

Ученые записки Казанского университета.

Серия Естественные науки

2024

Т. 166, 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.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Г.К. Будников – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

А.С. Бяков – д-р геол.-минер. наук, доц., Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт

им. Н.А. Шило ДВО РАН, г. Магадан, Россия

А.А. Варнек – канд. хим. наук, д-р теоретической химии, проф., Страсбургский университет, г. Страсбург, Франция

О.П. Ермолаев – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Р.И. Жданов – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

И.Б. Ившина – 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. Либонати – д-р мед. наук, почетный проф., Университет Вероны, г. Верона, Италия

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. Нургалиев – 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. Переведенцев – 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

Н.Ю. Степанова – д-р биол. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Р.Н. Хазипов – д-р мед. наук, Средиземноморский институт нейробиологии, г. Марсель, Франция; Казанский федеральный

университет, г. Казань, Россия

Ф. Хеллер – д-р наук, почетный проф., Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, г. Цюрих, Швейцария

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 ПИ № 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, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Телефон: (843) 233-73-01; e-mail: uz.ku@kpfu.ru; сайт: <https://uzakuesc.elpub.ru>

Дата выхода в свет 20.09.2024. Формат 70×108/16.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 15,39.

Уч.-изд. л. 12,16. Тираж 300 экз. Заказ 47/8

Отпечатано в типографии Издательства

Казанского университета

420008, Российская Федерация, Республика Татарстан,

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

2024

Vol. 166,

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

Aleksander S. Biakov – Doctor of Geology and Mineralogy, Associate Professor, North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute
n. a. N.A. Shilo, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Magadan, 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

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

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

Nadezhda Yu. Stepanova – Doctor of Biology, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Alexandre Varnek – PhD in Chemistry, Professor, Habilitation in Theoretical Chemistry, University of Strasbourg, Strasbourg, France

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, Republic of Tatarstan, 420008 Russia

Phone: (843) 233-73-01; e-mail: uz.ku@kpfu.ru; website: <https://uzakuesc.elpub.ru>

Date of publication: September 20, 2024. Page size: 70×108/16.

Offset printing. Conventional printing sheet: 15.39. Publisher's

signature: 12.16. Circulation: 300 copies. Order: 47/8

Printed in KFU Publishing House

ul. Prof. Nuzhina 1/37, Kazan,

Republic of Tatarstan, 420008 Russia

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А.</i> Асимметризация индаценового остова в молекулах монобромсодержащих производных BODIPY: эксперимент и теория.....	373
<i>Гармонов С.Ю., Салахов И.А., Юсупова Л.М.</i> Определение биологически активных хлорнитрозамещенных бензофуруксанов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	387
<i>Шайдарова Л.Г., Поздняк А.А., Гедмина А.В., Будников Г.К.</i> Селективное вольтамперометрическое определение парацетамола и ацикловира на электроде, модифицированном восстановленным оксидом графена и частицами золота	401
<i>Оськин П.В., Дмитриева Е.Д., Машкович А.К., Ковалева А.А.</i> Определение восстановительной емкости гуминовых кислот в реакциях с различными комплексами Fe(III)	414
<i>Королев В.А., Бабкина Л.А., Фелькер Е.В., Усачев М.А., Чертова Р.Ю., Ячменева Л.А., Чурилин М.И., Артемова И.А., Магомедова Д.Р.</i> Методические подходы к оценке содержания активных форм кислорода и продуктов перекисного окисления липидов	430
<i>Tlili M.L., Hammoudi R., Touati S., Belimi A., Lamoudi S.</i> Antioxidant and antidiabetic properties of the water extract from Sigoise olive cultivar (<i>Olea europaea</i> L.), El Oued region (Algeria)	445
<i>Кирьянова Т.Д., Егорова Д.О.</i> Особенности разложения моногидроксибифенилов аэробными штаммами, изолированными из бактериальных ассоциаций–деструкторов ароматических поллютантов	459
<i>Гончаров Г.А., Соктеев Б.Р., Ляпина Е.Е., Фархутдинов И.М.</i> Эколого-геохимическая оценка состояния территории города Уфы по данным изучения листьев тополя (<i>Populus balsamifera</i> L.).....	476
<i>Светашиева Д.Р., Очеретный М.А., Бакун О.И.</i> Тяжелые металлы в донных отложениях Северного Каспия в 2012–2021 гг.	495
<i>Кнауб Р.В.</i> Влияние волновых циклов на структурные изменения в развитии типов и подтипов природных катастроф на глобальном уровне	513
<i>Шайбеков Р.И., Шмакова А.М., Тропников Е.М., Игнатьев Г.В.</i> Новые петрографические и минералого-геохимические данные для участка Маленький (Пай-Хой, Ненецкий автономный округ).....	525
<i>Ivanov A.O., Izokh N.G.</i> Fish assemblage from the Givetian (Middle Devonian) of the Kuznetsk Basin, Russia.....	548

CONTENTS

<i>Frantsuzova L.V., Gerasimova D.P., Lodochnikova O.A.</i> Asymmetrization of the indacene core in the molecules of monobromine-containing BODIPY derivatives: Experiment and theory	373
<i>Garmonov S.Yu., Salakhov I.A., Yusupova L.M.</i> Determination of biologically active chloro-nitro-substituted benzofuroxans by high-performance liquid chromatography	387
<i>Shaidarova L.G., Pozdnyak A.A., Gedmina A.V., Budnikov H.C.</i> Selective voltammetric determination of paracetamol and acyclovir on an electrode modified with reduced graphene oxide and gold particles	401
<i>Oskin P.V., Dmitrieva E.D., Mashkovich A.K., Kovaleva A.A.</i> Determination of the reducing capacity of humic acids in reactions with different Fe(III) complexes	414
<i>Korolev V.A., Babkina L.A., Felker E.V., Usachev M.A., Chertova R.Y., Yachmeneva L.A., Churilin M.I., Artyomova I.A., Magomedova D.R.</i> Methodological approaches to the assessment of the content of reactive oxygen species and lipid peroxidation products	430
<i>Tlili M.L., Hammoudi R., Touati S., Belimi A., Lamoudi S.</i> Antioxidant and antidiabetic properties of the water extract from Sigoise olive cultivar (<i>Olea europaea</i> L.), El Oued region (Algeria)	445
<i>Kir'yanova T.D., Egorova D.O.</i> Degradation of mono-hydroxybiphenyls by aerobic strains isolated from the bacterial associations breaking down aromatic pollutants	459
<i>Goncharov G.A., Soktoev B.R., Lyapina E.E., Farhutdinov I.M.</i> Ecological and geochemical assessment of the urban environment in the Ufa city based on the study of poplar leaves (<i>Populus balsamifera</i> L.)	476
<i>Svetasheva D.R., Ocheretny M.A., Bakun O.I.</i> Heavy metals in the bottom sediments of the Northern Caspian Sea region during the period from 2012 to 2021	495
<i>Knaub R.V.</i> The influence of wave cycles on structural changes in the global development of natural disaster types and subtypes	513
<i>Shaibekov R.I., Shmakova A.M., Tropnikov E.M., Ignatiev G.V.</i> New insights into the petrography and mineralogy of the Malenkiy site (Pay-Khoy, Nenets Autonomous District)	525
<i>Ivanov A.O., Izokh N.G.</i> Fish assemblage from the Givetian (Middle Devonian) of the Kuznetsk Basin, Russia	548

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.6 + 544.1

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.373-386

АСИММЕТРИЗАЦИЯ ИНДАЦЕНОВОГО ОСТОВА В МОЛЕКУЛАХ МОНОБРОМСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Л.В. Французова¹, Д.П. Герасимова¹, О.А. Лодочникова^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский
научный центр РАН», г. Казань, 420088, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань 420008, Россия

Аннотация

Проанализирована молекулярная структура и кристаллическая упаковка трех новых соединений BODIPY с атомом брома в α -, β -, и γ -положении. Впервые показана асимметризация центрального сопряженного фрагмента, степень выраженности и локализация которой определяется положением заместителя относительно борфторидного ядра молекулы.

Ключевые слова: несимметричные замещенные люминофоры BODIPY, π -стэкинг.

Введение

Люминофоры семейства борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) обладают важными физико-химическими свойствами, такими как: интенсивные поглощение и флуоресценция в видимой области спектра, биосовместимость и нетоксичность, высокие фото- и термостабильность, широкие возможности дизайна структуры молекул под конкретную практическую задачу. Органические люминофоры чаще всего используются в качестве тонких пленок и кристаллов, например для применения в оптоэлектронике, органических светодиодах (OLED) и органических полевых транзисторах (OFETS). Использование органических красителей BODIPY в области биомедицины достаточно проблематично, так как, находясь в физиологических водных средах или липидных структурах, молекулы начинают агрегировать. Находясь в агрегированном состоянии, люминофоры семейства BODIPY могут частично или полностью терять свои флуоресцирующие свойства. Поэтому исследование их кристаллической структуры на предмет ассоциации различного типа актуально [1–4].

Протяженная π -система индаценового остова обуславливает тенденцию молекул BODIPY к самоассоциации в кристаллах и пленках за счет π -стэкинга. Введение различных по размеру и природе заместителей в разные положения индаценового остова определяет тип надмолекулярного ассоциата и дает возможность варьировать их свойства.

Ключевым фактором, определяющим способность молекул BODIPY к стэкинг-взаимодействиям, является сопряжение в протяженной π -системе. В основ-

ном исследованы симметрично замещенные молекулы, и симметрия правой и левой половин молекулы не вызывает сомнений, что подтверждается результатами исследований их структуры в кристаллах. В рамках данной работы нами исследованы три несимметрично замещенных производных данного ряда, содержащих атом брома в разных положениях. Задачей исследования являлось выявление влияния несимметричного замещения в индаценовом остоле производных BODIPY на искажение геометрии молекул как в кристалле по данным рентгеноструктурного анализа, так и в газовой фазе методом квантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть

2.1. Монокристалльное рентгеноструктурное исследование соединений 1-3 выполнены на дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy S (Ригаку, Япония) [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$] при температуре $T = 100(2) \text{ K}$. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием пакета программы CrysAlisPro. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием SHELXT [5] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программ SHELXL [6] в пакете программ Olex2 [7]. Координаты атомов водорода рассчитаны на основании стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [8] и Mercury [9]. Кристаллографические данные структур **1-3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных с регистрационными номерами 2207499, 2207500, 2207501.

2.2. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием программного обеспечения Gaussian 16 [10]. Оптимизация геометрии выполнялась без ограничений по симметрии. Использовали гибридный функционал WB97XD [11] и базисный набор cc-pVTZ [12]. Топологический анализ функции распределения электронной плотности выполнен в рамках теории «Атомы в молекулах» [13] с использованием программы AIMAll (версия 10.05.04) [14].

Результаты и обсуждение

Нами исследована кристаллическая структура соединений трех монобромзамещенных производных BODIPY (схема 1).



Схема 1. Структурные формулы соединений **1-3**

Кристалл соединения **1**, содержащий бромный заместитель в α -положении индаценового остова молекулы, относится к моноклинной сингонии, структура расшифрована в пространственной группе $P2_1/n$ с одной независимой молекулой (рис. 1, а). В молекуле **1** единственный атом брома разупорядочен по двум γ -положениям с преимущественным его содержанием в одном из них (соотношение 4:1). За счет π - π -взаимодействия формируются бесконечные стэкинг-колонны (рис. 1, б). Площадь перекрытия ароматических систем составляет примерно треть π -системы (рис. 2).

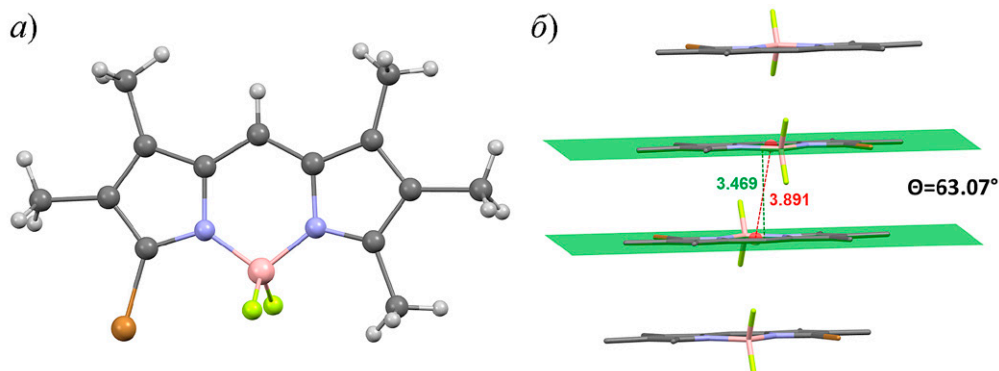


Рис. 1. а) Геометрия молекулы в кристалле **1**, разупорядоченность атома брома не показана с целью упрощения рисунка; б) Стэкинг-колонна молекул **1** в кристалле. Красным пунктиром отмечено расстояние между центроидами ароматических систем, зеленым – межплоскостное расстояние, указан угол скольжения

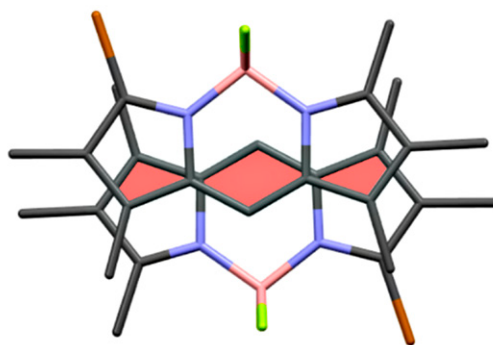


Рис. 2. Диаграмма перекрытия π -систем молекул **1** в кристалле

Структура кристалла соединения **2** с бромным заместителем в β -положении индаценового остова молекулы расшифрована в моноклинной пространственной группе $P2_1$ с одной независимой молекулой (рис. 3, а). В молекуле **2** единственный атом брома разупорядочен по двум β -положениям с соотношением заселенностей 2:1. В кристалле реализуются стэкинг-взаимодействия, посредством которых образуется ассоциат типа бесконечной колонны (рис. 3, б). При рассмотрении проекции колонны на фрагмент BODIPY наблюдается площадь перекрытия, аналогичная кристаллу **1**.

Соединение **3** содержит атом брома в γ -положении индаценового остова, а также алкильные заместители (рис. 4, а). Кристалл соединения **3**, в отличие от соединений **1** и **2**, принадлежит к орторомбической сингонии, его структура расшифрована в пространственной группе $Pnma$ с $Z'=0.5$ (рис. 4, а). Атом брома

локализован в одном из γ -положений. Площадь перекрывания π -систем молекул **3** (рис. 4, б) в кристалле аналогична кристаллам **1** и **2**, рассмотренным ранее.

