Groundwater Composition over Time  
in the Republic of Tatarstan***R.Kh. Musin* \*, *A.R. Galieva* \*\*, *A.D. Khamitov* \*\*\**Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*E-mail: \**Rustam.Musin@kpfu.ru*, \*\**abdullina\_albina94@mail.ru*, \*\*\**AyDKhamitov@kpfu.ru*

Received February 01, 2023; Accepted August 31, 2023

**Abstract**

The spatio-temporal variability of fresh groundwater composition was analyzed in four regions with different natural and technogenic conditions. The results obtained show no significant changes in the groundwater composition of the agricultural areas over the last 60 years. As for the industrial oil refinery zone, intense groundwater pollution was observed only in the nearby areas of sludge reservoirs and waste landfills. However, it did not extend further than 1.0–1.5 km in the direction of the filtration flows. This is partly due to the high buffer capacity of the geological environment. In the areas with intensive oil production, the composition of fresh groundwater changed most negatively over long distances. Depending on the temporal concentration gradients, the following four degrees of change in the groundwater composition were distinguished: extremely weak, weak, medium, and high. The latter two were typical of the central parts of the oil-bearing areas, with the groundwater mineralization in the upper part of the section reaching 10 g/L and the hardness of 70 mmol/L.

**Keywords:** groundwater composition variability, groundwater pollution, agricultural areas, industrial oil refinery zone, oil-bearing areas, concentration gradients, buffer properties of geological environment, industrial waste landfills

**Figure Captions**

- Fig. 1. Location of the studied areas: 1 – contours of the studied regions and their numbers, 2 – contours of the large oil fields.
- Fig. 2. Arrangement of the points of the groundwater composition averaged over the watersheds of the Kama region in the coordinates of the first and third factors: 1 – points of the composition of the waters of the Lower Urzhumian deposits, 2 – points of the composition of the waters of the Upper Kazanian deposits (solid symbols denote data for the 2000s), 3 – trends of changes in the ground water composition over time.
- Fig. 3. Mapped locations of the tested springs: 1 – the industrial zone of Nizhnekamsk; 2–7 – springs tested: 2 – in the 1970s, 3 – in the 1990s, 4 – in 2018, 5 – in the 1970s and 1990s, 6 – in the 1990s and 2018, 7 – in the 1970s, 1990s, and 2018.
- Fig. 4. Schematic hydrogeochemical map of the Lower Kazanian aquifer in the oil-producing region of Tatarstan (area ~20 000 km<sup>2</sup>): 1–6 – types of water according to anionic composition: 1 – hydrocarbonate, 2 – sulfate, 3 – chloride; 4–6 – mixed: 4 – with a predominance of hydrocarbonate ion, 5 – with a predominance of sulfate ion, 6 – with a predominance of chlorine ion; 7 – zones without the Lower Kazanian complex; 8 – contours of the large oil fields.

## References

1. Kasimov N.S., Klige R.K. (Eds.) *Sovremennyye global'nye izmeneniya prirodnoi sredy* [Recent Global Changes in the Natural Environment]. Vol. 1. Moscow, Nauchn. Mir, 2006. 696 p. (In Russian)
2. Zektser I.S. (Ed.) *Podzemnye vody mira: resursy, ispol'zovanie, prognozy* [Groundwater of the World: Resources, Use, and Forecasts]. Moscow, Nauka, 2007. 438 p. (In Russian)
3. Mironenko V.A., Rumynin V.G. *Problemy gidrogeologii* [Problems of Hydrogeology]. Vol. 3. Moscow, Izd. Most. Gorn. Univ., 1998. 312 p. (In Russian)
4. Tyutyunova F.I. *Gidrokimiya tekhnogeneza* [Hydrogeochemistry of Technogenesis]. Moscow, Nauka, 1987. 335 p. (In Russian)
5. Zektser I.S. *Podzemnye vody kak komponent okruzhayushchei sredy* [Groundwater as a Component of the Environment]. Moscow, Nauchn. Mir, 2001. 328 p. (In Russian)
6. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in main landscape zones of the Earth. *Geochem. Int.*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285–1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>.
7. Voroniuk G.Yu., Pitul'ko V.M., Kulibaba V.V. Spatiotemporal variability of groundwater composition in the territory of the Izhora Plateau. *Reg. Ekol.*, 2015, no. 6 (41), pp. 67–69. (In Russian)
8. L'gotin V.A., Savichev O.G., Makushin Yu.V., Kamneva O.A. Long-term variability of the chemical composition of groundwater in the Tomsk region. *Geogr. Res.*, 2012, no. 1, pp. 74–79. (In Russian)
9. Karpinskaya E.V. The state of surface water and groundwater in the Republic of Belarus. *Voda Mag.*, 2017, no. 1 (113), pp. 46–49. (In Russian)
10. Galitskaya I.V., Pashkevich V.I., Batrak G.I. Fresh water quality in Minsk and Moscow agglomerations: Current state, change trends, manageability. *Geoekol. Inzh. Geol., Gidrogeol., Geokriol.*, 2015, no. 4, pp. 340–351. (In Russian)
11. State Report on the State of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Tatarstan in 2021. Kazan, 2022. URL: [https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub\\_3288791.pdf/](https://eco.tatarstan.ru/rus/file/pub/pub_3288791.pdf/). (In Russian)
12. Generalized Geological Map of the Pre-Pleistocene Deposits of the Republic of Tatarstan. Scale: 1:200000. Explanatory Note. Kazan, Arnika, 1997. 118 p. (In Russian)
13. Burov B.V. (Ed.) *Geologiya Tatarstana: stratigrafiya i tektonika* [Geology of Tatarstan: Stratigraphy and Tectonics]. Moscow, GEOS, 2003. 402 p. (In Russian)
14. Larochkina I.A., Silantiev V.V. (Eds.) *Geologicheskie pamyatniki prirody Respubliki Tatarstan* [Geological Natural Monuments of the Republic of Tatarstan]. Kazan, Akvarel'-Art, 2007. 296 p. (In Russian)
15. Shestakov V.M. *Gidrogeodinamika* [Hydrogeodynamics]. Moscow, KDU, 2009. 334 p. (In Russian)
16. Industry Standard. Groundwater. Classification by chemical composition and temperature. Moscow, VSEGINGEO, 1986. 12 p. (In Russian)
17. *Gidroekologiya SSSR. Povolzh'e i Prikam'e* [Hydrogeology of the USSR. Volga and Kama Regions]. Vol. XIII. Moscow, Nedra, 1970. 800 p. (In Russian)
18. Korolev M.E. (Ed.) *Podzemnye vody Tatarii* [Groundwater of Tataria]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1987. 189 p. (In Russian)
19. Gavura V.E. (Ed.) *Geologiya i razrabotka krupneishikh i unikal'nykh neftyanykh i neftegazovykh mestorozhdenii Rossii* [Geology and Exploitation of the Largest and Unique Oil and Oil-and-Gas Fields in Russia]. 2 Vols. Moscow, VNIIOENG, 1996. (In Russian)
20. Muslimov R.Kh., Abdulmazitov R.G., Khisamov R.B. *Neftegazonosnost' Respubliki Tatarstan: geologiya i razrabotka neftyanykh mestorozhdenii* [Oil and Gas Potential of the Republic of Tatarstan: Geology and Development of Oil Fields]. Kazan, Fen, 2007. (In Russian)
21. Lawley D.N. *Faktornyi analiz kak statisticheskii metod* [Factor Analysis as a Statistical Method]. Moscow, EE Media, 2012. 145 p. (In Russian)
22. Kochurov E.Yu. Report on geological, hydrogeological, and geotechnical survey, as well as additional exploration and eco-geological studies at a scale of 1:200 000 within Sheets N-39-I and II (Zelenodolsk, Kazan), all performed as part of the Middle Volga Hydrogeological Expedition

- in 1996–2002. 3 Books, 1 Folder. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 2586. Nizhny Novgorod, 2002. (In Russian)
23. Solntsev A.V. Eco-hydrogeological survey at a scale of 1:200 000 of Sheets N-38-YI, XII, XIII, N-39-YIII, YIII, and XIII. 7 Books, 4 Folders. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 2487. Kazan, 2002. (In Russian)
  24. Kadoshnikov S.S. Introducing the territorial monitoring of groundwater in the Republic of Tatarstan. 4 Books, 1 Folder. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 3442. Kazan, 2021. (In Russian)
  25. Musin R.Kh., Nuriev I.S. The influence of agricultural fertilizers on the quality of ground water. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2009, vol. 151, no. 3, pp. 136–142. (In Russian)
  26. Urasina E.A., Vasil'eva E.V., Zhukova G.A. Geological structure and hydrogeological conditions of the territory mapped on Sheet N-39-III. 5 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 10920N. Gorky, 1967. (In Russian)
  27. Polyakov S.I. Assessment of the resource potential of fresh groundwater in the Volga-Sursky and Kama-Vyatka artesian basins within the Republic of Tatarstan and its localization to provide the population. Vol. VII: Prospecting and evaluation work in the territory of the Western Kama region. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 2974. Kazan, 2004. (In Russian)
  28. Zadorozhnyi I.M., Balunets Z.B., Chernyshova R.P. Report on hydrogeological and geotechnical survey and additional exploration at a scale of 1:200 000 of Sheets N-39-IV, V, and VI (Mamadysh, Yelabuga, Menzelinsk). 4 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 0014. Dzerzhinsk, 1982. (In Russian)
  29. Sungatullin R.Kh., Khaziev M.I., Khavanov A.Yu. Geological surveys at a scale of 1:50 000 with general prospecting and geoecological studies. Sheets N-39-8-V, G, N-39-9-A, V, N-39-20-B, and N-39-21-A. 5 Books, 2 Folders. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 01735. Kazan, 2000. (In Russian)
  30. Musin R.Kh., Kurlyanov N.A., Kalkamanova Z.G., Korotchenko T.V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2016, vol. 33, art. 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012019>.
  31. Musin R.Kh., Galieva A.R., Kudbanov T.G., Kurlyanov N.A. The impact of oil refinery and petrochemical system on the hydrosphere of Nizhnekamsk industrial zone in the Republic of Tatarstan. *Nef. Khoz.*, 2020, no. 3, pp. 108–112. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-3-108-112>. (In Russian)
  32. Tikhonenko N.I., Kalyazin L.N., Kormilitsin V.A. Geological structure and hydrogeological conditions of the basins of the Stepnoy Zay, Mellya, and Menzelya Rivers (report on the work of the Almet'yevsk hydrogeological crew for 1965–1967). 3 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 0090. Kuibyshev, 1967. (In Russian)
  33. Giletin A.M., Karpun'kina N.P., Kormilitsin V.A. Geological structure and hydrogeological conditions of the upper reaches of the Sheshma, Sok, Zay, and Dymka Rivers (report on the work of the Bugulma hydrogeological crew for 1966–1968). 3 Vols., 5 Books. “Volgageologiya” Data Repository, reg. no. 11311. Kuibyshev, 1968. (In Russian)
  34. Giletin A.M., Medvedeva N.P., Zelenov V.Kh. Geological structure and hydrogeological conditions of the basin of the Sheshma middle reaches. 3 Vols. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 0081. Kuibyshev, 1970. (In Russian)
  35. Dyatlova V.K., Vyazankin I.V., Vinogradova V.I. Report on ecological and hydrogeological survey at a scale of 1:200 000 in the southeast of Tatarstan (Sheets N-39-X, XI, XII, XVI, XVII, and XVIII) performed by the Middle Volga Hydrogeological Expedition and the Tatar Geology and Prospecting Administration of AO Tatneft in 1991–1998. 3 Vols., 18 Books, 8 Folders. Geol. Data Repository Repub. Tatarstan, reg. no. 01623. Dzerzhinsk, 1998. (In Russian)
  36. Korotkov A.I., Uchaev V.K. (Eds.) *Gidroekologicheskie issledovaniya v neftedobyvayushchikh raionakh Respubliki Tatartan* [Hydrogeoecological Studies in Oil-Producing Regions of the Republic of Tatarstan]. Kazan, NPO “Reper”, 2007. 300 p. (In Russian)

37. Musin R.Kh., Musina R.Z. Hydrogeological research in the oil-producing region of Tatarstan. *Neft' Gaz. Novatsii*, 2009, no. 9, pp. 28–38. (In Russian)
38. Dzhamalov R.G., Mironenko A.A., Myagkova K.G., Reshetnyak O.S., Safronova T.I. Spatio-temporal analysis of hydrochemical composition and water pollution in the Northern Dvina basin. *Vodn. Resur.*, 2019, vol. 46, no. 2, pp. 149–160. (In Russian)
39. Reshetnyak O.S., Kondakova M.Yu., Danilenko A.O., Kosmenko L.S., Minina L.I. Spatio-temporal variability of the degree of water pollution and the state of river ecosystems in different latitudinal zones of Siberia. *Voda: Khim. Ekol.*, 2019, no. 1–2 (118), pp. 126–137. (In Russian)
40. Nikanorov A.M., Minina L.I., Lobchenko E.E., Nichiporova I.P. Dynamics of surface water quality in southern Russia. *Vodn. Khoz. Rossii: Probl., Tekhnol., Upr.*, 2013, no. 6, pp. 57–72. (In Russian)
41. Vallner L., Gavrilova O., Vilu R. Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve, Estonia. *Sci. Total Environ.*, 2015, vols. 524–525, pp. 400–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.130>.
42. Barker J.F., Barbash J.E., Labonte M. Groundwater contamination at a landfill sited on fractured carbonate and shale. *J. Contam. Hydrol.*, 1988, vol. 3, no. 1, pp. 1–25. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90014-9).
43. Khisamov R.S., Gatiyatullin N.S., Ibragimov R.L., Pokrovskii V.A. *Vse o gidrogeologii* [All about Hydrogeology]. Kazan, Fen, 2014. 351 p. (In Russian)
44. Polozov M.B. Spatio-temporal variability of the chemical composition of natural waters under the conditions of long-term oil production. *Izv. Ural. Gos. Gorn. Univ.*, 2013, no. 3 (30), pp. 33–38. (In Russian)
45. Vashurina M.V., Rusakova Yu.O., Khramtsova A.L. Prognosis evaluation of fresh groundwater in conditions of intensive petroleum development of Western Siberia. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft' Gaz*, 2018, no. 3, pp. 7–13. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2018-3-7-13>.
46. Mingazov M.N., Kubarev P.N. Environmental performance indicators of OAO Tatneft and ways to further improve them. *Zashch. Okruzh. Sredy Neftegazov. Komplekse*, 2014, no. 10, pp. 22–26. (In Russian)
47. Mardanov E.I., Galeev K.A. Current state of the environment in the territory of PAO Tatneft operation. *Uchen. Zap. Al'met'evskogo Gos. Neft. Inst.*, 2016, vol. 15, pp. 94–102. (In Russian)

Для цитирования: Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Хамитов А.Д. Особенности трансформации во времени состава пресных подземных вод в Республике Татарстан // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 427–446. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.427-446>.

For citation: Musin R.Kh., Galieva A.R., Khamitov A.D. Transformation of fresh groundwater composition over time in the Republic of Tatarstan. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 427–446. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.427-446>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 631.416.4+631.482.1

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.447-466

## ВЛИЯНИЕ ЛАНДШАФТООБРАЗУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ОБМЕННОЙ ФОРМЫ КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПОЙМЫ р. АМУР

*А.В. Мартынов*

*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, г. Благовещенск, 675000, Россия*

### Аннотация

Установлено, что основным фактором, определяющим содержание обменной формы калия в почвах поймы, является их возраст или степень выветренности. В молодых и в сильно выветренных почвах содержание обменной формы калия меньше, чем в почвах среднего возраста. Средняя обеспеченность почвенного покрова в пределах гумусово-аккумулятивного горизонта составляет 100–400 мг/кг в верхнем Амуре и 200 мг/кг в среднем Амуре, в минеральных горизонтах – от 20 мг/кг в молодых аллювиальных почвах и до 150 мг/кг в остаточно-пойменных ржавоземах. Развитие глеевых процессов способствует повышенному содержанию обменной формы калия. Также в верхнем Амуре установлен факт значительного увеличения обменной формы калия под хвойно-березовым лесами (в среднем до 400 мг/кг), тогда как под дубовыми лесами среднего Амура этого не происходит. Из-за асимметрии в скорости и соотношении зональных процессов в почвах поймы верхнего и среднего Амура остаточно-аллювиальные почвы резко дифференцированы по содержанию обменной формы калия. Ржавоземы верхнего Амура обогащены им в среднем до 350 мг/кг, а брунзеземы среднего Амура обеспечены хуже всех исследуемых почв.

**Ключевые слова:** обменная форма калия, пойменные почвы, почвообразование, р. Амур, рельеф, выветривание.

### Введение

Калий является важнейшим элементом питания растений и вторым по содержанию питательным элементом в растениях после азота. Обычно содержание калия в почвах высокое, так как он составляет 2.6% веса земной коры [1]. Однако не все его формы доступны растениям. Калий присутствует в почве в четырех формах: в почвенном растворе, в обменной форме, необменной и в кристаллической решетке минералов. Большая часть калия почвы (96–99%) включена в структуры первичных калийсодержащих минералов, таких как слюда и полевые шпаты, которые содержат 6–9% и 3.5–12% калия соответственно [2], и не доступна для поглощения растениями [1]. Доля почвенного калия, непосредственно доступного растениям, невелика и составляет 0.1–0.2% в почвенном растворе и 1–2% в обменном состоянии [3, 4].

Высвобождение калия из первичных минералов может происходить при их выветривании за счет растворения кристаллической структуры или путем обмена калия из промежуточного слоя минералов гидратированными катионами, что приводит к трансформации калиевых слюд в расширяющиеся слоистые силикаты [5].

Высвобождение из промежуточного слоя ускоряется, когда концентрация калия в почвенном растворе или содержание обменной формы калия уменьшаются из-за его поглощения растениями и в ходе выщелачивания [6]. Следовательно, различные формы калия находятся в равновесии друг с другом в соответствии с биогеохимическими свойствами почвы [1]. Доступность калия также зависит от исходного состава минералов в почвообразующих породах и скорости их преобразования в процессе внутрипочвенного выветривания [7]. Значительное влияние на перемещение калия по почвенному профилю и его удержание оказывают растительные сообщества [8, 9]. Они перекачивают калий из нижних горизонтов в верхние слои почвы. Данный процесс, несмотря на частичную потерю калия с внутрипочвенным стоком [10], обеспечивает его высокое содержание и фиксацию в верхней части почвенного профиля [8, 9]. При этом концентрирование калия в органическом веществе не происходит. Калий не входит в состав биомолекул и, следовательно, легко и быстро вымывается из опада из-за его высокой растворимости и мобильности [11]. В результате, несмотря на исходное высокое содержание калия, в некоторых естественных почвах и при антропогенных нарушениях функционирования экосистем наблюдается его дефицит [12, 13]. Данная проблема часто возникает и в пойменных почвах, что существенно снижает устойчивость к неблагоприятным факторам среды как естественным, так и агрокультур [1, 13, 14]. Кроме того, большая часть пойменных земель подвержена антропогенному влиянию. Например, в Европе и Азии от 60 до 99% аллювиальных почв интенсивно культивируются или урбанизируются [15].

На Дальнем Востоке, по данным А.И. Бойнова [16], более 5.7 млн га пойменных земель. Непосредственно в Амурской области – 2.1 млн га [17]. Большая часть этих земель расположена в долине р. Амур – одной из крупнейших рек мира. Изучение содержания калия и его динамики в пойменных почвах р. Амур и его притоков неоднократно проводилось Г.В. Головым [18], Л.Н. Пуртовой [19], Е.А. Жариковой [14, 20] и др. В большинстве случаев данные получены в рамках агрохимических обследований и связаны только с почвенными свойствами. Вместе с тем появилось много новых исследований, сообщающих о зависимости содержания калия в почвах от внешних по отношению к почвам почвообразующих факторов. Это климатические условия, рельеф территории, гидрологический режим и характер растительного покрова [21, 22, 23, 24]. Учитывая, что поймы – высокодинамичный природный объект, для ландшафтов которого характерны сильная изменчивость рельефа, значительная неоднородность гидрологических условий, пестрота почвенного покрова и вариативность растительных сообществ [25], необходимы новые исследования, чтобы лучше понять сложные взаимодействия и относительный вклад этих факторов в содержание калия в пойменных почвах. Поэтому цель данной работы заключалась в оценке содержания обменных форм калия в почвенном покрове поймы р. Амур в пределах Амурской области (верхнее и среднее течение) с учетом почвенно-генетического разнообразия, топографии поймы и характера растительного покрова.

## 1. Объект и методы исследования

Основным методом при проведении исследования был метод катен, предложенный G. Milne в 1932 г. В настоящее время он нашел широкое применение во многих естественных науках, что обусловлено концепцией метода катенарных комплексов, позволяющей не только объединить факторы, объясняющие различия в почвенном покрове, но и изучить историю земной поверхности, геологии, гидрологии, эрозии, переноса наносов и почвенных процессов [26].

Объектом исследования послужили аллювиальные и остаточно-аллювиальные почвы, сформированные в пределах шести катен в пойме р. Амур (рис. 1). Четыре сплошные катены были заложены в верхнем течении. В среднем течении из-за размеров пойм были заложены не сплошные, а серии мелких катен в пределах двух участков.

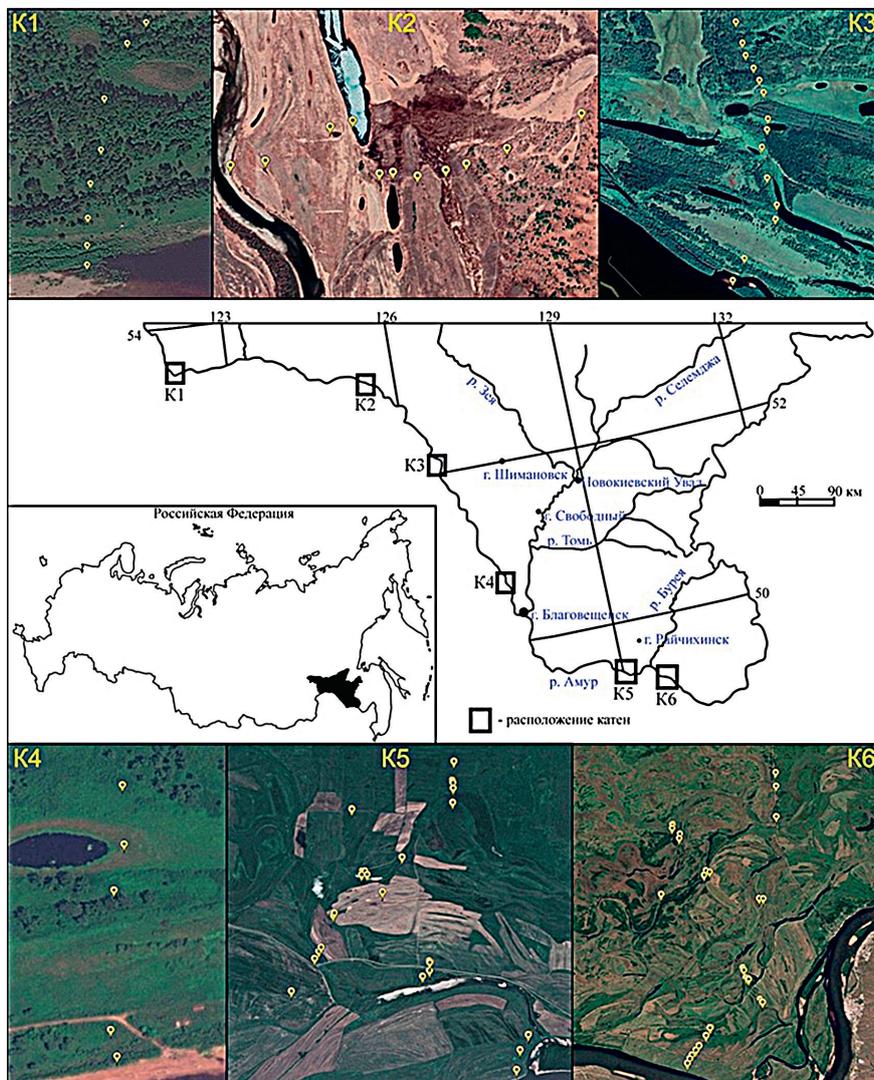


Рис. 1. Карта-схема южной части Амурской области со спутниковыми снимками районов закладки катен

Поймы в верхнем течении Амура небольшие по размеру, а русло реки, где они сформированы, по классификации МГУ [27] относится к адаптивному типу. Первая катена протяженностью 300 м расположена на границе Амурской области, в междуречье рек Амур и Амазар. В ее пределах заложено 8 почвенных разрезов. Пойма представляет собой слабо выгнутую равнину со слабо выраженными прирусловой и притеррасной частями, которая ограничена скальным выступом. Почти вся пойма покрыта хвойно-березовым лесом.

Вторая катена длиной 2 км расположена в 5 км выше по течению от с. Черняево. Здесь заложено 11 почвенных разрезов. Пойма состоит из трех

сильно дифференцированных компонентов: равнинной прирусловой части, большого понижения в виде высохшей протоки в центральной части, в пределах которого развита сеть озер и болот, притеррасной части в форме слабо-наклонного склона, покрытого березовым лесом и упирающегося в скальные выходы.

Третья катена длиной 2 км расположена в 6 км выше по течению от с. Нововоскресеновка. Вдоль катены заложено 14 почвенных разрезов. Пойма имеет выраженное двухступенчатое строение с перепадом высот между ступенями в 3–4 м. Первая ступень представляет собой несколько соединившихся островов с разнородной растительностью и многочисленными озерами и болотами в депрессиях. Вторая ступень состоит из высокого, покрытого хвойно-березовым лесом берегового вала, переходящего в наклонную равнину, упирающуюся в небольшое болото и далее в скальные выходы.

Четвертая катена длиной 250 м расположена в 2.5 км выше по течению от устья р. Гуран. Вдоль катены заложено 5 почвенных разрезов. Пойма представляет собой травянистую равнину, посреди которой выделяется грива, покрытая широколиственным лесом. Пойма отделена скальными выходами, на границе с которыми сформирована цепь болот и озер.

В среднем течении русло Амура относится к широкопойменному типу. Пятая катена шириной 10 км расположена в 6 км выше по течению от с. Калинино. Вдоль катены заложено 33 почвенных разреза. Пойма на данной территории состоит из двух частей. Первая часть – молодая пойма (возраст до 1 500 лет), имеет классическое строение: притеррасная пойма шириной около 3 км, центральная пойма – около 3 км и небольшое притеррасное понижение до 500 м. Но за притеррасным понижением следует более древняя пойма (возраст 3 000–5 000 лет) в виде равнины, плавно переходящей в такую форму рельефа, как террасоувал [28], сформированный продуктами разрушения надпойменной террасы.

Шестая катена длиной 12 км расположена между селами Красный Луч и Иннокентьевка, в 8 км от устья р. Буря. Катена представлена 30 почвенными разрезами. Данная катена – единственная, которая не доходит до террасы, так как значительную часть поймы представляют труднопроходимые пойменные болота, на которых расположен Хинганский заповедник. Исследуемая часть поймы представлена равниной, которую пересекают многочисленные действующие и высохшие протоки.

Всего был заложено 101 почвенный разрез. В каждом разрезе по генетическим горизонтам были отобраны образцы (всего 371 проба). Названия почв давались в соответствии с Классификацией и диагностикой почв России [29] и международной классификацией WRB [30]. Отдел аллювиальных почв на всех участках одинаково представлен двумя почвенными типами: аллювиальная серогумусовая (Ал<sub>д</sub>) (Umbric Fluvisols) и аллювиальная серогумусовая глеевая (Ал<sub>дг</sub>) (Gleyic Umbric Fluvisols) почвы. В пределах типа аллювиальной серогумусовой почвы выделяется подтип аллювиальная серогумусовая глееватая почва (Ал<sub>дг</sub><sup>г</sup>) (Umbric Fluvisols (HypoGleyic)). Заболоченные аллювиальные почвы в верхнем и среднем течении р. Амур различаются. В верхнем течении (катены 1, 2, 3) сумма положительных температур не позволяет органическому веществу полностью разлагаться, поэтому оно консервируется в виде торфа с образованием аллювиальных торфяно-глеевых почв (Алт<sub>г</sub>) (Gleyic Histic Fluvisols) (рис. 2). В среднем же течении и в катене 4 среднего течения преобладают аллювиальные перегнойно-глее-

вые почвы ( $Al_{пр}$ ) (Gleyic Mollic Fluvisols). Также выделены аллювиальные слоистые почвы ( $Al_{сл}$ ) (Protic Fluvisols) (отдел слабообразованных почв). На возвышенных участках поймы интразональные процессы практически не участвуют в почвообразующих процессах, поэтому получили распространение остаточно-аллювиальные почвы. В верхнем течении это преимущественно остаточно-аллювиальные ржавоземы (Рж), относящиеся к отделу железисто-метаморфических почв. В среднем течении и в катене 4 верхнего течения представлены остаточно-аллювиальные брунеземы или лугово-бурые почвы (Бл). Брунеземы отсутствуют в Классификации и диагностике почв России и выделяются преимущественно в классификациях дальневосточных почв [31]. В классификации WRB остаточно-аллювиальные ржавоземы и брунеземы, из-за недостаточно выраженных признаков зональных процессов, относятся к одному типу – Fluvic Cambisols.

Выбор обменной формы калия ( $K_2O$ ) обусловлен ее функцией быть основным донором для восстановления в почвенном растворе уровня калия, снижающегося при потреблении растениями, а опыты по пролонгированному вытеснению из почв форм калия показали, что общее количество мобилизованного почвами легкообменного калия (или калия почвенного раствора) очень близко к запасам обменной формы элемента [32]. Поэтому ее поведение в почвах способно отражать динамические и статические изменения в условиях почвообразования и направленности трансформационных преобразований почвы.

Определение обменной формы калия методом А.Т. Кирсанова [33] проводили в ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований» ИГиП ДВО РАН. Выбор данного метода обусловлен его преимущественным использованием в бескарбонатной, нечерноземной зоне.