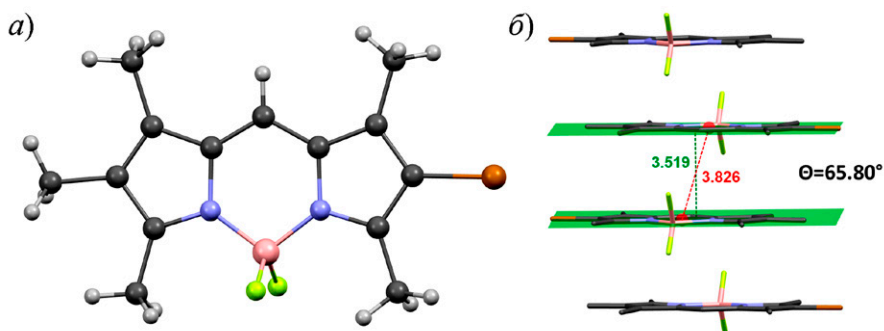


Рис. 3. а) Геометрия молекулы в кристалле **2**, разупорядоченность атома брома не показана с целью упрощения рисунка; б) Стэкинг-колонна соединения **2**. Красным пунктиром отмечено расстояние между центроидами ароматических систем, зеленым – межплоскостное расстояние, указан угол скольжения

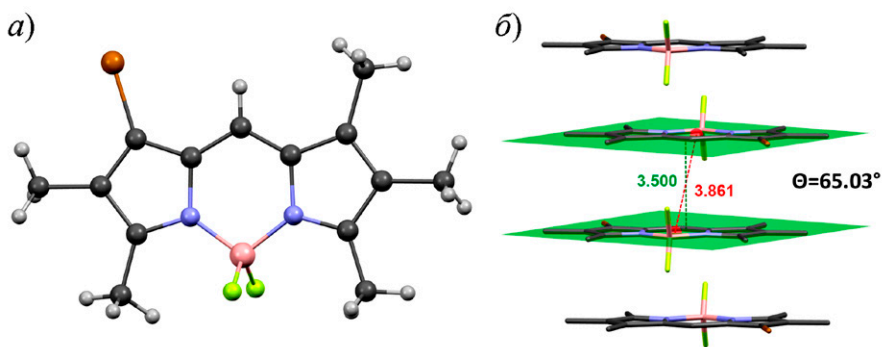


Рис. 4. а) Геометрия молекулы в кристалле **3**; б) Стэкинг-колонна соединения **3**, красным пунктиром отмечено расстояние между центроидами ароматических систем, зеленым – межплоскостное расстояние, указан угол скольжения

Исследованные ранее производные BODIPY имели симметричное замещение π -системы, поскольку содержали одинаковые атомы в эквивалентных положениях левого и правого пятичленных циклов, и/или заместитель в *мезо*-положении. Поэтому и в кристалле геометрия правой и левой части не имела существенных отличий, выходящих за рамки погрешностей. Однако при переходе к моногалогенсодержащим соединениям **1-3**, содержащим атом галогена в одном из α -, β - или γ -положений, отмечены различия между геометрией правой и левой части и было принято решение проанализировать это явление, подробно рассмотрев разницу геометрии в кристалле и выполнив квантово-химические расчеты оптимизированной геометрии молекул, а также топологический расчет вычисленной электронной плотности.

Проведен анализ Кембриджского банка структурных данных (CCDC) на наличие структур, содержащих один атом галогена в α -, β - или γ -положении, и при этом симметрично замещенных по остальным эквивалентным положениям фрагмента BODIPY. Не было обнаружено симметричных бром-, фтор-, иод- и хлор- монозамещенных молекул BODIPY в α - и γ -положениях. Есть примеры симметричных молекул с занятым β -положением. Для брома и иода известно

три примера, причем почти все молекулы содержат ароматический заместитель в *мезо*-положении [15–19]. Для фтора было найдено два случая симметричного замещения β -положения [20]. С хлором известна всего одна такая молекула [21]. В большинстве случаев молекулы кристаллов, содержащих в β -положении атом иода или брома, оказываются в разупорядоченном состоянии. Для фтора такой особенности не наблюдается. Отметим, что авторами оригинальных работ, перечисленных выше, не обсуждался вопрос сохранения симметрии фрагмента BODIPY при несимметричном замещении одним атомом галогена, в то время как это интересный структурный момент.

Переход от геометрии молекулы в кристалле к вычисленной позволил нам избавиться от эффекта разупорядоченности атомов брома в структурах **1** и **2** и учесть эффект атома брома «в чистом виде». В качестве «эталона» для сравнения геометрии нами была взята геометрия гексаметил-производного BODIPY (метильные группы во всех α -, β - и γ -положениях) из КБСД (рефкод ASECOS) (рис. 5).

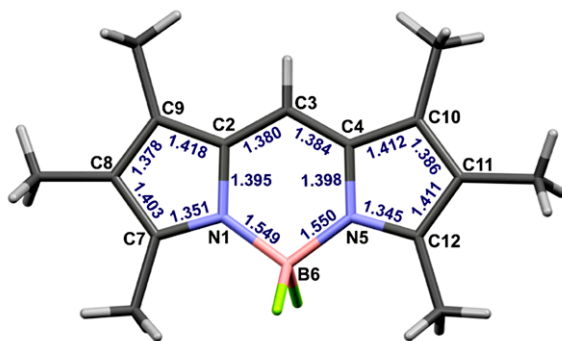


Рис. 5. Структура «эталона» ASECOS с указанными длинами связей

В молекуле **1** единственный атом брома разупорядочен по двум γ -положениям с преимущественным его содержанием в одном из них (соотношение 4:1), что дает нам право говорить об одной половине молекулы как основной, бромсодержащей, а о второй – как об обедненной атомом брома. Что касается геометрии в кристалле, то половины молекулы практически симметричны, за исключением связи N–C(Br): она существенно длиннее в бромсодержащей части молекулы (N5–C12 в сравнении с N1–C7) (рис. 6).

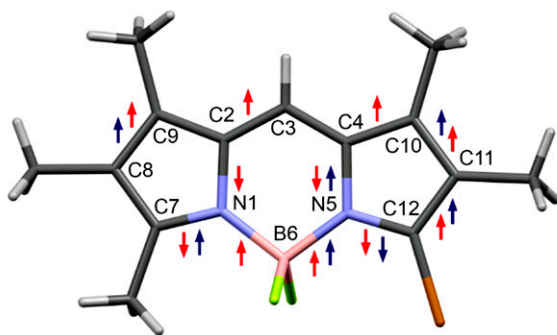


Рис. 6. Изменение длин связей молекулы **1** относительно «эталона» (синие стрелки соответствуют данным РСА, красные – данным квантово-химических расчетов)

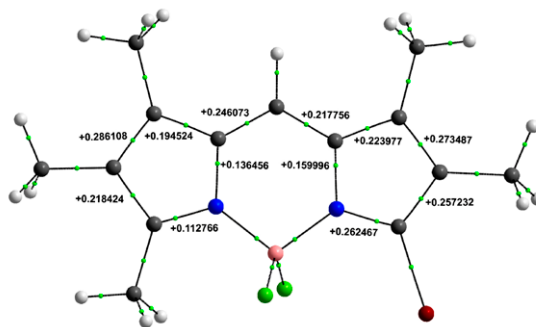
В то же время оптимизация геометрии нивелирует эту разницу, однако она появляется практически по всем связям сопряженного фрагмента (табл. 1). Наше особое внимание привлёк мостиковый фрагмент C2–C3–C4, по которому сопряжение передается от одного пятичленного цикла другому – в оптимизированной геометрии молекулы **1** наблюдается его асимметрия – связь C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) короче, чем аналогичная связь C3–C4 (бромсодержащий фрагмент).

Табл. 1

Длины связей молекулы **1**

Основная бромсодержащая половина молекулы			Обедненная атомом брома половина молекулы			Отличие от длины связи в эталоне	
Связь	РСА	Расчет	Связь	РСА	Расчет	Δ РСА	Δ Расчет
N5–B6	1.551(4)	1.56	N1–B6	1.559(5)	1.56	0.008	0.0072
N5–C12	1.362(4)	1.34	N1–C7	1.335(5)	1.34	0.027	0.0012
N5–C4	1.398(4)	1.39	N1–C2	1.406(4)	1.39	0.008	0.0002
C11–C12	1.412(5)	1.41	C7–C8	1.408(5)	1.42	0.004	0.0136
C11–C10	1.396(5)	1.40	C8–C9	1.386(5)	1.39	0.010	0.0081
C10–C4	1.413(5)	1.41	C9–C2	1.420(5)	1.42	0.007	0.0093
C4–C3	1.388(5)	1.39	C2–C3	1.382(5)	1.38	0.006	0.0144

Вычисленная электронная плотность молекулы была привлечена нами в основном с целью анализа эллиптичности аналогичных связей левой и правой половины. Как известно, величина эллиптичности показывает вклад в связь π -компоненты (иными словами, характеризует степень кратности связи) [22–23]. При сопоставлении значений эллиптичности аналогичных связей левой и правой половин молекулы можно увидеть существенное нагнетание π -плотности на связи пятичленного гетероцикла, при котором находится атом брома, в сравнении с другим пятичленным циклом, а также повышение π -плотности на связи мостикового фрагмента C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) (рис. 7). Последнее обстоятельство хорошо коррелирует с изменениями длин связей (более короткой связи соответствует большее значение эллиптичности).

Рис. 7. Эллиптичность связей молекулы **1** по данным топологического анализа

В молекуле **2** единственный атом брома разупорядочен по двум β -положениям с соотношением заселенностей 2:1 – таким образом, данные РСА позволяют

нам обсуждать левую и правую половины молекулы как более и менее обогащенные атомом брома. Асимметрия в длинах связей выражена сильнее, чем в кристалле **1** – так, во фрагменте C8–C9–C2–C3–C4–C10–C11 наблюдается своего рода альтернирование эффектов (удлинение – укорочение) связей по сравнению с аналогичными связями «эталонного» соединения (ASECOS) (рис. 8). Мостиковый фрагмент показывает наибольшую в ряду кристаллов **1–3** асимметрию, причем качественно картина такая же, как в кристалле **1** – удлиняется связь со стороны обогащенного бромом фрагмента и укорачивается с противоположной. Оптимизация геометрии нивелирует разницу в длинах связей левой и правой половин молекулы, за исключением мостикового фрагмента (табл. 2).

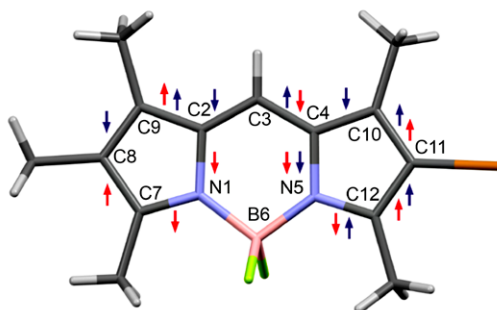


Рис. 8. Изменение длин связей молекулы **2** относительно «эталона» (синие стрелки соответствуют данным PCA, красные – данным квантово-химических расчетов)

Табл. 2

Длины связей молекулы **2**

Обогащенная атомом брома половина молекулы			Обедненная атомом брома половина молекулы			Отличие от длины связи в эталоне	
Связь	PCA	Расчет	Связь	PCA	Расчет	ΔPCA	ΔРасчет
N5–B6	1.553(7)	1.55	N1–B6	1.554(7)	1.55	0.001	0.0002
N5–C12	1.356(6)	1.34	N1–C7	1.345(6)	1.34	0.011	0.0058
N5–C4	1.388(6)	1.39	N1–C2	1.397(6)	1.39	0.009	0.0028
C11–C12	1.396(7)	1.41	C7–C8	1.412(7)	1.42	0.016	0.0107
C11–C10	1.384(7)	1.39	C8–C9	1.369(7)	1.39	0.015	0.0042
C10–C4	1.404(7)	1.41	C9–C2	1.426(6)	1.42	0.022	0.0105
C4–C3	1.413(6)	1.39	C2–C3	1.366(6)	1.38	0.047	0.0136

Сопоставление значений эллиптичности аналогичных связей левой и правой половин молекулы **2** демонстрирует картину, качественно сходную с молекулой **1** – существенное нагнетание π-плотности на связи пятичленного гетероцикла, при котором находится атом брома, в сравнении с другим пятичленным циклом, а также повышение π-плотности на связи мостикового фрагмента C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) (рис. 9).

В молекуле **3** единственный атом брома локализован в одном из эквивалентных γ-положений – это дает нам право полноценно обсуждать половины молекулы как бромсодержащую и бром-несодержащую. Геометрия молекулы **3** в кристалле показывает существенную асимметрию, качественно и количественно

примерно равную таковой в кристалле **1** – а именно, во фрагменте C8–C9–C2–C3–C4–C10–C11 наблюдается такое же альтернирование эффектов (удлинение – укорочение) связей (рис. 10). Мостиковый фрагмент асимметричен аналогичным кристаллам **1** и **2** образом – удлиняется связь со стороны бромсодержащего фрагмента и укорачивается с противоположной, количественно степень асимметрии можно оценить как соразмерную с кристаллом **1** (табл. 3).

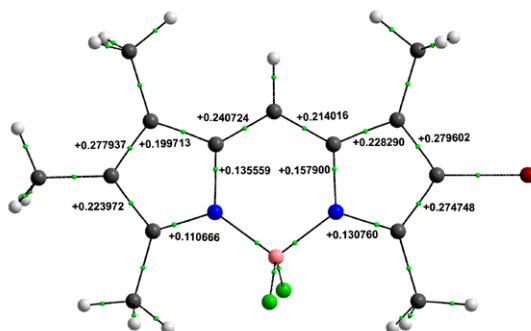


Рис. 9. Эллиптичность связей молекулы **2** по данным топологического анализа

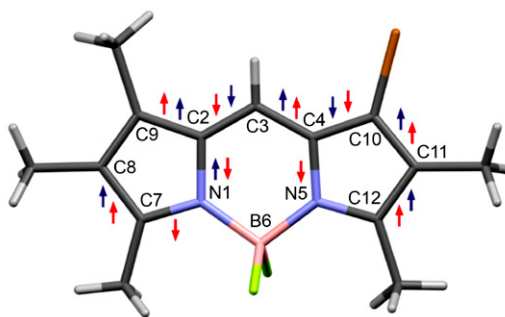


Рис. 10. Изменение длин связей молекулы **3** относительно «эталона» (синие стрелки соответствуют данным PCA, красные – данным квантово-химических расчетов)

Табл. 3

Длины связей молекулы **3**

Бромсодержащая половина молекулы			Не содержащая атом брома половина молекулы			Отличие от длины связи в эталоне	
Связь	PCA	Расчет	Связь	PCA	Расчет	Δ PCA	Δ Расчет
N5–B6	1.545(6)	1.55	N1–B6	1.554(6)	1.56	0.009	0.0033
N5–C12	1.354(6)	1.35	N1–C7	1.348(6)	1.33	0.006	0.0135
N5–C4	1.391(5)	1.38	N1–C2	1.407(5)	1.39	0.016	0.0078
C11–C12	1.410(6)	1.41	C7–C8	1.429(5)	1.43	0.019	0.0116
C11–C10	1.398(5)	1.39	C8–C9	1.388(6)	1.39	0.010	0.0061
C10–C4	1.399(7)	1.41	C9–C2	1.439(5)	1.43	0.040	0.0189
C4–C3	1.394(5)	1.39	C2–C3	1.365(7)	1.38	0.029	0.0179

Сопоставление значений эллиптичности аналогичных связей левой и правой половин молекулы **3** показывает картину, качественно сходную

с молекулами **1** и **2** – существенное нагнетание π -плотности на связи пятичленного гетероцикла, при котором находится атом брома, в сравнении с другим пятичленным циклом, а также повышение π -плотности на связи мостикового фрагмента C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) (рис. 11).

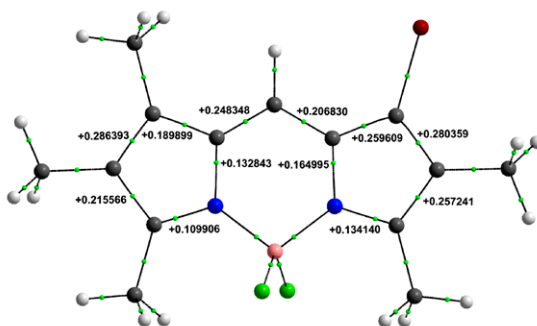


Рис. 11. Эллиптичность связей молекулы **3** по данным топологического анализа

Заключение

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что появление атома брома в α -, β -, или γ -положении приводит к асимметризации молекулы, что проявляется в альтернировании эффектов удлинения и укорочения связей. Асимметризация более выражена в верхней (противоположной фрагменту BF_2) части молекулы для β - и γ -замещенных монобромпроизводных и в нижней части молекулы для α -монобромпроизводного.