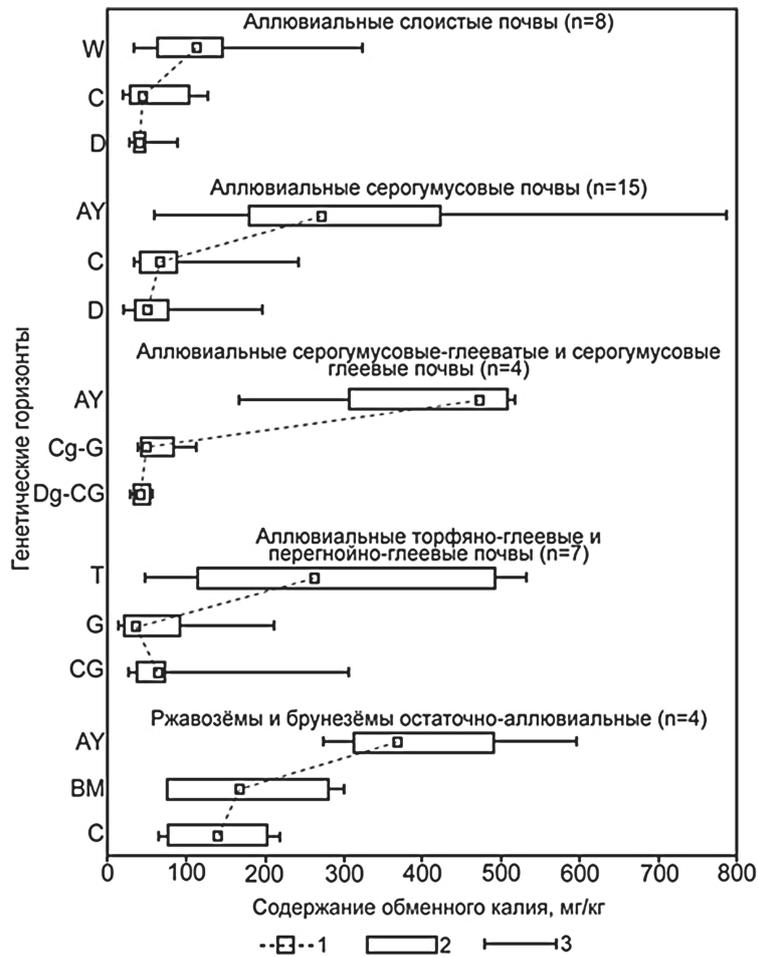
При статистической обработке данных использовались методы описательной статистики: медиана, минимум-максимум, процентиль. При анализе распределения  $K_2O$  в катенах и вдоль русла в латеральном и радиальном направлении использовались графики рассеивания с наложением полиномиальных трендов. Все расчеты проводились в программе Statistica v.7.

## 2. Результаты и их обсуждение

Для почв поймы р. Амур характерен минералогический состав с высоким содержанием кварца, калиевых полевых шпатов, биотита, плагиоклаза и гидрослюд [34, 35]. Также в пойменных почвах умеренного пояса получил широкое развитие процесс гидрослюдизации, или иллитизации [14]. В совокупности эти особенности пойменных почв подразумевают высокое потенциальное содержание в них общего калия, что подтверждается нижеприведенными данными.

В верхнем течении р. Амур среди почвенных типов, затронутых исследованием, лучше всего обеспечены почвы, в которых развиты глеевые процессы средней или слабой интенсивности –  $Al_{дг}$  и  $Al_{дг}^r$  (рис. 2). В них медианное содержание достигает 480 мг/кг. Затем идут остаточно-аллювиальные Рж и Бл (380 мг/кг) и почвы заболоченных территорий –  $Al_{тр}$  и  $Al_{пр}$ , с медианным содержанием  $K_2O$  до 280 мг/кг. Аллювиальные серогумусовые почвы характеризуются сильной вариабельностью содержания  $K_2O$  – от 50 до 790 мг/кг, но медианное содержание составляет около 200 мг/кг. Меньше всего  $K_2O$  найдено в примитивных  $Al_{сл}$  (120 мг/кг). Распределение  $K_2O$  в почвах, кроме  $Al_{тр}$  и  $Al_{пр}$ , убывающее. В заболоченных почвах наблюдается некоторое увеличение содержания  $K_2O$  в почвообразующем горизонте. В почвообразующих и подстилающих горизонтах

аллювиальных почв содержание  $K_2O$  не превышает 80 мг/кг, в остаточно-аллювиальных доходит до 160 мг/кг (рис. 2).



**Рис. 2.** Медианное, минимальное и максимальное содержание  $K_2O$  по генетическим горизонтам в почвах поймы верхнего Амура (1 – медианное содержание, 2 – процентиль 25% – 75%, 3 – минимум-максимум)

Высокое содержание  $K_2O$  в почвах с признаками глеевого процесса связано с целым рядом факторов. В первую очередь, это сильная дифференциация почв по почвообразующему аллювию. Во время паводков на возвышенных формах рельефа откладывается грубозернистый аллювий, в понижениях пойменного рельефа, где чаще всего формируются глеевые почвы, преимущественно откладываются глинистые частицы. Гидрофлюиды, в свою очередь, содержат в своей кристаллической решетке много калия. В дальнейшем переувлажнение за счет изменения pH и окислительно-восстановительного потенциала [36] приводит к нарушению фиксации калия. Развитие восстановительных условий приводит к изменению ориентации гидроксильных групп, ослаблению электростатических связей в решетке и повышению доступности межслоевого калия [37]. В условиях низких потенциалов железо и алюминий вытесняют калий из кристаллических решеток алюмосиликатов, повышая его доступность для растений [38, 39, 40]. Также для почв с развитым глеевым процессом характерны кислая реакция среды и обилие различных

органических кислот, что способствует высвобождению калия из кристаллической решетки минералов [41].

Хорошо развитая корневая система мезофитной луговой растительности, свойственная  $Al_{дг}$  и  $Al_{дг}^r$ , способствует биогенному перехвату высвободившегося  $K_2O$  с последующей его аккумуляцией в гумусово-аккумулятивном горизонте. Из-за чрезмерного переувлажнения для  $Al_{тг}$  и  $Al_{птг}$  свойственен слабо развитый травянистый покров, представленный преимущественно кочкой, а в  $Al_{тг}$  торфяной горизонт характеризуется низкой поглотительной способностью. Переувлажнение в  $Al_{тг}$  и  $Al_{птг}$  также способствует прямому вымыванию  $K_2O$  из почв [13, 42]. Поэтому, несмотря на более интенсивные признаки глеевого процесса по сравнению с  $Al_{дг}$  и  $Al_{дг}^r$ , содержание  $K_2O$  в  $Al_{тг}$  и  $Al_{птг}$  ниже и наблюдается его вымывание в нижележащие горизонты. Другим немаловажным фактором различия в обеспеченности  $K_2O$   $Al_{дг}$  и  $Al_{дг}^r$  относительно  $Al_{тг}$  и  $Al_{птг}$  служит гранулометрический состав. Болотные почвы – тяжело-суглинистые и глинистые, а  $Al_{дг}$  и  $Al_{дг}^r$  – супесчаные и среднесуглинистые. По мере утяжеления гранулометрического состава увеличивается содержание дисперсных частиц, повышается их емкость катионного обмена, общий фонд обменной формы калия и количество специфических, селективных к калию позиций в минеральной основе. Чем тяжелее почва, тем больше калия обменной формы находится на селективных к нему *e*- и *i*-позициях кристаллитов и меньше – на *p*-позициях со слабой энергией связи. Поэтому с увеличением емкости поглощения почв в них уменьшается подвижность обменных катионов, в том числе  $K_2O$  [43].

Особого внимания требуют остаточно-пойменные почвы. Ржавоземы в пойме формируются часто непосредственно на аллювиальных песках или супесях, т. е. на плохо выветренном субстрате. Развитие элювиально-иллювиальных процессов (оглинивание и лессиваж), свойственных для ржавоземов, в случае с поймой р. Амур протекает в условиях кислой реакции среды. Следовательно, их формирование сопровождается явлением гидролиза калийсодержащих минералов. Это приводит к разрушению в первую очередь триоктаэдрических слюд с образованием вторичных разбухающих фаз типа монтмориллонита, отличающихся повышенной способностью к обменному процессу [44, 45]. Так как разбухающая фаза тонкодисперсная, то она перемещается нисходящими растворами в иллювиальную часть профиля. Формирование Рж также сопровождается процессом бренификации, протекающим в условиях повышенного увлажнения и появления значительных количеств подвижного гумуса. При этом растворяется гематит, формируются различные железистые и органо-железистые соединения [46]. Повышенные концентрации оксидов железа (свободных, аморфных и хелатных) увеличивают возможности для обмена и вытеснения К из обменного и необменного комплекса в водный раствор почвы [40]. Это приводит к значительному возрастанию содержания обменного калия в минеральных горизонтах в сравнении с аллювиальными почвами.

Содержание обменной формы калия в пойме среднего течения р. Амур характеризуется некоторой усредненностью параметров (рис. 3). Несмотря на более высокие выбросы максимальных значений  $K_2O$ , медианное содержание в большинстве почв примерно одинаково и составляет около 200 мг/кг. Лучше всего обменной формой калия обеспечены  $Al_{птг}$  (250 мг/кг). Меньше всего  $K_2O$  содержится в Бл и  $Al_{сп}$ , которые, несмотря на медианные значения в 200 мг/кг, характеризуются зауженным полем значений по всему почвенному профилю

и, как следствие, пониженным суммарным запасом  $K_2O$ . Распределение  $K_2O$  во всех почвах убывающее (рис. 3).

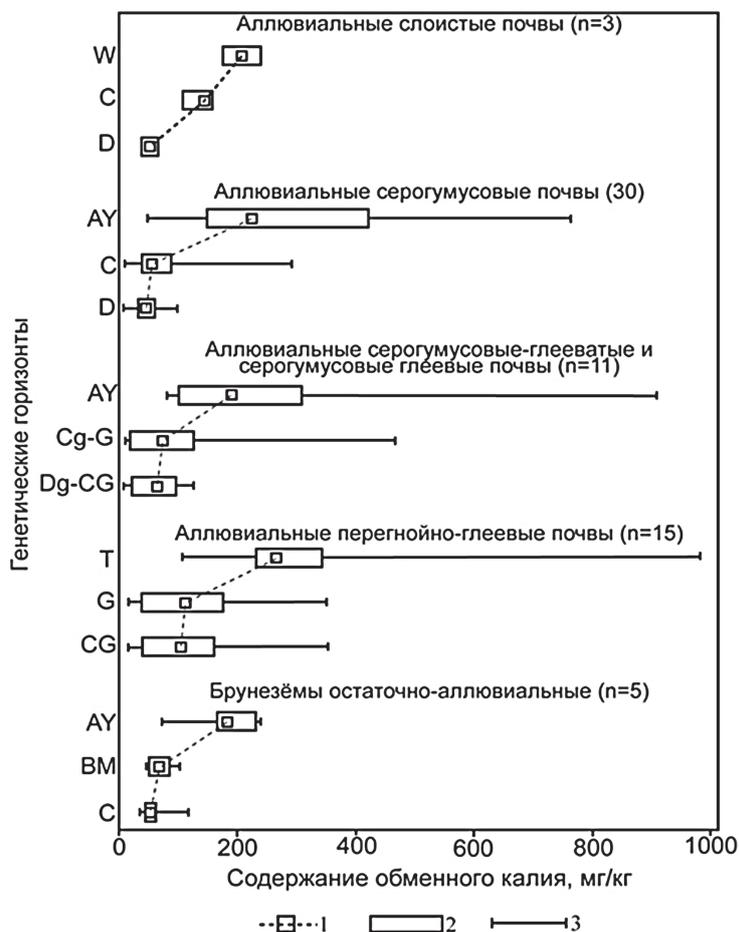


Рис. 3. Медианное, минимальное и максимальное содержание  $K_2O$  по генетическим горизонтам в почвах поймы среднего Амура (1 – медианное содержание, 2 – процентиль 25% – 75%, 3 – минимум-максимум)

Отсутствие значительной разницы в медианном содержании  $K_2O$  в аллювиальных почвах среднего Амура показывает, что большая часть аллювиальных почв, сформированных в среднем течении, похожа по своим свойствам. Частично это связано с изменением состава аллювия. При переходе от верхнего течения к среднему снижается зернистость аллювия, повышается его гомогенность и увеличивается содержание глинистых частиц с преобладанием гидрослюдов [34, 35]. Данное явление подтверждается теорией К. Магер и С.Р. Chamberlain [47], в соответствии с которой при усилении гидрологического цикла увеличивается силикатное выветривание. Как следствие, дифференциация почвообразующего субстрата в разных типах почв среднего Амура менее выражена. Также поймы в широкопойменных руслах, как правило, более возрастные, чем в адаптивных руслах. Почвы здесь уже в значительной степени выветрены, а склоновые процессы привели к некоторой пенеппенизации пойменного рельефа и нивелированию разницы между почвами. Тем не менее аллювиальные почвы с развитыми глеевыми процессами также обогащены  $K_2O$ .

В среднем течении хуже всего обеспечены калием Бл, которые представляют собой следующую стадию эволюции аллювиальных почв под влиянием зональных лугового и буроземного процессов и часто развиваются на уже значительно выветренных аллювиальных почвах с тяжелым гранулометрическим составом. В процессе внутрислойного выветривания при сохранении азонального режима первичные калийсодержащие минералы превращаются во вторичные глинистые минералы, такие как смектит, или каолинит [48], или иллит, а затем вермикулит [2]. Данный процесс, с одной стороны, приводит к чрезмерному истощению калия из межслойного пространства первичных глинистых минералов, что ведет к необратимому структурному разрушению этих минералов и заметному снижению концентрации общего калия в почве [49], а с другой стороны, приводит к повышению фиксации  $K_2O$  [2]. Почвы, содержащие вермикулитовые и смектиновые глины, способны фиксировать огромное количество  $K_2O$ . Катионообменная способность вермикулита составляет 1.2–1.5 моль/кг почвы, а смектита – 0.8–1.2 моль/кг почвы [50]. В результате большая часть калия в Бл находится в необменном состоянии.

Таким образом, почвы пойм адаптивных русел верхнего Амура более молодые, контрастные по рельефу и сильно дифференцированы по исходному почвообразующему аллювию, что при небольшом масштабе поймы приводит к значительному варьированию содержания  $K_2O$ . Структура почвенного покрова пойм широкопойменных русел среднего Амура более сглажена, а из-за гидрогенного выветривания паводковые воды откладывают на пойме более тонкий аллювий с высоким содержанием гидрослюды. Почвы на исходных позициях эволюции были лучше обеспечены  $K_2O$ , но при дальнейшем внутрислойном выветривании его запасы иссякнут быстрее. Отдельно следует заметить, что почвы среднего Амура развиваются в условиях более высоких температур воздуха, которые способны интенсифицировать выветривание калийсодержащих минералов и ускорить выделение межслойного и структурного калия в почву [48, 51].

Анализ латерального и радиального распределения  $K_2O$  в катенах верхнего и среднего Амура показал, что в верхнем Амуре выделяются две формы: с накоплением  $K_2O$  в центральной части поймы (катены 1 и 4) и рассеиванием  $K_2O$  в центральной части (катены 2 и 3). В среднем Амуре распределение  $K_2O$  в гумусово-аккумулятивных горизонтах обеих катен убывающее, а в минеральных горизонтах – аккумулятивное в катене 5 и убывающее в катене 6 (рис. 4).

Соотнесение содержания калия с рельефом поймы верхнего Амура показало четкую связь между содержанием  $K_2O$  и морфометрией. Катена 1 расположена в сегментно-гривистой пойме, а катена 2 – в параллельно-гривистой. В таких поймах сначала формируется центральная часть, которая постепенно присоединяется к берегу, а затем начинает прирастать за счет образования новых грив в районе прирусловой части. При таком строении поймы более возрастные почвы формируются в центральной части, а молодые – возле русла. Как отмечалось ранее, аллювий верхнего Амура грубозернистый и нужно время, чтобы процессы выветривания привели к извлечению из него  $K_2O$ . Поэтому до определенного периода возраст почв имеет положительное значение с точки зрения содержания  $K_2O$ .

Пойму, где расположена катена 2, можно отнести к проточно-сегментно-островному типу, а пойму с катеной 3 – к проточно-островному. В этих поймах в центральной части расположены частично функционирующие протоки, недавно вышедшие из зоны затопления, а на краях – острова и присоединившиеся к горным холмам гривы. Почвы, сформированные на месте высохших протоков, в большинстве случаев морфологически не относятся к  $Al_{сл}$ , но все равно характеризуются низким содержанием  $K_2O$ . Хотя теоретически в этих почвах должно быть

больше  $K_2O$ . Течение в протоках, как правило, медленнее, чем в основном русле, поэтому в составе почвообразующего аллювия должно откладываться больше илистых и глинистых частиц, содержащих гидрослюду, являющуюся основным поставщиком калия.

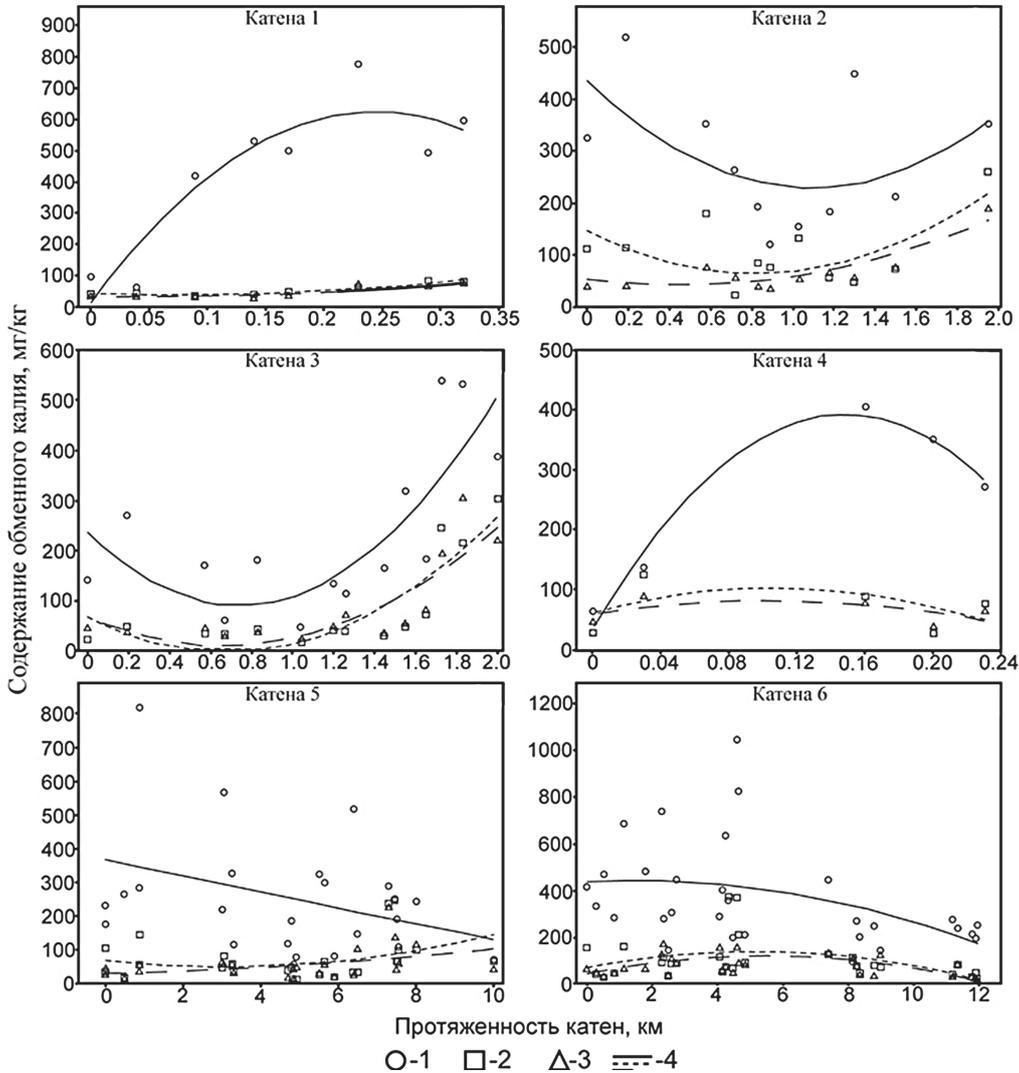


Рис. 4. Графики рассеивания, характеризующие содержание обменной формы калия по генетическим горизонтам в пойменных катенах (1 – содержание  $K_2O$  в органических горизонтах, 2 – содержание  $K_2O$  в почвообразующих горизонтах аллювиальных почв и структурно-метаморфических горизонтах остаточно-аллювиальных почв, 3 – содержание  $K_2O$  в подстилающих горизонтах аллювиальных почв и почвообразующих горизонтах остаточно-аллювиальных почв, 4 – полиномиальный тренд)

Причина низкого содержания  $K_2O$  обнаруживается в морфологическом облике данных почв. Они представляют собой чередование слоев аллювия, зернистость которого повышается снизу вверх. Исходные, достаточно тяжелые почвы, образовавшиеся после осушения протоков, погребены под слоями аллювия, отложившегося во время последующих паводков. Происходит постоянное омоложение этих почв, что тормозит процессы внутрипочвенного выветрива-

ния и высвобождения  $K_2O$ . Повышенное содержание калия отмечается только в почвах, сформированных возле сохранившихся пойменных озер и стариц, где наблюдается подтапливание почв грунтовыми водами и развитие глеевых процессов. Кроме того, в супесчаных и песчаных отложениях аллювиального генезиса грунтовые воды часто залегают неглубоко, что может обеспечить беспрепятственную миграцию  $K_2O$  с грунтовыми водами за пределы почвенного профиля [45].

Распределение  $K_2O$  в катенах 5 и 6 убывающее, но вызвано оно разными причинами. Пойма в районе катены 6 расположена в широкопойменном русле и относится к сегментно-гривистой, местами переходящей в проточно-сегментно-островную. Она граничит с более древней поймой, вышедшей из пойменного режима и испытывающей значительное влияние процессов солифлюкции, приведших к частичному разрушению первой надпойменной террасы и образованию террасовала, который частично перекрыл пойменные территории. Образовавшийся рельеф обуславливает постепенное увеличение возраста почв при переходе от русла реки к террасовалу. Степень выветренности первичных минералов почв усиливается настолько, что при параллельном утяжелении гранулометрического состава значительно снижаются запасы как валового калия, так и  $K_2O$ .

Пойма в районе катены 6 имеет сложное строение, представленное сочетанием сегментно-островного, проточно-островного и гривисто-островного типов. При этом центральная и приустьевая части поймы гипсометрически более высокие и лучше морфологически сформированы в сравнении с проточно-болотистой частью поймы, на которой расположен Хинганский заповедник. Следовательно, здесь мы видим ситуацию, характерную для катен 2 и 3, но так как катена не доведена до террасы, мы видим только убывающее распределение.

Анализ морфологии пойменных участков подтверждает, что основным фактором, определяющим содержание  $K_2O$  в аллювиальных почвах, является степень выветренности почвообразующего субстрата, что подтверждается имеющимися литературными данными [52, 53]. В свою очередь, степень выветренности является производным от таких факторов, как:

- зависимость содержания калия от материнской породы [54], что в случае аллювиальными почвами подразумевает не только состав аллювия, но и степень его гидрогенного выветривания;
- влияние на содержание калия топографии [21, 51], которая в пойме определяет соотношение влияния азональных (аллювиальных и поемных) и зональных процессов на почвы;
- почвенные условия [23, 52], в первую очередь гранулометрический состав и окислительно-восстановительные процессы;
- климатические особенности территории [22, 51, 56];
- возраст почв [57].

Значительным фактором, определяющим содержание обменной формы калия, также служит дифференциация пойменных участков по характеру растительного покрова. Основная особенность катены 1, для которой наблюдается максимальное содержание  $K_2O$ , состоит в том, что почти вся пойма покрыта смешанным хвойно-березовым лесом. В других катенах верхнего Амура в почвах под лесом также наблюдается более высокое содержание  $K_2O$ , чем в почвах с луговой растительностью (рис. 5). Но в среднем Амуре наблюдается обратная закономерность. Эту дифференциацию можно объяснить типом леса, так как с севера на юг снижается доля хвойных деревьев, а вместо берез начинают пре-

обладать дубы. Так как биогенная поглотительная и, как следствие, удерживающая способности корневой системы деревьев снижаются в ряду береза – сосна, ель – дуб [58, 59], то почвы в дубовых лесах могут содержать меньше  $K_2O$ , чем почвы с луговой растительностью.

Помимо типа леса, разница в содержании  $K_2O$  в почвах под лесами верхнего и среднего Амура может заключаться в условиях формирования данных лесов. Дубовые леса плохо переносят переувлажнение [57] и поэтому формируются на пойменных возвышенностях, преимущественно вышедших из пойменного режима. Почвы на таких формах рельефа, как правило, уже в значительной мере выветренные, тяжелые по гранулометрическому составу и содержат в основном калий в необменной форме.

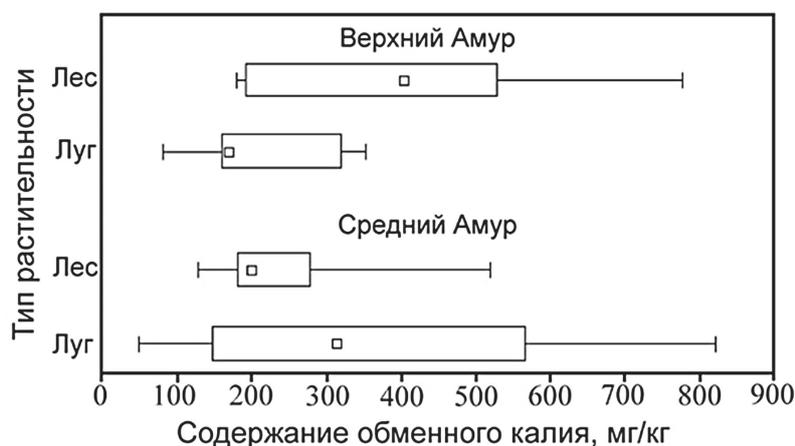


Рис. 5. Сравнение содержания  $K_2O$  в аллювиальных почвах под луговой и лесной растительностью в пойме верхнего и среднего Амура (□ – медианное содержание,  $\square$  – процентиль 25% – 75%,  $\text{—}$  – минимум-максимум)

### Заключение

Анализ обеспеченности аллювиальных и остаточных-аллювиальных почв верхнего и среднего Амура обменной формой калия в зависимости от морфологии поймы, генезиса почв и типа растительного покрова показывает, что содержание  $K_2O$  в почве – это результат воздействия не только внутрипочвенных факторов, но и условий окружающей среды. И если медианное содержание обменного калия в почвенном покрове поймы высокое (до 200 мг/кг), то содержание в отдельных почвах в зависимости от этих факторов может варьировать в широких пределах (от 10 до 1000 мг/кг).

Если охарактеризовать облик наиболее обогащенной калием в обменной форме почвы в пойме р. Амур, то это будет аллювиальная серогумусовая глееватая почва либо остаточно-пойменный ржавозем с суглинистым или супесчаным гранулометрическим составом, сформированные под хвойно-березовым лесом в пределах поймы, развитой в адаптивном русле. Меньше всего калия в обменной форме будет содержаться в молодых аллювиальных слоистых почвах, а также в тяжелых по гранулометрическому составу почвах, сформированных на гипсометрических возвышенностях, преимущественно вышедших из пойменного режима, остаточных-аллювиальных brunеземах под луговой растительностью и в серогумусовых почвах под дубовым лесом в пределах поймы широкопойменных русел.

## Литература

1. Zörb C., Senbayram M., Peiter E. Potassium in agriculture – status and perspectives // J. Plant Physiol. 2014. V. 171, No 9. P. 656–669. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.08.008>.
2. Wakeel A., Gul M., Sanaullah M. Potassium dynamics in three alluvial soils differing in clay contents // Emirates J. Food Agric. 2013. V. 25, No 1. P. 39–54. <https://doi.org/10.9755/EJFA.V25I1.15395>.
3. Wang H.-Y., Zhou J.-M., Du C.-W., Chen X.-Q. Potassium fractions in soils as affected by monocalcium phosphate, ammonium sulfate and potassium chloride application // Pedosphere. 2010. V. 20, No 3. P. 368–377. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60026-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60026-4).
4. Britzke D., da Silva L.S., Moterle D.F., dos Santos Rheinheimer D., Bortoluzzi E.C. A study of potassium dynamics and mineralogy in soils from subtropical Brazilian lowlands // J. Soils Sediments. 2012. V. 12, No 2. P. 185–197. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0431-7>.
5. Najafi-Ghiri M., Jaberri H.R. Effect of soil minerals on potassium release from soil fractions by different extractants // Arid Land Res. Manage. 2013. V. 27, No 2. P. 111–127. <https://doi.org/10.1080/15324982.2012.719571>.
6. Raghavendra M.P., Nayaka S.C., Nuthan B.R. Role of rhizosphere microflora in potassium solubilization // Meena V.S., Maurya B.R., Verma J.P., Meena R.S. (Eds.) Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture. New Delhi: Springer, 2016. P. 43–59. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2_4).
7. Якименко В.Н. Формы калия в почве и методы их определения // Почвы и окружающая среда. 2018. Т. 1, № 1. С. 25–31. <https://doi.org/10.31251/pos.v1i1.5>.
8. Jobbágy E.G., Jackson R.B. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants // Biogeochemistry. 2001. V. 53, No 1. P. 51–77. <https://doi.org/10.1023/A:1010760720215>.
9. Jobbágy E.G., Jackson R.B. The uplift of soil nutrients by plants: Biogeochemical consequences across scales // Ecology. 2004. V. 85, No 9. P. 2380–2389. <https://doi.org/10.1890/03-0245>.
10. Barré P., Berger G., Velde B. How element translocation by plants may stabilize illitic clays in the surface of temperate soils // Geoderma. 2009. V. 151, No 1–2. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2009.03.004>.
11. Sardans J., Peñuelas J. Potassium: A neglected nutrient in global change // Global Ecol. Biogeogr. 2015. V. 24, No. 3. P. 261–275. <https://doi.org/10.1111/GEB.12259>.
12. Brennan R.F., Bell M.J. Soil potassium–crop response calibration relationships and criteria for field crops grown in Australia // Crop Pasture Sci. 2013. V. 64, No 5. P. 514–522. <https://doi.org/10.1071/CP13006>.
13. Römheld V., Kirkby E.A. Research on potassium in agriculture: Needs and prospects // Plant Soil. 2010. V. 335, No 1–2. P. 155–180. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0520-1>.
14. Жарикова Е.А. Калий в пойменных почвах Приамурья // Вестник Бурятской государственной сельскохозяйственной академии имени В.П. Филиппова. 2010. № 2 (19). С. 46–51.
15. Lair G.J., Zehetner F., Fiebig M., Gerzabek M.H., van Gestel C.A.M., Hein T., Hohensinner S., Hsu P., Jones K.C., Jordan G., Koelmans A.A., Poot A., Slijkerman D.M.E., Totsche K.U., Bondar-Kunze E., Barth J.A.C. How do long-term development and periodical changes of river–floodplain systems affect the fate of contaminants? Results from European rivers // Environ. Pollut. 2009. V. 157, No 12. P. 3336–3346. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.06.004>.
16. Бойнов А.И. Пойменные земли Сибири, Дальнего Востока и их сельскохозяйственное использование // Проблемы использования и охраны почв Сибири и Дальнего Востока / под ред. Р.В. Ковалева. Новосибирск: Наука, 1984. С. 69–72.
17. Костенков Н.М., Ознобихин В.И. Почвы и почвенные ресурсы юга Дальнего Востока и их оценка // Почвоведение. 2006. № 5. С. 517–526.
18. Голов Г.В. Почвы и экология агрофитоценозов Зейско-Буреинской равнины. Владивосток: Дальнаука, 2001. 162 с.

19. Пуртова Л.Н., Костенков Н.М., Ознобихин В.И. Почвы Среднего Приамурья. Владивосток: Дальнаука, 1996. 103 с.
20. Жарикова Е.А. Калий в почвах Восточной буроземно-лесной области России. Владивосток: Дальнаука, 2006. 135 с.
21. Winzeler H.E., Owens P.R., Joern B.C., Camberato J.J., Lee B.D., Anderson D.E., Smith D.R. Potassium fertility and terrain attributes in a fragiudalf drainage catena // Soil Sci. Soc. Am. J. 2008. V. 72, No 5. P. 1311–1320. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ2007.0382>.
22. Francos M., Pereira P., Alcañiz M., Mataix-Solera J., Ubeda X. Impact of an intense rainfall event on soil properties following a wildfire in a Mediterranean environment (North-East Spain) // Sci. Total Environ. 2016. V. 572. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.145>.
23. Li T., Liang J., Chen X., Wang H., Zhang S., Pu Y., Xu X., Li H., Xu J., Wu X., Liu X. The interacting roles and relative importance of climate, topography, soil properties and mineralogical composition on soil potassium variations at a national scale in China // Catena. 2021. V. 196. Art. 104875. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104875>.
24. Akbas F., Gunal H., Acir N. Spatial variability of soil potassium and its relationship to land use and parent material // Soil Water Res. 2017. V. 12, No 4. P. 202–211. <https://doi.org/10.17221/32/2016-SWR>.
25. Kawalko D., Jezierski P., Kabala C. Morphology and physicochemical properties of alluvial soils in riparian forests after river regulation // Forests. 2021. V. 12, No 3. Art. 329. <https://doi.org/10.3390/f12030329>.
26. Borden R.W., Baillie I.C., Hallett S.H. The East African contribution to the formalization of the soil catena concept // Catena. 2020. V. 185. Art. 104291. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104291>.
27. Чалов Р.С. Русловедение: теория, география, практика. М.: Изд-во ЛКИ, 2007. Т. 1. Русловые процессы: факторы, механизмы, формы проявления и условия формирования речных русел. 608 с.
28. Воскресенский С.С. Геоморфология Амура-Зейской равнины и низкогорья Малого Хингана. М.: МГУ, 1973. Ч. 1. 275 с.
29. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
30. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014: International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. Ser.: World Soil Resources Reports. Update 2015, No 106. Rome: FAO, 2015. 192 p.
31. Ознобихин В.И., Синельников Э.П., Рыбачук Н.А. Классификация и агропроизводственные группировки почв Приморского края. Владивосток: ДВО РАН, 1994. 93 с.
32. Якименко В.Н. Диагностика обеспеченности калием пахотных почв западной Сибири // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2007. № 4 (172). С. 15–22.
33. Новицкий М.В., Донских Д.В., Чернов И.Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. СПб.: Проспект Науки, 2009. 320 с.
34. Никольская В.В. Физико-географические исследования в бассейне верхнего и среднего Амура в связи с работами по отысканию путей борьбы с наводнениями на Зейско-Буреинской равнине // Зейско-Буреинская равнина / под ред. В.В. Никольской. М.: АН СССР, 1958. С. 85–133.
35. Леонов Г.П., Сергеева Е.М. Геология и инженерная геология Верхнего Амура. М.: МГУ, 1962. 319 с.
36. Kirk G. The Biogeochemistry of Submerged Soils. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 304 p. <https://doi.org/10.1002/047086303X>.
37. Tran A.M. Potassium fixation by oxidized and reduced forms of different phyllosilicates: Master's Thesis. Manhattan: Kans. State Univ., 2012. 133 p.
38. Костенков Н.М. Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического увлажнения (Дальний Восток). М.: Наука, 1987. 195 с.

39. Favre F., Tessier D., Abdelmoula M., Génin J.M., Gates W.P., Boivin P. Iron reduction and changes in CEC in intermittently waterlogged soil // *Eur. J. Soil Sci.* 2002. V. 53, No 2. P. 175–183. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00423.x>.
40. Han T., Huang J., Liu K., Fan H., Shi X., Chen J., Jiang X., Liu G., Liu S., Zhang L., Xu Y., Feng G., Zhang H. Soil potassium regulation by changes in potassium balance and iron and aluminum oxides in paddy soils subjected to long-term fertilization regimes // *Soil Tillage Res.* 2021. V. 214. Art. 105168. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105168>.
41. Etesami H., Emami S., Alikhani H.A. Potassium solubilizing bacteria (KSB): Mechanisms, promotion of plant growth, and future prospects – a review // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2017. V. 17, No 4. P. 897–911. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162017000400005>.
42. Смыкович Л.И., Оношко М.П. Геохимия распространенности калия и натрия в барьерной геосистеме // *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География.* 2015. № 3. С. 59–63.
43. Якименко В.Н. Подвижность форм калия в почвах // *Агрохимия.* 2005. № 9. С. 5–12.
44. Зимовец Б.А. Почвенно-геохимические процессы муссонно-мерзлотных ландшафтов. М.: Наука, 1967. 167 с.
45. Серёда В.П. Геохимические особенности поведения калия в почвах // *Вестник Томского государственного университета. Биология.* 2007. № 1. С. 106–118.
46. Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л., Васильев А.А., Сатаев Э.Ф. Анализ цвета лесных почв Русской равнины // *Почвоведение.* 2005. № 1. С. 16–28.
47. Maher K., Chamberlain C.P. Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle // *Science.* 2014. V. 343, No 6178. P. 1502–1504. <https://doi.org/10.1126/science.1250770>.
48. Mavris C., Furrer G., Dahms D., Anderson S.P., Blum A., Goetze J., Wells A., Egli M. Decoding potential effects of climate and vegetation change on mineral weathering in alpine soils: An experimental study in the Wind River Range (Wyoming, USA) // *Geoderma.* 2015. V. 255–256. P. 12–26. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2015.04.014>.
49. Li T., Wang H., Chen X., Zhou J. Soil reserves of potassium: Release and availability to *Lolium perenne* in relation to clay minerals in six cropland soils from Eastern China // *Land Degrad. Dev.* 2017. V. 28, No 5. P. 1696–1703. <https://doi.org/10.1002/ldr.2701>.
50. Bohn H.L., McNeal B.L., O'Connor G.A. *Soil Chemistry.* N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. 320 p.
51. Lybrand R.A., Rasmussen C. Climate, topography, and dust influences on the mineral and geochemical evolution of granitic soils in southern Arizona // *Geoderma.* 2018. V. 314. P. 245–261. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2017.10.042>.
52. Andrist-Rangel Y., Simonsson M., Andersson S., Öborn I., Hillier S. Mineralogical budgeting of potassium in soil: A basis for understanding standard measures of reserve potassium // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2006. V. 169, No 5. P. 605–615. <https://doi.org/10.1002/JPLN.200621972>.
53. Barré P., Velde B., Fontaine C., Catel N., Abbadie L. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages // *Geoderma.* 2008. V. 146, No 1–2. P. 216–223. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2008.05.022>.
54. Askegaard M., Eriksen J., Johnston A.E. Sustainable management of potassium // Christensen T.B., Schjøning P., Elmholt S. (Eds.) *Managing Soil Quality: Challenges in Modern Agriculture.* Wallingford: CABI Publ., 2004. P. 85–102. <https://doi.org/10.1079/9780851996714.0085>.
55. Manning D.A.C., Baptista J., Sanchez Limon M., Brandt K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 574. P. 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.086>.
56. Zhang K., Song C., Zhang Y., Dang H., Cheng X., Zhang Q. Global-scale patterns of nutrient density and partitioning in forests in relation to climate // *Glob. Change Biol.* 2018. V. 24, No 1. P. 536–551. <https://doi.org/10.1111/gcb.13860>.

57. Butt R.M., Akhtar M.S., Mehmood A., Imran M., Rukh S., Kayani G.S., Siddique M.T., Abbasi K.S., Qayyum A., Ahmad Z. Relationship of soil potassium forms with maize potassium contents in soils derived from different parent materials // Ital. J. Agron. 2017. V. 12, No 2. P. 102–109. <https://doi.org/10.4081/IJA.2017.818>.
58. Исаев А.В., Демаков Ю.П., Таланцев В.И. Содержание зольных элементов в побегах различных древесных пород // Научные труды государственного природного заповедника «Большая Кокшага». 2015. № 7. С. 79–85.
59. Hellsten S.V., Helmisaari H.-S., Melin Y., Skovsgaard J.P., Kaakinen S., Kukkola M., Saarsalmi A., Petersson H., Akselsson C. Nutrient concentrations in stumps and coarse roots of Norway spruce, Scots pine and silver birch in Sweden, Finland and Denmark // For. Ecol. Manage. 2013. V. 290. P. 40–48. <https://doi.org/10.1016/J.FORECO.2012.09.017>.
60. Кузьмина Ж.В. Последствия изменения режима речного стока для пойменных экосистем при создании малых (низконапорных) гидротехнических сооружений на равнинных реках // Оценка влияния изменения режима вод суши на наземные экосистемы / под ред. Н.М. Новикова. М.: Наука, 2005. С. 134–163.

Поступила в редакцию 12.05.2023

Принята к публикации 19.09.2023

**Мартынов Александр Викторович**, кандидат географических наук, научный сотрудник лаборатории геоэкологии

Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук

пер. Речной, д. 1, Благовещенск, 675000, Россия

E-mail: [lexxm@ascnet.ru](mailto:lexxm@ascnet.ru)

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 3, pp. 447–466

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.447-466

### Effects of Landscape Variables on Exchangeable Potassium Content in the Floodplain Soils of the Amur River

*A.V. Martynov*

*Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,  
Blagoveshchensk, 675000 Russia*

E-mail: [lexxm@ascnet.ru](mailto:lexxm@ascnet.ru)

Received May 12, 2023; Accepted September 19, 2023

#### Abstract

This article considers exchangeable potassium levels in the floodplain soils of the Amur River. The accumulation of exchangeable potassium in these soils was found to be largely determined by their age and weathering extent. In the young and highly weathered soils, the content of exchangeable potassium was lower than in the middle-aged soils. In the humus-accumulating horizon, it was 100–400 mg/kg and 200 mg/kg in the Upper and Middle Amur River, respectively. As for the mineral horizons, it ranged from

20 mg/kg in the young alluvial soils to 150 mg/kg in the residual-floodplain rusty soils. Interestingly, a significant increase in exchangeable potassium was observed for the coniferous-birch forests of the Upper Amur River (reaching an average of 400 mg/kg), but not for the oak forests in the Middle Amur River. Due to the asymmetry of the rate and ratio of zonal processes in the floodplain soils of the Upper and Middle Amur River, the residual-alluvial soils turned out to be sharply differentiated by the exchangeable potassium profiles. On average, the brown soils (Fluvic Cambisols) of the Upper Amur River contained up to 350 mg/kg of exchangeable potassium. The Fluvic Cambisols of the Middle Amur River had the lowest content of exchangeable potassium as compared to other studied soils.

**Keywords:** exchangeable potassium, floodplain soils, soil formation, Amur River, relief, weathering

### Figure Captions

- Fig. 1. Schematic map of the southern part of the Amur region with satellite images of the catena areas.
- Fig. 2. Median, minimum, and maximum  $K_2O$  content along the genetic horizons in the floodplain soils of the Upper Amur River (1 – median content, 2 – percentile 25%–75%, 3 – minimum–maximum).
- Fig. 3. Median, minimum, and maximum  $K_2O$  content along the genetic horizons in the floodplain soils of the Middle Amur River (1 – median content, 2 – percentile 25%–75%, 3 – minimum–maximum).
- Fig. 4. Scatter diagrams of the exchangeable potassium content along the genetic horizons of the floodplain catenae (1 –  $K_2O$  content in the organic horizons, 2 –  $K_2O$  content in the soil-forming horizons of alluvial soils and in the structural-metamorphic horizons of the residual-alluvial soils, 3 –  $K_2O$  content in the underlying horizons of the alluvial soils and in the soil-forming horizons of the residual-alluvial soils, 4 – polynomial trend).
- Fig. 5. Comparison of the  $K_2O$  content in the alluvial soils under meadow and forest vegetation in the floodplain of the Upper and Middle Amur River (□ – median content, ◻ – percentile 25%–75%, — – minimum–maximum).

### References

1. Zörb C., Senbayram M., Peiter E. Potassium in agriculture – status and perspectives. *J. Plant Physiol.*, 2014, vol. 171, no. 9, pp. 656–669. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.08.008>.
2. Wakeel A., Gul M., Sanaullah M. Potassium dynamics in three alluvial soils differing in clay contents. *Emirates J. Food Agric.*, 2013, vol. 25, no. 1, pp. 39–54. <https://doi.org/10.9755/EJFA.V25I1.15395>.
3. Wang H.-Y., Zhou J.-M., Du C.-W., Chen X.-Q. Potassium fractions in soils as affected by monocalcium phosphate, ammonium sulfate and potassium chloride application. *Pedosphere*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 368–377. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60026-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60026-4).
4. Britzke D., da Silva L.S., Moterle D.F., dos Santos Rheinheimer D., Bortoluzzi E.C. A study of potassium dynamics and mineralogy in soils from subtropical Brazilian lowlands. *J. Soils Sediments*, 2012, vol. 12, no. 2, pp. 185–197. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0431-7>.
5. Najafi-Ghiri M., Jaberri H.R. Effect of soil minerals on potassium release from soil fractions by different extractants. *Arid Land Res. Manage.*, 2013, vol. 27, no. 2, pp. 111–127. <https://doi.org/10.1080/15324982.2012.719571>.
6. Raghavendra M.P., Nayaka S.C., Nuthan B.R. Role of rhizosphere microflora in potassium solubilization. In: Meena V.S., Maurya B.R., Verma J.P., Meena R.S. (Eds.) *Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture*. New Delhi, Springer, 2016. pp. 43–59. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-81-322-2776-2_4).
7. Yakimenko V.N. Forms of potassium in soil and methods for their determination. *Pochvy Okruzh. Sredy*, 2018, vol. 1, no. 1, pp. 25–31. <https://doi.org/10.31251/pos.v1i1.5>. (In Russian)
8. Jobbágy E.G., Jackson R.B. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry*, 2001, vol. 53, no. 1, pp. 51–77. <https://doi.org/10.1023/A:1010760720215>.
9. Jobbágy E.G., Jackson R.B. The uplift of soil nutrients by plants: Biogeochemical consequences across scales. *Ecology*, 2004, vol. 85, no. 9, pp. 2380–2389. <https://doi.org/10.1890/03-0245>.
10. Barré P., Berger G., Velde B. How element translocation by plants may stabilize illitic clays in the surface of temperate soils. *Geoderma*, 2009, vol. 151, nos. 1–2, pp. 22–30. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2009.03.004>.

11. Sardans J., Peñuelas J. Potassium: A neglected nutrient in global change. *Global Ecol. Biogeogr.*, 2015, vol. 24, no. 3, pp. 261–275. <https://doi.org/10.1111/GEB.12259>.
12. Brennan R.F., Bell M.J. Soil potassium–crop response calibration relationships and criteria for field crops grown in Australia. *Crop Pasture Sci.*, 2013, vol. 64, no. 5, pp. 514–522. <https://doi.org/10.1071/CP13006>.
13. Römheld V., Kirkby E.A. Research on potassium in agriculture: Needs and prospects. *Plant Soil*, 2010, vol. 335, nos. 1–2, pp. 155–180. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0520-1>.
14. Zharikova E.A. Potassium in floodplain soils of the Amur region. *Vestn. Buryat. Gos. S-kh. Akad. im. V.R. Filippova*, 2010, no. 2 (19), pp. 46–51. (In Russian)
15. Lair G.J., Zehetner F., Fiebig M., Gerzabek M.H., van Gestel C.A.M., Hein T., Hohensinner S., Hsu P., Jones K.C., Jordan G., Koelmans A.A., Poot A., Slijkerman D.M.E., Totsche K.U., Bondar-Kunze E., Barth J.A.C. How do long-term development and periodical changes of river–floodplain systems affect the fate of contaminants? Results from European rivers. *Environ. Pollut.*, 2009, vol. 157, no. 12, pp. 3336–3346. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.06.004>.
16. Boinov A.I. Floodplain lands of Siberia and the Far East and their agricultural use. In: Kovalev R.V. (Ed.) *Problemy ispol'zovaniya i okhrany pochv Sibiri i Dal'nego Vostoka* [Problems of Soil Use and Protection in Siberia and the Far East]. Novosibirsk, Nauka, 1984, pp. 69–72. (In Russian)
17. Kostenkov N.M., Oznobikhin V.I. Soils and soil resources in the southern Far East and their assessment. *Eurasian Soil Sci.*, 2006, vol. 39, no. 5, pp. 461–469. <https://doi.org/10.1134/S1064229306050012>.
18. Golov G.V. *Pochvy i ekologiya agrofytotsenozov Zeisko-Bureinskoi ravniny* [Soils and Ecology of Agrophytocenoses of the Zeya-Bureya Plain]. Vladivostok, Dal'nauka, 2001. 162 p. (In Russian)
19. Purtova L.N., Kostenkov N.M., Oznobikhin V.I. *Pochvy Srednego Priamur'ya* [Soils of the Middle Amur Region]. Vladivostok, Dal'nauka, 1996. 103 p. (In Russian)
20. Zharikova E.A. *Kalii v pochvakh Vostochnoi burozemno-lesnoi oblasti Rossii* [Potassium in the Eastern Brown-Earth Forest Soil Region of Russia]. Vladivostok, Dal'nauka, 2006. 135 p. (In Russian)
21. Winzeler H.E., Owens P.R., Joern B.C., Camberato J.J., Lee B.D., Anderson D.E., Smith D.R. Potassium fertility and terrain attributes in a fragiudalf drainage catena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2008, vol. 72, no. 5, pp. 1311–1320. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ2007.0382>.
22. Francos M., Pereira P., Alcañiz M., Mataix-Solera J., Ubeda X. Impact of an intense rainfall event on soil properties following a wildfire in a Mediterranean environment (North-East Spain). *Sci. Total Environ.*, 2016, vol. 572, pp. 1353–1362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.145>.
23. Li T., Liang J., Chen X., Wang H., Zhang S., Pu Y., Xu X., Li H., Xu J., Wu X., Liu X. The interacting roles and relative importance of climate, topography, soil properties and mineralogical composition on soil potassium variations at a national scale in China. *Catena*, 2021, vol. 196, art. 104875. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104875>.
24. Akbas F., Gunal H., Acir N. Spatial variability of soil potassium and its relationship to land use and parent material. *Soil Water Res.*, 2017, vol. 12, no. 4, pp. 202–211. <https://doi.org/10.17221/32/2016-SWR>.
25. Kawalko D., Jezierski P., Kabala C. Morphology and physicochemical properties of alluvial soils in riparian forests after river regulation. *Forests*, 2021, vol. 12, no. 3, art. 329. <https://doi.org/10.3390/f12030329>.
26. Borden R.W., Baillie I.C., Hallett S.H. The East African contribution to the formalization of the soil catena concept. *Catena*, 2020, vol. 185, art. 104291. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104291>.
27. Chalov R.S. *Ruslovedenie: teoriya, geografiya, praktika* [The Science of River Channels: Theory, Geography, and Practice]. Vol. 1: Channel processes: factors, mechanisms, forms of manifestation, and conditions for river channel development. Moscow, Izd. LKI, 2007. 608 p. (In Russian)
28. Voskresenskii S.S. *Geomorfologiya Amuro-Zeiskoi ravniny i nizkogor'ya Malogo Khingana* [Geomorphology of the Amur-Zeya Plain and the Low Mountains of the Lesser Khingan]. Part 1. Moscow, MGU, 1973. 275 p. (In Russian)
29. Shishov L.L., Tonkonogov V.D., Lebedeva I.I., Gerasimova M.I. *Klassifikatsiya i diagnostika pochv Rossii* [Classification and Diagnostics of Russian Soils]. Smolensk, Oikumena, 2004. 342 p. (In Russian)

30. IUSS Working Group WRB. *World Reference Base for Soil Resources 2014: International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps*. Ser.: World Soil Resources Reports. Update 2015, No. 106. Rome, FAO, 2015. 192 p.
31. Oznobikhin V.I., Sinel'nikov E.P., Rybachuk N.A. *Klassifikatsiya i agroproduktivnyye gruppировки почв Приморского края* [Soil Classification and Suitability Groups in the Primorye Region]. Vladivostok, Dal'nevost. Otd. Ross. Akad. Nauk, 1994. 93 p. (In Russian)
32. Yakimenko V.N. Diagnostics of potassium in the arable soils of Western Siberia. *Sib. Vestn. S-kh. Nauki*, 2007, no. 4 (172), pp. 15–22. (In Russian)
33. Novitskii M.V., Donskikh D.V., Chernov I.N. *Laboratorno-prakticheskie zanyatiya po pochvovedeniyu* [Laboratory and Practical Classes in Soil Science]. St. Petersburg, Prospekt Nauki, 2009. 320 p. (In Russian)
34. Nikol'skaya V.V. Physical and geographical studies in the Upper and Middle Amur basin in connection with the work on finding ways to combat floods on the Zeya-Bureya Plain. In: Nikol'skaya V.V. (Ed.) *Zeisko-Bureinskaya ravnina* [Zeya-Bureya Plain]. Moscow, Akad. Nauk SSSR, 1958. pp. 85–133. (In Russian)
35. Leonov G.P., Sergeeva E.M. *Geologiya i inzhenernaya geologiya Verkhnego Amura* [Geology and Engineering Geology of the Upper Amur]. Moscow, MGU, 1962. 319 p. (In Russian)
36. Kirk G. *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. Chichester, John Wiley & Sons, 2004. 304 p. <https://doi.org/10.1002/047086303X>.
37. Tran A.M. Potassium fixation by oxidized and reduced forms of different phyllosilicates. *Master's Thesis*. Manhattan, Kans. State Univ., 2012. 133 p.
38. Kostenkov N.M. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye rezhimy v pochvakh periodicheskogo uvlazhneniya (Dal'nii Vostok)* [Redox Regimes in Soils with Periodic Moistening (Far East)]. Moscow, Nauka, 1987. 195 p. (In Russian)
39. Favre F., Tessier D., Abdelmoula M., Génin J.M., Gates W.P., Boivin P. Iron reduction and changes in CEC in intermittently waterlogged soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 2002, vol. 53, no. 2, pp. 175–183. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00423.x>.
40. Han T., Huang J., Kailou L., Fan H., Shi X., Chen J., Jiang X., Liu G., Liu S., Zhang L., Xu Y., Feng G., Huimin Z. Soil potassium regulation by changes in potassium balance and iron and aluminum oxides in paddy soils subjected to long-term fertilization regimes. *Soil Tillage Res.*, 2021, vol. 214, art. 105168. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105168>.
41. Etesami H., Emami S., Alikhani H.A. Potassium solubilizing bacteria (KSB): Mechanisms, promotion of plant growth, and future prospects – a review. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 897–911. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162017000400005>.
42. Smykovich L.I., Onoshko M.P. Geochemistry of potassium and sodium prevalence in the barrier geosystem. *Vestn. BGU. Ser. 2: Khim. Biol. Geogr.*, 2015, no. 3, pp. 59–63. (In Russian)
43. Yakimenko V.N. Mobility of potassium forms in soils. *Agrokimiya*, 2005, no. 9, pp. 5–12. (In Russian)
44. Zimovets B.A. *Pochvenno-geokhimicheskie protsessy musonno-merzlotnykh landshaftov* [Soil and Geochemical Processes of Monsoon-Permafrost Landscapes]. Moscow, Nauka, 1967. 167 p. (In Russian)
45. Sereda V.P. Geochemical features of potassium behavior in soils. *Vestn. Tomsk. Gos. Univ. Biol.*, 2007, no. 1, pp. 106–118. (In Russian)
46. Vodyanitskii Yu.N., Shishov L.L., Vasil'ev A.A., Sataev E.F. An analysis of the color of forest soils on the Russian Plain. *Eurasian Soil Sci.*, 2005, vol. 38, no. 1, pp. 11–22.
47. Maher K., Chamberlain C.P. Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle. *Science*, 2014, vol. 343, no. 6178, pp. 1502–1504. <https://doi.org/10.1126/science.1250770>.
48. Mavris C., Furrer G., Dahms D., Anderson S.P., Blum A., Goetze J., Wells A., Egli M. Decoding potential effects of climate and vegetation change on mineral weathering in alpine soils: An experimental study in the Wind River Range (Wyoming, USA). *Geoderma*, 2015, vols. 255–256, pp. 12–26. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2015.04.014>.

49. Li T., Wang H., Chen X., Zhou J. Soil reserves of potassium: Release and availability to *Lolium perenne* in relation to clay minerals in six cropland soils from Eastern China. *Land Degrad. Dev.*, 2017, vol. 28, no. 5, pp. 1696–1703. <https://doi.org/10.1002/ldr.2701>.
50. Bohn H.L., McNeal B.L., O'Connor G.A. *Soil Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, 2001. 320 p.
51. Lybrand R.A., Rasmussen C. Climate, topography, and dust influences on the mineral and geochemical evolution of granitic soils in southern Arizona. *Geoderma*, 2018, vol. 314, pp. 245–261. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2017.10.042>.
52. Andrist-Rangel Y., Simonsson M., Andersson S., Öborn I., Hillier S. Mineralogical budgeting of potassium in soil: A basis for understanding standard measures of reserve potassium. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2006, vol. 169, no. 5, pp. 605–615. <https://doi.org/10.1002/JPLN.200621972>.
53. Barré P., Velde B., Fontaine C., Catel N., Abbadie L. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. *Geoderma*, 2008, vol. 146, nos. 1–2, pp. 216–223. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2008.05.022>.
54. Askegaard M., Eriksen J., Johnston A.E. Sustainable management of potassium. In: Christensen T.B., Schjøning P., Elmholt S. (Eds.) *Managing Soil Quality: Challenges in Modern Agriculture*. Wallingford, CABI Publ., 2004, pp. 85–102. <https://doi.org/10.1079/9780851996714.0085>.
55. Manning D.A.C., Baptista J., Sanchez L.M., Brandt K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. *Sci. Total Environ.*, 2017, vol. 574, pp. 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.086>.
56. Zhang K., Song C., Zhang Y., Dang H., Cheng X., Zhang Q. Global-scale patterns of nutrient density and partitioning in forests in relation to climate. *Glob. Change Biol.*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 536–551. <https://doi.org/10.1111/gcb.13860>.
57. Butt R., Akhtar M.S., Mehmood A., Imran M., Rukh S., Kayani G.S., Siddique M.T., Abbasi K.S., Qayyum A., Ahmad Z. Relationship of soil potassium forms with maize potassium contents in soils derived from different parent materials. *Ital. J. Agron.*, 2017, vol. 12, no. 2, pp. 102–109. <https://doi.org/10.4081/IJA.2017.818>.
58. Isaev A.V., Demakov Yu.P., Talantsev V.I. The content of ash elements in the shoots of various tree species. *Nauchn. Tr. Gos. Prir. Zapov. "Bol'shaya Kokshaga"*, 2015, no. 7, pp. 79–85. (In Russian)
59. Hellsten S.V., Helmisaari H.-S., Melin Y., Skovsgaard J.P., Kaakinen S., Kukkola M., Saarsalmi A., Petersson H., Akselsson C. Nutrient concentrations in stumps and coarse roots of Norway spruce, Scots pine and silver birch in Sweden, Finland and Denmark. *For. Ecol. Manage.*, 2013, vol. 290, pp. 40–48. <https://doi.org/10.1016/J.FORECO.2012.09.017>.
60. Kuz'mina Zh.V. Consequences of changing the river flow regime for floodplain ecosystems associated with small (low-pressure) hydraulic structures. In: Novikov N.M. (Ed.) *Otsenka vliyaniya izmeneniya rezhima vod sushi na nazemnye ekosistemy* [Assessing the Impact of Changes in Land Water Regime on Terrestrial Ecosystems]. Moscow, Nauka, 2005. pp. 134–163. (In Russian)

Для цитирования: Мартынов А.В. Влияние ландшафтообразующих факторов на содержание обменной формы калия в почвах поймы р. Амур // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 447–466. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.447-466>.