Благодарности. Физико-химические исследования проведены в ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН и выполнены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Квантово-химические расчеты выполнены при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Poddar M., Misra R. Recent advances of BODIPY based derivatives for optoelectronic applications // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 421. Art. 213462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213462>.
2. Bañuelos J. BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever? // *Chem. Rec.* 2016. V. 16, No 1. P. 335–348. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500238>.
3. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent Bodipy dyes: Versatility unsurpassed // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47, No 7. P. 1184–1201. <https://doi.org/10.1002/anie.200702070>.

4. Liu Z., Jiang Z., Yan M., Wang X. Recent progress of BODIPY dyes with aggregation-induced emission // *Front. Chem.* 2019. V. 7. Art. 712. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00712>.
5. Sheldrick G.M. SHELXT: Integrating space group determination and structure solution // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2014. V. 70, Pt. a1. P. C1437. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314085623>.
6. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2008. V. 64, Pt. 1. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>.
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339–341. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
8. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2009. V. 65, Pt. 2. P. 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
9. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 453–457. <http://dx.doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03. Wallingford: Gaussian, Inc., 2016.
11. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10, No 44. P. 6615–6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>.
12. Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, No 9. P. 6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
13. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Ser.: International Series of Monographs on Chemistry. V. 22. Oxford: Clarendon Press, 1990. xviii, 438 p.
14. Keith T.A. AIMAll (Version 19.10.12). URL: <https://aim.tkgristmill.com>.
15. Gorbe M., Costero A.M., Sancenón F., Martínez-Mañez R., Ballesteros-Cillero R., Ochando L.E., Chulvi K., Gotor R., Gil S. Halogen-containing BODIPY derivatives for photodynamic therapy // *Dyes Pigm.* 2019. V. 160. P. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.007>.
16. Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Gürek A., Zorlu Y., Çoşut B., Ayhan M.M. Halogen-bonded BODIPY frameworks with tunable optical features // *Chem. – Eur. J.* 2021. V. 27, No 5. P. 1603–1608. <https://doi.org/10.1002/chem.202003945>.
17. Prasannan D., Raghav D., Sujatha S., Hareendrakrishna kumar H., Rathinasamy K., Arunkumar C. Synthesis, structure, photophysical, electrochemical properties and antibacterial activity of brominated BODIPYs // *RSC Adv.* 2016. V. 6, No 84. P. 80808–80824. <https://doi.org/10.1039/C6RA12258B>.

18. Ayhan M.M., Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Zorlu Y., Coşut B. Carbon (sp³) tetrel bonding mediated BODIPY supramolecular assembly *via* unprecedented synergy of Csp³...N and Csp³...F pair interactions // CrystEngComm. 2021. V. 23, No 2. P. 268–272. <https://doi.org/10.1039/D0CE01640C>.
19. Гусева Г.Б., Антипа Е.В., Нуранеева Е.Н., Березин М.Б., Вьюгин А.И. Кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства моноиодзамещенного борфторидного комплекса дипирролилметена // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, Вып. 6. С. 1149–1154.
20. Huynh A.M., Menges J., Vester M., Dier T., Huch V., Volmer D.A., Jung G. Monofluorination and trifluoromethylation of BODIPY dyes for prolonged single-molecule detection // ChemPhysChem. 2016. V. 17, No 3. P. 433–442. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500869>.
21. Mu H., Miki K., Kubo T., Otsuka K., Ohe K. Substituted *meso*-vinyl-BODIPY as thiol-selective fluorogenic probes for sensing unfolded proteins in the endoplasmic reticulum // Chem. Commun. 2021. V. 57, No 14. P. 1818–1821. <https://doi.org/10.1039/D0CC08160D>.
22. Lopez C.S., de Lera A.R. Bond ellipticity as a measure of electron delocalization in structure and reactivity // Curr. Org. Chem. 2011. V. 15, No 20. P. 3576–3593. <http://dx.doi.org/10.2174/138527211797636228>.
23. Lopes T.O., Scalabrini Machado D.F., Risko C., Brédas J.-L., de Oliveira H.C.B. Bond ellipticity alternation: an accurate descriptor of the nonlinear optical properties of π -conjugated chromophores // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9, No 6. P. 1377–1383. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00478>.

Поступила в редакцию 15.03.2024

Принята к публикации 25.04.2024

Французова Любовь Вадимовна, аспирант, лаборант-исследователь лаборатории дифракционных методов исследования

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

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

E-mail: lubovfrancuzova48@mail.ru

Герасимова Дарья Павловна, младший научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследования

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

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

E-mail: darya.p.gerasimova@mail.ru

Лодочникова Ольга Александровна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией дифракционных методов исследования; старший научный сотрудник НИЛ «Лаборатория биофункциональной химии» Химического института им. А.М. Бутлерова

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

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: lod_olga@mail.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.373-386

Asymmetrization of the Indacene Core in the Molecules of Monobromine-Containing BODIPY Derivatives: Experiment and Theory*L.V. Frantsuzova^{a*}, D.P. Gerasimova^{a**}, O.A. Lodochnikova^{a,b***}*^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,**Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia*^b*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia**E-mail: *lubovfrancuzova48@mail.ru, **darya.p.gerasimova@mail.ru, ***lod_olga@mail.ru*

Received March 15, 2024; Accepted April 25, 2024

Abstract

The molecular structures and crystal packings of three new BODIPY compounds with a bromine atom in the α -, β -, and γ -position were analyzed. The asymmetrization of the central conjugated fragment was demonstrated for the first time, with its expression and localization determined by the position of the substituent relative to the borofluoride core of the molecule.

Keywords: asymmetrically substituted BODIPY luminophores, π -stacking

Acknowledgments. Physicochemical studies were performed at the Multiple-Access Spectro-Analytical Center for Physical-Chemical Study of Structure, Properties and Composition of Substances and Materials (FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences) and funded through the state assignment to the FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences. Quantum chemical calculations were supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Scheme 1. Structural formulas of compounds **1–3**.

Fig. 1. *a)* Molecular geometry in crystal **1**, with the bromine atom disorder omitted for simplicity; *b)* the stacking column of molecules **1** in the crystal. The distance between the centroids of the aromatic systems is shown with the red dashed line; the interplanar distance and slip angle are marked with green.

Fig. 2. Overlay diagram of the π -systems of molecules **1** in the crystal.

Fig. 3. *a)* Molecular geometry in crystal **2**, with the bromine atom disorder omitted for simplicity; *b)* the stacking column of compound **2**. The distance between the centroids of the aromatic systems is shown with the red dashed line; the interplanar distance and slip angle are marked with green.

Fig. 4. *a)* Molecular geometry in crystal **3**; *b)* the stacking column of compound **3**. The distance between the centroids of the aromatic systems is shown with the red dashed line; the interplanar distance and slip angle are marked with green.

Fig. 5. Structure of the ASECOS “standard” with indicated bond lengths.

Fig. 6. Changes in the bond lengths of molecule **1** relative to the “standard” (the blue arrows are the X-ray diffraction data, and the red arrows correspond to the quantum chemical calculations).

Fig. 7. Bond ellipticity in molecule **1** by topological analysis.

Fig. 8. Changes in the bond lengths of molecule **2** relative to the “standard” (the blue arrows are the X-ray diffraction data, and the red arrows correspond to the quantum chemical calculations).

Fig. 9. Bond ellipticity in molecule **2** by topological analysis.

Fig. 10. Changes in the bond lengths of molecule **3** relative to the “standard” (the blue arrows are the X-ray diffraction data, and the red arrows correspond to the quantum chemical calculations).

Fig. 11. Bond ellipticity in molecule **3** by topological analysis.

References

1. Poddar M., Misra R. Recent advances of BODIPY based derivatives for optoelectronic applications. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, vol. 421, art. 213462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213462>.
2. Bañuelos J. BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever? *Chem. Rec.*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 335–348. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500238>.
3. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent Bodipy dyes: Versatility unsurpassed. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, vol. 47, no. 7, pp. 1184–1201. <https://doi.org/10.1002/anie.200702070>.
4. Liu Z., Jiang Z., Yan M., Wang X. Recent progress of BODIPY dyes with aggregation-induced emission. *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, art. 712. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00712>.
5. Sheldrick G.M. SHELXT: Integrating space group determination and structure solution. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2014, vol. 70, pt. a1, p. C1437. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314085623>.
6. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2008, vol. 64, pt. 1, pp. 112–122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>.
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
8. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr., Sect D: Biol. Crystallogr.*, 2009, vol. 65, pt. 2, pp. 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
9. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, vol. 39, pp. 453–457. <http://dx.doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03. Wallingford, Gaussian, Inc., 2016.
11. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>.
12. Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 1992, vol. 96, no. 9, pp. 6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
13. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Ser.: International Series of Monographs on Chemistry. Vol. 22. Oxford, Clarendon Press, 1990. xviii, 438 p.
14. Keith T.A. AIMAll (Version 19.10.12). URL: <https://aim.tkgristmill.com>.
15. Gorbe M., Costero A.M., Sancenón F., Martínez-Máñez R., Ballesteros-Cillero R., Ochando L.E., Chulvi K., Gotor R., Gil S. Halogen-containing BODIPY derivatives for photodynamic therapy. *Dyes Pigm.*, 2019, vol. 160, pp. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.007>.

16. Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Gürek A., Zorlu Y., Çoşut B., Ayhan M.M. Halogen-bonded BODIPY frameworks with tunable optical features. *Chem. – Eur. J.*, 2021, vol. 27, no. 5, pp. 1603–1608. <https://doi.org/10.1002/chem.202003945>.
17. Prasannan D., Raghav D., Sujatha S., Hareendrakrishna kumar H., Rathinasamy K., Arunkumar C. Synthesis, structure, photophysical, electrochemical properties and antibacterial activity of brominated BODIPYs. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 84, pp. 80808–80824. <https://doi.org/10.1039/C6RA12258B>.
18. Ayhan M.M., Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Zorlu Y., Çoşut B. Carbon (sp³) tetrel bonding mediated BODIPY supramolecular assembly *via* unprecedented synergy of Csp³...N and Csp³...F pair interactions. *CrystEngComm*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 268–272. <https://doi.org/10.1039/D0CE01640C>.
19. Guseva G.B., Antina E.V., Nuraneeva E.N., Berezin M.B., V'yugin A.I. Crystal structure and spectral luminescent properties of monoiodo-substituted borofluoride complex with dipyrrolylmethene. *J. Struct. Chem.*, 2014, vol. 55, no. 6, pp. 1091–1096. <https://doi.org/10.1134/S0022476614060122>.
20. Huynh A.M., Menges J., Vester M., Dier T., Huch V., Volmer D.A., Jung G. Monofluorination and trifluoromethylation of BODIPY dyes for prolonged single-molecule detection. *ChemPhysChem*, 2016, vol. 17, no. 3, pp. 433–442. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500869>.
21. Mu H., Miki K., Kubo T., Otsuka K., Ohe K. Substituted *meso*-vinyl-BODIPY as thiol-selective fluorogenic probes for sensing unfolded proteins in the endoplasmic reticulum. *Chem. Commun.*, 2021, vol. 57, no. 14, pp. 1818–1821. <https://doi.org/10.1039/D0CC08160D>.
22. Lopez C.S., de Lera A.R. Bond ellipticity as a measure of electron delocalization in structure and reactivity. *Curr. Org. Chem.*, 2011, vol. 15, no. 20, pp. 3576–3593. <http://dx.doi.org/10.2174/138527211797636228>.
23. Lopes T.O., Scalabrini Machado D.F., Risko C., Brédas J.-L., de Oliveira H.C.B. Bond ellipticity alternation: an accurate descriptor of the nonlinear optical properties of π -conjugated chromophores. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, vol. 9, no. 6, pp. 1377–1383. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00478>.

⟨ **Для цитирования:** Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А. Асимметризация индаценового остова в молекулах монобромсодержащих производных BODIPY: эксперимент и теория // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 373–386. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.373-386>. ⟩

⟨ **For citation:** Frantsuzova L.V., Gerasimova D.P., Lodochnikova O.A. Asymmetrization of the indacene core in the molecules of monobromine-containing BODIPY derivatives: Experiment and theory. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 373–386. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.373-386>. (In Russian) ⟩

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.063

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.387-400

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ХЛОРНИТРОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОФУРОКСАНОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.Ю. Гармонов¹, И.А. Салахов², Л.М. Юсупова¹

*¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, 420015, Россия*

²ООО «Нанофарма девелопмент», г. Казань, 420095, Россия

Аннотация

Хлорнитропроизводные бензофураксана являются соединениями, проявляющими выраженную биологическую (антибактериальную, фунгицидную, NO-донорную) и другие виды активности и обладающими при этом низкой токсичностью. Для дальнейшей их фармацевтической разработки и создания лекарственных форм на их основе необходимы методы контроля качества, обеспечивающие избирательное и чувствительное определение действующих веществ. Для 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофураксана (4,6-ДН-5,7-ДХБФО), 5-нитро-4,6-дихлорбензофураксана (5-Н-4,6-ДХБФО), а также технологических примесей их синтеза разработан способ одновременного определения аналитов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с диодно-матричным детектированием. Изучено их хроматографическое поведение при использовании различных обращенных фаз. Показано, что хорошее разделение компонентов достигается на амидной и нитрильной фазах. Установлены оптимальные условия хроматографического разделения при использовании колонки Discovery RP Amide C16 4.6×250 мм и изократическом элюировании смесью 0.05%-ная H_3PO_4 – ацетонитрил – метанол (51:34:15, об. %) при длинах волн детектирования 245 и 207 нм. Линейность градуировочных зависимостей достигается в интервале 0.5–200 мкг/мл с пределами детектирования до 0.12 мкг/мл. Разработанная методика использована для количественного определения хлорнитропроизводных бензофураксана в их смесях и лекарственных формах на их основе.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофураксан, 5-нитро-4,6-дихлорбензофураксан, родственные и технологические примеси, контроль качества, лекарственные формы.

Введение

Весьма привлекательным с точки зрения медицинской и фармацевтической химии является получение замещенных бензофураксанов [1–7]. Такие хлорнитропроизводные бензофураксана, как 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофураксан (4,6-ДН-5,7-ДХБФО) и 5-нитро-4,6-дихлорбензофураксан (5-Н-4,6-ДХБФО), достаточно хорошо изучены в качестве ветеринарных антибактериальных, про-

тивогрибковых и акарицидных средств [5–9]. При этом эти биологически активные соединения легко подвергаются функционализации [5, 10–12]. Они эффективно подавляют ультрарезистентные виды супербактерий *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, патогенных грибов *Aspergillus niger*, *Candida albicans*, *Alternaria alternata*, *Fusarium* spp. и другие микроорганизмы. Описаны противоопухолевые свойства [13, 14] и NO-донорная активность фуроксанов [15, 16]. Все это обуславливает дальнейшую разработку на их основе лекарственных средств и препаратов биологической защиты различных материалов, а также использование в агрохимической практике.

Уникальность 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО как биологически активных веществ состоит в сочетании их выраженной антибактериальной, фунгицидной, противовирусной, акарицидной, вирулицидной, спороцидной и лярвицидной активности с достаточно низкой токсичностью (LD_{50} 3500 мг/кг). Необходимо отметить, что при их смешении наблюдается значительное усиление антибактериального и фунгицидного действия, что обеспечивает синергизм фармакологического эффекта при гораздо более низких содержаниях действующих веществ [8].