For citation: Martynov A.V. Effects of Landscape variables on exchangeable potassium content in the floodplain soils of the Amur River. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 447–466. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.447-466>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 551.438.5+504.433

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.467-485

## УСЛОВИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОРСКИХ И ПРЕСНЫХ ВОД В СИСТЕМЕ ПРИБРЕЖНЫХ ОБВОДНЕННЫХ КАРЬЕРОВ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ БАЛТИКИ

*Д.А. Домнин<sup>1</sup>, Г.С. Михневич<sup>2</sup>, Д.С. Вершинин<sup>3</sup>, К.В. Карманов<sup>4</sup>,  
Е.И. Гмыря<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, г. Москва, 117218, Россия*

<sup>2</sup>*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,  
г. Калининград, 236016, Россия*

<sup>3</sup>*ООО «Калининградская гидрогеология», г. Калининград, 236029, Россия*

<sup>4</sup>*ГБУ КО «Балтберегозащита», г. Светлогорск, 238560, Россия*

### Аннотация

На западном побережье Калининградской области находятся карьеры по добыче янтаря. Один из них действующий, а другие – обводненные за счет подземных вод – пруд Янтарный и цепь пляжевых приморских карьеров. В статье рассмотрены объективные предпосылки возникновения интрузии и инфильтрации морских вод в обводненные карьеры через водоносные горизонты, обеспечивающие их связь с прибрежной частью моря. Посредством анализа картографической информации и данных спутниковой радарной съемки прослежены изменения геоморфологических форм и морфометрических характеристик водосборной поверхности в результате карьерной выработки – уменьшение площади водосбора, изменения гидрологической сети, образование новых водных объектов. Три водоносных горизонта обеспечивают подземное питание водных объектов, разгрузку в море, а также взаимосвязь с действующим карьером и водоснабжением муниципалитета Янтарный. Результаты полевых гидрологических работ выявили большую минерализацию вод пруда Янтарный по сравнению с прочими пресными водоемами района исследования, а также локальную придонную аномалию высокоминерализованных вод. Уровень воды в пляжевых обводненных карьерах находится выше уровня моря, и при этом они имеют различные значения минерализации, показывающие их переходное состояние от пресных водоемов суши к морским.

**Ключевые слова:** интрузия, обводненный карьер, озеро, пруд, водосбор, добыча янтаря, Янтарный, Балтийское море, Калининградская область.

### Введение

Взаимосвязь морских вод с подземными водами прилегающих территорий суши – одно из проявлений общего процесса взаимодействия поверхностных и подземных вод. В этом явлении наряду с естественным стоком вод с суши в море существует и обратный процесс – внедрение (интрузия или инфильтрация) морских вод в подземные водоносные горизонты.

Интрузия морских вод в подземные горизонты происходит в том случае, если плотность гидравлически связанных с ними подземных вод меньше плотности морских [1], а уровень морских вод таков, что обеспечивает горизонтальный градиент давления в сторону суши. Процесс интрузии заметно интенсифицируется в случае значительного отбора подземных вод для хозяй-

ственно-бытовых нужд и ведения экономической деятельности. В результате этого формируются глубокие (40–50 м) депрессионные воронки с радиусом до 100 км, которые создают необходимые гидравлические условия для усиления интрузии морских вод [2, 3].

В зоне контакта пресных подземных вод и соленых морских возникает переходная область, где минерализация воды изменяется от пресной к типичной для морской воды [4]. Однако для возникновения интрузии необходим набор факторов, способствующих ее возникновению: гидрогеологическое строение территории, метеорологический режим, степень интенсивности водозабора [5]. На территории Калининградской области извлечение подземных вод не только вызывает понижение их уровня и формирование депрессионных воронок, но и изменяет перераспределение элементов их баланса [6]. А создание подземных водозаборов и интенсивная откачка пресных подземных вод в прибрежных районах могут спровоцировать процесс интрузии соленых вод в пресноводные подземные горизонты и вызвать трудно устранимое загрязнение подземных источников водоснабжения.

По сути, во всех прибрежных населенных пунктах Калининградской области водоснабжение населения осуществляется из подземных источников [7]. Соответственно, с одной стороны, интрузия морских вод приводит к тому, что происходит засоление горизонтов, из которых осуществляется водозабор для питьевых нужд [8], а с другой – интенсивный водозабор, превышающий естественное восполнение, может влиять на снижение подпитки и, соответственно, уменьшение объемов вод других водных объектов (рек, озер), связанных с эксплуатируемыми водоносными горизонтами.

Объектом исследования является система прибрежных обводненных карьеров, расположенных на западном побережье Самбийского полуострова Калининградской области. Эти водоемы образовались на месте открытой добычи янтаря, основным источником их питания являются подземные воды. Максимальные глубины карьеров, находящиеся ниже уровня моря, близкое приморское положение в совокупности с некогда проводимой и современной эксплуатацией недр и наблюдения за химическим балансом, проведенные ранее [9], дают возможность предположить существование взаимосвязи обводненных карьеров как между собой, так и с морскими водами через поверхностный сток и подземные водоносные горизонты.

## 1. Исследуемая территория

На западном побережье Самбийского полуострова Калининградской области в Янтарном городском округе расположены обводненные карьеры, образовавшиеся на месте добычи янтаря (рис. 1). Развитие этих водных объектов и прилегающей к ним территории во многом обусловлено не только природными условиями, но и хозяйственной деятельностью.

В основе процессов взаимодействия морских, поверхностных и подземных вод в первую очередь лежит история освоения данной территории человеком и преобразование ее геоморфологических форм. Поэтому для понимания современных условий, на основе картографической информации за период 1920–2022 гг., проанализированы исторические изменения данной территории.

Интенсивное использование местности (рис. 2, *а*) началось в середине XIX в., когда было выявлено первое на территории Восточной Пруссии месторождение янтаря – Пальменикенское, а в 1912 г. к северу от г. Пальменикена (ныне пос. Янтарный), в 1.5 км к востоку от морского берега, был заложен глубокий – до 50 м – карьер (рис. 2, *б*) для открытой разработки янтаря [10, 11].

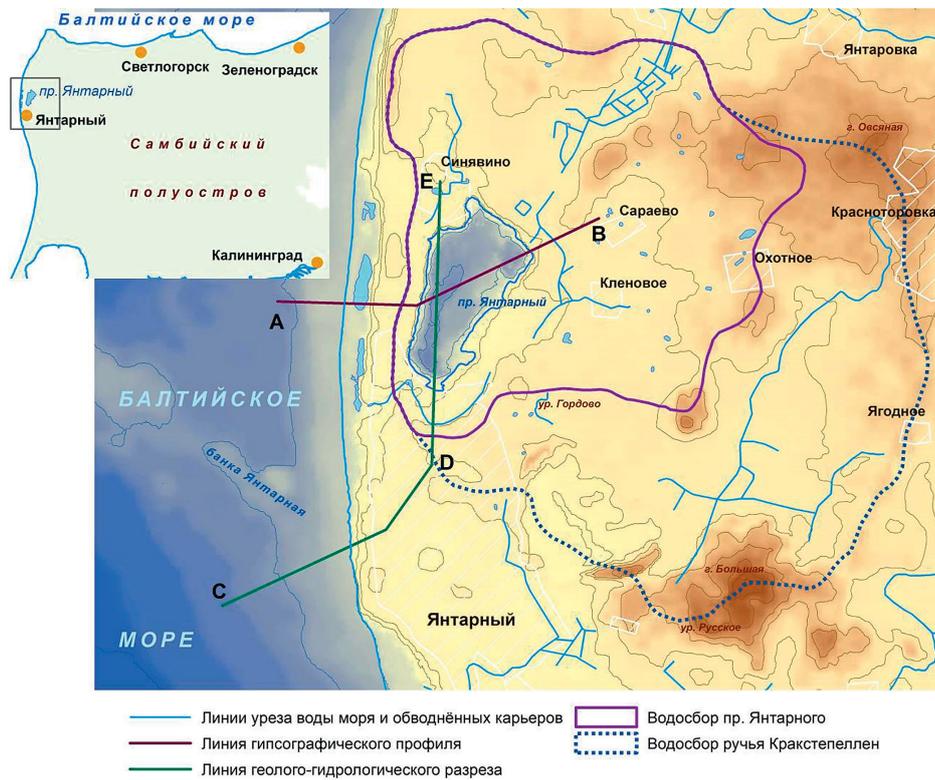


Рис. 1. Пруд Янтарный, его водосборная территория, прибрежные обводненные карьеры на схеме рельефа земной поверхности

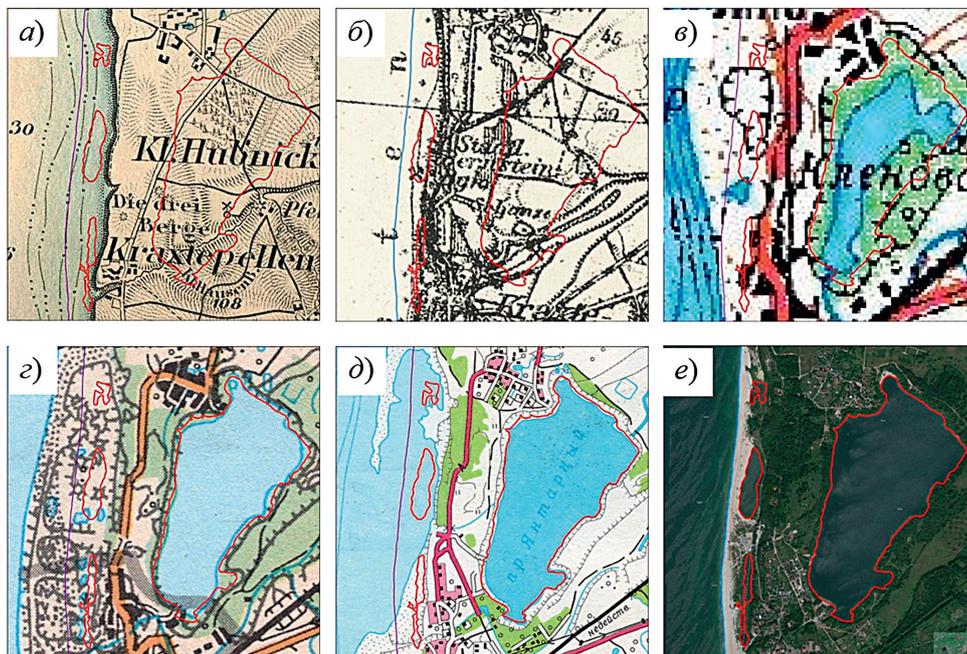


Рис. 2. Очертания береговых линий (на 2022 г.) пруда Янтарный, прибрежных лагун (красная линия) и берега моря (фиолетовая линия) на схемах в разные периоды времени: а – 1893 г. [16], б – 1939 г. [17], в – 1975 г. [18], г – 1986 г. [19], д – 2001 г. [20], е – 2022 г. [21]

Добыча в карьере осуществлялась в период с 1913 по 1972 г. Кроме прямой открытой выработки в склонах карьера велись работы по обустройству вспомогательных технологических шахт и штолен [12]. После этого карьер использовался до 1972–1975 гг., времени, когда рядом начали разрабатывать новое месторождение – «Приморское». Из карьера Пальменикенского месторождения перестали откачивать воду, и он естественным образом заполнился (рис. 2, в) водами грунтовых и межпластовых напорных горизонтов [12], превратившись в водный объект – пруд Янтарный.

Параллельно с разработкой основного карьера в 1970-х гг. добыча велась и в пляжевой зоне (рис. 2, в, з) [13]. В течение некоторого времени после прекращения эксплуатации карьер периодически имел связь с морем (рис. 2, д), что обусловило образование на его месте изолированных водоемов (рис. 2, е) с гидрологическими характеристиками лагунного типа.

В тектоническом плане пруд Янтарный и прилегающая к нему территория находятся на Гремячинском валу (Самбийский горст), с севера и с юга ограниченном разрывными нарушениями [14]. Фундамент, расположенный на глубине 2.6 км, перекрыт отложениями кембрийской, ордовикской, силурийской, девонской, пермской, триасовой, юрской, меловой, палеогеновой и неогеновой и четвертичной систем [15].

Данная территория относится к Самбийскому конечно-моренному узлу, в рельефе здесь доминируют конечно-моренные гряды, сочетающиеся с холмистыми флювиогляциальными равнинами, камами и зандрами.

Верхняя часть геологического разреза данной местности характеризуется чередованием водоупорных и водоносных горизонтов возрастом от позднего мела до позднего плейстоцена (отложения валдайского надгоризонта) Водоносные горизонты в основном сложены песками и супесями, водоупорные горизонты – глинами и суглинками [15]. С этой частью разреза связаны пресные подземные воды.

## 2. Материалы и методы

Изучение данной территории основано на картографических материалах и космических снимках, открытых базах данных, фондовых источниках и прямых измерениях. Привязка картографического материала [22] осуществлялась к космическому снимку по состоянию территории на 2022 г. [21] по координатам характерных точек: пересечения автомобильных дорог, железнодорожных путей, линиям постоянных водотоков. К этому изображению привязаны карты более ранних лет. По ним получены линии постоянных водотоков, урезов воды водоемов суши и уреза моря в разные периоды времени. По изогипсам отмечены границы водосборных бассейнов.

Цифровая модель рельефа (ЦМР) дна пруда Янтарный, прилегающей к нему территории и дна моря создана на основе трех массивов данных. В качестве базового взят массив данных радарной топографической съемки (SRTM) [23]. Эти данные хорошо подходят для выделения основных геоморфологических форм и элементов гидрографической сети [24–28]. Значения глубин морской части получены по данным навигационных карт [29], а данные о глубинах обводненных карьеров – путем прямых измерений. Для создания ЦМР дна пруда Янтарный выполнено эхозондирование. Работы выполнены с помощью GPS-приемника с эхолотом Garmin GPSmap 421s (Garmin, США) по поперечным галсам. Глубины в пляжевых отчлененных лагунах промерены в точках гидрологических станций (рис. 3) с использованием CTD-зонда Idronaut Ocean Seven 316 (IDRONAUT, Италия). Привязка уровней водной поверхности моря и обводненных карьеров

проведена с использованием дифференцированных GPS-приемников Trimble 5700 L1 и Trimble R3 (Trimble Navigation, США). Размер ячейки итоговой ЦМР составил 50 м.

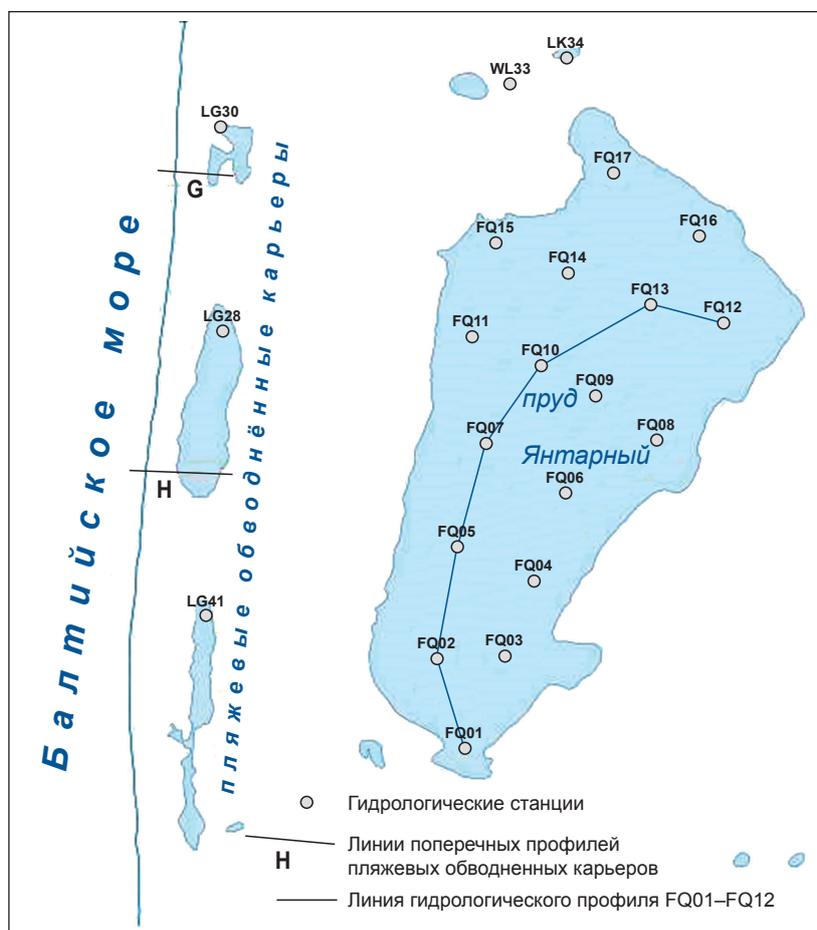


Рис. 3. Расположение гидрологических станций в акваториях пруда Янтарный и других водных объектов морского побережья в западной части Самбийского полуострова. Места поперечных профилей пляжевых карьеров и гидрологического профиля пруда Янтарный

Для получения сведений о гидрогеологическом строении территории использованы данные ООО «Калининградская гидрогеология» и открытая информация Янтарного комбината [30].

С применением STD-зонда в августе, октябре и декабре 2022 г. выполнено зондирование в точках гидрологических станций, намеченных по акваториям обводненных карьеров. Минерализацию воды, основанную на ее электропроводности, выражали в практических единицах солёности (или Practical Salinity Units, psu).

### 3. Результаты и их обсуждение

**3.1. Морфометрические, геоморфологические и гидрогеологические особенности.** Практически вся территория пруда Янтарный и действующего карьера лежит в пределах бывшего водосбора (площадью 24.1 км<sup>2</sup>) мельничного ручья Кракстепеллен (рис. 1), впадавшего в Балтийское море [31]. Но в резуль-

тате более чем вековой разработки янтаря она была значительно преобразована, что сказалось как на ее геоморфологических формах, так и на гидрологических и гидрогеологических условиях. Далее приведены основные изменения, коснувшиеся морфометрических параметров водосбора и его гидрологических объектов (табл. 1, 2).

Табл. 1

Состояние водосборной территории и ее изменение в результате хозяйственной деятельности

Год состояния местности	Состояние территории и ее изменение [ссылка на картографический источник данных]
1890	Естественный рельеф, водные объекты не изменены [16]
1920	Наличие действующего карьера в южной части современного положения пруда Янтарный [11]
1939	Наличие действующего карьера в южной части современного положения пруда Янтарный, водные объекты не изменены [17]
1975	Наличие обводненного карьера с зеркалом на уровне $-8.6$ м н.у.м., речная сеть изменена, на морском побережье котловины пляжевых разработок, к югу заложен карьер «Приморский» [18]
1986	Наличие пруда Янтарный с зеркалом на уровне $+8.0$ м н.у.м., речная сеть изменена, к югу расположен карьер месторождения «Приморское», на морском побережье котловины пляжевых разработок с частичным подтоплением [19]
2001	Наличие пруда Янтарный с зеркалом на уровне $+8.0$ м н.у.м., речная сеть изменена, морской пляж размывает [20]
2022	Наличие пруда Янтарный с зеркалом на уровне $+10.0$ м н.у.м., речная сеть значительно изменена, на морском побережье образованы отчлененные пляжевые лагуны [21]

В работе [31] отмечено, что в самом начале XX в. ручей Кракстепеллен имел долину, простирающуюся на несколько километров вглубь суши в восточном направлении и сообщающуюся с другими долинами, расположенными к юго- и северо-востоку от неё. Однако к 1920 г. (согласно картографическим данным) разработка месторождения затронула ландшафт в междуречье ручья и его притоков. Площадь карьера составила  $0.26$  км<sup>2</sup>, но гидрографическая сеть изменена не была. К 1939 г. площадь карьера увеличилась до  $0.79$  км<sup>2</sup>, было изменено положение русла реки, но площадь водосбора осталась той же. В послевоенный период местоположение карьера сместилось к северу, гидрологическая сеть вновь была изменена, а границы водосбора остались прежними. Рубежом изменений данной территории стоит считать прекращение активной разработки Пальменикенского месторождения и обводнение его карьера, начало разработки карьера месторождения «Приморское». Так, к 1975 г. на картах появился новый водный объект, площадью  $0.55$  км<sup>2</sup>, с урезом воды на высоте  $-8.6$  м н.у.м. С этого периода увеличивалась площадь карьера Приморского месторождения, увеличивались площадь и объем обводненного карьера, но сокращалась его водосборная территория (табл. 2).

Табл. 2

Изменение морфометрических и гидрологических параметров водосборной территории

Морфометрический параметр	Год состояния местности					
	1890	1939	1975	1986	2001	2022
Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	24.1	24.1	23.8	22.9	14.0	12.8
Площадь пруда Янтарный, км <sup>2</sup>	–	–	0.55	1.09	1.17	1.20
Отметка уреза воды пруда Янтарный н.у.м., м	–	–	–8.6	+8.0	+8.0	+10.0
Объем воды пруда Янтарный, тыс. м <sup>3</sup>	–	–	469	14601	14601	16965

В настоящее время пруд Янтарный представляет собой водный объект, отделенный от моря массивом коренного берега (шириной 400–500 м) и пляжем (150–300 м), зеркало воды расположено на высоте +10.0 м н.у.м. Рельеф водосбора пруда имеет высоты до 50 м (рис. 1). Наиболее возвышенные участки в виде подковы огибают пруд Янтарный с северной, восточной и западной стороны. Они же отделяют данный водный объект от действующего карьера месторождения «Приморское». Рельеф прибрежной части является абразионным и представлен уступами, имеющими перепад высот до 45 м.

Водосборную территорию (площадью 12.8 км<sup>2</sup>) пруда Янтарный можно выделить условно, так как гидрографическая сеть изменена и представлена в основном ручьями, дренажными каналами и канавами (рис. 1). Основным источником поступления воды в пруд – подземные воды.

Водную поверхность пруда Янтарный окаймляют крутые склоны с перепадами высоты над водной поверхностью в 30 м на востоке и 20 м на западе. Конфигурация самого водного объекта имеет вытянутую с юга на север форму, его зеркало с размерами 2.0×1.1 км имеет площадь 1.2 км<sup>2</sup>. В рельефе дна можно выделить две депрессии: одна, расположенная вдоль западного склона, вытянутая с юга на север, имеет максимальную измеренную глубину в –23.6 м; другая, локализованная в северо-восточной части, имеет измеренный максимум в –19.4 м [32]. Между собой впадины разделены поднятием (остаток насыпного вала железной дороги) глубиной от –6 до –12 м. С учетом привязки рельефа дна пруда Янтарный к рельефу окружающей территории отмечено, что глубинная часть располагается ниже уровня моря (рис. 4).

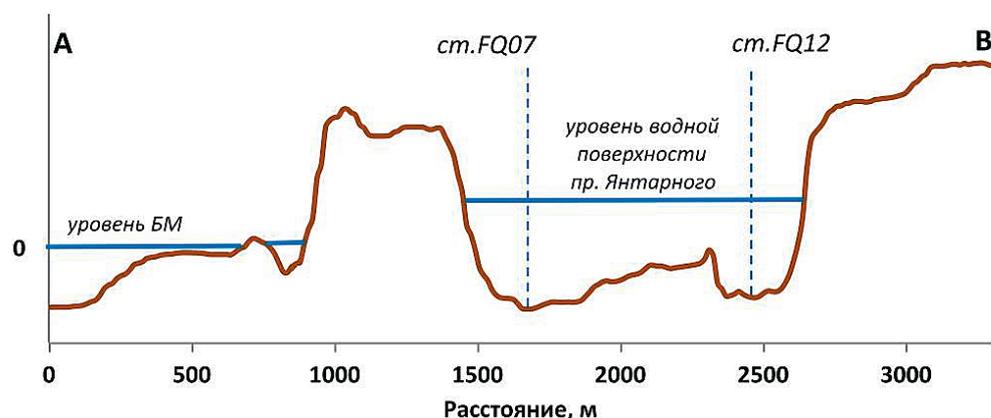


Рис. 4. Гипсографический профиль по линии А–В. Местоположение станций FQ07 и FQ12 отмечено на рис. 3

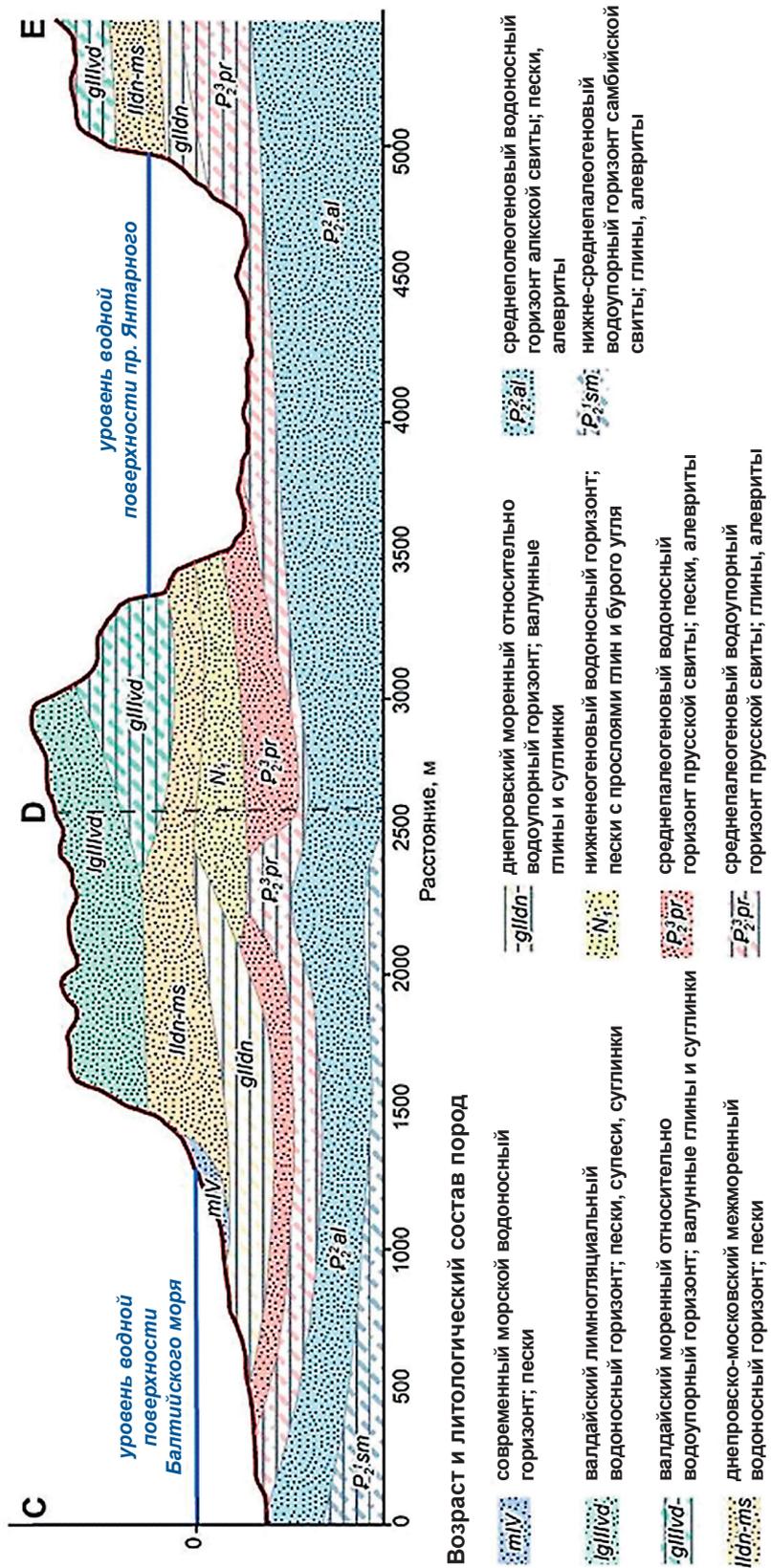


Рис. 5. Геолого-гидрогеологические разрезы по линиям C-D-E (положение линии профиля отмечено на рис. 1)

Дно пруда врезается в два водоупорных горизонта: среднепалеогеновый водоупорный горизонт прусской свиты  $P_2^3pr$  (глубина подошвы на уровне от  $-20$  до  $-12$  м) и днепровский моренный относительно водоупорный горизонт  $gIIdn$  (от  $+5$  до  $+10$  м), местами перекрывающий среднепалеогеновый водоносный горизонт. На значительной части исследуемой площади между этими двумя водоупорами залегают среднепалеогеновый (верхнеэоценовый прусской свиты)  $P_2^3pr$  и нижнеэоценовый ( $N_1$ ) водоносные горизонты. На поверхности днепровского моренного водоупорного горизонта залегают днепровско-московский межморенный ( $IIdn-ms$ ) водоносный горизонт. Все три водоносных горизонта, с одной стороны, питают карьер, а с другой, имеют разгрузку в море (за исключением  $N_1$ ) (рис. 5). Кроме того, эти водоносные горизонты соединены с котловиной действующего карьера, а также являются источником водоснабжения близлежащей территории.

Хозяйственная деятельность с использованием подземных водоносных горизонтов заключается в водозаборе для хозяйственно-бытовых нужд муниципалитета [6] и в технологическом водопонижении действующего карьера. Согласно данным Янтарного комбината [30], для безопасного ведения горных работ остаточный напор подпродуктивного водоносного горизонта поддерживается на уровне не более 15 м, тогда как остаточный напор в естественном режиме в районе ведения горных работ составляет 18–25 м. Соответственно, в настоящее время в связи с работой системы водопонижающих скважин водоносные горизонты существенно сдренированы.

При том, что подводный рельеф имеет уклон от берега в море, коренные породы, его слагающие, наклонены в противоположную сторону – от глубинных частей моря в сторону берега (согласно данным сейсмоакустического профилирования на подводном склоне [33]).

Отчлененные пляжевые лагуны расположены в 70–100 м от морского уреза и защищены от морского заплеска наземным береговым валом высотой около 2 м (рис. 6). Уровень водной поверхности северной лагуны выше уровня моря на 0.7 м, а центральной – на 0.4 м (по данным съемок на декабрь 2022 г.), что свидетельствует о положительном водном балансе со стороны поверхностного и подземного стока в эти водоемы.

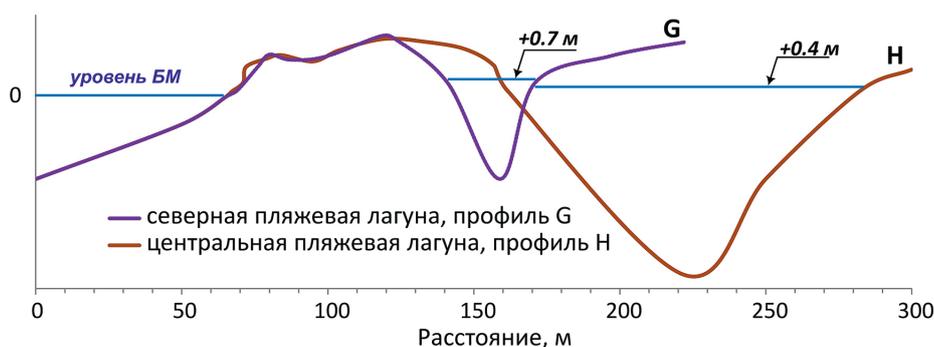


Рис. 6. Поперечные гипсографические профили, проведенные через отчлененные пляжевые лагуны. Местоположение профилей отмечено на рис. 3

Котловины пляжевых лагун выработаны в современном морском водоносном горизонте, который имеет гидравлическую связь с морскими водами. Питание пляжевых лагун происходит за счет днепровско-московского межморенного ( $IIdn-ms$ ) и валдайского лимногляциального ( $lgIIIvd$ ) водоносных горизонтов.

Таким образом, гидрогеологическая структура территории расположения пруда Янтарный и отчлененных пляжевых лагун, их подводный рельеф

и существующая хозяйственная деятельность дают предпосылки для возникновения эффекта интрузии и инфильтрации морских солоноватых вод в придонные горизонты этих водоемов.

**3.2. Гидрологические особенности обводненных карьеров.** Благодаря значительной глубине, как и другие водные объекты северо-запада России [34], в теплый период пруд Янтарный имеет температурную стратификацию. В нем практически на всех станциях наблюдается термоклин. В августе 2022 г. скачок температуры находился на глубине от 8 до 12 м. На день измерений выше этой границы значение температуры воды составило 21–22 °С, а ниже (для глубоководных станций) температура опускалась с 11 до 9 °С (рис. 7). В октябре термоклин был расположен на глубине 16–18 м, верхнее значение температуры составляло 13 °С, а нижнее – 9 °С. При этом вся толща воды выше термоклина была перемешана, а для всего водоема была характерна горизонтальная однородность температурного поля (рис. 8, а), что является одной из основных особенностей малых водоемов озерного типа [34].

Особенностью этого водного объекта является то, что минерализация воды во всей толще водоема постоянна и составляет 0.51 psu без изменений во временном диапазоне. Однако на одной станции (FQ12) в придонном слое существует резкий скачок минерализации: с 0.51 psu (глубина 18.3 м) до 0.75 psu (глубина 19.2 м) [32]. Это изменение хотя и незначительно, но выше пределов чувствительности датчиков и наблюдалось при всех гидрологических измерениях. На других станциях (даже на более глубокой FQ07, расположенной ближе к морю) аналогичного скачка минерализации обнаружено не было (рис. 7, в, з, рис. 8, б).

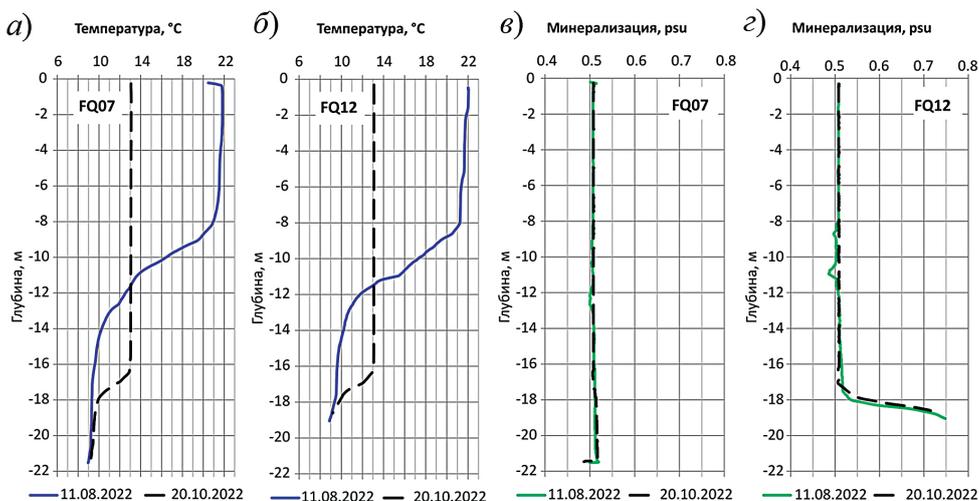


Рис. 7. Изменение температуры (а, б) и общей минерализации (в, з) воды на гидрологических станциях FQ07 (а, в) и FQ12 (б, з) пруда Янтарный (11.08.2022 и 20.10.2022)

Измерения температуры и минерализации в отчлененных пляжевых лагунах в холодный период показали, что термоклин отсутствует, а в придонном слое изменений не зафиксировано. В октябре значения температуры воды центральной лагуны составили +11.8 °С, а в декабре +2.5 °С, при этом приповерхностная часть водной толщи (до глубины 0.5 м) была чуть более выхоленная. Значения минерализации были едины во всем водоеме и составляли 3.1 psu (в октябре) и 2.9 psu (в декабре) (рис. 9). Судя по этим значениям (средним между соленостью моря в 7‰ и пресной водой), данный водоем является переходной зоной и испытывает влияние как со стороны

моря, так и со стороны пресных источников. Учитывая гидростатическое давление (пляжевые лагуны находятся выше уровня моря), следует отметить, что вода просачивается из карьеров в море, а существующая минерализация есть следствие разбавления морской воды пресной, поступающей со стороны суши.

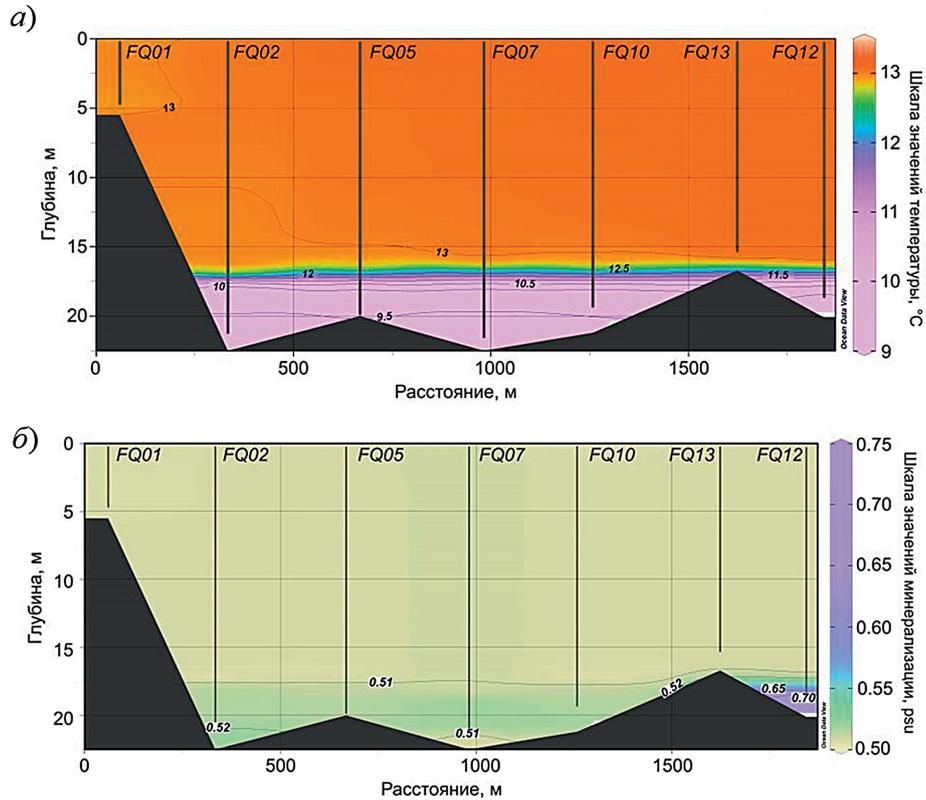


Рис. 8. Гидрологические вертикальные разрезы вдоль гидрологических станций FQ01 – FQ12 пруда Янтарный в поле температуры (а) и общей минерализации (б) воды (по данным измерений от 20.10.2022)

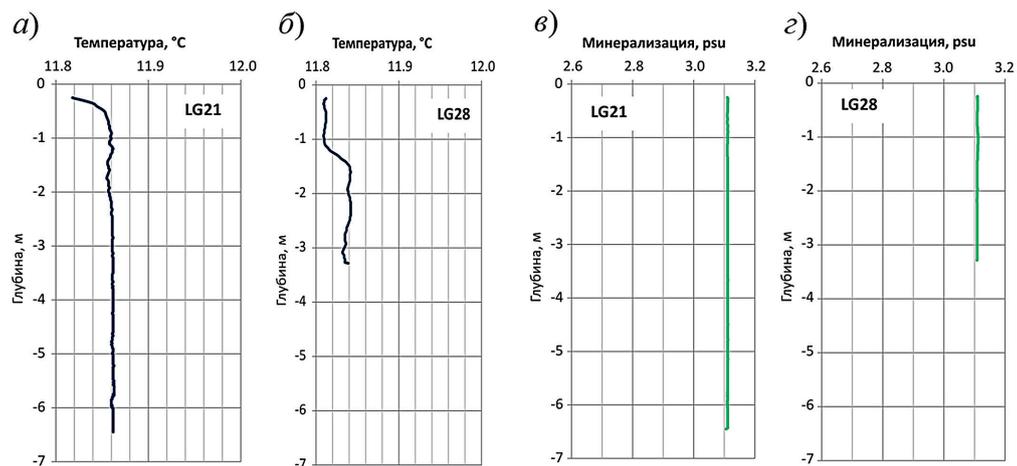


Рис. 9. Вертикальные профили температуры (а, б) и общей минерализации (в, г) воды на гидрологических станциях LG21 (а, в) и LG28 (б, г) центральной пляжевой лагуны (20.10.2022)

Сравнивая минерализацию в пруде Янтарный и близлежащих водоемах, мы отметили, что в декабре 2022 г. минерализация прибрежной части Балтийского моря составила 7.0 psu. Значения в северной пляжевой лагуне (станция LG30) зафиксированы на отметке в 0.68 psu, в центральной (станция LG28) – 2.9 psu, а поверхностные источники – питьевой колодец (станция WL33), полевое озеро (станция LK34) или воды реки Преголи [35] – имеют пресную воду со значениями до 0.3 psu. Минерализация воды пруда Янтарный оставалась неизменной по сравнению с предыдущими измерениями и составляла 0.51 psu (рис. 10).

Минерализация воды пруда Янтарный хоть и соответствует пресным водоемам, но выше, чем в других водных объектах суши, кроме того, в придонном слое (в каждой сезонной съемке за период 2020–2022 гг.) зафиксирована аномалия в поле минерализации, значение которого в 1.5 раза превышает фоновое.

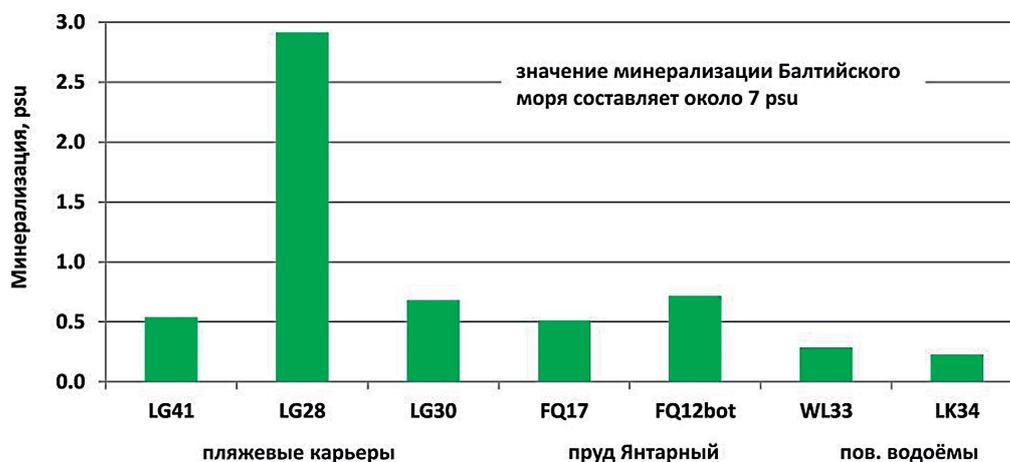


Рис. 10. Значения минерализации воды в приповерхностном слое на станциях в водоемах западного побережья Самбийского полуострова (06.12.2022)

### Заключение

Территория добычи янтаря, расположенная на западном побережье Самбийского полуострова, является хоть и небольшой по площади, но за более чем вековой период времени претерпела существенные изменения, коснувшиеся геоморфологических форм, гидрологической сети, возникновения новых водных объектов. Эти изменения были рассмотрены впервые.

Практически вся территория обводненного и действующего карьеров лежит в пределах бывшего водосборного бассейна мельничного ручья. В результате хозяйственной деятельности этот водосбор уменьшился в 2 раза, а на месте добычи янтаря (к 1975 г.) возник новый водный объект – пруд Янтарный. В прибрежной зоне образовалась сеть отчлененных пляжевых лагун.

В настоящее время пруд Янтарный представляет собой водный объект, отделенный от моря массивом коренного берега и пляжем, зеркало воды расположено на высоте +10.0 м н.у.м., а глубинная часть – на 13.6 м ниже уровня моря. Основным источником питания являются подземные воды.

Днепровско-московский межморенный (*IIdn-ms*), среднепалеогеновый (верхнеэоценовый прусской свиты)  $P_2^3pr$  и нижненеогеновый ( $N_1$ ) водоносные горизонты имеют разгрузку в море, служат источником водоснабжения, а также обеспечивают взаимосвязь пруда Янтарный с действующим карьером.

С точки зрения термического режима пруд Янтарный характеризуется как типичный малый водоем, в котором благодаря значительным глубинам в теплый период образуется термоклин, также для него характерна горизонтальная однородность температурного поля.

Сравнивая значения минерализации воды пруда Янтарный (0.51 psu) со значениями минерализации воды близлежащих водоемов, мы отметили, что минерализация хоть и характеризует пресные водоемы, но ее значения выше, чем в других водных объектах суши, кроме того, в одном из понижений пруда есть локальный источник еще более минерализованных вод (0.75 psu). Такое превышение может свидетельствовать либо о проникновении морских солоноватых вод, либо о наличии высокоминерализованных пород в данном месте.

Уровень воды в пляжевых лагунах находится выше уровня моря, что свидетельствует о положительном водном балансе со стороны поверхностного и подземного стока в эти водоемы, но значения минерализации (0.7–3.1 psu) показывают, что пляжевые лагуны испытывают влияние как со стороны моря, так и со стороны пресных источников. Учитывая гидростатическое давление, следует отметить, что вода просачивается из карьеров в море, а существующая минерализация есть следствие разбавления морской воды пресной. Такие условия предполагают наличие перетоков вод между акваториями пляжевых обводненных карьеров и морем за счет гравитационной силы и разницы плотности воды.

Возникновение интрузии и инфильтрации морских вод через водоносные горизонты, имеющие связь между всеми обводненными карьерами и прибрежной частью моря, на данный момент является гипотезой, требующей более тщательной проверки. Однако для нее существуют весомые предпосылки, основанные на имеющихся данных.

Во-первых, наличие гидрогеологических условий, когда «относительно» водоупорные (ледниковые) горизонты не являются абсолютной преградой для перетока вод из одного водоносного горизонта в другой – прусский и неогеновый, а в некоторых случаях и днепровско-московский водоносные горизонты в гидравлическом отношении едины.

Во-вторых, отбор воды для водоснабжения поселка Янтарный, а также потенциально принудительное понижение напора в работающем карьере могут создавать гидродинамические условия для формирования депрессионной воронки, когда морские воды станут проникать в водоносные горизонты, а с ними и в обводненный карьер.

В-третьих, в коренном массиве, отделяющем пруд Янтарный от моря, имеется множество шахт и штолен, некогда использовавшихся в качестве технических коридоров, которые в настоящее время могут являться путями взаимосвязи между подземными горизонтами.

Опровергнуть существование гидрохимических аномалий и определить их природу можно только благодаря дальнейшим наблюдениям за гидрологическими характеристиками и использованию методов гидрохимического анализа и изотопной гидрологии.

**Благодарности.** Работа проведена в рамках выполнения темы № FMWE-2021-0012 госзадания ИО РАН. Данные о гидрогеологическом строении получены от ООО «Калининградская гидрогеология». Исследование инициировано в рамках проекта МАГАТЭ RER7013.

## Литература

1. Берславский Э.Н. Математическое моделирование интрузии морских вод в прибрежные пресноводные горизонты // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 5. С. 625–629.
2. Грегораускас М.М., Мокрик Р.В., Иокшас К.К. Гидрохимические аспекты исследования разгрузки пресных подземных вод в Балтийское море // Водные ресурсы. 1986. Т. 13, № 4. С. 13–22.
3. Фролов А.П., Юшманов И.О. Взаимодействие пресных подземных вод суши с морскими водами на побережье Балтийского моря // Водные ресурсы. 1998. Т. 25, № 1. С. 5–8.
4. Корнеевец Л.В. Влияние солености вод Балтийского моря на уровень грунтовых вод Куршской косы // Водные ресурсы. 1994. Т. 21, № 1. С. 119–120.
5. Хубларян М.Г., Фролов А.П., Юшманов И.О. Интрузия морских вод в прибрежные водоносные горизонты // Водные ресурсы. 2008. Т. 35, № 3. С. 288–301.
6. Информационный бюллетень о состоянии недр территории Северо-Западного федерального округа Российской Федерации в 2021 г. / отв. исп.: В.Н. Пакудина, И.В. Егорова. СПб.: Гидроспецгеология, 2022. 288 с.
7. Михневич Г.С. Характеристика антропогенных изменений качества подземных вод Калининградской области // Экология России: на пути к инновациям. 2014. № 9. С. 128–134.
8. Семенчук А.В. Условия формирования эксплуатационных запасов подземных вод юго-западной части Калининградского полуострова // Региональная геология и металлогения. 2017. № 69. С. 61–68.
9. Цупикова Н.А., Моисеенко В.В. Оценка возможности организации рыбоводного хозяйства на базе пруда Янтарный (Калининградская область) // Аэкономика: экономика и сельское хозяйство. 2017. № 7 (19). С. 1–10.
10. *Andrée K.* Der Bernstein: Das Bernsteinland und sein Leben. Stuttgart: Kosmos, 1951. 96 S.
11. *Schlicht O.* Das westliche Samland: Ein Heimatbuch des Kreises Fischhausen. Bd. 1. Dresden: Verlag von Kolbe & Schlicht, 1922. 458 S.
12. Тихомирова М. Литовское золото. Вильнюс: Вага, 1973. 88 с.
13. Добыча янтаря. История месторождения // АО «Янтарный комбинат». URL: <https://www.ambercombine.ru/dobycha/istoriya-mestorozhdeniya/> (дата обращения: 01.12.2022).
14. Географический атлас Калининградской области / гл. ред. В.В. Орленок. Калининград: Изд-во КГУ; ЦНИТ, 2002. 276 с.
15. Загородных В.А., Довбня А.В., Жамойда В.А. Стратиграфия Калининградского региона. Калининград: Деп. природ. ресурсов по Северо-Западному региону, 2001. 226 с.
16. Cumehnen: 1:100000, Meßtischblatt 28. Berlin: Preuss. Landesaufn., 1893.
17. Karte des Deutschen Reiches: 1:100000, Großblatt 28. Berlin: Hrsg. Reichsamt Landesaufn., 1939.
18. Янтарный. 1:200000, лист N-34-VIII, 1978.
19. Калининградская область. 1:100000 – карта области. 1:20000 – план г. Калининграда: региональный атлас / под ред. Г.М. Третьяковой // Серия: Общегеографический региональный атлас. М.: ЦЭВКФ, 2004. 72 с.
20. Калининградская область: общегеографическая карта, 1:200000 / отв. ред. Н.Е. Ларина. Калининград: БалтАГПИ, 2014.
21. Google Earth, 2022, CNES/Airbus, Maxar Technologies, год съемки – 2022.
22. *Domnin D., Burnashov E.* Geographical information dataset “Geosynthetics in coastal protection of the South-East Baltic” // Data Brief. 2022. V. 40. Art. 107693. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.107693>.

23. SRTM Data – CGIAR CSI STRM. <https://srtm.csi.cgiar.org/srtmdata/> (дата обращения: 12.09.2022).
24. Домнин Д.А. Многолетние и внутригодовые изменения стока воды с российской части бассейна реки Западная Двина как отклик на колебания климатических параметров // Ученые записки РГГМУ. 2018. № 51. С. 63–70.
25. Орлянкин В.Н., Алешина А.Р. Использование матриц высот SRTM в предварительных расчетах и картографировании глубин потенциального паводкового затопления речных пойм // Исследование Земли из космоса. 2019. № 5. С. 72–81. <https://doi.org/10.31857/S0205-96142019572-81>.
26. Павлова А.Н. Геоинформационное моделирование речного бассейна по данным спутниковой съемки SRTM (на примере бассейна р. Терешки) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 39–44. <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2009-9-1-39-44>.
27. Чумаченко А.Н., Хворостухин Д.П., Морозова В.А. Построение гидрологически-корректной цифровой модели рельефа (на примере Саратовской области) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 104–109. <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2018-18-2-104-109>.
28. Domnin D., Chubarenko B., Capell R. Formation and re-distribution of the river runoff in the catchment of the Pregolya River // Gritsenko V.A., Sivkov V.V., Yurov A.V., Kostianoy A.G. (Eds.) Terrestrial and Inland Water Environment of the Kaliningrad Region. The Handbook of Environmental Chemistry. Ser.: The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 65. Cham: Springer, 2017. P. 269–284. [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_97](https://doi.org/10.1007/698_2017_97).
29. От мыса Таран до порта Балтийск: навигационная карта, 1:50000, лист 25050. СПб.: Главное управление навигации и океанографии, 2004.
30. Геология. Гидрогеологическая характеристика Приморского месторождения. URL: <https://www.ambercombine.ru/dobycha/geologiya/> (дата обращения: 01.12.2022).
31. Kaunhowen F. Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten Bundesstaaten. Lieferung 178. Blatt Palmnicken. Gradabteilung 17, No. 10. Berlin, 1914. 46 S.
32. Домнин Д.А., Гмыря Е.И., Воропаев Р.С., Пинчук В.С. Оценка возможности интрузии морских солоноватых вод в обводненный карьер // XXIX Береговая конференция: Натурные и теоретические исследования – в практику берегопользования: сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием (Калининград, 18–24 апреля 2022 г.). Калининград: Изд-во БФУ им. И. Канта, 2022. С. 118–120.
33. Информационный бюллетень о состоянии недр прибрежно-шельфовой зоны Белого, Баренцева и Балтийского морей в 2020 г. / отв. исп. В.А. Жамойда. СПб.: Гидроспецгеология, 2020. 112 с.
34. Ефремова Т.В., Пальшин Н.И., Белашев Б.З. Температура воды разнотипных озер Карелии в условиях изменения климата (по данным инструментальных измерений 1953–2011 гг.) // Водные ресурсы. 2016. Т. 43, № 2. С. 228–238. <https://doi.org/10.7868/S0321059616020024>.
35. Домнин Д.А., Пилипчук В.А., Карманов К.В. Формирование залива солоноватых вод в лагунно-эстуарной системе водосборного бассейна Вислинского залива и реки Преголи в результате сгонно-нагонных явлений // Естественные и технические науки. 2013. № 6. С. 206–211.

Поступила в редакцию 15.05.2023

Принята к публикации 19.09.2023

---

**Домнин Дмитрий Александрович**, кандидат географических наук, старший научный сотрудник лаборатории прибрежных систем

Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН

Нахимовский проспект, д. 36, г. Москва, 117218, Россия

E-mail: [dimanisha@gmail.com](mailto:dimanisha@gmail.com)

**Михневич Галина Сергеевна**, кандидат географических наук, доцент образовательно-научного кластера «Институт медицины и наук о жизни»

Балтийский федеральный университет имени И. Канта  
ул. Александра Невского, д. 14, г. Калининград, 236016, Россия  
E-mail: *mi78galina@mail.ru*

**Вершинин Дмитрий Сергеевич**, ведущий гидрогеолог

ООО «Калининградская гидрогеология»,  
ул. 9 Апреля, д. 102/1, г. Калининград, 236029, Россия  
E-mail: *dimavershinin@mail.ru*

**Карманов Константин Викторович**, заместитель начальника отдела мониторинга и обеспечения безопасности ГТС

ГБУ КО «Балтберегозащита»  
ул. Хуторская, д. 1, г. Светлогорск, 238560, Россия  
E-mail: *konstantin.karmanoff@yandex.ru*

**Гмыря Ефим Игоревич**, студент

Балтийский федеральный университет имени И. Канта  
ул. Александра Невского, д. 14, г. Калининград, 236016, Россия  
E-mail: *gmyryaefim@mail.ru*

---

---

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 3, pp. 467–485

---

---

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.467-485

**Conditions for the Interaction of Marine and Fresh Waters  
in the System of Coastal Flooded Quarries in the Southeastern Baltic**

*D.A. Domnin<sup>a\*</sup>, G.S. Mikhnevich<sup>b\*\*</sup>, D.S. Vershinin<sup>c\*\*\*</sup>, K.V. Karmanov<sup>d\*\*\*\*</sup>,  
E.I. Gmyrya<sup>b\*\*\*\*\*</sup>*

<sup>a</sup>*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia*

<sup>b</sup>*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016 Russia*

<sup>c</sup>*ООО Калининградская Гидрогеология, Калининград, 236029 Russia*

<sup>d</sup>*State Budgetary Institution of the Kaliningrad Region “Baltberegozashchita”,  
Svetlogorsk, 238560 Russia*

E-mail: *\*dimanisha@gmail.com, \*\*mi78galina@mail.ru, \*\*\*dimavershinin@mail.ru,  
\*\*\*\*konstantin.karmanoff@yandex.ru, \*\*\*\*\*gmyryaefim@mail.ru*

Received May 15, 2023; Accepted September 19, 2023

**Abstract**

The western coast of the Kaliningrad region (Russia) is known for its amber quarries. While one quarry is active, others, the Yantarny Pond and a chain of beach coastal quarries, have been flooded by the waters of subsurface horizons. This article explores objective factors behind seawater intrusion and infiltration into the flooded quarries through aquifers, which connect them to the coastal parts of the sea. Changes in the geomorphology and morphometry of the catchment surface due to quarrying were traced by analyzing the cartographic data and satellite images. The obtained results show a reduction in the size of the catchment area, shifts in the hydrological network, and the emergence of new water bodies. Three aquifers provide subsurface feed to the water bodies and discharge into the sea. They are also connected

with the existing quarry and the water supply system of the Yantarny municipality. Hydrological field data reveal higher mineralization of the Yantarny Pond waters compared to other freshwater bodies in the study area, as well as a local near-bottom anomaly of highly mineralized waters. The water level of the flooded beach quarries is currently above sea level, but they have different salinities, indicating their transitional state from fresh- to seawater bodies.

**Keywords:** intrusion, flooded quarry, lake, pond, catchment, amber mining, Yantarny, Baltic Sea, Kaliningrad region

**Acknowledgements.** This study was performed as part of the state assignment (theme no. FMWE-2021-0012) to Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences. Data on the hydrogeological structure were kindly provided by OOO Kaliningradskaya Gidrogeologiya. The study was initiated within IAEA RER7013 Project.

### Figure Captions

- Fig. 1. Yantarny Pond, its catchment area, and coastal flooded quarries on the scheme of relief surface.
- Fig. 2. Coastlines (for 2022) of the Yantarny Pond, coastal lagoons (red line) and the sea coast (purple line) in different periods of time: *a* – 1893 [16], *b* – 1939 [17], *c* – 1975 [18], *d* – 1986 [19], *e* – 2001 [20], *f* – 2022 [21].
- Fig. 3. Location of hydrological stations in the water area of the Yantarny Pond and other water bodies on the sea coast in the western part of the Sambia Peninsula. Locations of the cross profiles of the beach lagoons and the hydrological profile of the Yantarny Pond.
- Fig. 4. Hypsographic profile along line *A–B*. The locations of stations FQ07 and FQ12 are marked in Fig. 3.
- Fig. 5. Geological and hydrogeological sections along lines *C–D–E* (the position of the profile line is marked in Fig. 1).
- Fig. 6. Transverse hypsographic profiles of beach lagoons. The location of the profiles is marked in Fig. 3.
- Fig. 7. Changes in the temperature (*a, b*) and total mineralization (*c, d*) of water at hydrological stations FQ07 (*a, c*) and FQ12 (*b, d*) of the Yantarny Pond on August 11, 2022 and October 20, 2022.
- Fig. 8. Hydrological vertical sections along hydrological stations FQ01–FQ12 of the Yantarny Pond in the fields of temperature (*a*) and total mineralization (*b*) of water (according to the measurements taken on October 20, 2022).
- Fig. 9. Vertical profiles of temperature (*a, b*) and total mineralization (*c, d*) of water at hydrological stations LG21 (*a, c*) and LG28 (*b, d*) of the central beach lagoon (October 20, 2022).
- Fig. 10. Water mineralization in the near-surface layer at the hydrological stations in the water bodies on the western coast of the Sambia Peninsula (December 6, 2022).