В литературе представлены методы синтеза 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО и многочисленных новых функциональных производных на их основе, позволяющих получать все эти соединения с достаточно высокими выходами [5–7]. Однако изучение оптимальных условий их получения с точки зрения дальнейшей фармацевтической разработки предусматривает применение концепции Quality by Design (QbD), при этом использование избирательных, чувствительных и производительных способов определения действующих веществ является важной ее частью, позволяющей понять, как параметры процесса получения могут оказывать влияние на характеристики готового продукта [17]. Дальнейшая фармацевтическая разработка 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО и их замещенных производных с целью создания фармацевтических субстанций и оптимизации технологических процессов получения их лекарственных форм должна включать стандартизацию методов контроля качества этих соединений. Особую значимость в этом случае приобретает обеспечение безопасности и эффективности получаемых лекарственных препаратов. При этом одним из принципов QbD является создание и внедрение стратегии контроля качества и критических точек процесса синтеза действующих веществ [18].

Ранее описано спектрофотометрическое определение 4,6-ДН-5,7-ДХБФО в смеси с 5-Н-4,6-ДХБФО, которое основано на его избирательном поглощении в длинноволновой области спектра, а также их определение методом тонкослойной хроматографии [19]. Однако важным при осуществлении контроля качества является одновременное определение каждого из них, а также родственных и технологических примесей в субстанциях. Такими возможностями в полной мере обладает высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), особенно со спектрофотометрическим вариантом детектирования, для которой значительный объем получаемой аналитической информации способствует все более широкому внедрению в практику как постадийного производственного контроля, так и анализа готовых продуктов.

Целью настоящей работы явилась оценка возможностей хроматографического разделения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО, их родственных и техно-

логических примесей в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ, а также разработка на этой основе методики определения компонентов биологически активных смесей и лекарственных форм на их основе.

1. Экспериментальная часть

1.1. Объекты исследования. В качестве объектов хроматографического исследования использованы субстанции 5-Н-4,6-ДХБФО и 4,6-ДН-5,7-ДХБФО; их физические смеси при соотношении 5-Н-4,6-ДХБФО к 4,6-ДН-5,7-ДХБФО 20:80, 80:20 и 70:30 (масс. %) соответственно, полученные по известным методам [20]. Структурные формулы аналитов приведены на рис. 1.

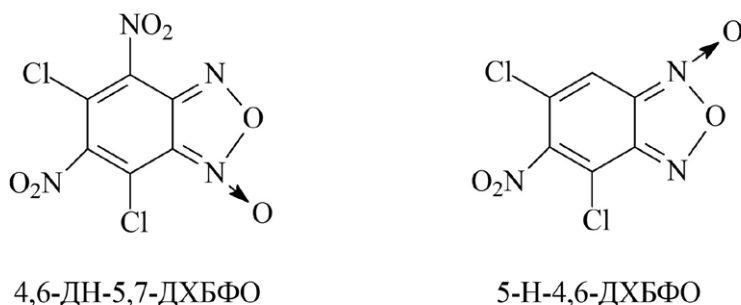


Рис. 1. Структурные формулы рассматриваемых хлорнитропроизводных бензофуроксана

1.2. Приборы и оборудование. В работе использовали жидкостные хроматографы фирмы Schimadzu (Япония): LC-20, состоящий из двухканального насоса для создания градиента высокого давления (LC-20AB), термостата колонок (СТО-20А), инжектора «Реодайн», вакуум-дегазатора, последовательно соединенных диодно-матричного (SPD-M 20А) и флуоресцентного (RF-10АХI) детекторов, и LC-20, состоящий из четырехканального насоса для создания градиента низкого давления (LC-20АТ), термостата колонок (СТО-10А), инжектора «Реодайн», вакуум-дегазатора, диодно-матричного (SPD-M 20А) детектора.

В предварительных испытаниях для определения спектров анализируемых веществ использовали УФ-спектрометр марки SPECORD 40 фирмы Analytik Jena (Германия), сканирующий в диапазоне от 190–1100 нм.

Для контроля кислотности использовали рН-метр рН 211 фирмы Hanna (Румыния). Подготовку проб проводили с использованием центрифуги minispin Plus, Eppendorf (Германия) и ультразвуковой ванны УЗВ1-0,16/18 фирмы УЗТ (Россия). Взятие навесок осуществляли при помощи аналитических весов GH252, HR-200 фирмы AND (Япония). Для получения сверхчистой воды бидистиллированную воду дополнительно очищали на установке Simplicity Millipor (Франция).

Для приготовления элюентов и пробоподготовки использовали ацетонитрил (HPLC-grade) и метанол (HPLC) (Panreac, Испания), трифторуксусную (Sigma, США) и фосфорную (Sigma, США) кислоты.

1.3. Методика определения. Для лекарственных форм на основе субстанций 5-Н-4,6-ДХБФО и 4,6-ДН-5,7-ДХБФО брали навеску около 0.3 г (с точностью ± 0.0002 г), растворяли в 10 см³ ацетонитрила, количественно переносили в мерную колбу на 25 см³ и доводили до метки этим же растворителем. Далее

раствор перемешивали и фильтровали через мембранный фильтр PTFE с диаметром пор не более 0.45 мкм, отбрасывая первые порции фильтрата. 2.5 см³ раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводили объем раствора смесью 0.05%-ная H₃PO₄ – ацетонитрил – метанол (51:34:15, об. %) до метки и перемешивали. Хроматографировали раствор, получая не менее пяти хроматограмм. Используя градуировочную зависимость, которая была построена в тех же условиях, определяли количественное содержание 5-Н-4,6-ДХБФО и 4,6-ДН-5,7-ДХБФО в образце.

При проведении анализа хроматографическая система считается пригодной, если для хроматограммы раствора стандартного образца аналита выполняются следующие условия: эффективность хроматографической колонки не менее 2000 теоретических тарелок; фактор асимметрии пика не более 2; относительное стандартное отклонение площадей пиков не более 2 %.

1.4. Статистическая обработки данных. Для каждого определения проводили от четырех до десяти параллельных измерений. Статистическую обработку данных проводили с помощью программного пакета Excel (Microsoft Corp., США). Результаты представляли как среднее значение величины и доверительный интервал. Погрешность определения оценивали через величину относительного стандартного отклонения (s_r).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Изучение условий хроматографического разделения. При выборе условий для эффективного разделения хлорнитропроизводных бензофураксана в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ учитывали природу используемых неподвижной и подвижной фаз, их pH, аналитические длины волн детектирования разделяемых соединений. В щелочной среде 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО являются неустойчивыми соединениями, хотя при более низких значениях pH они достаточно стабильны [1, 15]. Это послужило основой для выбора в качестве подвижных фаз растворителей со слабой элюирующей силой, в частности, водных растворов трифторуксусной и ортофосфорной кислот, подавляющих степень диссоциации остаточных силанольных групп силикагеля основы сорбента. В этом случае наблюдается улучшение формы пика и эффективность разделения аналитов. В качестве сильного элюента для разделения смесей 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО использованы ацетонитрил и водные смеси на его основе. В то же время необходимо отметить, что все производные хлорнитробензофураксана и промежуточные продукты их синтеза достаточно легко растворимы и стабильны к гидролитическим процессам в ацетонитриле. По этой причине смеси ацетонитрил – вода, ацетонитрил – 0.5%-ная H₃PO₄ применялись также и для подготовки проб анализируемых веществ.

Выбор аналитических длин волн детектирования разделяемых соединений производили на основании их электронных спектров поглощения, полученных с помощью диодно-матричного детектора непосредственно при условиях разделения в потоке хроматографической системы. На рис. 2 представлены спектры поглощения хлорнитропроизводных бензофураксана и промежуточных продуктов их синтеза в используемой подвижной фазе. Как видно,

для 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО в качестве аналитической длины волны можно использовать максимум поглощения при 390 нм. Возможные примеси 1-нитро-2,4,6-трихлорбензола и 3,5-дихлор-2,4,6-тринитро-1-азидобензола можно детектировать при 245 нм на плече спектра поглощения в случае их высокого содержания в смеси, а при более низких содержаниях можно использовать длину волны 207 нм, при которой светопоглощение данных соединений значительно выше, чем при 245 нм.

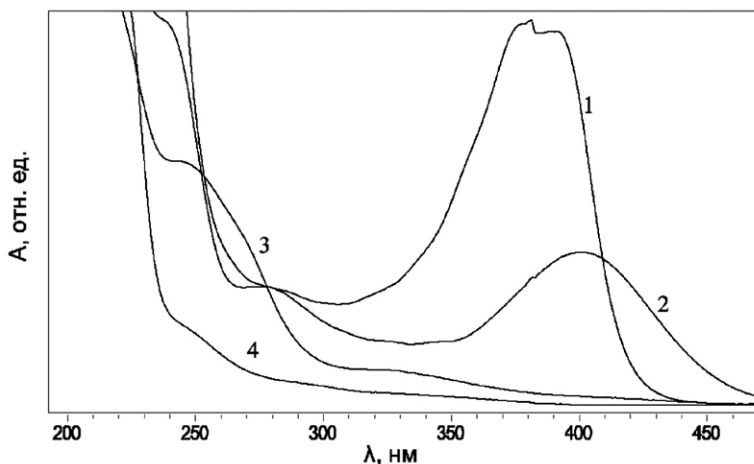


Рис. 2. Спектры поглощения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО (1), 5-Н-4,6-ДХБФО (2), 1,3-динитро-2,4,6-трихлорбензола (3) и 3,5-дихлор-2,4,6-тринитро-1-азидобензола (4) по данным диодно-матричного детектора в подвижной фазе состава: 0.5%-ная H_3PO_4 – ацетонитрил (70:30, об. %)

Для оценки хроматографического поведения аналитов вначале использовали распространенные сорбенты C18, традиционно применяемые в практике ВЭЖХ анализа. При этом 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО продемонстрировали достаточно высокую гидрофобность. Так, для их элюирования из колонки со временем удерживания до 30 мин требовалось содержание 30–40 (об. %) ацетонитрила в подвижной фазе. Изменение селективности разделения данной пары на неполярных сорбентах осложняется тем, что оба соединения имеют сходную структуру и наличие дополнительной нитрогруппы у 4,6-ДН-5,7-ДХБФО незначительно влияет на эффективность их разделения. В связи с этим оба соединения элюируются одним пиком на сорбентах следующих хроматографических колонок: Luna 5 мкм, C8(2), 100Å; Pecoshere 5 мкм, C18, 80Å; Nucleosil 5 мкм, C18-AB, 100Å; Discovery 5 мкм, C18-HS, 100Å; Symmetry 5 мкм, C18, 100Å. В то же время колонка XTerra 5 мкм, C18-RP, 125Å продемонстрировала более высокую способность к разделению пары 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО. Но при этом наблюдалась низкая степень разрешения между пиками (1.06) и селективность (1.02) при большом времени удерживания компонентов (около 25 мин). Необходимо отметить, что при изготовлении этого сорбента используется основа не из чистого силикагеля, как у значительного большинства колонок, а органически-неорганический гибридный материал [21, 22]. Именно в этом случае метилсилоксановые группы и силикагель равномерно распределены на поверхности сорбента, жесткость частиц материала в таком

случае сопоставима с сорбентами на основе чистого силикагеля, а полимерная составляющая обеспечивает устойчивость к широкому диапазону изменения рН подвижной фазы. Не менее важным является то, что при такой гибридной технологии значительно снижается число нежелательных свободных силанольных групп сорбента в сравнении с классическими фазами.

Для существенного изменения селективности разделения был выбран нитрильный сорбент марки Spheri Cyano 110 Å – 5 мкм, являющийся одним из наименее удерживающих материалов среди обращенно-фазовых. Как и ожидалось, этот сорбент характеризуется достаточно хорошей способностью к разделению 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО (рис. 3). Однако нитрильная фаза не часто используется в практике лабораторий по контролю качества продукции, где преимущественно применяются традиционные фазы C18.

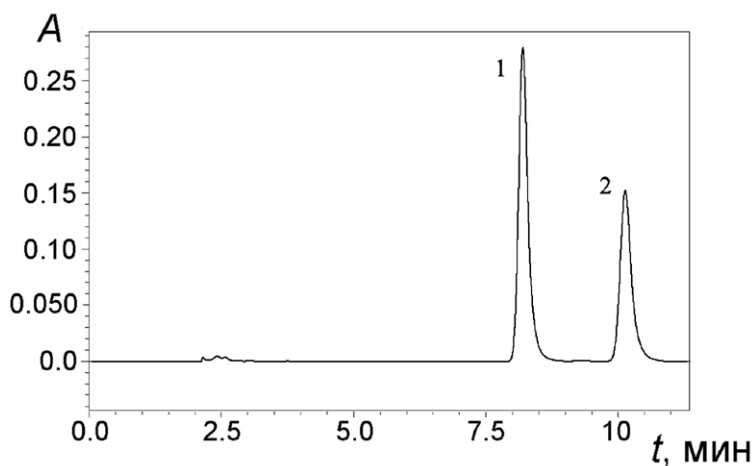


Рис. 3. Хроматограмма 100 мкг/мл 5-Н-4,6-ДХБФО (1) и 4,6-ДН-5,7-ДХБФО (2). Колонка: Spheri-5 CYANO 110 – 5, 4.6×220 мм. Элюент 0.05%-ная CF_3COOH – ацетонитрил (40:60, об. %). Детектирование при 390 нм. Температура колонки 25 °С

Известно, что модификация традиционных неподвижных гидрофобных фаз амидными группами позволяет существенно изменить селективность разделения [21, 23]. Особенностью таких сорбентов является присутствие полярных амидных групп у основания гидрофобных углеводородных радикалов с длиной цепи C16. При этом амидные группы эффективно выполняют роль электростатического барьера между свободными, незамещенными гидроксильными группами силикагеля, тем самым предотвращая электростатические взаимодействия молекул анализируемых веществ. Данные особенности сорбента позволяют также нивелировать взаимодействия соединений, имеющих основные и кислотные свойства с активными центрами поверхности силикагеля. Все это послужило причиной улучшения формы пика и селективности, отличной от общепринятых фаз C18. На фазе RP Amide C16 удалось провести хорошее разделение целевых аналитов и технологических, родственных примесей их синтеза при использовании изократического режима элюирования с приемлемым для количественных определений временем удерживания компонентов (рис. 4). При этом достигаемое разрешение между двумя соседними пиками хлорнитропроизводных бензофуроксана больше 1.5 при симметрии пика, близкой к единице.

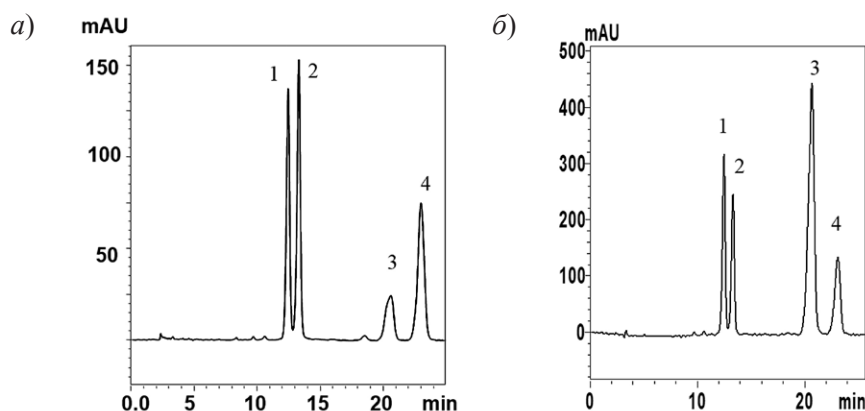


Рис. 4. Хроматограмма 5-Н-4,6-ДХБФО (1), 4,6-ДН-5,7-ДХБФО (2), 1,3-динитро-2,4,6-трихлорбензола (3), 3,5-дихлор-2,4,6-тринитро-1-азидобензола (4) при концентрации 40 мкг/мл. Колонка: Discovery RP Amide C16, 4,6×250 мм. Длина волны 245 нм (а), 207 нм (б). Элюент: 0.05%-ная H_3PO_4 – ацетонитрил – метанол (51:34:15, об. %). Температура колонки 50 °С

2.2. Хроматографическое определение 5-Н-4,6-ДХБФО, 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и их родственных примесей. Оценка пригодности хроматографической системы при использовании колонки RP Amide C16 представлена в табл. 1.