### References

1. Bereslavskii É.N. Mathematical simulation of the intrusion of sea water into coastal freshwater levels. *Dokl. Phys.*, 2004, vol. 49, no. 12, pp. 756–759. <https://doi.org/10.1134/1.1848633>.
2. Gregorauskas M.M., Mokrik R.V., Iokshas K.K. Hydrochemical aspects of studying discharge of fresh groundwaters in the Baltic Sea. *Water Resour.*, 1986, vol. 13, no. 4, pp. 313–322.
3. Frolov A.P., Yushmanov I.O. Interaction between fresh groundwater and salt water at the Baltic Sea coast. *Water Resour.*, 1998, vol. 25, no. 1, pp. 1–3.
4. Korneevets L.V. Influence of salinity of the Baltic Sea waters on the groundwater level of the Curonian Spit. *Water Resour.*, 1994, vol. 21, no. 1, pp. 119–120.
5. Khublaryan M.G., Frolov A.P., Yushmanov I.O. Seawater intrusion into coastal aquifers. *Water Resour.*, 2008, vol. 35, no. 3, pp. 274–286. <https://doi.org/10.1134/S0097807808030032>.
6. *Informatsionnyi byulleten' o sostoyanii nedr territorii Severo-Zapadnogo federal'nogo okruga Rossiiskoi Federatsii v 2021 g.* [Newsletter on the Subsoil State in the Territory of the Northwestern Federal District of the Russian Federation in 2021]. Pakudina V.N., Egorova I.V. (Princ. Invest.). St. Petersburg, Gidrospetsgeologiya, 2022. 288 p. (In Russian)
7. Mikhnevich G.S. Characteristics of anthropogenic changes in the quality of groundwater in the Kaliningrad region. *Ekol. Ross.: Na Puti k Innovatsiyam*, 2014, no. 9, pp. 128–134. (In Russian)

8. Semenchuk A.V. Formation conditions of useful groundwater resources in southwestern part of the Kaliningrad Peninsula. *Reg. Geol. Metallog.*, 2017, no. 69, pp. 61–68. (In Russian)
9. Tsoupikova N.A., Moiseenko V.V. The possibility to organize a fish farm in the Yantarny Reservoir (Kaliningrad region). *Aekon.: Ekon. Sel'sk. Khoz.*, 2017, no. 7 (19), pp. 1–10. (In Russian)
10. Andrée K. *Der Bernstein: Das Bernsteinland und sein Leben*. Stuttgart, Kosmos, 1951. 96 S. (In German)
11. Schlicht O. *Das westliche Samland: Ein Heimatbuch des Kreises Fischhausen*. Bd. 1. Dresden, Verlag von Kolbe & Schlicht 1922. 458 S. (In German)
12. Tikhomirova M. *Litovskoe zoloto* [Lithuanian Gold]. Vilnius, Vaga, 1973. 88 p. (In Russian)
13. Amber mining. A history of the field. In: *AO "Yantarnyi kombinat"* [AO Amber Mining Plant]. URL: <https://www.ambercombine.ru/dobycha/istoriya-mestorozhdeniya/>. (In Russian)
14. Orlenok V.V. (Ed.) *Geograficheskii atlas Kaliningradskoi oblasti* [Geographical Atlas of the Kaliningrad Region]. Kaliningrad, Izd. TsNIT, 2002. 276 p. (In Russian)
15. Zagorodnykh V.A., Dovbnya A.V., Zhamoida V.A. *Stratigrafiya Kaliningradskogo regiona* [Stratigraphy of the Kaliningrad Region]. Kaliningrad, Dep. Prir. Resur. Sev.-Zapadn. Reg., 2001. 226 p. (In Russian)
16. Cumehnen. Maßstab: 1:100000. Meßtischblatt: 28. Berlin, Preuss. Landesaufn. 1893. (In German)
17. Karte des Deutschen Reiches. Maßstab: 1:100000. Großblatt 28. Berlin, Hrsg. Reichsamt Landesaufn. 1939. (In German)
18. Yantarny. Scale: 1:200000. Sheet: N-34-VIII. 1978. (In Russian)
19. Kaliningrad Region. 1:100000 – Map of the Region. 1:20000 – Map of Kaliningrad City: Regional Atlas. Tret'yakova G.M. (Ed.). Ser.: General geographical atlas of the region. Moscow, TsEVKF, 2004. 72 p. (In Russian)
20. Kaliningrad Region: General Geographical Map. Scale: 1:200000. Larina N.E. (Ed.). Kaliningrad, BaltAGP, 2014. (In Russian)
21. Google Earth, 2022. CNES/Airbus, Maxar Technologies. Map year: 2022.
22. Domnin D., Burnashov E. Geographical information dataset “Geosynthetics in coastal protection of the South-East Baltic”. *Data Brief*, 2022. vol. 40, art. 107693. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.107693>.
23. SRTM Data – CGIAR CSI STRM. <https://srtm.csi.cgiar.org/srtmdata/>.
24. Domnin D.A. Long-term and within-year variability of runoff from the Russian part of the catchment area of the Western Dvina River, as a response to fluctuations in climatic parameters. *Uch. Zap. RGGMU*, 2018, no. 51, pp. 63–70. (In Russian)
25. Orlyankin V.N., Aleshina A.R. Using SRTM elevation matrices in preliminary calculations and mapping of the depths of the potential flood inundation of fluvial plains. *Izv., Atmos. Oceanic Phys.*, 2019, vol. 56, no. 9, pp. 1168–1176. <https://doi.org/10.1134/S0001433820090182>. (In Russian)
26. Pavlova A.N. Geomodeling of river basin based on SRTM satellite data (using the Tereshka River as an example). *Izv. Sarat. Univ. Nov. Ser. Ser.: Nauki Zemle*, 2009, vol. 9, no. 1, pp. 39–44. <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2009-9-1-39-44>. (In Russian)
27. Chumachenko A.N., Khvorostukhin D.P., Morozova V.A. Construction of a hydrologically-correct digital terrain model (using the example of Saratov region). *Izv. Sarat. Univ. Nov. Ser. Ser.: Nauki Zemle*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 104–109. <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2018-18-2-104-109>. (In Russian)
28. Domnin D., Chubarenko B., Capell R. Formation and re-distribution of the river runoff in the catchment of the Pregolya River. In: Gritsenko V.A., Sivkov V.V., Yurov A.V., Kostianoy A.G. (Eds.) *Terrestrial and Inland Water Environment of the Kaliningrad Region*. Ser.: The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 65. Cham, Springer, 2017. pp. 269–284. [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_97](https://doi.org/10.1007/698_2017_97).
29. From Cape Taran to the Port of Baltiysk: Navigation Map. Scale: 1:50000. Sheet: 25050. St. Petersburg, Gl. Upr. Navig. Okeanogr., 2004. (In Russian)
30. Geology. Hydrogeological description of the Primorsky deposit. URL: <https://www.ambercombine.ru/dobycha/geologiya/>. (In Russian)
31. Kaunhowen F. *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten Bundesstaaten. Lieferung 178. Blatt Palmnicken. Gradabteilung 17, No. 10*. Berlin, 1914. 46 S. (In German)

32. Domnin D.A., Gmyrya E.I., Voropaev R.S., Pinchuk V.S. Assessing the possibility of brackish seawater intrusion into a flooded quarry. In: *XXIX Beregovaya konferentsiya: Nature i teoreticheskie issledovaniya – v praktiku beregopol'zovaniya: sbornik materialov Vserossiiskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem (Kaliningrad, 18–24 aprelya 2022 g.)* [Proc. XXIX Coastal Conf.: Field and Theoretical Research – to the Practice of Sea Coast Use: All-Russ. Conf. Int. Participation (Kaliningrad, April 18–24, 2022)]. Kaliningrad, Izd. BFU im. I. Kanta, 2022. pp. 118–120. (In Russian)
33. *Informatsionnyi byulleten' o sostoyanii nedr pribrezhno-shel'fovoi zony Belogo, Barentseva i Baltiskogo morei v 2020 g.* [Newsletter on the Subsoil State in the Coastal-Shelf Zone of the White, Barents, and Baltic Seas in 2020]. Zhamoyda V.A. (Ed.). St. Petersburg, Gidrospetsgeologiya, 2020. 112 p. (In Russian)
34. Efremova T.V., Pal'shin N.I., Belashev B.Z. Water temperature in different types of lakes in Karelia under changing climate based on data of instrumental measurements in 1953–2011. *Water Resour.*, 2016, vol. 43, no. 2, pp. 402–411. <https://doi.org/10.1134/S0097807816020020>.
35. Domnin D.A., Pilipchuk V.A., Karmanov K.V. Formation of saltish water inflow in the lagoon-estuarine system of the Vistula Lagoon catchment area and the Pregolya River as a result of wind surges. *Estestv. Tekh. Nauki*, 2013, no. 6, pp. 206–211. (In Russian)

*Для цитирования:* Домнин Д.А., Михневич Г.С., Вершинин Д.С., Карманов К.В., Гмыря Е.И. Условия взаимодействия морских и пресных вод в системе прибрежных обводненных карьеров Юго-Восточной Балтики // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 467–485. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.467-485>.

*For citation:* Domnin D.A., Mikhnevich G.S., Vershinin D.S., Karmanov K.V., Gmyrya E.I. Conditions for the interaction of marine and fresh waters in the system of coastal flooded quarries in the Southeastern Baltic. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 467–485. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.467-485>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 631.95

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.486-498

## ВЛИЯНИЕ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ОПУСТЫНИВАНИЯ НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛАНДШАФТНЫХ ПОЖАРОВ В СТАВРОПОЛЬСКОМ КРАЕ

*В.В. Дорошенко*

*ФНЦ агроэкологии РАН, г. Волгоград, 400062, Россия*

### Аннотация

Проведено дешифрирование материалов космической съемки для получения данных о пространственно-временном распространении пожаров (ландшафтных и на полях) и массивов открытых песков на востоке Ставропольского края. Определено распределение увлажнения на территории, уровень антропогенной измененности, получены данные о климатических трендах и динамике поголовья скота. Динамика гарей проанализирована в разрезе сельскохозяйственного, климатического зонирования. Выявлено отсутствие прямой зависимости между прохождением ландшафтного пожара и развитием очага опустынивания. Открытые пески при возрастании занимаемой площади естественным образом препятствуют распространению пожаров, но способствуют снижению поголовья крупного и малого рогатого скота, что приводит к накоплению мортмассы и увеличению пожароопасности. Выявлен рост площадей открытых песков более чем в 20 раз за период 2013–2022 гг., а также тренд к сокращению площадей пожаров – как ландшафтных, так и на полях.

**Ключевые слова:** геоинформационный анализ, ландшафтные пожары, дистанционное зондирование, опустынивание, открытые пески, Ставропольский край.

### Введение

На территории Ставропольского края проводились исследования динамики площадей ландшафтных пожаров и площадей участков, подверженных опустыниванию, в том числе засоленных (соровых понижений и солончаков), но влияние возрастающих площадей открытых песков на возникновение и распространение ландшафтных пожаров в качестве ограничивающего фактора в настоящий момент остается слабо изученным. При этом изучение динамики горимости в засушливых регионах и своевременное принятие противопожарных мер помогут сократить темпы деградации степных и полупустынных ландшафтов и сократить экономический ущерб на сельскохозяйственных территориях [1, 2].

На востоке Ставропольского края наблюдается тенденция к аридизации климата с сокращением годового количества осадков и увеличением среднегодовых температур, что создает благоприятные условия для формирования крупных песчаных массивов золовым путем [3]. При этом исследования в области агроклиматического районирования указывают на позитивные изменения в зоне исследования с сокращением площадей, относимых к сухому агроклиматическому району, в пользу очень засушливого агроклиматического района [4]. Тем не менее восток Ставропольского края остается пожароопасным регионом, в значительной степени подверженным опустыниванию [5].

Целью исследования является выявление влияния роста площадей открытых песков на горимость ландшафтов за последние 10 лет в условиях интенсификации процессов опустынивания. Использование геоинформационных методов и данных дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) для изучения пространственно-временного распределения таких изменчивых явлений, как ландшафтные пожары и проявления опустынивания, позволяет сократить трудозатраты и обеспечивает достаточную точность результатов для выявления закономерностей и взаимного влияния процессов и явлений.

## 1. Объекты и методы

Изучение динамики и зависимости площадей открытых песков и ландшафтных пожаров проводилось на территории четырех восточных районов Ставропольского края – Левокумского, Нефтекумского, Курского и Степновского. Территория этих районов относится к Прикаспийской низменности, точнее – к Терско-Кумской низменности и Кумо-Манычской впадине, что обуславливает наличие плоского рельефа и отсутствие естественных препятствий для эолового переноса песков и распространения ландшафтных пожаров [6, 7]. Здесь повсеместно располагаются солончаки и соровые понижения, на которых растительность сильно разрежена или отсутствует [8–10]. Растительность представлена в основном сухостепными и полупустынными сообществами. В сухостепной зоне доминантными видами являются мятлик луковичный, костенец зонтичный, овсяница скальная, ковыли (Лессинга, волосовидный), келерия стройная, полыни (таврическая, австрийская). В полупустынной зоне преобладают костер растопыренный, тысячелистник Биберштейна, мятлик луковичный, житняк пустынный, рогоплодник песчаный, верблюжья колючка, кохия простертая, ковыль Лессинга, полыни (Лерха, австрийская, таврическая) [11].

Данная территория является неоднородной по хозяйственному использованию и естественному увлажнению [3, 4]. На востоке и северо-востоке зоны исследования распространено животноводство (разведение малого рогатого скота), в то время как западная часть зоны исследования практически полностью распахана [12]. В связи с этим условия формирования ландшафтных пожаров и накопления эоловых песков различны и требуют отдельного изучения.

Территория исследования была разделена по признаку антропогенной измененности на две зоны для проведения сравнительного анализа с использованием индекса антропогенной нарушенности территории [13]. Для этого проведено визуальное дешифрирование материалов ДЗЗ и создана векторная маска основных групп объектов, используемых для вычисления балла антропогенной измененности, – пашни, селитебных территорий, водных объектов и древесных массивов. С учетом проведенного зонирования пожары также были разделены на ландшафтные, располагающиеся в наименее антропогенно нарушенной зоне, подверженной опустыниванию, и пожары на полях. При этом основное внимание в данной статье будет уделено ландшафтным пожарам, пожары на остальной части зоны исследования будут использованы для верификации влияния роста площадей открытых песков на динамику площадей ландшафтных пожаров.

Период исследования для отслеживания влияния динамики площадей открытых песков на площади ландшафтных пожаров охватывает последнее десятилетие (2013–2022 гг.). Данный период характеризуется резким ростом пло-

щадей открытых песков на территории исследования, в особенности в связи с учащением и интенсификацией пыльных бурь после 2017 г. [3, 14, 15].

Проявления опустынивания определялись экспертным способом с использованием данных дистанционного зондирования Земли высокого разрешения (мультиспектральные космические снимки КА Sentinel и Landsat) в комбинации «естественные цвета» по прямым дешифровочным признакам. Для того, чтобы учитываемые площади были приближены к максимальным значениям площадей открытых песков, использовались снимки за август, когда степная растительность имеет наименьшее проективное покрытие.

Выявление выгоревших участков также проводилось с применением экспертного дешифрирования спутниковых снимков Landsat-7, 8, 9 [16, 17]. Гари выделялись за период с апреля по октябрь каждого года по комбинации каналов «естественные цвета» и с включением коротковолнового инфракрасного канала (рис. 1) [18]. Несмотря на невысокую продуктивность ландшафтов в зоне исследования, ландшафтные пожары могут охватывать значительные территории за счет отсутствия препятствий – как естественных (русла рек, водоемы), так и искусственных (широкие дороги с твердым покрытием) [16].

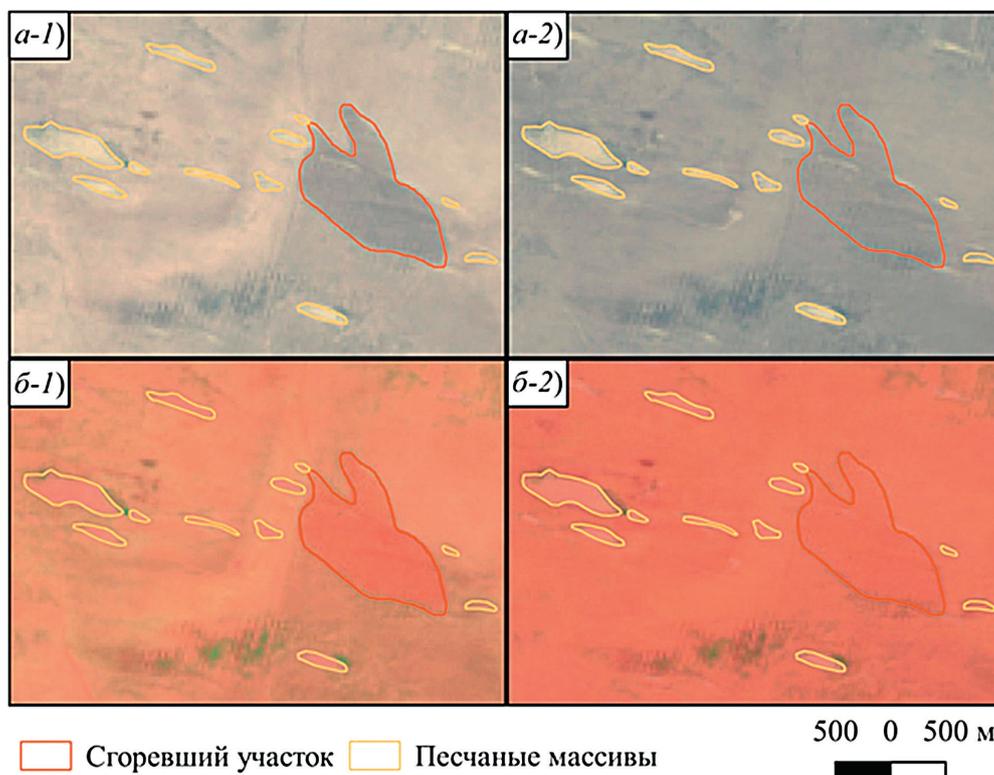


Рис. 1. Песчаные массивы и сгоревший участок, по материалам КА “Landsat”; Нефтекумский район, 44.6463° с. ш., 45.1844° в. д.: *a* – изображение в естественных цветах, *б* – изображение с добавлением ИК-канала, 1 – 16.07.2022, 2 – 01.08.2022

Применение экспертного дешифрирования при определении пройденных пожарами территорий связано с большим количеством ошибок на обрабатываемых пахотных землях [16]. Лучшее качество определения гарей с применением визуального дешифрирования, а не информационных продуктов (термоточек

FIRMS, продуктов на основе данных Landsat и MODIS) также подтверждается в работах других авторов [18]. Визуальное дешифрирование участков, занятых открытыми песками, позволяет избежать ошибочного включения в класс песков засоленных участков, широко распространенных на северо-востоке Ставропольского края [3, 8].

Основным фактором, влияющим на развитие растительности, а значит, на появление горючего материала и на зарастание и закрепление песков, являются осадки. В связи с этим в исследовании учитывались средние годовые суммы осадков по ближайшим метеостанциям в г. Буденновск, г. Элиста, г. Зеленокумск, г. Арзгир, г. Южно-Сухокумск и с. Наурская, полученные с помощью Автоматизированной информационной системы обработки режимной информации (АИСОРИ, <http://aisori-m.meteo.ru/>). По полученным данным проведена интерполяция (метод обратно взвешенных расстояний) для разделения территории исследования на зоны по средней годовой сумме осадков [4]. Необходимо отметить, что в данных с метеостанции в г. Южно-Сухокумск есть значительный пробел (с ноября 2013 г. по декабрь 2014 г.), который восполнен по данным сайта «Погода и климат» (<http://www.pogodaiklimat.ru>). Для оценки тенденции к аридизации климата использованы также среднегодовые температуры по данным метеостанций в г. Буденновск и г. Южно-Сухокумск.

Также значимым фактором является поголовье скота. Данные о поголовье крупного рогатого скота, овец и коз были получены из Базы данных показателей муниципальных образований (<https://www.gks.ru/dbscripts/munst/>). Необходимо отметить, что данные из этого источника представлены только за период 2013–2020 гг., а для Нефтекумского района – за 2013–2018 гг.

Геоинформационная обработка растровых изображений и векторных результатов дешифрирования проводилась в ГИС “QGIS 3.28”, а статистическая обработка полученных данных – в “MS Excel”.

## 2. Результаты и обсуждение

Всего в результате дешифрирования за 10 лет выявлено 23.7 тыс. очагов опустынивания общей площадью 217.1 тыс. га, а также 1 925 гарей общей площадью 234.8 тыс. га (табл. 1). При этом все массивы открытых песков и ландшафтные пожары (429 участков общей площадью 48.9 тыс. га) расположены в наименее антропогенно измененной зоне (рис. 2), которая одновременно является более засушливой. Площади участков, занятых открытыми песками, увеличились в 22 раза за период исследований.

Расчет уровней антропогенной измененности проводился с использованием универсальной балльной шкалы антропогенной измененности по видам землепользования: 1 – лесные и древесно-кустарниковые насаждения, 2 – водные объекты, 3 – пастбища, 4 – пашня, 5 – промышленные и селитебные территории [13]. Площади территорий для каждого значения балла были рассчитаны для каждой ячейки регулярной сетки со стороной 5 км, по полученному среднему баллу проведена интерполяция и генерализация для определения местоположения условной границы уровней антропогенной измененности. В результате получены два уровня измененности ландшафтов – средний (значение балла < 3.5) и высокий (значение балла > 3.5). Четкое разделение территории исследования на классы возможно благодаря сильно выраженной специализации – западная часть распахана более чем на 70%, тогда как восточная почти полностью отведена под пастбища.

Табл. 1

## Количественные результаты дешифрирования гарей и открытых песков

Год исследования	Площадь гарей, тыс. га		Площадь открытых песков, тыс. га
	Пожары на полях	Ландшафтные пожары	
2013	2.6	2.8	2.7
2014	12.0	5	3.1
2015	21.3	26.1	3.8
2016	9.8	3.5	5.2
2017	121.1	3.3	5.6
2018	3.6	3.3	8.3
2019	4.1	1.1	16.0
2020	5.8	1.8	54.6
2021	1.4	0.2	57.4
2022	4.3	1.6	60.5

По результатам интерполяции данных с метеостанций, расположенных поблизости от зоны исследования, было получено непрерывное поле среднегодовых сумм осадков, что позволило разделить территорию на две части: зону с годовой суммой осадков до 400 мм и зону с годовой суммой осадков 400–500 мм. Значительной корреляции годовых сумм осадков с площадями гарей или открытых песков за весь период исследования не выявлено, но данные показывают, что тренд к увеличению засушливости климата сохраняется (рис. 3), а в 2020 и 2022 гг. наблюдались засухи. При этом площади открытых песков в эти годы имеют одни из наиболее высоких значений, а площади гарей выше, чем в предыдущие и последующие годы. Необходимо отметить, что площади гарей до 2019 г., когда рост площадей открытых песков приобрел наибольшие масштабы, были больше, чем в любой из годов после 2019 г. Большое значение имеет распределение осадков в течение года, так как засушливое лето с высокими дневными температурами способствует формированию пожароопасных условий [19, 20]. Абсолютное большинство ландшафтных пожаров (38.5 тыс. га, 79% от общей площади) произошло в летние месяцы. Среднегодовые температуры за рассматриваемый период возросли примерно на 1 °С. При этом максимальные среднемесячные температуры закономерно отмечаются в летние месяцы, когда количество осадков сокращается и они приобретают ливневый характер, что приводит к неравномерному росту растительности в течение вегетационного периода [11]. Это создает благоприятные условия для формирования пожароопасных ситуаций и развития процессов опустынивания, однако снижение количества осадков сокращает разрастание степной растительности, которая является основным горючим материалом в зоне исследования. Таким образом, засухи по мере возрастания аридности климата становятся ограничивающим фактором горимости, а не фактором возникновения пожаров [22, 23].

Сокращение площадей ландшафтных пожаров и увеличение площадей, занятых открытыми песками (рис. 4, а), имеют слабую связь ( $r = -0.4$ ), но исследования в области степных ландшафтных пожаров показывают скачки площадей гарей с периодичностью 3–5 лет, связанные с накоплением горючего материала [16, 21]. В данном случае подобной периодичности не наблюдается в течение 7 лет – в 2015 г. площадь ландшафтных пожаров составляла рекордные 26 тыс. га, далее в течение трех лет (с 2016 по 2018 г.) площади составляли от 3.3 до 3.5 тыс. га, а впослед-

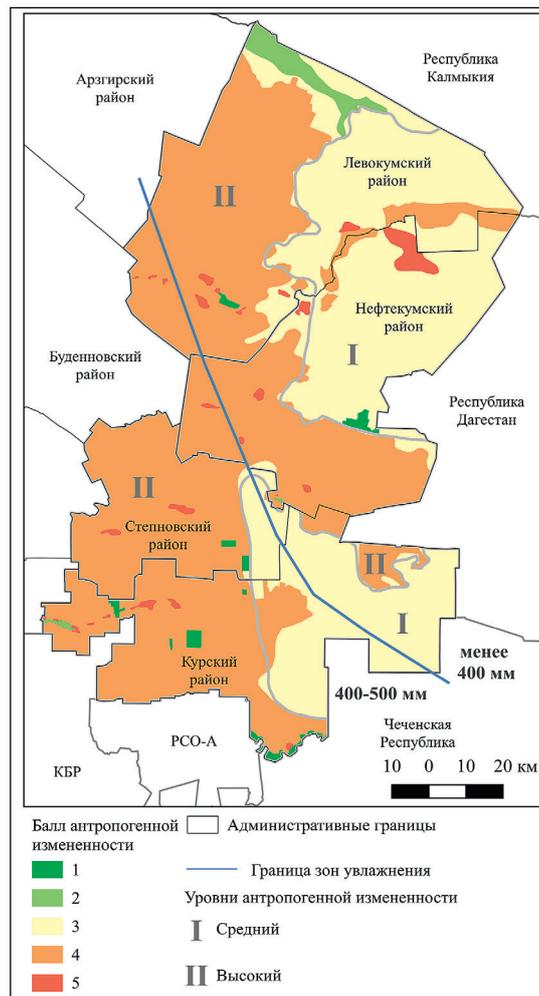


Рис. 2. Схема ранжирования территории исследования по антропогенной измененности, распределению увлажнения территории

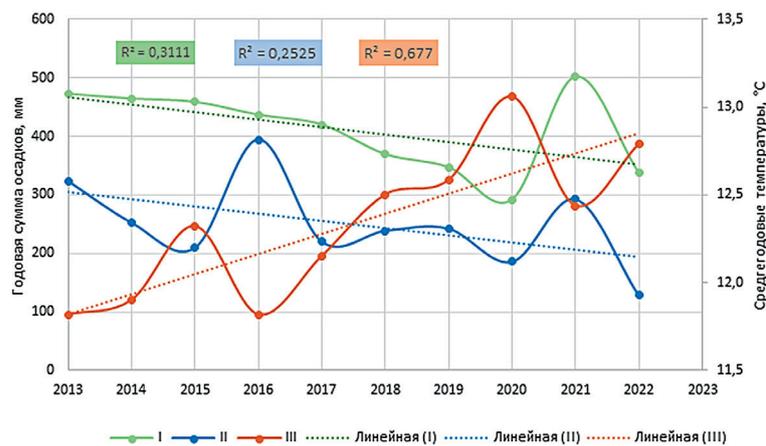


Рис. 3. Климатические характеристики по данным метеостанций (I – годовое количество осадков по метеостанции в г. Буденновск, II – годовое количество осадков по метеостанции в г. Южно-Сухокумск, III – среднегодовые температуры)

ствии снизились до 1.5 тыс. га. Минимальная площадь ландшафтных пожаров была зафиксирована в 2021 г. и составила 242.7 га. При этом площади открытых песков в течение этих 7 лет увеличились с 5 тыс. га до 60.5 тыс. га, естественным образом сокращая территории, на которых могут сформироваться условия для распространения ландшафтных пожаров, а также в 2020 и 2022 гг. наблюдались засухи, что влияло на рост степной растительности как основного горючего материала.

Большое значение как для возможности формирования ландшафтных пожаров, так и в качестве фактора опустынивания имеет поголовье скота (рис. 4, б). Анализ динамики поголовья на территории исследования затруднен в связи с неполнотой данных, но очевидно снижение поголовья при возрастающих площадях открытых песков [3]. При этом, если поголовье скота не увеличится и произойдет возобновление естественной растительности на участках, покрытых тонким слоем песка, пусть и с изменением видового состава, произойдет накопление мортмассы, которое в засушливых условиях может приводить к интенсификации ландшафтных пожаров [20–24]. Также большое влияние на накопление растительной ветоши может оказать деградация не пострадавших от пыльных бурь пастбищ, которая проявляется в снижении видового разнообразия и увеличении доли растений, не имеющих кормовой ценности [10, 11].

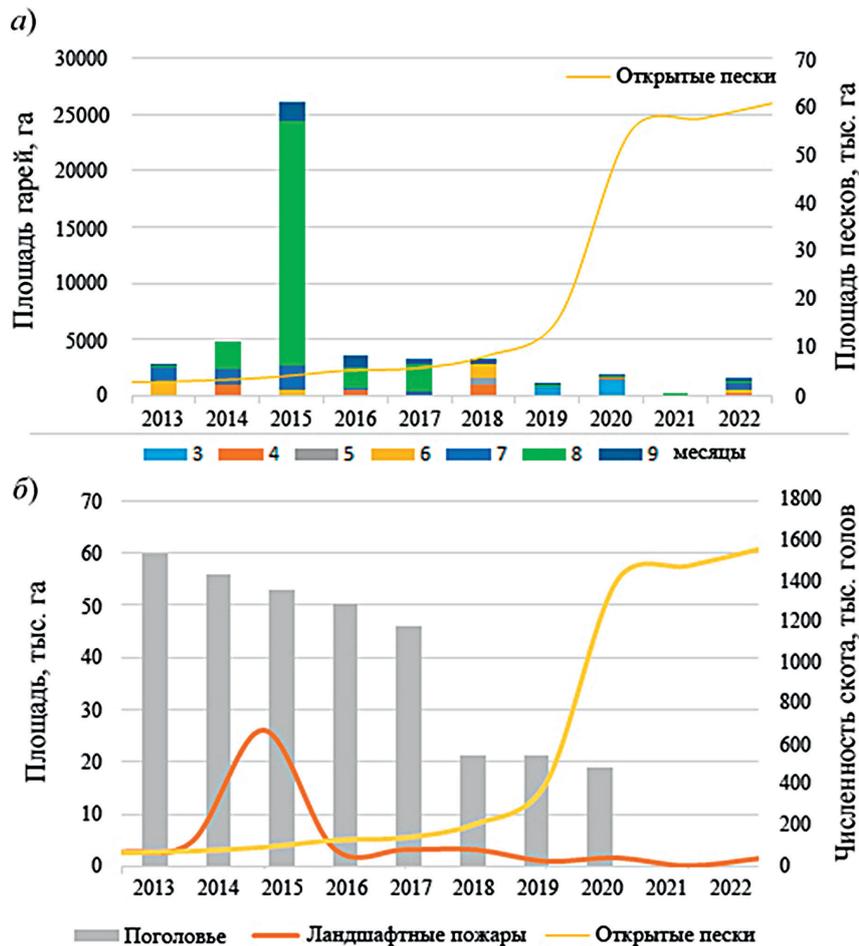


Рис. 4. а) Площади ландшафтных пожаров в период 2013–2022 г. по месяцам (с марта по сентябрь), б) площади ландшафтных пожаров, открытых песков и численность поголовья скота по годам

Также следует отметить, что практически все ландшафтные пожары и открытые пески в течение всего периода исследования имеют взаимоисключающее пространственное положение (рис. 5) или песчаные массивы образовались на местах ландшафтных пожаров пять и более лет спустя (вероятнее всего, путем эолового переноса в результате пыльных бурь). Пройденные пожарами территории становятся потенциальными котловинами выдувания, эоловое воздействие на них может привести к формированию очага опустынивания, но результаты дешифрирования не выявили гарей, на которых сформировались очаги опустынивания.