Табл. 1

Пригодность хроматографической системы при определении 5-Н-4,6-ДХБФО, 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и родственных примесей ($n = 10$, $\lambda = 245$ нм)

Соединение	$t_{\text{уд}}^*$ мин	A_s	N	R_s	α	k'	$S_r t_{\text{уд}}^*$ %	S_r площадь ди пика, %
5-Н-4,6-ДХБФО	12.48	1.08	10866	—	—	5.24	0.29	0.33
4,6-ДН-5,7-ДХБФО	13.31	1.11	10966	1.71	1.08	5.66	0.27	0.35
1,3-Динитро- 2,4,6-трихлорбензол	20.64	0.910	5148	8.83	1.65	9.32	0.34	0.45
3,5-Дихлор- 2,4,6-тринитро- 1-азидобензол	23.09	0.960	8696	2.28	1.13	10.5	0.37	0.42

Примечания: A_s – фактор симметрии хроматографических пиков, N – число теоретических тарелок, R_s – разрешение между пиками, α – коэффициент селективности, k' – фактор удерживания

Представленные данные по разрешающей способности хроматографической системы и разделению пиков, а также по эффективности, фактору асимметрии, относительному стандартному отклонению площадей пиков 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО и технологических примесей подтверждают ее пригодность для решения поставленных задач.

Для установления возможности хроматографического определения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО и технологических примесей в них методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием проведены эксперименты по оценке правильности определений, линейности и аналитической области методики, ее стабильности, сходимости результатов, влияния вспомогательных ве-

ществ лекарственных форм на правильность определений, а также характеристик чувствительности методики.

Основные аналитические характеристики разработанной методики представлены в табл. 2. Линейность и воспроизводимость градуировочных зависимостей площадей пиков от концентрации аналитов достигается в широком интервале 0.5–200 мкг/мл с достижением пределов детектирования до 0.12 мкг/мл при высоких значениях коэффициентов корреляции. Значения относительного стандартного отклонения ($n = 6$) в условиях повторяемости для 1.0 и 50 мкг/мл не превышали 5 и 2 % соответственно.

Табл. 2

Аналитические характеристики методики ВЭЖХ определений 5-Н-4,6-ДХБФО, 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и их родственных примесей ($n = 10$)

Компонент	λ , нм	Диапазон концен- траций, мкг/мл	$S = a + bc$		R^2	Предел детекти- рования, мкг/мл	Предел коли- чественного определения, мкг/мл
			b	a			
4,6-ДН-5,7-ДХБФО	400	2 – 200	29316	1525	0.9999	0.05	0.16
5-Н-4,6-ДХБФО	400	2 – 100	23122	1213	0.9999	0.04	0.12
1,3-Динитро- 2,4,6-трихлорбензол	245	0.5 – 160	17918	506	0.9998	0.17	0.56
3,5-Дихлор- 2,4,6-тринитро- 1-азидобензол	245	0.5 – 160	49380	-740	0.9998	0.05	0.16

Устойчивость аналитических характеристик методики ВЭЖХ определения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО и технологических примесей в них устанавливали путем сравнения площадей пиков свежеприготовленных растворов и растворов после хранения при комнатной температуре. Концентрация аналитов отклоняется от первоначального значения не более чем на 2 % при условиях хранения в течение 8 ч.

Правильность аналитических определений устанавливали по результатам применения методики к анализу модельной смеси, включающей известное количество определяемых веществ при шести параллельных определениях. Представленные в табл. 3 результаты демонстрируют согласованность найденных содержаний аналитов по отношению к введенным количествам.

Табл. 3

Оценка правильности методики ВЭЖХ анализа смеси компонентов синтеза производных бензофураксана ($n = 6$)

Соединение	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	R , %	s_r , %
4,6-ДН-5,7-ДХБФО	50.35	50.5 ± 0.3	100	0.65
5-Н-4,6-ДХБФО	50.87	50.7 ± 0.3	99.6	0.59
1,3-Динитро-2,4,6-трихлорбензол	1.06	1.10 ± 0.04	104	3.64
3,5-Дихлор-2,4,6-тринитро-1-азидобензол	1.14	1.17 ± 0.03	103	2.56

В табл. 4 приведены результаты анализа лекарственных форм хлорнитро-производных бензофураксана, полученных в результате физического смешения компонентов. Результаты демонстрируют отсутствие мешающего влияния

вспомогательных компонентов лекарственных форм на результаты определения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО в биологически активных смесях.

Табл. 4

Результаты хроматографического определения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и 5-Н-4,6-ДХБФО в лекарственных формах ($n = 4$, $P = 0.95$)

Состав смеси, введено компонента (масс. %)	Найдено компонента, %	s_r
5-Н-4,6-ДХБФО (30.6)	30 ± 2	0.04
4,6-ДН-5,7-ДХБФО (50.2)	50 ± 5	0.05
5-Н-4,6-ДХБФО (60.5)	60 ± 4	0.04
4,6-ДН-5,7-ДХБФО (30.2)	30 ± 3	0.06
5-Н-4,6-ДХБФО (80.7)	80 ± 6	0.04
4,6-ДН-5,7-ДХБФО (15.4)	15.2 ± 0.1	0.04
5-Н-4,6-ДХБФО (93.3)	94 ± 9	0.05
4,6-ДН-5,7-ДХБФО (5.1)	5.1 ± 0.4	0.04
5-Н-4,6-ДХБФО (0.28)	0.26 ± 0.02	0.05
4,6-ДН-5,7-ДХБФО (0.20)	0.19 ± 0.02	0.05
Полиэтиленгликоль 400 (79.7)		
Полиэтиленгликоль 1500 (16.9)		
Диметилсульфоксид (2.8)		
5-Н-4,6-ДХБФО (0.45)	0.57 ± 0.05	0.05
Полиэтиленгликоль 400 (80.0)		
Полиэтиленгликоль 1500 (16.2)		
Диметилсульфоксид (2.8)		
5-Н-4,6-ДХБФО (0.25)	0.24 ± 0.03	0.06
4,6-ДН-5,7-ДХБФО (0.2)	0.22 ± 0.02	0.06
Неонол (1.5)		
Вазелиновое масло (97.5)		
5-Н-4,6-ДХБФО (0.45)	0.49 ± 0.05	0.05
Стеарокс 6 (1.0)		
Персиковое масло (98)		
5-Н-4,6-ДХБФО (0.5)	0.52 ± 0.05	0.05
Моноалкилфениловые эфиры полиэ- тиленгликоля ОП-7, ОП-10 (1.4)		
Дистиллированная вода (98)		
5-Н-4,6-ДХБФО (0.35) в этаноле	0.32 ± 0.03	0.05

На основе разработанной методики также проведен анализ чистоты субстанций хлорнитропроизводных бензофуроксана, а также различных смесей, полученных как в результате соблюдения технологической схемы синтеза, так и при отклонениях от лабораторного регламента. Наличие технологических примесей на стадиях азидирования и нитрования позволяет достоверно выявить несоблюдение условий синтеза 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО. Нарушение условий азидирования приводит к появлению высоких содержаний в образцах 1-нитро-2,4,6-трихлорбензола, который в условиях нитрования приводит к образованию 1,3-динитро-2,4,6-трихлорбензола. При нарушении условий нитрования увеличивается содержание 3,5-дихлор-2,4,6-тринитро-1-азидобензола, что при-

водит к изменению показателей качества 5-Н-4,6-ДХБФО, 4,6-ДН-5,7-ДХБФО и, соответственно, влияет на биологически активные свойства этой смеси.

Заключение

Впервые предложен способ одновременного определения 4,6-ДН-5,7-ДХБФО, 5-Н-4,6-ДХБФО, а также технологических примесей их синтеза в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Скрининг хроматографических колонок показал эффективность использования амидной фазы в сочетании с изократическим элюированием смесью ацетонитрил – метанол, содержащей 0.05%-ную H_3PO_4 , для решения аналитических задач. Достигнутые характеристики хлорнитропроизводных бензофуроксана позволяют осуществлять контроль технологического цикла их получения, включая стадии нитрования и термодиклизации, и устанавливать при этом компонентный состав полученных лекарственных смесей.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуранов. Строение и синтез. М.: Наука, 1996. 383 с.
2. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуранов. Реакции и применение. М.: Наука, 1996. 384 с.
3. Cerecetto H., González M. Benzofuroxan and furoxan. Chemistry and biology // Khan M.T.H. (Ed.) Bioactive Heterocycles IV. V. 10. Ser.: Topics in Heterocyclic Chemistry. V. 10. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. P. 265–308. https://doi.org/10.1007/7081_2007_064.
4. Cerecetto H., Porcal W. Pharmacological properties of furoxans and benzofuroxans: Recent developments // Mini-Rev. Med. Chem. 2005. V. 5, No 1. P. 57–71. <https://doi.org/10.2174/1389557053402864>.
5. Галкина И.В., Тахаутдинова Г.Л., Губайдуллин А.Т., Гнездилов О.И., Юсупова Л.М., Сахибуллина В.Г., Ильясов А.В., Галкин В.И. Синтез, строение и биологическая активность антимикробных соединений на основе дихлординитробензофуроксана и ароматических аминов / Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2014. Т. 156, кн. 2. С. 24–36.
6. Галкина И.В., Юсупова Л.М., Бахтияров Д.И., Герасимов А.В., Исламов Д.Р., Литвинов И.А., Бахтиярова Ю.В. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура 4,6-динитро-5,7-дихлор-2,1,3-оксадиазол-1-оксида // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 12. С. 1819–1825. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22120010>.
7. Чугунова Е.А., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Юсупова Л.М., Пудовик М.А., Синяшин О.Г. Бензофуроксаны: их синтез, свойства и биологическая активность // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 68, № 5. С. 887–910.
8. Юсупова Л.М., Гармонов С.Ю., Захаров И.М., Быков А.Р., Фаляхов И.Ф., Гарипов Т.В. Фунгицидные и токсикологические свойства функционально замещенных нитробензофуроксанов // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, № 4. С. 27–29.
9. Jovené C.C., Chugunova E.A., Goumont R. The properties and the use of substituted benzofuroxans in pharmaceutical and medicinal chemistry: A comprehensive review // MiniRev. Med. Chem. 2013. V. 13, No 8. P. 1089–1136. <https://doi.org/10.2174/1389557511313080001>.
10. Chugunova E., Gibadullina E., Matylitsky K., Bazarbayev B., Neganova M., Volcho K., Rogachev A., Akylbekov N., Nguyen H.B.T., Voloshina A., Lyubina A., Amerhanova S., Syakaev V., Burilov A., Appazov N., Zhanakov M., Kuhn L., Sinyashin O., Alabugin I.

- Diverse biological activity of benzofuroxan/sterically hindered phenols hybrids // *Pharmaceuticals*. 2023. V. 16, No 4. Art. 499. <https://doi.org/10.3390/ph16040499>.
11. Chugunova E., Frenna V., Consiglio G., Micheletti G., Boga C., Akylbekov N., Burilov A., Spinelli D. On the nucleophilic reactivity of 4,6-dichloro-5-nitrobenzofuroxan with some aliphatic and aromatic amines: Selective nucleophilic substitution // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85, No 21. P. 13472–13480. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01502>.
 12. Chugunova E., Akylbekov N., Dobrynin A., Burilov A., Boga C., Micheletti G., Frenna V., Mattioli E.J., Calvaresi M., Spinelli D. 4,6-Dichloro-5-nitrobenzofuroxan: Different polymorphisms and DFT investigation of its reactivity with nucleophiles // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22, No 24. Art. 13460. <https://doi.org/10.3390/ijms222413460>.
 13. Ramazani A., Karimi M., Hosseinzadeh Z., Rezayati S., Hanifehpour Y., Joo S.W. Syntheses and antitumor properties of furoxan derivatives // *Curr. Org. Chem.* 2021. V. 25, No 7. P. 757–778. <https://doi.org/10.2174/1385272825666210208183751>.
 14. Ingold M., de la Sovera V., Dapuelto R., Hernández P., Porcal W., López G.V. Greener synthesis of antiproliferative furoxans via multicomponent reactions // *Molecules*. 2022. V. 27, No 6. Art. 1756. <https://doi.org/10.3390/molecules27061756>.
 15. Mu Li, Feng S.-S., Go M.L. Study of synthesis and cardiovascular activity of some furoxan derivatives as potential NO-donors // *Chem. Pharm. Bull.* 2000. V. 48, No 6. P. 808–816. <https://doi.org/10.1248/cpb.48.808>.
 16. Граник В.Г., Григорьев Н.Б. Оксид азота (NO). Новый путь к поиску лекарств. М.: Вузовская книга, 2004. 360 с.
 17. Patil A.S., Pethe A.M. Quality by Design (QbD): A new concept for development of quality pharmaceuticals // *Int. J. Pharm. Qual. Assur.* 2013. V. 4, No 2. P. 13–19.
 18. Lawrence X.Yu. Pharmaceutical quality by design: Product and process development, understanding, and control // *Pharm. Res.* 2008. V. 25, No 4. P. 781–791. <https://doi.org/10.1007/s11095-007-9511-1>.
 19. Гармонов С.Ю., Юсупова Л.М., Якупова А.С., Фалыхов И.Ф., Сопин В.Ф. Спектрофотометрическое и хроматографическое определение 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофуроксана в биологически активной смеси // *Хим.-фарм. журн.* 2003. Т. 37, № 4. С. 52–53.
 20. Юсупова Л.М., Бузыкин Б.И., Молодых Ж.В., Фалыхов И.Ф., Абдрахманов И.Ш., Хисамутдинов Г.Х., Беляев П.Г., Угрюмова В.С., Равилов А.З., Юсупова Г.Р., Шарнин Г.П., Булидоров В.В., Свиридов С.И., Анисимова Н.Н. Способ получения смеси 4-нитро- и 6-нитро-5,7-дихлорбензофуроксанов и смесь 4-нитро- и 6-нитро-5,7-дихлорбензофуроксанов, обладающей бактерицидной, вирулицидной и спороцидной активностью. Патент РФ на изобретение № 2051913. 1996. Бюл. изобр. № 1.
 21. Neue U.D. HPLC Columns: Theory, Technology and Practice. New York, NY: Wiley, 1997. 416 p.
 22. LoBrutto R., Kazakevich Y. Chapter 4 – Reversed-phase HPLC // Kazakevich Y., LoBrutto R. (Eds.) HPLC for Pharmaceutical Scientists. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007. P. 139–239. <https://doi.org/10.1002/9780470087954.ch4>.
 23. Aral H., Aral T., Çelik K.S., Ziyadanoğulları B., Ziyadanoğulları R. HPLC separation of different groups of small polar compounds on a novel amide-embedded stationary phase // *Chromatographia*. 2014. V. 77, No 11–12. P. 771–781. <https://doi.org/10.1007/s10337-014-2678-9>.

Гармонов Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: serggar@mail.ru

Салахов Ильгиз Анясович, кандидат химических наук, ведущий инженер

ООО «Нанофарма девелопмент»
ул. Восстания, д. 102в, г. Казань, 420095, Россия
E-mail: hplc8@mail.ru

Юсупова Луиза Магдануровна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: luizamagdanurovna@yandex.ru

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 387–400

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.387-400

Determination of Biologically Active Chloro-Nitro-Substituted Benzofuroxans by High-Performance Liquid Chromatography

S.Yu. Garmonov^{a*}, I.A. Salakhov^{b**}, L.M. Yusupova^{a***}

^aKazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia

^bООО “Nanopharma Development”, Kazan, 420095 Russia

E-mail: ^{*}serggar@mail.ru, ^{**}hplc8@mail.ru, ^{***}luizamagdanurovna@yandex.ru

Received April 4, 2024; Accepted May 4, 2024

Abstract

Chloro-nitro-derivatives of benzofuroxan are compounds exhibiting pronounced biological (anti-bacterial, fungicidal, and NO-donor) and other types of activities along with low toxicity. For further pharmaceutical development and dosage form design based on them, effective quality control methods that allow the selective and sensitive detection of active ingredients are needed. Here, for 4,6-dinitro-5,7-dichlorobenzofuroxan (4,6-DN-5,7-DCBF), 5-nitro-4,6-dichlorobenzofuroxan (5-N-4,6-DCBF), and process-related impurities of their synthesis, a method for the simultaneous determination of analytes by high-performance liquid chromatography with diode matrix detection was introduced. The chromatographic behavior of the analytes was studied using different reversed phases. The separation of the components was successful with amide and nitrile phases. Optimal conditions for the chromatographic separation were established using the Discovery RP Amide C16 (4.6×250 mm) columns and the isocratic elution with a mixture of 0.05 % H₃PO₄ – acetonitrile – methanol (51:34:15, vol. %) at the detection wavelengths of 245 and 207 nm. The linearity of the calibration graphs was achieved in the range of 0.5–200 µg/mL with the detection limits up to 0.12 µg/mL. The developed method was applied for the purification of chloro-nitro-derivatives of benzofuroxan in the mixtures and dosage forms based on them.

Keywords: high-performance liquid chromatography, 4,6-dinitro-5,7-dichlorobenzofuroxan, 5-nitro-4,6-dichlorobenzofuroxan, product- and process-related impurities, quality control, dosage forms

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

- Fig. 1. Structural formulas of the chloro-nitro-derivatives of benzofuroxan under consideration.
- Fig. 2. Absorption spectra of 4,6-DN-5,7-DCBF (1), 5-N-4,6-DCBF (2), 1,3-dinitro-2,4,6-trichlorobenzene (3), and 3,5-dichloro-2,4,6-trinitro-1-azidobenzene (4) according to the diode array detector in the mobile phase: 0.5 % H_3PO_4 – acetonitrile (70:30, vol. %).
- Fig. 3. Chromatogram of 100 $\mu\text{g/mL}$ 5-N-4,6-DCBF (1) and 4,6-DN-5,7-DCBF (2). Column: Spheri-5 CYANO 110 – 5, 4.6×220 mm. Eluent: 0.05 % CF_3COOH – acetonitrile (40:60, vol. %). Detection at $\lambda = 390$ nm. Column temperature 25 $^\circ\text{C}$.
- Fig. 4. Chromatogram of 5-N-4,6-DCBF (1), 4,6-DN-5,7-DCBF (2), 1,3-dinitro-2,4,6-trichlorobenzene (3), and 3,5-dichloro-2,4,6-trinitro-1-azidobenzene (4) at the concentration of 40 $\mu\text{g/mL}$. Column: Discovery RP Amide C16, 4.6×250 mm. Detection wavelength 245 nm (a), 207 nm (b). Eluent: 0.05 % H_3PO_4 – acetonitrile – methanol (51:34:15, vol. %). Column temperature 50 $^\circ\text{C}$.

References

1. Khmel'nitskii L.I., Novikov S.S., Godovikova T.I. *Khimiya furoksanov. Stroenie i sintez* [Chemistry of Furoxanes. Structure and Synthesis]. Moscow, Nauka, 1996. 383 p. (In Russian)
2. Khmel'nitskii L.I., Novikov S.S., Godovikova T.I. *Khimiya furoksanov. Reaktsii i primeneniye* [Chemistry of Furoxanes. Reactions and Applications]. Moscow, Nauka, 1996. 384 p. (In Russian)
3. Cerecetto H., González M. Benzofuroxan and furoxan. Chemistry and biology. In: Khan M.T.H. (Ed.) *Bioactive Heterocycles IV*. Ser.: Topics in Heterocyclic Chemistry. Vol. 10. Berlin, Heidelberg, Springer, 2007. pp. 265–308. https://doi.org/10.1007/7081_2007_064.
4. Cerecetto H., Porcal W. Pharmacological properties of furoxans and benzofuroxans: Recent developments. *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2005, vol. 5, no. 1, pp. 57–71. <https://doi.org/10.2174/1389557053402864>.
5. Galkina I.V., Takhautdinova G.L., Gubaidullin A.T., Gnezdilov O.I., Yusupova L.M., Sakhibullina V.G., Ilyasov A.V., Galkin V.I. Synthesis, structure and biological activity of antimicrobial compounds based on dichlorodinitrobenzofuroxan and aromatic amines. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2014, vol. 156, no. 2, pp. 24–36. (In Russian)
6. Galkina I.V., Yusupova L.M., Bakhtiyarov D.I., Gerasimov A.V., Islamov D.R., Litvinov I.A., Bakhtiyarova Yu.V. Synthesis, molecular, and crystal structure of 4,6-dinitro-5,7-dichloro-2,1,3-oxadiazole-1-oxide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, vol. 92, no. 12. pp. 2555–2560. <https://doi.org/10.1134/S1070363222120015>.
7. Chugunova E.A., Gazizov A.S., Burilov A.R., Yusupova L.M., Pudovik M.A., Sinyashin O.G. Benzofuroxans: Their synthesis, properties, and biological activity. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68, no. 5, pp. 887–910. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2503-6>.
8. Yusupova L.M., Garmonov S.Yu., Zakharov I.M., Bykov A.R., Falyakhov I.F., Garipov T.V. Fungicidal and toxicological properties of functionally substituted nitrobenzofuroxanes. *Pharm. Chem. J.*, 2008, vol. 42, no. 4, pp. 183–185. <https://doi.org/10.1007/s11094-008-0097-7>.
9. Jovené C.C., Chugunova E.A., Goumont R. The properties and the use of substituted benzofuroxans in pharmaceutical and medicinal chemistry: A comprehensive review. *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2013, vol. 13, no. 8, pp. 1089–1136. <https://doi.org/10.2174/1389557511313080001>.
10. Chugunova E., Gibadullina E., Matylitsky K., Bazarbayev B., Neganova M., Volcho K., Rogachev A., Akylbekov N., Nguyen H.B.T., Voloshina A., Lyubina A., Amerhanova S., Syakaev V., Burilov A., Appazov N., Zhanakov M., Kuhn L., Sinyashin O., Alabugin I. Diverse biological activity of benzofuroxan/sterically hindered phenols hybrids. *Pharmaceuticals*, 2023, vol. 16, no. 4, art. 499. <https://doi.org/10.3390/ph16040499>.
11. Chugunova E., Frenna V., Consiglio G., Micheletti G., Boga C., Akylbekov N., Burilov A., Spinelli D. On the nucleophilic reactivity of 4,6-dichloro-5-nitrobenzofuroxan with some aliphatic and aromatic amines: Selective nucleophilic substitution. *J. Org. Chem.*, 2020, vol. 85, no. 21, pp. 13472–13480. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01502>.
12. Chugunova E., Akylbekov N., Dobrynin A., Burilov A., Boga C., Micheletti G., Frenna V., Mattioli E.J., Calvaresi M., Spinelli D. 4,6-Dichloro-5-nitrobenzofuroxan: Different polymorphisms and DFT

- investigation of its reactivity with nucleophiles. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, vol. 22, no. 24, art. 13460. <https://doi.org/10.3390/ijms222413460>.
13. Ramazani A., Karimi M., Hosseinzadeh Z., Rezayati S., Hanifehpour Y., Joo S.W. Syntheses and antitumor properties of furoxan derivatives. *Curr. Org. Chem.*, 2021, vol. 25, no. 7, pp. 757–778. <https://doi.org/10.2174/1385272825666210208183751>.
 14. Ingold M., de la Sovera V., Dapuetto R., Hernández P., Porcal W., López G.V. Greener synthesis of antiproliferative furoxans via multicomponent reactions. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 6, art. 1756. <https://doi.org/10.3390/molecules27061756>.
 15. Mu Li, Feng S.-S., Go M.L. Study of synthesis and cardiovascular activity of some furoxan derivatives as potential NO-donors. *Chem. Pharm. Bull.*, 2000, vol. 48, no. 6, pp. 808–816. <https://doi.org/10.1248/cpb.48.808>.
 16. Granik V.G., Grigoriev N.B. *Oksid azota (NO). Novyi put' k poisku lekarstv* [Nitric Oxide (NO). A New Way to Discover Medicines]. Moscow, Vuz. Kniga, 2004. 360 p. (In Russian)
 17. Patil A.S., Pethe A.M. Quality by Design (QbD): A new concept for development of quality pharmaceuticals. *Int. J. Pharm. Qual. Assur.*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 13–19.
 18. Lawrence X.Yu. Pharmaceutical quality by design: Product and process development, understanding, and control. *Pharm. Res.*, 2008, vol. 25, no. 4, pp. 781–791. <https://doi.org/10.1007/s11095-007-9511-1>.
 19. Garmonov S.Yu., Yusupova L.M., Yakupova A.S., Falyakhov I.V., Sopin V.F. Spectrophotometric and chromatographic determination of 4,6-dinitro-5,7-dichlorobenzofuroxane in biologically active mixtures. *Pharm. Chem. J.*, 2003, vol. 37, no. 4, pp. 214–216. <https://doi.org/10.1023/A:1024790929892>.
 20. Yusupova L.M., Buzykin B.I., Molodykh Zh.V., Falyakhov I.F., Abdrakhmanov I.Sh., Khisamutdinov G.Kh., Belyaev P.G., Ugryumova V.S., Raviolov A.Z., Yusupova G.R., Sharnin G.P., Bulidorov V.V., Sviridov S.I., Anisimova N.N. A method for the preparation of a mixture of 4-nitro and 6-nitro-5,7-dichlorobenzofuroxanes and a mixture of 4-nitro- and 6-nitro-5,7-dichlorobenzofuroxanes with bactericidal, viricidal and sporicidal activity. Patent RF no. 2051913. *Byull. Izobr.*, 1996, no. 1. (In Russian)
 21. Neue U.D. *HPLC Columns: Theory, Technology and Practice*. New York, NY, Wiley, 1997. 416 p.
 22. LoBrutto R., Kazakevich Y. Chapter 4 – Reversed-phase HPLC. In: Kazakevich Y., LoBrutto R. (Eds.) *HPLC for Pharmaceutical Scientists*. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2007. pp. 139–239. <https://doi.org/10.1002/9780470087954.ch4>.
 23. Aral H., Aral T., Çelik K.S., Ziyadanoğulları B., Ziyadanoğulları R. HPLC separation of different groups of small polar compounds on a novel amide-embedded stationary phase. *Chromatographia*, 2014, vol. 77, nos. 11–12, pp. 771–781. <https://doi.org/10.1007/s10337-014-2678-9>.

⟨ Для цитирования: Гармонов С.Ю., Салахов И.А., Юсупова Л.М. Определение биологически активных хлорнитрозамещенных бензофуроксанов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 387–400. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.387-400>. ⟩

⟨ For citation: Garmonov S.Yu., Salakhov I.A., Yusupova L.M. Determination of biologically active chloro-nitro-substituted benzofuroxans by high-performance liquid chromatography. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 387–400. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.387-400>. (In Russian) ⟩

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.552+543.068.3

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.401-413

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА И АЦИКЛОВИРА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА И ЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

*Л.Г. Шайдарова, А.А. Поздняк, А.В. Гедмина, Г.К. Будников
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

Аннотация

Изучено электроокисление парацетамола (ПЦ) и ацикловира (АЦв) на электроде из стеклоглерида (СУЭ), покрытом восстановленным оксидом графена ($\text{GO}_{\text{вос}}$) с электроосажденными частицами золота ($\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$). Установлено разделение пиков окисления ПЦ и АЦв на электроде $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ за счет уменьшения перенапряжения. Разработан селективный и высокочувствительный способ вольтамперометрического определения ПЦ и АЦв при совместном присутствии на этом электроде. Диапазон определяемых концентраций ПЦ и АЦв составляет $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-8}$ М. Предложенный способ был применен для обнаружения неметаболизированных форм ПЦ и АЦв на фоне мочи человека.

Ключевые слова: модифицированные электроды, частицы золота, восстановленный оксид графена, ацикловир, парацетамол, селективное определение

Введение

Ацикловир (АЦв) – противовирусный препарат, представляет собой синтетический пуриновый нуклеозидный аналог, полученный из гуанина [1], биохимическое действие которого основано на избирательном действии на вирусы герпеса, а именно блокировании синтеза вирусной ДНК посредством конкурентного ингибирования вирусной ДНК-полимеразы [2]. Помимо герпеса АЦв эффективен против многих вирусов, таких как ветряная оспа, опоясывающий лишай, цитомегаловирусы, вирус Эпштейна-Барр, а также для лечения хронического гепатита В [3].

Механизм действия АЦв основан на взаимодействии с тимидинкиназой – вирусным ферментом, катализирующим превращение АЦв в монофосфат, который затем преобразуется в трифосфатную форму другими клеточными ферментами [4]. Биодоступность АЦв при приеме внутрь составляет всего 10–30 % и уменьшается с увеличением дозы. При этом 14 % (при приеме внутрь) и 62–91 % (при внутривенном введении) АЦв выводится в неизменном виде с мочой [5]. Менее 15 % введенной дозы АЦв экскретируется в виде метаболитов [4]. Основным метаболитом АЦв является 9-карбоксиметоксиметилгуанин [6].

Парацетамол (ПЦ) (ацетоминофен), обладающий свойствами анальгетика и антипиретика, стал основным анальгетиком и жаропонижающим средством для детей [7]. Действие препарата связано с ингибированием циклооксигеназы преимущественно в центральной нервной системе, воздействуя на центры боли и терморегуляции [8].

Только от 1 до 4 % принятой дозы ПЦ выводится с мочой в неизмененном виде, 96–99 % принятого количества ПЦ метаболизируется в печени микросомальными ферментами. Основными путями метаболизма являются конъюгация с глюкуроновой кислотой (55–75 %) или сульфатирование (20–40 %) с образованием водорастворимых конъюгированных метаболитов, выводимых почками. От 1 до 4 % терапевтической дозы препарата окисляется цитохромом P450 (микросомальное окисление) с образованием метаболита N-ацетил-*n*-бензохинонимина, в норме полностью инактивируемого глутатионом, с образованием водорастворимых метаболитов [9]. Но ПЦ обладает феноменом ингибирования собственного метаболизма при повторных введениях.

В соответствии с рекомендациями Центра по контролю заболеваний АЦв следует назначать с ПЦ [10]. Однако на основании результатов многочисленных исследований последних лет [11] выявлено увеличение рисков возникновения бронхиальной астмы при приеме ПЦ, особенно у детей младшего возраста. Помимо угнетения дыхательной системы, побочным действием как ПЦ, так и АЦв является негативное действие на печень, проявляющееся при передозировках [12].

Терапевтический мониторинг ПЦ и АЦв помогает минимизировать риск токсичности, регулировать дозировку лекарственных препаратов при лечении пациентов [6]. Особенно важно контролировать концентрации ПЦ и АЦв у пациентов с ослабленным иммунитетом, детей, беременных женщин и пациентов с почечной недостаточностью, для которых ПЦ является самым безопасным анальгетиком [13]. Поэтому необходимо использовать точные и надежные методы для одновременного определения ПЦ и АЦв в лекарственных средствах и биологических жидкостях.