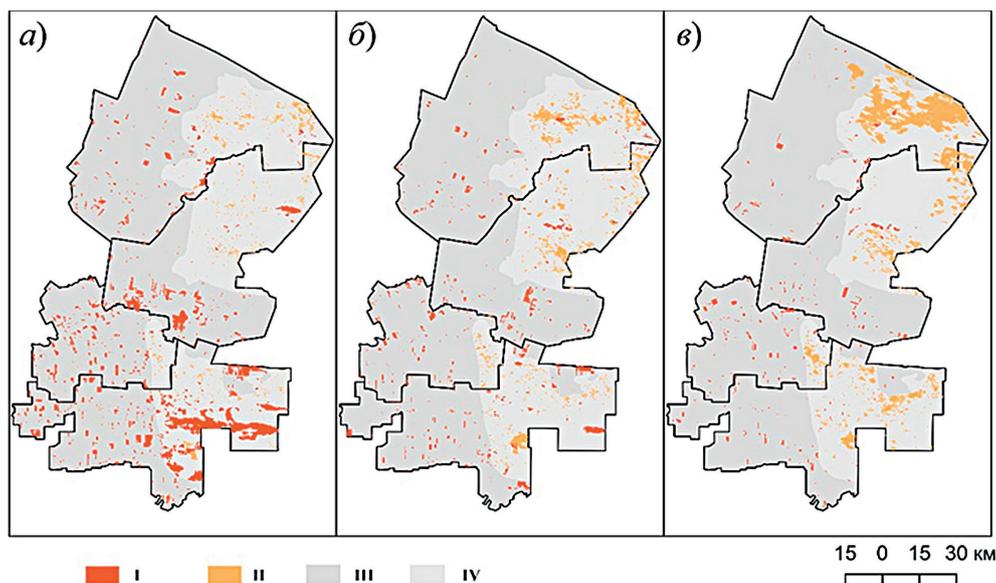


Рис. 5. Схема взаимного расположения гарей и открытых песков в 2013–2022 гг. (I – гарь, II – открытые пески, III – зона с сильным антропогенным воздействием, IV – зона со слабым антропогенным воздействием; а – 2013–2016 гг., б – 2016–2019 гг., в – 2019–2022 гг.)

Пожары на распаханых территориях не связаны с накоплением мортмассы и чаще имеют антропогенное происхождение (нарушение техники безопасности при проведении сельскохозяйственных работ, сельскохозяйственные палы), поэтому труднее поддаются прогнозированию [20]. Также для их распространения существуют препятствия в виде дорог, минерализованных полос и т. д., а также могут приниматься своевременные меры по тушению или препятствию их распространению, с связи с чем их площади обычно невелики, а конфигурация границ может повторять границы полей. Но также они не подвержены влиянию возрастающих площадей открытых песков в связи с ежегодной обработкой. Несмотря на высокую изменчивость значений площадей пожаров на полях (от 1.4 до 121.1 тыс. га), наблюдается тенденция по их сокращению, как и в случае ландшафтных пожаров.

Повторяемость ландшафтных пожаров очень низкая. За рассматриваемый период выявлено только три участка со значительной повторяемостью, относящихся к пойме р. Кума и характеризующихся достаточным увлажнением для накопления горящего материала (рис. 6). На участке А зафиксировано 7 гарей, относящихся к 2014, 2018, 2019, 2020 и 2022 гг., на участке Б – 7 гарей, относящихся к 2014, 2017–2020 гг., на участке В – 5 гарей, относящихся к 2017–2020, 2022 гг.

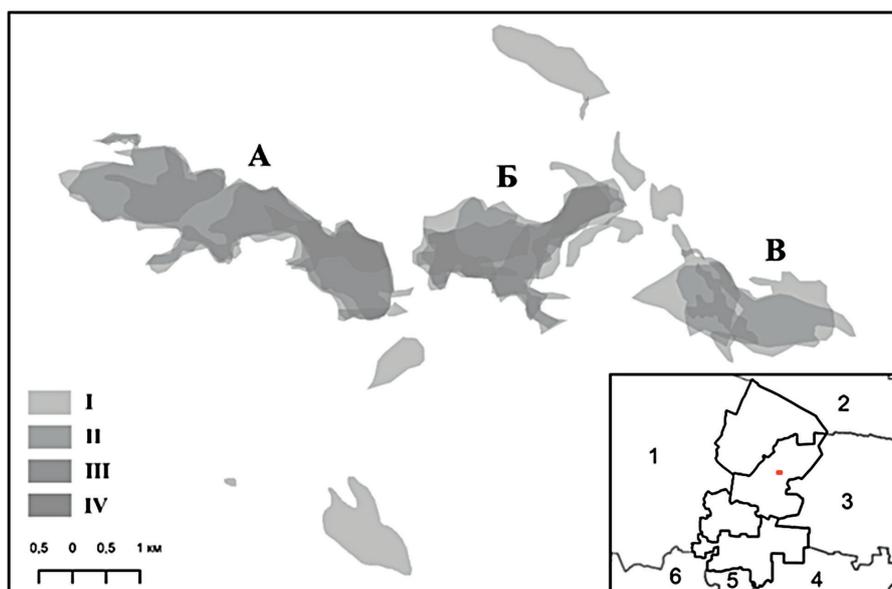


Рис. 6. Повторяемость ландшафтных пожаров (А, Б, В – обозначения участков; количество пожаров за исследуемый период: I – один пожар, II – два пожара, III – три пожара, IV – четыре пожара, 1 – Ставропольский край, 2 – Республика Калмыкия, 3 – Республика Дагестан, 4 – Чеченская Республика, 5 – Республика Северная Осетия – Алания, 6 – Карачаево-Черкесская Республика)

### Заключение

Взаимное расположение массивов открытых песков и ландшафтных пожаров указывает на отсутствие значительного влияния гарей на образование очагов опустынивания. Рост площадей открытых песков и распространение ландшафтных пожаров косвенно связаны через растительный покров и факторы его динамики.

Увеличение площадей открытых песков сокращает территории, потенциально подверженные ландшафтными пожарам. Также влияние на сокращение количества и площадей ландшафтных пожаров оказывает тенденция к аридизации климата, которая приводит к сокращению ежегодного накопления горючего материала в условиях Прикаспийской низменности. При этом отмечается сокращение поголовья скота и изменение видового состава растительности на пастбищах с уменьшением доли поедаемых растений, что может привести к значительному росту площадей ландшафтных пожаров в ближайшие годы. Общий тренд количества и площади пожаров является отрицательным как при зонировании по условиям увлажнения, так и при зонировании по антропогенной измененности территории. При этом площади открытых песков, являющихся естественным препятствием для возникновения и распространения ландшафтных пожаров, увеличились более чем в 20 раз.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания ФНЦ агроэкологии РАН НИР №122020100405-9 «Картографическое моделирование состояния, функционирования и динамики процессов опустыненных территорий с применением информационных технологий».

## Литература

1. *Тишков А.А.* Пожары в степях и саваннах // Вопросы степеведения. 2003. № 4. С. 9–22.
2. *Ильина В.Н.* Пирогенное воздействие на растительный покров // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2011. Т. 20, № 2. С. 4–30.
3. *Дорошенко В.В.* Геоинформационный анализ развития процессов опустынивания в Ставропольском крае // Научно-агрономический журнал. 2022. № 3 (118). С. 31–36. <https://doi.org/10.34736/FNC.2022.118.3.004.31-36>.
4. *Антонов С.А., Каторгин Ю.И.* Картографирование характеристик изменения климата в Ставропольском крае // ИнтерКарто. ИнтерГИС. 2021. Т. 27, № 3. С. 171–182.
5. *Кулик К.Н.* Агролесомелиоративное картографирование и фитоэкологическая оценка аридных ландшафтов. Волгоград: ВНИАЛМИ, 2004. 248 с.
6. *Кравченко А.С., Юферев В.Г., Шинкаренко С.С.* Геоинформационный анализ ландшафтов астраханского Заволжья // Известия НВ АУК. 2017. № 4 (48). С. 154–163.
7. *Юферев В.Г., Мелихова А.В., Балынова В.В.* Геоинформационный анализ рельефа Курмо-Маньчской впадины // Природные системы и ресурсы. 2022. Т. 12, № 2. С. 67–76. <https://doi.org/10.15688/nsr.jvolsu.2022.2.9>.
8. *Дорошенко В.В.* Геоинформационное картографирование сорových понижений и солончаков в Ставропольском крае // Известия НВ АУК. 2022. № 4 (68). С. 553–561. <https://doi.org/10.32786/2071-9485-2022-04-64>.
9. *Казеев К.Ш., Кузнецова Ю.С.* Эколого-биологические особенности аридных почв Прикаспийской низменности // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2010. № 5. С. 83–85.
10. *Лапенко Н.Г., Хонина О.В.* Оценка пастбищной дигрессии степных экосистем аридной зоны Ставрополья // Достижения науки и техники АПК. 2022. Т. 36, № 5. С. 16–20. [https://doi.org/10.53859/02352451\\_2022\\_36\\_5\\_16](https://doi.org/10.53859/02352451_2022_36_5_16).
11. *Лапенко Н.Г., Ерошенко Ф.В., Сторчак И.Г.* Растительность степных фитоценозов и особенности ее вегетации в условиях Ставропольского края // Аграрный вестник Урала. 2020. № 2 (193). С. 9–19. <https://doi.org/10.32417/1997-4868-2020-193-2-9-19>.
12. *Шаповалов Д.А., Ключин П.В., Савинова С.В.* Экологические проблемы сельскохозяйственного землепользования в Ставропольском крае // Аридные экосистемы. 2020. Т. 26, № 2 (83). С. 57–62. <https://doi.org/10.24411/1993-3916-2020-10096>.
13. *Рулев А.С.* Ландшафтно-географические исследования степных ландшафтов Нижнего Поволжья // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 11. Естественные науки. 2011. № 2 (2). С. 59–68.
14. *Шинкаренко С.С., Барталев С.А.* Спутниковые наблюдения пыльных бурь на юге России в 2022 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2022. Т. 19, № 6. С. 293–300. <https://doi.org/10.21046/2070-7401-2022-19-6-293-300>.
15. *Шинкаренко С.С., Барталев С.А., Берденгалиева А.Н., Дорошенко В.В.* Спутниковый мониторинг процессов опустынивания на юге Европейской России в 2019–2022 гг. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2022. Т. 19, № 5. С. 319–327. <https://doi.org/10.21046/2070-7401-2022-19-5-319-327>.
16. *Павлейчик В.М., Чибилев А.А.* Степные пожары в условиях заповедного режима и изменяющегося антропогенного воздействия // География и природные ресурсы. 2018. № 3. С. 38–48. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-3\(38-48\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-3(38-48)).
17. *Dara A., Baumann M., Hölzel N., Hostert P., Kamp J., Müller D., Ullrich B., Kuemmerle T.* Post-Soviet land-use change affected fire regimes on the Eurasian steppes // Ecosystems. 2019. V. 23. P. 943–956. <https://doi.org/10.1007/s10021-019-00447-w>.
18. *Шинкаренко С.С., Иванов Н.М., Берденгалиева А.Н.* Пространственно-временная динамика выгоревших площадей на федеральных ООПТ юго-востока Европейской России // Nat. Conserv. Res. Заповедная наука. 2021. Т. 6, № 3. С. 23–44. <https://doi.org/10.24189/ncr.2021.035>.
19. *Мячина К.В.* Анализ пожарных рисков в регионе (на примере Оренбургской области) // Вестник ОГУ. 2011. № 16 (135). С. 180–182.

20. Рябинина Н.О. Влияние пожаров на степные и полупустынные ландшафты юго-востока Русской равнины (на примере природных парков Волгоградской области) // География и природные ресурсы. 2018. № 4. С. 38–46. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-4\(38-46\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-4(38-46)).
21. Шинкаренко С.С., Дорошенко В.В., Берденгалиева А.Н. Динамика площади гарей в зональных ландшафтах юго-востока европейской части России // Известия РАН. Серия географическая. 2022. Т. 86, № 1. С. 122–133. <https://doi.org/10.31857/S2587556622010113>.
22. Павлейчик В.М. Условия распространения и периодичность возникновения травяных пожаров в Заволжско-Уральском регионе // География и природные ресурсы. 2017. № 2. С. 56–65. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2017-2\(56-65\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2017-2(56-65)).
23. Дорошенко В.В., Балынова В.В. Оценка современных процессов опустынивания в Республике Дагестан на примере локального песчаного массива // Научно-аграрный журнал. 2022. № 4 (119). С. 24–29. <https://doi.org/10.34736/FNC.2022.119.4.004.24-29>.
24. Dubinin M., Lushekina A., Radeloff V.C. Climate, livestock, and vegetation: What drives fire increase in the arid ecosystems of Southern Russia? // Ecosystems. 2011. V. 14, No 4. P. 547–562. <https://doi.org/10.1007/s10021-011-9427-9>.

Поступила в редакцию 30.06.2023

Принята к публикации 31.07.2023

---

**Дорошенко Валерия Витальевна**, младший научный сотрудник лаборатории геоинформационного моделирования и картографирования агролесоландшафтов

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук»  
пр. Университетский, д. 97, г. Волгоград, 400062, Россия

E-mail: [doroshenko-vv@vfanc.ru](mailto:doroshenko-vv@vfanc.ru)

---

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

**UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI**  
**(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)**

**2023, vol. 165, no. 3, pp. 486–498**

---

ORIGINAL ARTICLE

doi: [10.26907/2542-064X.2023.3.486-498](https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.486-498)

**Understanding the Impact of Desertification Progress  
on the Spread of Landscape Fires in the Stavropol Region**

*V.V. Doroshenko*

*Federal Research Center for Agroecology, Russian Academy of Sciences, Volgograd, 400062 Russia*

*E-mail: [doroshenko-vv@vfanc.ru](mailto:doroshenko-vv@vfanc.ru)*

Received June 30, 2023; Accepted July 31, 2023

**Abstract**

The satellite imagery of the eastern part of the Stavropol region (Russia) was processed and analyzed for the spatial and temporal spread of fires, both landscape and field ones, and open sand massifs. Moisture distribution, anthropogenic transformation of the territory, climatic trends, and livestock dynamics were assessed. The agricultural and climatic zones were considered to reconstruct the fire dynamics. No direct relationship was revealed between landscape fire progression and desertification site development. While the advance of open sands naturally prevents the spread of fires, it also contributes to a decrease in the

population of large and small livestock. This, in turn, leads to an accumulation of the mortmass and results in a higher fire risk. Our findings show that the areas of open sands increased more than 20-fold from 2013 to 2022, while landscape and field fires tended to become less extensive.

**Keywords:** geoinformation analysis, landscape fires, remote sensing, desertification, open sands, Stavropol region

**Acknowledgements.** This study was carried out as part of the state assignment to the Federal Research Center for Agroecology of the Russian Academy of Sciences (project no. 122020100405-9, “Cartographic Modeling of the State, Functioning, and Dynamics of the Processes in Deserted Territories Using Information Technologies”).

### Figure Captions

- Fig. 1. Sand massifs and a burnt-out area based on the Landsat data; Neftekumsk district, 44.6463° N, 45.1844° E: *a* – image in natural colors, *b* – image with IR overlay, 1 – July 16, 2022, 2 – August 1, 2022.
- Fig. 2. Scheme for ranking the study area by the levels of anthropogenic transformation and moisture distribution.
- Fig. 3. Climatic characteristics according to the weather stations (I – annual precipitation at the weather station in Budennovsk, II – annual precipitation at the weather station in Yuzhno-Sukhokumsk, III – average annual temperatures).
- Fig. 4. *a)* Areas of landscape fires in 2013–2022 by month (from March to September), *b)* areas of landscape fires, open sands, and livestock population by year.
- Fig. 5. Mutual arrangement of the burnt-out and open sand areas in 2013–2022 (I – burnt-out areas, II – open sands, III – zone with the high anthropogenic impact, IV – zone with the weak anthropogenic impact; *a* – 2013–2016, *b* – 2016–2019, *c* – 2019–2022).
- Fig. 6. Frequency of landscape fires (A, B, C – borders of the burnt-out sites; number of fires during the study period: I – one fire, II – two fires, III – three fires, IV – four fires, 1 – Stavropol region, 2 – Republic of Kalmykia, 3 – Republic of Dagestan, 4 – Chechen Republic, 5 – Republic of North Ossetia–Alania, 6 – Karachay–Cherkess Republic).

### References

1. Tishkov A.A. Fires in steppes and savannas. *Vopr. Stepeved.*, 2003, no. 4, pp. 9–22. (In Russian)
2. Ilyina V.N. Pyrogenic effect on vegetation cover. *Samar. Luka: Probl. Reg. Global'noi Ekol.*, 2011, vol. 20, no. 2, pp. 4–30. (In Russian)
3. Doroshenko V.V. Geoinformation analysis of the desertification processes development in the Stavropol region. *Nauchn.-Agron. Zh.*, 2022, no. 3 (118), pp. 31–36. <https://doi.org/10.34736/FNC.2022.118.3.004.31-36>. (In Russian)
4. Antonov S.A., Katargin Yu.I. Mapping the characteristics of climate change in the Stavropol region. *InterKarto. InterGIS*, 2021, vol. 27, no. 3, pp. 171–182. (In Russian)
5. Kulik K.N. *Agrolesomeliorativnoe kartografirovaniye i fitoekologicheskaya otsenka aridnykh landshaftov* [Agroforestry Mapping and Phytoecological Assessment of Arid Landscapes]. Volgograd, VNIALMI, 2004. 248 p. (In Russian)
6. Kravchenko A.S., Yuferev V.G., Shinkarenko S.S. Geoinformation analysis of landscapes in the Astrakhan Trans-Volga region. *Izv. NV AUK*, 2017, no. 4 (48), pp. 154–163. (In Russian)
7. Yuferev V.G., Melikhova A.V., Balynova V.V. Geoinformation analysis of the relief of the Kumo-Manych depression. *Prir. Sist. Resur.*, 2022, vol. 12, no. 2, pp. 67–76. <https://doi.org/10.15688/nsr.jvolsu.2022.2.9>. (In Russian)
8. Doroshenko V.V. Geoinformation mapping of sor depressions and salt marshes in the Stavropol region. *Izv. NV AUK*, 2022, no. 4 (68), pp. 553–561. <https://doi.org/10.32786/2071-9485-2022-04-64>. (In Russian)
9. Kazeev K.Sh., Kuznetsova Yu.S. Ecological and biological features of arid soils of the Caspian depression. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kavk. Reg. Ser.: Estestv. Nauki*, 2010, no. 5, pp. 83–85. (In Russian)
10. Lapenko N.G., Khonina O.V. Assessment of pasture digression of steppe ecosystems in the arid zone of Stavropol. *Dostizh. Nauki Tekh. APK*, 2022, vol. 36, no. 5, pp. 16–20. [https://doi.org/10.53859/02352451\\_2022\\_36\\_5\\_16](https://doi.org/10.53859/02352451_2022_36_5_16). (In Russian)

11. Lapenko N.G., Eroshenko F.V., Storchak I.G. Plants of steppe phytocenoses and their vegetation under the conditions of the Stavropol region. *Agrar. Vestn. Urala*, 2020, no. 2 (193), pp. 9–19. <https://doi.org/10.32417/1997-4868-2020-193-2-9-19>. (In Russian)
12. Shapovalov D.A., Klyushin P.V., Savinova S.V. Ecological problems of agricultural land use in Stavropol krai. *Arid Ecosyst.*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 135–139. <https://doi.org/10.1134/S2079096120020110>. (In Russian)
13. Rulev A.S. Landscape and geographical studies of steppe terrains of the Lower Volga region. *Vestn. Volgogr. Gos. Univ. Ser. II. Estestv. Nauki*, 2011, no 2 (2), pp. 59–68. (In Russian)
14. Shinkarenko S.S., Bartalev S.A. Satellite observations of dust storms in the south of Russia in 2022. *Sovrem. Probl. Distantionnogo Zondirovaniya Zemli Kosmosa*, 2022, vol. 19, no. 6, pp. 293–300. <https://doi.org/10.21046/2070-7401-2022-19-6-293-300>. (In Russian)
15. Shinkarenko S.S., Bartalev S.A., Berdengalieva A.N., Doroshenko V.V. Satellite monitoring of desertification processes in the south of European Russia in 2019–2022. *Sovrem. Probl. Distantionnogo Zondirovaniya Zemli Kosmosa*, 2022, vol. 19, no. 5, pp. 319–327. <https://doi.org/10.21046/2070-7401-2022-19-5-319-327>. (In Russian)
16. Pavleychik V.M., Chibilev A.A. Steppe fires in nature reserves and under the changing anthropogenic. *Geogr. Prir. Resur.*, 2018, no. 3, pp. 38–48. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-3\(38-48\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-3(38-48)). (In Russian)
17. Dara A., Baumann M., Hölzel N., Hostert P., Kamp J., Müller D., Ullrich B., Kuemmerle T. Post-Soviet land-use change affected fire regimes on the Eurasian steppes. *Ecosystems*, 2019, vol. 23, pp. 943–956. <https://doi.org/10.1007/s10021-019-00447-w>.
18. Shinkarenko S.S., Ivanov N.M., Berdengalieva A.N. Spatio-temporal dynamics of burnt-out areas in federal protected areas of the southeast of European Russia. *Zapov. Nauka*, 2021, vol. 6, no. 3, pp. 23–44. <https://doi.org/10.24189/ncr.2021.035>. (In Russian)
19. Myachina K.V. Analysis of fire risks in the region (based on the Orenburg region). *Vestn. OGU*, 2011, no. 16 (135), pp. 180–182. (In Russian)
20. Ryabinina N.O. The impact of fires on steppe and semi-desert landscapes in the southeast of the Russian Plain (based on the nature parks of the Volgograd region). *Geogr. Prir. Resur.*, 2018, no. 4, pp. 38–46. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-4\(38-46\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-4(38-46)). (In Russian)
21. Shinkarenko S.S., Doroshenko V.V., Berdengalieva A.N. Burned areas dynamics in zonal landscapes of the southeast of the European part of Russia. *Izv. Ross. Akad. Nauk. Ser. Geogr.*, 2022, vol. 86, no. 1, pp. 122–133. <https://doi.org/10.31857/S2587556622010113>. (In Russian)
22. Pavleychik V.M. Conditions that promote the spread of grass fires and their frequency in the TransVolga–Ural region. *Geogr. Prir. Resur.*, 2017, no. 2, pp. 56–65. [https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2017-2\(56-65\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2017-2(56-65)). (In Russian)
23. Doroshenko V.V., Balynova V.V. Assessment of modern desertification processes in the Republic of Dagestan on the example of a local sand massif. *Nauchno-Agron. Zh.*, 2022, no. 4 (119), pp. 24–29. <https://doi.org/10.34736/FNC.2022.119.4.004.24-29>. (In Russian)
24. Dubinin M., Luschekina A., Radeloff V.C. Climate, livestock, and vegetation: What drives fire increase in the arid ecosystems of Southern Russia? *Ecosystems*, 2011, vol. 14, no. 4, pp. 547–562. <https://doi.org/10.1007/s10021-011-9427-9>.

Для цитирования: Дорошенко В.В. Влияние развития процессов опустынивания на распространение ландшафтных пожаров в Ставропольском крае // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 486–498. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.486-498>.

For citation: Doroshenko V.V. Understanding the impact of desertification progress on the spread of landscape fires in the Stavropol region. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 486–498. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.486-498>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 574.34

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.499-508

**КАВКАЗСКАЯ БЫСТРАЯ ЯЩУРКА (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928): СОСТОЯНИЕ ПОПУЛЯЦИИ НА ПЕСЧАНОМ МАССИВЕ САРЫКУМ**

*Г.В. Польшова, О.Е. Польшова*

*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,  
г. Москва, 117198, Россия*

**Аннотация**

В основе статьи лежат материалы по половозрастной структуре поселения кавказской быстрой ящурки (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928) на песчаном массиве Сарыкум, собранные в первой декаде мая 2022 г. Изучение особенностей половозрастной структуры использовано для оценки состояния популяции. Описание данного популяционного параметра сделано на основе построения диаграмм по морфометрическим данным особей – длине тела в мм. Проведенный анализ показал, что поселение состоит из неполовозрелых особей и половозрелых самцов и самок. Взрослые животные обоих полов включают две возрастные группы: двухлетних особей и ящериц в возрасте 3 и более лет. Основа популяции – молодняк и взрослые двухлетние животные обоих полов. На базе непараметрического критерия Манна – Уитни статистически доказан половой диморфизм по длине тела животных: самцы крупнее самок. Исследование показало, что популяция быстрой ящурки на песчаном массиве Сарыкум находится в стабильном состоянии, но испытывает два негативных фактора. Во-первых, часть территории популяции подвержена рекреационной нагрузке и, во-вторых, на Сарыкуме начался процесс зарастания песков, приводящий к изменению характерного для вида биотопа. Полученные результаты говорят о необходимости мониторинга популяции быстрой ящурки на песчаном массиве Сарыкум как вида, внесенного в Красную книгу Республики Дагестан и других южных регионов России.

**Ключевые слова:** *Eremias velox caucasica*, кавказская быстрая ящурка, половозрастная структура, состояние популяции.

**Введение**

Быстрая ящурка (*Eremias velox* Pallas, 1771) – один из наиболее проворных и стремительных видов ящериц нашей герпетофауны. Из-за этой особенности ее поведения материалы, касающиеся ее экологии, не столь многочисленны, как для других видов пустынных ящериц.

Быстрая ящурка принадлежит к евразийскому роду *Eremias* и служит примером одного из наиболее таксономически сложных видов в семействе Lacertidae [1]. В настоящее время признано, что данный вид является сложной совокупностью более или менее обособленных популяций и подвидов семи кладов [2]. Из четырех известных подвидов на территории России обитает только один – кавказская быстрая ящурка (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928). Она встречается в Нижнем Поволжье, Восточном Предкавказье и Дагестане, а кроме того, в Азербайджане, а также Западном и Южном Казах-

стане. Номинативный подвид *Eremias velox* Pallas, 1771 заселяет большую часть ареала в пределах Казахстана, Средней Азии, Восточного Закавказья, Северного и Северо-Восточного Ирана, Северо-Западного Китая и Северного Афганистана. Подвид *Eremias velox roborowskii* Bedriaga, 1912 живет на северо-востоке Китая. Четвертый подвид – *Eremias velox borkini* Eremchenko & Panfilov, 1999 – обитает в Иссык-Кульской котловине Киргизии [2]. Недавние исследования мтДНК подтверждают подвидовой статус первых трех подвидов [3]. По современным сведениям [4], эндемичный подвид *Eremias velox roborowskii*, обитающий в Северо-Западной части Китая (Турфанская впадина), с высокой степенью вероятности (72%) выделен в самостоятельный вид на основании морфологических различий, а также молекулярных и географических данных.

В Дагестане данный вид sporadically встречается на песчаных массивах Терско-Сулакской и Терско-Кумской низменностей и на прибрежных песках Каспийского моря [5–9]. Относительно недавно ящурки найдены и в юго-восточных предгорьях Дагестана [10].

Популяция, обитающая на песчаном массиве Сарыкум в границах природного заповедника «Дагестанский», требует особого внимания, поскольку, как и остальные пресмыкающиеся псаммофилы этой территории, является типичным примером «островного местообитания» или экологического изолята. Как мы уже писали [11], изучение таких популяций наземных позвоночных животных особенно актуально, поскольку фрагментация ландшафтов, вызванная антропогенной деятельностью и сукцессионными процессами, становится нормой пространственного распределения большинства видов. Понимание перспектив выживания видов в подобных условиях пространственного распределения необходимо для решения глобальной экологической проблемы сохранения биологического разнообразия.

Часть популяции быстрой ящурки на песчаном массиве Сарыкум подвержена фактору беспокойства из-за высокой рекреационной нагрузки на территорию. Вторым негативным фактором является зарастание песков – процесс, повсеместно происходящий в последние полтора десятилетия в пустынных и полупустынных регионах России и сопредельных стран. Зарастание песков приводит к сокращению характерных биотопов и, как результат, к сокращению численности обитающих здесь псаммофильных видов рептилий [12–15].

Цель данного исследования – выяснение особенностей половозрастной структуры быстрой ящурки как показателя состояния популяции на примере изолированной группировки вида. Предлагаемые материалы служат начальным этапом изучения особенностей динамики популяции вида под влиянием перечисленных изменений окружающей среды.

## 1. Материалы и методы

Данные по половозрастной структуре быстрой ящурки собраны в первой декаде мая 2022 г. Географические координаты территории исследований: N 43°01'7799" E 47°23'6083". Для работы выбрано поселение вида, живущее под основной песчаной грядой Сарыкума на малопосещаемой туристами выровненной площадке, поэтому беспокойство животных сведено к минимуму.

На данной площадке отловлены, померены и помечены почти все встреченные ящерицы, общей численностью 49 особей: 10 самцов, 17 самок и 22 неполовозрелые ящерицы.

В работе использован набор стандартных методов. Для опознавания животных и определения их возрастной группы у пойманных ящурок измеряли длину тела с точностью до 1 мм, вес с точностью до 0.1 г, а также идентифицировали пол и возраст. На спину спиртовым маркером наносили временную метку (номер) и постоянную метку путем отрезания когтей на пальцах по стандартной форме [16, 17].

При анализе результатов использован метод построения диаграмм по длине тела. Статистическая оценка достоверности различий полученных данных выполнена с помощью непараметрического критерия Манна – Уитни.