На сегодняшний день работ по совместному определению ПЦ и АЦв немного. Так, в статье [13] исследовали фармакокинетическое влияние АЦв и ПЦ друг на друга, используя высокоэффективную жидкостную хроматографию с УФ-детектором. На основе полученной информации разработан метод определения АЦв и ПЦ в моче человека. Линейную зависимость площади пика на хроматограммах от концентрации веществ наблюдали в диапазоне 0.50–20 и 1.0–20 мкг/мл для АЦв и ПЦ соответственно. Пределы обнаружения составили 10.69 нг/мл для АЦв и 11.36 нг/мл для ПЦ. В статье [11] для определения ПЦ и АЦв применена дифференциально-импульсная вольтамперометрия на стеклоуглеродном электроде, модифицированном пленкой $\text{GO}_{\text{вос}}$. Зависимость токов окисления от концентрации линейна в диапазоне 0.050–45 мкМ аналитов. Авторы статьи [14] предложили наносенсор на основе угольно-пастового электрода, модифицированного ионной жидкостью, алмазными наночастицами и оксидом диспрозия, для одновременного определения ПЦ и АЦв методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Пределы обнаружения и диапазоны определяемых концентраций составили 0.031 мкМ и 0.103–161.7 мкМ для ПЦ и 0.029 мкМ, 0.097–116.6 мкМ для АЦв соответственно.

В настоящей работе исследовано электроокисление ПЦ и АЦв на композитном электроде на основе $\text{GO}_{\text{вос}}$ с электроосажденными частицами золота и разработан селективный вольтамперометрический способ определения АЦв и ПЦ при совместном присутствии в модельных растворах и на фоне мочи человека.

2. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) с трехэлектродной ячейкой, состоящей из хлоридсеребряного электрода (электрода сравнения), платинового контакта (противоэлектрода) и стеклоуглеродного электрода (СУЭ) диаметром 3 мм, модифицированного частицами золота ($\text{Au}/\text{СУЭ}$) или композитом $\text{Au}/\text{GO}_{\text{вос}}$ (рабочего электрода).

Иммобилизацию частиц золота на поверхности СУЭ или покрытого восстановленным оксидом графена СУЭ ($\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$), проводили методом потенциостатического электролиза из 0.01 М раствора серной кислоты (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест», Россия), содержащего точную навеску 5 мМ золотоводородной кислоты (кат. № 254169, 99.995 % от Sigma-Aldrich, США.). Электрод $\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ получали следующим образом: суспензию оксида графена (Sigma-Aldrich, США, кат. № 763705) в хитозане (кат. № 448877, SigmaAldrich, США,) наносили на СУЭ методом «капельного испарения», а затем проводили восстановление иммобилизованного оксида графена путем пятнадцатикратного циклирования потенциала в интервале от 0.6 В до –1.5 В [15]. Скорость развертки потенциала при регистрации ЦВА составляла 20 мВ/с. Для получения суспензии оксида графена в хитозане емкость со смесью 2 мг хитозана и 2 мл 0.1 М раствора соляной кислоты (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест», Россия) погружали в ультразвуковую ванну (Bandelin, Германия) на 10 минут, а затем 1.8 мл полученного раствора смешивали с 0.2 мл суспензии оксида графена и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин.

В качестве стандартов использовали ПЦ (кат. № P0300000, Sigma-Aldrich, Германия) и АЦв (кат. № PHR1254, Sigma-Aldrich, США). Их 5 мМ растворы готовили растворением точных навесок в фоновом электролите, в качестве которого использовали 0.01 М серную кислоту (рН 2.0), ацетатный буферный раствор с рН 4.0 (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест», Россия) или фосфатный буферный раствор с рН 6.86 (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест», Россия). Для построения градуировочных зависимостей готовили серии растворов с меньшими концентрациями аналитов методом последовательного разбавления исходных растворов непосредственно перед измерениями.

Определение ПЦ и АЦв проводили в образцах человеческой мочи с внесенными аналитами. Пробы мочи фильтровали через мембранные фильтры (0.45 мкм). Далее 1 мл фильтрата разбавляли до 10 мл фоновым электролитом. В полученном растворе проводили определение ПЦ и АЦв методом циклической вольтамперометрии на модифицированном электроде.

2. Результаты и их обсуждение

На ЦВА, полученной в растворе 5 мМ смеси ПЦ и АЦв на фоне H_2SO_4 с рН 2.0 на немодифицированном СУЭ, регистрируется один пик при потенциале

0.90 В (рис. 1, кривая 1), связанный с электроокислением ПЦ, так как высота пика зависит только от концентрации этого соединения. При электроокислении смеси ПЦ и АЦв на $\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ наблюдается небольшой прирост тока этого пика (рис. 1, кривая 2), что связано с увеличением площади поверхности электрода по сравнению с СУЭ. Вероятно, электроокисление АЦв на этих электродах протекает в более далекой области потенциалов.

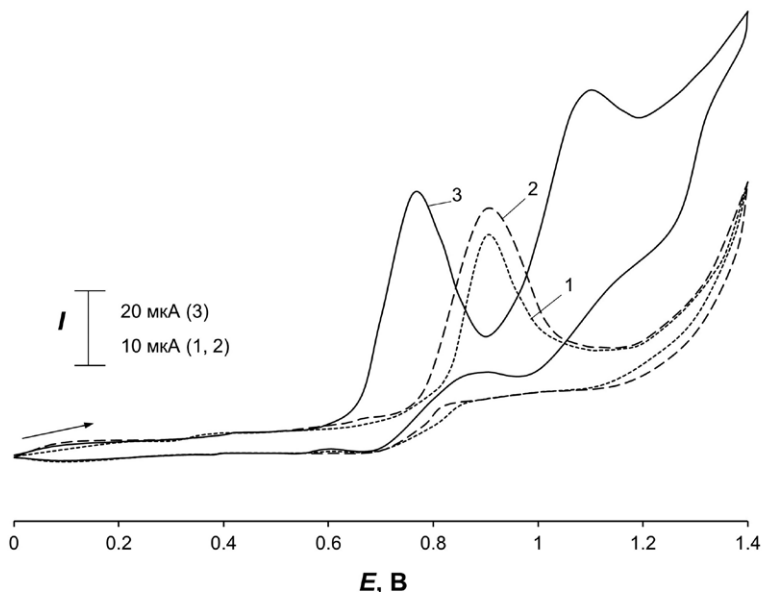


Рис. 1. ЦВА, полученные в растворе 5 мМ смеси ПЦ и АЦв на фоне 0.01 М H_2SO_4 (рН 2.0) на СУЭ (кривая 1), $\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ (кривая 2) и $\text{Au}/\text{СУЭ}$ (кривая 3)

Известно [16], что осаждение металла на дефектах, присутствующих в структуре восстановленного графена, приводит к улучшению электрохимических и каталитических свойств получаемых покрытий. Поэтому изучено электроокисление ПЦ и АЦв на $\text{Au}/\text{СУЭ}$ и $\text{Au}/\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$.

На ЦВА, полученной для смеси ПЦ и АЦв на $\text{Au}/\text{СУЭ}$ (рис. 1, кривая 3) и на $\text{Au}/\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ (рис. 2, кривые 2–4) наблюдаются два пика окисления при +0.76 В и +1.10 В для ПЦ и АЦв соответственно, так как высота первого пика зависит от концентрации ПЦ, а второго – от концентрации АЦв. Для обоих аналитов наблюдается уменьшение перенапряжения, в частности, потенциал пика окисления ПЦ на этих электродах уменьшается на 140 мВ по сравнению с СУЭ и $\text{GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$.

Оба пика многократно превышают величину тока окисления модификатора на фоновой кривой в отсутствие ПЦ и АЦв (рис. 2, кривая 1). Обычно максимум тока при потенциале 1.10 В связывают с окислением адсорбированных гидроксид-ионов и последующим окислением частиц золота до степени окисления +3, а небольшой пик тока, наблюдаемый при потенциале +0.76 В, вероятно, связан с окислением наноразмерных частиц золота [17].

Многokратное увеличение тока при потенциалах окисления модификатора, а также линейная зависимость регистрируемых пиков при +0.76 В и +1.10 В от концентрации аналитов (рис. 2, кривые 2–4) позволяют отнести процесс электроокисления ПЦ и АЦв к каталитическому.

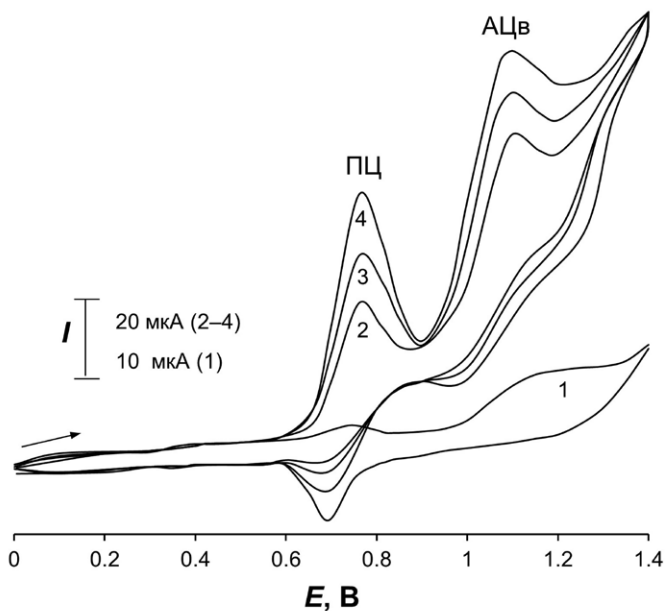


Рис. 2. ЦВА, полученные на Au/ГО_{вос}/СУЭ на фоне 0.01 М Н₂SO₄ (рН 2.0) в отсутствие (кривая 1) и в присутствии 2.0 мМ (2), 2.5 мМ (3) и 5.0 мМ (4) смесей ПЦ и АЦв

На рис. 3 приведена зависимость потенциалов пиков окисления ПЦ и АЦв от рН фонового электролита. При увеличении рН раствора потенциалы пиков обоих аналитов линейно уменьшаются, причем тангенс угла наклона этой зависимости близок к 0.058 В для обоих соединений, что свидетельствует об участии протонов в электрохимических реакциях.

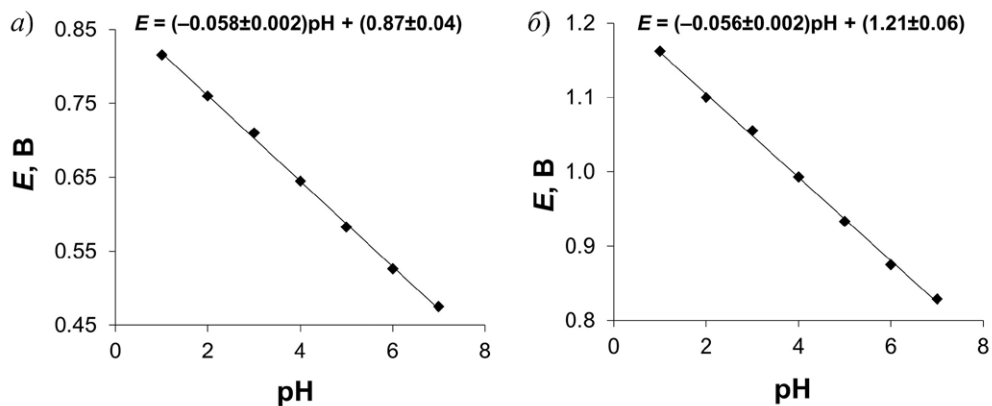
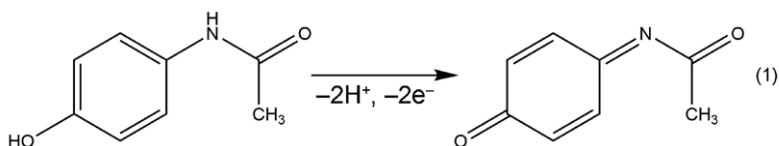
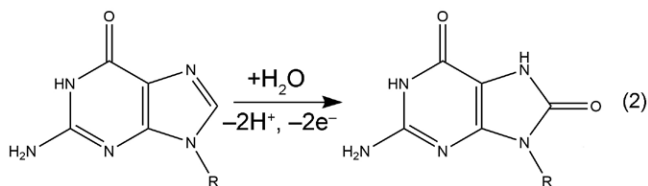


Рис. 3. Влияние рН фонового раствора на потенциал пика окисления ПЦ (а) и АЦв (б)

В соответствии с литературными данными [18] окисление ПЦ происходит с отщеплением двух протонов и двух электронов с образованием N-ацетил-*n*-бензохинонимина по схеме 1.



АЦв, вероятно, окисляется с образованием 8-оксо-ацикловира по схеме 2 [19].



В табл. 1 сопоставлены вольтамперные характеристики окисления ПЦ и АЦв на Au/CУЭ и композитном Au/ГО_{вос}/CУЭ.

Табл. 1

Вольтамперные характеристики окисления ПЦ и АЦв на Au/CУЭ и Au/ГО_{вос}/CУЭ

Электрод	Аналит	$E_{\text{мод}}, \text{В}$	$E_{\text{кат}}, \text{В}$	$I_{\text{кат}}, \text{мкА}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Au/CУЭ	АЦв	1.10	1.10	63 ± 1	6.7 ± 0.1
	ПЦ	0.76	0.76	62 ± 1	70 ± 1
Au/ГО _{вос} /CУЭ	АЦв	1.10	1.10	78 ± 2	8.8 ± 0.2
	ПЦ	0.76	0.76	68 ± 1	112 ± 2

Примечание: потенциал ($E_{\text{кат}}$) и ток ($I_{\text{кат}}$) пика каталитического окисления аналитов, потенциал ($E_{\text{мод}}$) и ток ($I_{\text{мод}}$) окисления модификатора

Большие значения каталитических эффектов, выраженных в отношении значений каталитических токов к токам окисления модификатора ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$) для обоих аналитов, наблюдаются на композитном Au/ГО_{вос}/CУЭ. Это подтверждает увеличение электрокаталитической активности частиц золота, электроосажденных на оксиде графена, в том числе и за счет увеличения поверхностной концентрации частиц золота. Поверхностную концентрацию модификатора (Γ) на CУЭ определяли по площади пика восстановления золота при +0.69 В на катодной ветви ЦВА. Рассчитанные значения поверхностной концентрации модификатора по формулам, приведенным в [20], равны 5.97×10^{-10} моль/см² для Au/CУЭ и 5.47×10^{-9} моль/см² для Au/ГО_{вос}/CУЭ.

Установлено, что величина $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ зависит от потенциала и времени потенциостатического электроосаждения частиц золота на поверхности ГО_{вос}/CУЭ, а также от значения pH фонового раствора, в котором изучали электроокисление ПЦ и АЦв. Как видно из рис. 4, наибольшие величины $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ для ПЦ и АЦв наблюдаются при осаждении золота при потенциале -0.3 В в течение 180 с в 0.01 М растворе серной кислоты с pH 2.0.