## 2. Результаты и обсуждение

Общая площадь исследованного поселения быстрой ящурки составляет 0.5 га, соответственно локальная плотность – 98.5 ос/га. В литературе также есть подтверждающие данные о том, что на Сарыкуме численность данного вида максимальна для Дагестана [18]. На большей части ареала подвида *Eremias velox caucasica* плотность популяции гораздо ниже. Так, в Калмыкии она составляет 8–33 ос/га [7]. В различных точках Дагестана плотность вида варьирует от 3–5 до 25 ос/га. Наши данные близки к максимальному показателю плотности 90 ос/га, известному для Предкавказья [19]. Максимальная плотность вида в целом отмечена у номинативного подвида, обитающего на большей части ареала, в Средней Азии и Казахстане. В Северных Кызыл-Кумах плотность доходит до 130 ос/га, а в Северном Приаралье – до 200 ос/га [20].

Опубликованные материалы говорят о том, что в весенний сезон популяция быстрой ящурки включает три половозрастные группы: неполовозрелых особей, появившихся в результате сезона размножения предыдущего года, а также половозрелых самцов и самок. Половозрелость у быстрых ящурок в Дагестане, как и в других частях ареала, наступает в возрасте около года [21, 22]. Известно, что основной состав популяции быстрой ящурки меняется за 2–3 года [9], а общая продолжительность жизни может составлять 4–5 лет [18]. Последнее предполагает наличие в половозрелой части популяции нескольких возрастных групп.

Детальный анализ половозрастной структуры поселения мы начинаем с молодняка.

Неполовозрелые особи. В Дагестане большая часть самок за сезон размножения делает две кладки обычно из 2, реже 3–4 яиц [22]. У номинативного подвида размер кладок значительно больше: от 4–8 [23] до 4–12 яиц [24]. Сеголетки начинают выходить во второй половине июля с длиной тела 25–36 мм [25], а в конце апреля следующего года молодняк имеет длину тела 38–41 мм [22]. Наши данные аналогичны: размер тела неполовозрелых особей в начале мая составляет в среднем  $39.7 \pm 3.5$  мм в диапазоне от 35 до 46 мм. Неполовозрелые ящурки отличаются по окраске от взрослых: по спине проходят пять ровных черно-бурых полос, а нижняя часть бедер и хвоста ярко красного цвета.

Как известно [21, 22, 26], темп роста рептилий до наступления половой зрелости протекает интенсивно, а затем значительно замедляется. Существование двух кладок позволяет предположить наличие в начале следующего сезо-

на активности двух размерных групп молодняка. В наших материалах это подтверждается двухвершинным распределением неполовозрелых особей по длине тела (рис. 1).

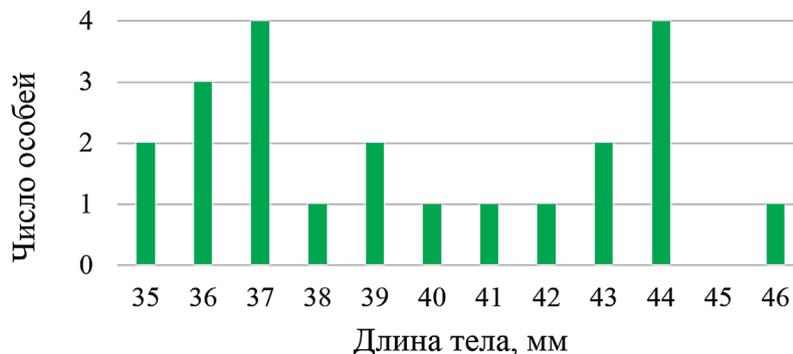


Рис. 1. Морфометрические данные неполовозрелых особей быстрой ящурки, *Eremias velox caucasica*, май 2022 г.

Половозрелые особи. Самцы. По материалам Хонякиной [22], длина тела половозрелых самцов составляет  $61.83 \pm 0.11$  в диапазоне от 55 до 74 мм. Средний размер тела самцов нашего поселения –  $64.0 \pm 6.1$  мм, но, как хорошо видно на диаграмме (рис. 2), самцы распадаются фактически на две размерно-возрастные группы.

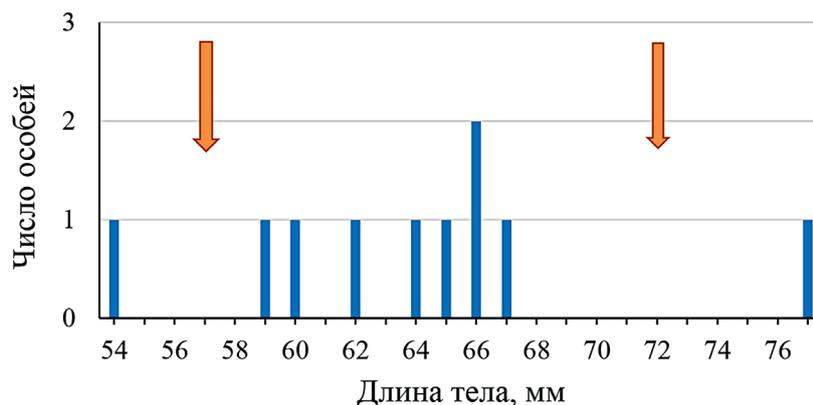


Рис. 2. Морфометрические данные самцов быстрой ящурки, *Eremias velox caucasica*, май 2022 г.

В начале размерного ряда стоит самец с длиной тела 54 мм. Очевидно, эта особь почти достигла размера половозрелых ящурок и может быть причислена к полувзрослым животным. В первую размерно-возрастную группу половозрелых животных входит большинство самцов с длиной тела от 59 до 67 мм, что в среднем составляет  $63.6 \pm 2.9$  мм. Это животные второго года жизни. Единственным представителем старшей размерно-возрастной группы является самец с длиной тела 77 мм. При скорости роста 3–8 мм за 25 мес. [27] можно полагать, что этот самец старше предыдущих на 1–2 года, т. е. находится на 3–4 году жизни.

Половозрелые особи. Самки. По опубликованным данным, длина тела половозрелых самок равна 52–69 мм, а средний размер –  $56.17 \pm 0.04$  мм [22]. Средний размер самок нашего поселения составляет  $58.4 \pm 3.0$  мм в диапазоне от 54 до 65 мм, но, как и самцы, самки распадаются на две размерно-возрастные группы (рис. 3).

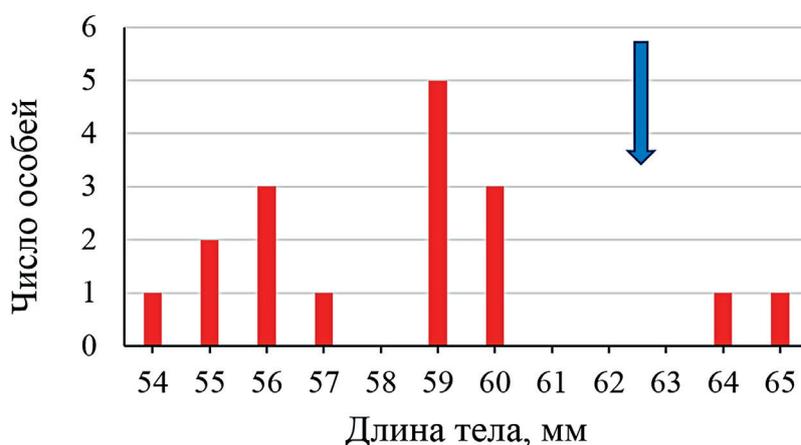


Рис. 3. Морфометрические данные самок быстрой ящурки, *Eremias velox caucasica*, май 2022 г.

К первой группе относится большинство особей с длиной тела от 54 до 60 ( $57.6 \pm 2.1$ ) мм. Это животные на втором году жизни. Вторая группа включает всего 2 ящерицы с длиной тела 64 и 65 мм. Учитывая особенности скорости роста вида [27], можно полагать, что животные второй группы старше предыдущих на 1–2 года, т. е. находятся на 3–4 году жизни.

Таким образом, основой половозрелой части популяции являются особи обоих полов на втором году жизни. Об этом свидетельствуют и материалы уже отмеченных исследователей.

Для вида характерен слабо выраженный половой диморфизм [22]. Один из его показателей – длина тела: самцы немного крупнее самок. Наши данные подтверждают это положение статистически. Расчет критерия Манна – Уитни при сравнении длины тела всех самцов и всех самок дает эмпирическое решение  $U_{\text{эмп}}$  (31.5), находящееся в зоне значимости ( $p < 0.05$ ). При сравнении размерно-возрастных групп самцов и самок на втором году жизни различие также находится в зоне значимости:  $U_{\text{эмп}} = 29$  ( $p < 0.05$ ).

Важным показателем состояния популяции служит соотношение половозрастных групп. Соотношение возрастных групп нашего поселения составляет 1:1.2 (неполовозрелые : половозрелые), что в целом свидетельствует о стабильности популяции. Соотношение общего числа самцов и самок равно 1:1.7 (самцы : самки). При оценке соотношения половых групп в основной части поселения, т. е. среди особей на втором году жизни, показатель равен 1:2. Преобладание в популяции самок отмечено и другими авторами ([18] – 1:1.1; [22] – 1:1.3). Численный перевес самок в популяции позвоночных животных служит критерием ее благополучия и показателем стабильности и роста [28].

### Заключение

Полученные в процессе исследования материалы по половозрастной структуре быстрой ящурки на песчаном массиве Сарыкум подтверждают наличие в популяции соответствующих половозрастных групп: неполовозрелых особей, самцов и самок. Детальный анализ показывает, что основу поселения составляют молодняк и половозрелые особи обоих полов на втором году жизни. Расчеты достоверно доказывают наличие полового диморфизма по длине тела: самцы крупнее самок. Высокая плотность населения (98 ос/га), соотношение возраст-

ных групп, близкое к единице, и преобладание самок среди половозрелых животных служат показателями стабильного состояния данной популяции.

Однако следует подчеркнуть, что кавказская быстрая ящурка (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928) требует особого внимания, поскольку в южных регионах России она включена в списки Красных книг Чеченской Республики [29], Калмыкии [30] и Северной Осетии – Алании [26] как вид, сокращающийся в численности. В Красной книге Республики Дагестан (2020) ящурка также числится по категории «сокращающийся в численности вид, находящийся в уязвимом положении» 2(VU). В Красном списке МСОП категория статуса вида – «вызывающий наименьшие опасения» (Least Concern, LC) [31].

Значительная рекреационная нагрузка на часть популяции вида на Сарыкуме и начавшийся процесс зарастания песков требуют особого внимания к видам, живущим в изолированных условиях. Мониторинг популяции быстрой ящурки, включенной в Красную Книгу Дагестана и других регионов, как и ряда других псаммофилов, имеет основополагающее значение в разработке научно обоснованных мер по сохранению видового разнообразия аридных экосистем.

Авторы планируют продолжение исследований популяций краснокнижных видов рептилий на песчаном массиве Сарыкум. Для *Eremias velox caucasica* предложенные в статье материалы являются продолжением исследований прошлого века, проведенных Зоей Петровной Хонякиной.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН. Авторы благодарят студентов Института экологии РУДН А.Г. Саакян, А.Б. Половину и В.А. Левшу, участвовавших в сборе материала.

#### Литература

1. Guo X., Dai X., Chen D., Papenfuss T.J., Ananjeva N.B., Melnikov D.A., Wang Y. Phylogeny and divergence times of some racerunner lizards (Lacertidae: *Eremias*) inferred from mitochondrial 16S rRNA gene segments // Mol. Phylogenet. Evol. 2011. V. 61, No 2. P. 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2011.06.022>.
2. Eremchenko V.K., Panfilov A.M. Taxonomic position and geographic relations of a lacertid lizard *Eremias velox* from the Issyk-Kul Lake depression, Tien Shan mountains, Kyrgyzstan // Sci. New Technol. Chem. Biol., 1999. No 1. P. 119–125.
3. Liu J., Ananjeva N.B., Chirikova M.A., Milto K.D., Guo X. Molecular assessment and taxonomic status of the rapid racerunner (*Eremias velox* complex) with particular attention to the populations in Northwestern China // Asian Herpetol. Res. 2014. V. 5, No 1. P. 12–25. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1245.2014.00012>.
4. Chirikova M.A., Dujsebayeva T.N., Liu J., Guo X. Geographical distribution and morphological variability of the rapid racerunner, *Eremias velox* (Pallas, 1771) (Reptilia, Lacertidae) in the eastern periphery of its range // Asian Herpetol. Res. 2019. V. 10, No 4. P. 230–245. <https://doi.org/10.16373/j.cnki.ahr.190009>.
5. Даревский И.С. Охрана амфибий и рептилий в заповедниках Кавказа // Амфибии и рептилии заповедных территорий / под ред. И.С. Даревского, В.Г. Кревера. М., 1987. С. 85–101.
6. Ждокова М.К. Быстрая ящурка // Красная книга Республики Калмыкия. Элиста: ЗАОр «НПП “Джангар”», 2013. Т. 1. Животные. С. 96–97.
7. Киреев В.А. Земноводные и пресмыкающиеся. Элиста: Калм. кн. изд-во, 1983. 112 с.
8. Тертышников М.Ф., Горовая В.И., Миронов Б.Б. Рептилии в степных экосистемах Ставрополя // Актуальные вопросы экологии и охраны природы степных экосистем и сопредельных территорий. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1994. Ч. 1. С. 157–158.
9. Хонякина З.П. Ящерицы Дагестана: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Махачкала, 1964. 20 с.

10. Мазанаева Л.Ф., Аскендеров А.Д., Султанова З.С. Фауна рептилий сухих юго-восточных предгорий Дагестана // Вопросы герпетологии: материалы 4-го съезда Герпетологического общества имени А.М. Никольского. СПб: Русская коллекция, 2011. С. 162–167.
11. Польшина Г.В., Польшина О.Е. Ушастая круглоголовка (*Phrynocephalus mystaceus* Pall.): состояние популяции на песчаном массиве Сарыкум // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2022. Т. 164, кн. 2. С. 28–341. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2022.2.328-341>.
12. Бондаренко Д.А., Перегонцев Е.А., Абдуназаров Б.Б., Сударев В.О. О современном состоянии герпетофауны песчаных массивов Ферганской долины (Узбекистан) // Герпетологические исследования в Казахстане и сопредельных странах: сборник научных статей / под ред. Т.Н. Дуйсебаевой. Алматы: АСБК СОПК, 2010. С. 246–248.
13. Лотиев К.Ю., Батхиев А.М. О деградации туранского герпетофаунистического комплекса в Терском песчаном массиве (Восточное Предкавказье) // Изв. вузов. Поволжск. регион. Ест. науки. 2019. № 2. С. 115–128. <https://doi.org/10.21685/2307-9150-2019-2-12>.
14. Сараев Ф.А., Пестов М.В. К кадастру рептилий Северного и Северо-Восточного Прикаспия // Герпетологические исследования в Казахстане и сопредельных странах: сборник научных статей / под ред. Т.Н. Дуйсебаевой. Алматы: АСБК СОПК, 2010. С. 172–191.
15. Табачишин В.Г., Завьялов Е.В., Табачишина Е.И. Пространственное размещение разноцветной ящурки *Eremias arguta* (Pallas, 1776) на севере ареала в Поволжье // Современ. герпетол. 2006. Т. 5–6. С. 117–124.
16. Mayhew W.W. Biology of the granite spiny lizard, *Sceloporus orcutti* // Am. Midl. Nat. 1963. V. 69, No 2. P. 310–327. <https://doi.org/10.2307/2422913>.
17. Tinkle D.W., Woodward D.W. Relative movements of lizards in natural populations as determined from receptive radii // Ecology. 1967. V. 48, No 1. P. 166–168. <https://doi.org/10.2307/1933431>.
18. Мазанаева Л.Ф. Кавказская быстрая ящурка // Красная книга Республики Дагестан. Махачкала: Тип. ИП Джамалудиной М.А., 2020. С. 529–531.
19. Тертышников М.Ф. Пресмыкающиеся Центрального Предкавказья. Ставрополь: Ставрополь-сервис-школа, 2002. 240 с.
20. Щербак Н.Н. Ящурки Палеарктики. Киев: Наукова думка, 1974. 294 с.
21. Сергеев А.М. Материалы по постэмбриональному росту рептилий // Зоол. журн. 1939. Т. 28, № 5. С. 888–903.
22. Хонякина З.П. Распространение и биология быстрой ящурки в Дагестане // Вопр. физиол., биохим., зоол. и паразитол. 1965. С. 111–125.
23. Андрушко А.М., Ланге Н.О., Емельянова Е.Н. Экологические наблюдения над рептилиями в районе г. Кизыл-Арват, станции Искандер и в районе г. Красноводска (Туркмения) // Вопр. экол. и биоценол. 1939. Вып. 4. С. 207–252.
24. Чернов С.А. Пресмыкающиеся – Reptilia // Животный мир СССР / под ред. Е.Н. Павловского, Б.С. Виноградова. М.; Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1948. Т. 2. Зона пустынь. С. 127–161.
25. Дунаев Е.А., Орлова В.Ф. Земноводные и пресмыкающиеся России: атлас-определитель. М.: Фитон+, 2012. 320 с.
26. Смирин Э.М., Ройтберг Е.С. Развитие исследований роста рептилий в направлениях, определенных А.М. Сергеевым // Зоол. журн. 2012. Т. 91, № 11. С. 1291–1301.
27. Брушко З.К. Ящерицы пустынь Казахстана. Алматы: Қонжық, 1995. 231 с.
28. Шилов И.А. Эколого-физиологические основы популяционных отношений у животных. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 261 с.
29. Красная книга Чеченской Республики (второе издание). Ростов н/Д.: ООО «Южный изд. дом», 2020. 480 с.

30. Красная книга Калмыкии / под ред. Н.Л. Очирова, В.М. Музаева, Б.И. Убушаева, В.Э. Бадмаева, В.Г. Позняк, Ж.В. Савранской. Элиста: ЗАОР «НПП «Джагар»», 2013. Т. 1. Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения животные. 200 с.
31. Central Asian racerunner // IUCN Red List. URL: <https://www.iucnredlist.org/species/157286/749469>. (дата обращения: 10.02.2023).

Поступила в редакцию 28.02.2023

Принята к публикации 12.08.2023

---

**Полынова Галина Вячеславовна**, кандидат биологических наук, доцент департамента рационального природопользования Института экологии

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы

ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, 117198, Россия

E-mail: [galinapolynova@mail.ru](mailto:galinapolynova@mail.ru)

**Полынова Ольга Евгеньевна**, кандидат географических наук, доцент департамента рационального природопользования Института экологии

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы

ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, 117198, Россия

E-mail: [olgapolynova@yandex.ru](mailto:olgapolynova@yandex.ru)

---

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 3, pp. 499–508

---

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.3.499-508

**Caucasian Rapid Racerunner (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928):  
The State of the Population on the Sarykum Sand Massif**

*G.V. Polynova\**, *O.E. Polynova\*\**

*Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia*

E-mail: \*[galinapolynova@mail.ru](mailto:galinapolynova@mail.ru), \*\*[olgapolynova@yandex.ru](mailto:olgapolynova@yandex.ru)

Received February 28, 2023; Accepted August 12, 2023

**Abstract**

This article describes the status of the Caucasian rapid racerunner (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928) population on the Sarykum sand massif. Data collected on its sex-age structure in the first decade of May 2022 were analyzed. Morphometric diagrams based on body length measurements (mm) were built. The results obtained show that the population consists of immature specimens and mature males and females. Adult animals can be divided into two age groups, namely, lizards aged two years and three years or more. The core of the population is made up of immature and two-year-old males and females. Sexual dimorphism related to body length was reliably determined by the nonparametric Mann–Whitney test: males turned out to be larger than females. Although the population is generally stable, it is still negatively affected by the recreational load on the Sarykum territory and the sand overgrowth. These two factors lead to changes in the biotope inhabited by *E. v. caucasica*. Therefore, it is important to carefully monitor the population of *E. v. caucasica* on the Sarykum sand massif as this species is listed in the Red Book of the Republic of Dagestan and other southern regions of Russia.

**Keywords:** *Eremias velox caucasica*, Caucasian rapid racerunner, sex-age structure, population status

**Acknowledgements.** This study was supported by the Strategic Academic Leadership Program of Peoples' Friendship University of Russia. We sincerely thank the students of the Institute of Environmental Engineering of Peoples' Friendship University of Russia who were willing to participate in the collection of field data: A.G. Saakyan, A.B. Polovina, and V.A. Levsha.

### Figure Captions

Fig. 1. Morphometric data for the immature specimens of *Eremias velox caucasica*, May 2022.

Fig. 2. Morphometric data for the male specimens of *Eremias velox caucasica*, May 2022.

Fig. 3. Morphometric data for the female specimens of *Eremias velox caucasica*, May 2022.

### References

1. Guo X., Dai X., Chen D., Papenfuss T.J., Ananjeva N.B., Melnikov D.A., Wang Y. Phylogeny and divergence times of some racerunner lizards (Lacertidae: *Eremias*) inferred from mitochondrial 16S rRNA gene segments. *Mol. Phylogenet. Evol.*, 2011, vol. 61, no. 2, pp. 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2011.06.022>.
2. Eremchenko V.K., Panfilov A.M. Taxonomic position and geographic relations of a lacertid lizard *Eremias velox* from the Issyk-Kul Lake depression, Tien Shan mountains, Kyrgyzstan. *Sci. New Technol. Chem. Biol.*, 1999, no. 1, pp. 119–125.
3. Liu J., Ananjeva N.B., Chirikova M.A., Milto K.D., Guo X. Molecular assessment and taxonomic status of the rapid racerunner (*Eremias velox* complex) with particular attention to the populations in Northwestern China. *Asian Herpetol. Res.*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 12–25. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1245.2014.00012>.
4. Chirikova M.A., Dujsebajeva T.N., Liu J., Guo X. Geographical distribution and morphological variability of the rapid racerunner, *Eremias velox* (Pallas, 1771) (Reptilia, Lacertidae) in the eastern periphery of its range. *Asian Herpetol. Res.*, 2019, vol. 10, no. 4, pp. 230–245. <https://doi.org/10.16373/j.cnki.ahr.190009>.
5. Darevskii I.S. Protection of amphibians and reptiles in the nature reserves of the Caucasus. In: Darevskii I.S., Krever V.G. (Eds.) *Amfibii i reptilii zapovednykh territorii* [Amphibians and Reptiles of Protected Areas]. Moscow, 1987, pp. 85–101. (In Russian)
6. Zhdokova M.K. Rapid racerunner. In: *Krasnaya kniga Respubliki Kalmykiya* [The Red Book of the Republic of Kalmykia]. Vol. 1: Animals. Elista, ZAOr "NPP "Dzhangar", 2013, pp. 96–97. (In Russian)
7. Kireev V.A. *Zemnovodnye i presmykayushchiesya* [Amphibians and Reptiles]. Elista, Kalmytskoe Kn. Izd., 1983. 112 p. (In Russian)
8. Tertyshnikov M.F., Gorovaya V.I., Mironov B.B. Reptiles in the steppe ecosystems of Stavropol. In: *Aktual'nye voprosy ekologii i okhrany prirody stepnykh ekosistem i sopredel'nykh territorii* [Current Problems of the Ecology and Protection of Steppe Ecosystems and Adjacent Territories]. Part 1. Krasnodar, Izd. Kuban. Gos. Univ., 1994, pp. 157–158. (In Russian)
9. Khonyakina Z.P. Lizards of Dagestan. *Extended Abstract of Cand. Biol. Sci. Diss.* Makhachkala, 1964, 20 p. (In Russian)
10. Mazanaeva L.F., Askenderov A.D., Sultanova Z.S. Reptile fauna of the dry southeastern foothills in Dagestan. *Voprosy gerpetologii: materialy 4-go s"ezda Gerpetologicheskogo obshchestva imeni A.M. Nikol'skogo* [Problems of Herpetology: Proc. 4th Congress of the A.M. Nikolsky Herpetological Society]. St. Petersburg, Russ. Kollekt., 2011, pp. 162–167. (In Russian)
11. Polynova G.V., Polynova O.E. Toad-headed agama (*Phrynocephalus mystaceus* Pallas): The state of the population on the Sarykum sand massif (Dagestan, Russia). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2022, vol. 164, no. 2, pp. 328–341. doi: 10.26907/2542-064X.2022.2.328-341. (In Russian)
12. Bondarenko D.A., Peregontsev E.A., Abdunazarov B.B., Sudarev V.O. About the current state of the herpetofauna of the sandy massifs of the Fergana Valley (Uzbekistan). In: Duisebaeva T.N. (Ed.) *Gerpetologicheskie issledovaniya v Kazakhstane i sopredel'nykh stranakh: sbornik nauchnykh statei* [Herpetological Research in Kazakhstan and Neighboring Countries: A Collection of Articles]. Almaty, ASBK SOPK, 2010, pp. 246–248. (In Russian)
13. Lotiev K.Yu., Batkhev A.M. On a degradation of the Turanian herpetofaunistic complex in the Tersk

- sand massif (Eastern Pre-Caucasian region). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Povolzh. Reg. Estestv. Nauki*, 2019, no. 2, pp. 115–128. <https://doi.org/10.21685/2307-9150-2019-2-12>. (In Russian)
14. Saraev F.A., Pestov M.V. Additions to the inventory of reptiles of the northern and northeastern Caspian Sea region. In: Duisebaeva T.N. (Ed.) *Gerpetologicheskie issledovaniya v Kazakhstane i sopredel'nykh stranakh: Sbornik nauchnykh statei* [Herpetological Research in Kazakhstan and Neighboring Countries: A Collection of Articles]. Almaty, ASBK SOPK, 2010, pp. 172–191. (In Russian)
  15. Tabachishin V.G., Zav'yalov E.V., Tabachishina E.I. Distribution of the steppe-runner *Eremias arguta* (Pallas, 1776) in the north of its range in the Volga region. *Sovrem. Gerpetol.*, 2006, vols. 5–6, pp. 117–124. (In Russian)
  16. Mayhew W.W. Biology of the granite spring lizard, *Sceloporus orcutti*. *Am. Midl. Nat.*, 1963, vol. 69, no. 2, pp. 310–327. <https://doi.org/10.2307/2422913>.
  17. Tinkle D.W., Woodward D.W. Relative movements of lizards in natural populations as determined from receptive radii. *Ecology*, 1967, vol. 48, no. 1, pp. 166–168. <https://doi.org/10.2307/1933431>.
  18. Mazanaeva L.F. Caucasian rapid racerunner. In: *Krasnaya kniga Respubliki Dagestan* [The Red Book of the Republic of Dagestan]. Makhachkala, Tip. IP Dzhamaludinovi M.A., 2020, pp. 529–531. (In Russian)
  19. Tertysnikov M.F. *Presmykayushchiesya Tsentral'nogo Predkavkaz'ya* [Reptiles of the Central Ciscaucasia]. Stavropol, Stavropol'-Servis-Shkola, 2002. 240 p. (In Russian)
  20. Shcherbak N.N. *Yashchurki Palearktiki* [Racerunners of the Palearctic]. Kyiv, Naukova Dumka, 1974. 294 p. (In Russian)
  21. Sergeev A.M. Some materials on the postembryonic growth of reptiles. *Zool. Zh.*, 1939, vol. 28, no. 5, pp. 888–903. (In Russian)
  22. Khonyakina Z.P. Distribution and biology of the rapid racerunner in Dagestan. *Vopr. Fiziol., Biokhim., Zool. Parazitol.*, 1965, pp. 111–125. (In Russian)
  23. Andrushko A.M., Lange N.O., Emel'yanova E.N. Ecological observations on reptiles in the area of the city of Kizyl-Arvat, Iskander station and in the area of the city of Krasnovodsk (Turkmenistan). *Vopr. Ekol. Biotsenol.*, 1939, no. 4, pp. 207–252. (In Russian)
  24. Chernov S.A. Reptiles – Reptilia. In: Pavlovsky E.N., Vinogradov B.S. (Eds.) *Zhivotnyi mir SSSR* [Animal World of the USSR]. Vol. 2: Desert zone. Moscow, Leningrad, Izd. Akad. Nauk SSSR, 1948, pp. 127–161. (In Russian)
  25. Dunaev E.A., Orlova V.F. *Zemnovodnye i presmykayushchiesya Rossii: atlas-opredelitel'* [Amphibians and Reptiles of Russia: An Atlas for Identification]. Moscow, Fiton+, 2012. 320 p. (In Russian)
  26. Smirina E.M., Roitberg E.S. On the studies of reptile growth as defined by A.M. Sergeev. *Zool. Zh.*, 2012, vol. 91, no. 11, pp. 1291–1301. (In Russian)
  27. Brushko Z.K. *Yashcheritsy pustyn' Kazakhstana* [Lizards of Kazakhstan Deserts]. Almaty, Konzhyk, 1995. 231 p. (In Russian)
  28. Shilov I.A. *Ekologo-fiziologicheskie osnovy populyatsionnykh otnoshenii u zhivotnykh* [Ecological and Physiological Backgrounds of the Interaction among Animal Populations]. Moscow, Izd. Mosk. Univ., 1977. 261 p. (In Russian)
  29. *Krasnaya kniga Chechenskoj Respubliki (vtoroe izdanie)* [The Red Book of the Chechen Republic (2nd Ed.)]. Rostov-on-Don, OOO “Yuzhn. Izd. Dom”, 2020. 480 p. (In Russian)
  30. Ochirov N.L., Muzaev V.M., Ubushaev B.I., Badmaev V.E., Poznyak V.G., Savranskaya Zh.V. (Eds.) *Krasnaya kniga Kalmykii* [The Red Book of Kalmykia]. Vol. 1: Rare and endangered animals. Elista, ZAO “NPP “Dzhangar”, 2013. 200 p. (In Russian)
  31. Central Asian racerunner. *IUCN Red List*. URL: <https://www.iucnredlist.org/species/157286/749469>.

Для цитирования: Полюнова Г.В., Полюнова О.Е. Кавказская быстрая ящурка (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928): состояние популяции на песчаном массиве Сарыкум // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 499–508. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.499-508>.

For citation: Polynova G.V., Polynova O.E. Caucasian rapid racerunner (*Eremias velox caucasica* Lantz, 1928): The state of the population on the Sarykum sand massif. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 499–508. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.499-508>. (In Russian)