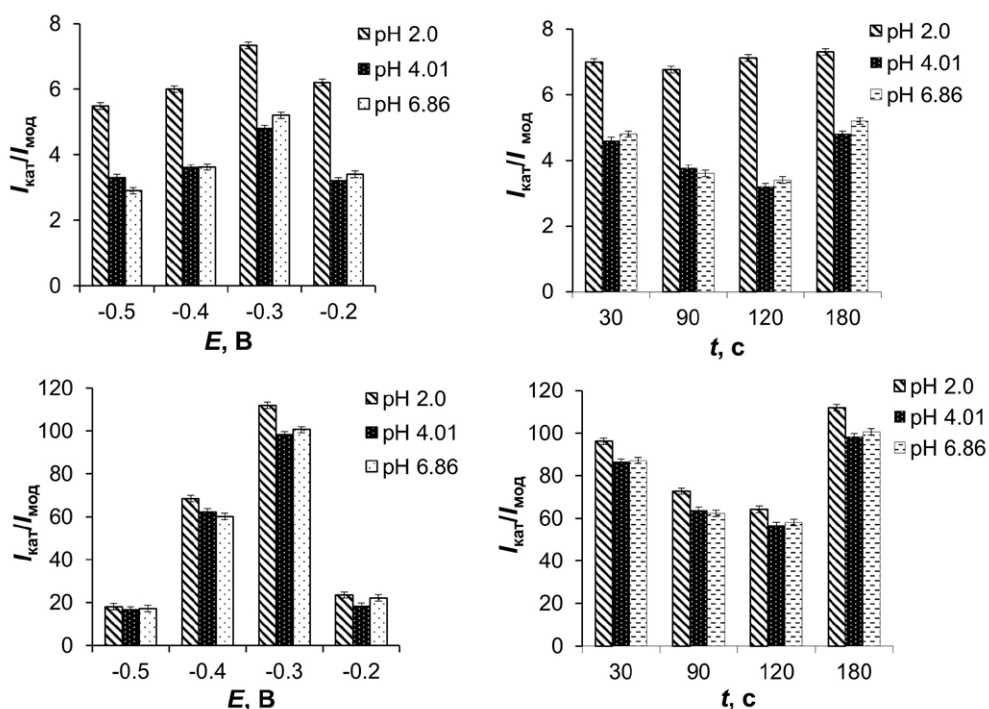


Рис. 4. Зависимость величины каталитического эффекта от потенциала (а, в) и времени (б, г) электроосаждения золота при различных pH для АЦв (а, б) и ПЦ (в, г)

Для оценки природы тока электроокисления ПЦ и АЦв на композитном Au/GO_{вос}/СУЭ построены логарифмические зависимости тока пика (I) окисления ПЦ и АЦв от скорости наложения потенциала (v). Значения критерия Семерано, рассчитанные из зависимостей на рис. 5 и равные 0.56 и 0.48 для ПЦ и АЦв соответственно, свидетельствуют о диффузионной природе электроокисления рассматриваемых аналитов.

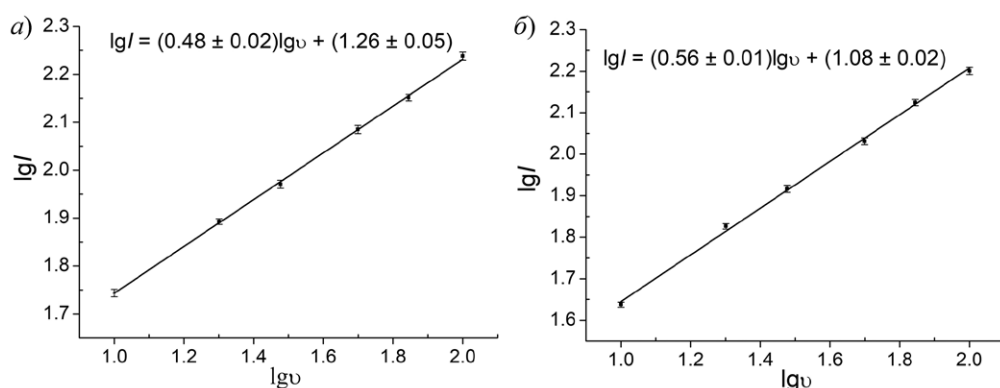


Рис. 5. Логарифмическая зависимость тока пика электроокисления АЦв (а) и ПЦ (б) на Au/GO_{вос}/СУЭ от скорости наложения потенциала

Разница в потенциалах электроокисления ПЦ и АЦв на Au/GO_{вос}/СУЭ, составляющая 340 мВ (рис. 2, табл. 1), позволяет разработать селективный спо-

соб вольтамперометрического определения ПЦ и АЦв при совместном присутствии. Аналитические характеристики определения этих соединений представлены в табл. 2.

Табл. 2

Аналитические характеристики определения ПЦ и АЦв на $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ (I , мкА; c , М)

Аналит	Диапазон концентраций, М	Уравнение регрессии $\lg I = a + b \lg c$		R^2
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
ПЦ	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-8}$	2.25 ± 0.05	0.297 ± 0.004	0.999
АЦв	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-8}$	1.91 ± 0.03	0.102 ± 0.002	0.997

Правильность методик определения ПЦ и АЦв оценена методом «введено–найдено» в модельных растворах аналитов (табл. 3). Установлено, что показатель правильности при определении аналитов составляет 96–102 % (табл. 3).

Табл. 3

Метрологические характеристики определения ПЦ и АЦв на $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ ($n = 6$, $P = 0.95$)

Аналит	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	R , %	s_r
ПЦ	5.0	4.8 ± 0.2	96	0.04
	10.0	9.7 ± 0.3	97	0.03
	100	101 ± 1	101	0.01
АЦв	5.0	4.9 ± 0.2	98	0.03
	10.0	10.2 ± 0.4	102	0.04
	100	98 ± 1	98	0.01

Разработанный способ вольтамперометрического определения ПЦ и АЦв протестирован на моче человека с внесенными аналитами. Сопутствующие компоненты мочи, такие как аскорбиновая и мочева́я кислоты, а также креатинин, окисляются при других потенциалах и не оказывают влияние на результаты определения ПЦ и АЦв.

Показано отсутствие взаимного влияния ПЦ и АЦв при различной концентрации на результаты их вольтамперометрического определения на $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ на фоне мочи человека (табл. 4).

Табл. 4

Метрологические характеристики определения ПЦ и АЦв на $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$ на фоне мочи человека ($n = 6$, $P = 0.95$)

Определение ПЦ в присутствии АЦв				Определение АЦв в присутствии ПЦ			
c (АЦв), мкМ	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	s_r	c (ПЦ), мкМ	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	s_r
–	10.0	10.2 ± 0.1	0.01	–	2.50	2.3 ± 0.2	0.01
100	100	102 ± 2	0.02	250	5.00	4.7 ± 0.2	0.05
250	200	203 ± 7	0.03	400	10.0	10.2 ± 0.4	0.04
500	500	510 ± 20	0.04	500	100	99 ± 2	0.02

Полученные метрологические характеристики свидетельствуют о хорошей сходимости результатов определения обоих аналитов. Присутствие в моче метаболитов ПЦ и АЦв не оказывает влияния на результаты определения, поскольку они не проявляют электрохимическую активность в рассматриваемой области потенциалов.

Заключение

Установлено увеличение каталитической активности частиц золота, иммобилизованных на $\text{GO}_{\text{вос}}$, по сравнению с частицами золота, электроосажденными на поверхности СУЭ, при электроокислении ПЦ и АЦв. Определены условия получения $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$, при которых регистрируются наилучшие характеристики электроокисления обоих аналитов. Разность потенциалов пиков окисления ПЦ и АЦв на $\text{Au/GO}_{\text{вос}}/\text{СУЭ}$, равная 340 мВ, позволяет проводить селективное определение этих соединений при совместном присутствии с нижней границей определяемых содержаний ПЦ и АЦ 50 нМ. Разработанный способ использован при определении ПЦ и АЦв на фоне мочи человека.

Заключение Комитета по этике. Исследование проведено в соответствии с положениями Хельсинкской декларации Всемирной медицинской ассоциации, биологические образцы были предоставлены авторами публикации.

Информированное согласие. Информированное согласие было получено от всех субъектов, участвовавших в исследовании.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. *Fernández M., Sepúlveda J., Aránguiz T., von Plessing C.* Technique validation by liquid chromatography for the determination of acyclovir in plasma // *J. Chromatogr. B.* 2003. V. 791, No 1–2. P. 357–363. [https://doi.org/10.1016/S1570-0232\(03\)00252-6](https://doi.org/10.1016/S1570-0232(03)00252-6).
2. Государственный реестр лекарственных средств. URL: <http://grls.rosminzdrav.ru>.
3. *Wei Y.-P., Yao L.-Y., Wu Y.-Y., Liu X., Peng L.-H., Tian Y.-L., Ding J.-H., Li K.-H., He Q.-G.* Critical review of synthesis, toxicology and detection of acyclovir // *Molecules.* 2021. V. 26, No 21. Art. 6566. <https://doi.org/10.3390/molecules26216566>.
4. *Lotfi Z., Gholivand M.B., Shamsipur M., mirzaei M.* An electrochemical sensor based on Ag nanoparticles decorated on cadmium sulfide nanowires/reduced graphene oxide for the determination of acyclovir // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 903. Art. 163912. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163912>.
5. *Kacirova I., Urinovska R., Sagan J.* Therapeutic monitoring of serum concentrations of acyclovir and its metabolite 9-(carboxymethoxymethyl) guanine in routine clinical practice // *Biomed. Pharmacother.* 2022. V. 156. Art. 113852. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113852>.
6. *Maillard M., Gong L., Nishii R., Yang J.J., Whirl-Carrillo M., Klein T.E.* PharmGKB summary: Acyclovir/ganciclovir pathway // *Pharmacogenet. Genomics.* 2022. V. 32, No 5. P. 201–208. <https://doi.org/10.1097/FPC.0000000000000474>.
7. *Prescott L.F.* Paracetamol: Past, present, and future // *Am. J. Ther.* 2000. V. 7, No 2. P. 143–148. <https://doi.org/10.1097/00045391-200007020-00011>.

8. Bosch M.E., Ruiz Sánchez A.J., Sánchez Rojas F., Bosch Ojeda C. Determination of paracetamol: Historical evolution // J. Pharm. Biomed. Anal. 2006. V. 42, No 3. P. 291–321. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.007>.
9. Зобнин Ю.В. Отравление парацетамолом: клиника, диагностика и лечение: Информационно-методическое письмо для студентов, клинических ординаторов, врачей-интернов и практических врачей. Иркутск: Иркутский государственный медицинский университет, 2002. С. 36.
10. Adhikari B.-R., Govindhan M., Schraft H., Chen A. Simultaneous and sensitive detection of acetaminophen and valacyclovir based on two dimensional graphene nanosheets // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 780. P. 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.09.023>.
11. Делягин В.М. Острые респираторные вирусные инфекции у детей: принципы терапии // Педиатрия. Cons. Med. 2013. Вып. 3. С. 37–42.
12. Смехова И.Е. Комплексный подход в оценке биоэквивалентности *in vitro* и качества воспроизведенных пероральных лекарственных препаратов: автореф. дис. доктор фармацевтических наук. Санкт-Петербург, 2013. С. 48.
13. Saleh G.A., Askal H.F., Refaat I.H., Abdel-aal F.A.M. Pharmacokinetic interaction study between Acyclovir and Paracetamol using HPLC-UV method // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. 2017. V. 2, No 1. P. 28–34. <https://doi.org/10.18689/mjai-1000107>.
14. Ghadirinataj M., Hassaninejad-Darzi S.K., Emadi H. An electrochemical nanosensor for simultaneous quantification of acetaminophen and acyclovir by ND@Dy₂O₃-IL/CPE // Electrochim. Acta. 2023. V. 450. Art. 142274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142274>.
15. Шайдарова Л.Г., Поздняк А.А., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Мурдасова Д.А., Будников Г.К. Электрохимическое определение стрептомицина на электроде, модифицированном композитом из оксида графена и бинарной системы золото–никель // Журн. прикл. химии. 2023. Т. 96, Вып. 1. С. 34–42. <https://doi.org/10.31857/S004446182301005X>.
16. Jian J.-M., Fu L., Ji J., Lin L., Guo X., Ren T.-L. Electrochemically reduced graphene oxide/gold nanoparticles composite modified screen-printed carbon electrode for effective electrocatalytic analysis of nitrite in food // Sens. Actuators, B. 2018. V. 262. P. 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.164>.
17. Burke L.D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states // Gold Bull. 2004. V. 37, No 1–2. P. 125–135. <https://doi.org/10.1007/BF03215520>.
18. Kondawar M.S., Shah R.R., Waghmare J.J., Shah N.D., Malusare M.K. UV spectrophotometric estimation of Paracetamol and Lornoxicam in bulk drug and tablet dosage form using multi-wavelength method // Int. J. PharmTech Res. 2011. V. 3, No. 3. P. 1603–1608.
19. Shetti N.P., Nayak D.S., Malode S.J., Kulkarni R.M. Nano molar detection of acyclovir, an antiviral drug at nanoclay modified carbon paste electrode // Sens. Bio-Sens. Res. 2017. V. 14. P. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.04.004>.
20. Каплун М.М., Смирнов Ю.Е., Микли В., Малев В.В. Структурное исследование пленок гексацианоферрата кобальта, синтезированных из комплексного электролита // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 9. С. 1065–1075.

Поступила в редакцию 29.02.2024

Принята к публикации 07.06.2024

Шайдарова Лариса Геннадиевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: *larisashaidarova@mail.ru*

Поздняк Анна Александровна, аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: *anya_pozdnyak@mail.ru*

Гедмина Анна Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: *anna.gedmina@mail.ru*

Будников Герман Константинович, доктор химических наук, профессор, профессор-консультант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: *Herman.Budnikov@kpfu.ru*

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 401–413

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.401-413

Selective Voltammetric Determination of Paracetamol and Acyclovir on an Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide and Gold Particles

L.G. Shaidarova *, *A.A. Pozdnyak* **, *A.V. Gedmina* ***, *H.C. Budnikov* ****

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: **larisashaidarova@mail.ru*, ***anya_pozdnyak@mail.ru*, ****anna.gedmina@mail.ru*,

*****Herman.Budnikov@kpfu.ru*

Received February 29, 2024; Accepted June 7, 2024

Abstract

The electrooxidation of acyclovir (ACv) and paracetamol (PC) on a glassy carbon electrode (GCE) coated with reduced graphene oxide (GO_{red}) and electrodeposited gold particles (Au/GO_{red}/GCE) was studied. The separation of the oxidation peaks of PC and ACv on the Au/GO_{red}/GCE was achieved by decreasing overvoltage. A selective and highly sensitive voltammetric method for the simultaneous determination of PC and ACv was developed. The linear dynamic range of PC and ACv was from 5×10^{-3} to 5×10^{-8} M. The proposed method was successfully applied to detect non-metabolized forms of PC and ACv in the presence of human urine.

Keywords: modified electrodes, gold particles, reduced graphene oxide, acyclovir, paracetamol, selective determination

Institutional Review Board Statement. The study was conducted in accordance with the Declaration of Helsinki of the World Medical Association. All biological samples were provided by the authors of this publication.

Informed Consent Statement. Informed consent was obtained from all subjects involved in the study.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. CVs obtained in a solution containing a 5 mM mixture of PC and ACv in 0.01 M H_2SO_4 (pH 2.0) on the CGE (curve 1), $\text{GO}_{\text{red}}/\text{CGE}$ (curve 2), and Au/CGE (curve 3).

Fig. 2. CVs obtained on the Au/ $\text{GO}_{\text{red}}/\text{CGE}$ in 0.01 M H_2SO_4 (pH 2.0) in the absence (curve 1) and presence of 2.0 mM (curve 2), 2.5 mM (curve 3), and 5.0 mM (curve 4) of PC and ACv.

Fig. 3. Effect of the supporting electrolyte pH on the oxidation peak potential of PC (a) and ACv (b).

Fig. 4. Dependence of the catalytic effect on the potential (a, c) and time (b, d) of gold electrodeposition at different pH values for ACv (a, b) and PC (c, d).

Fig. 5. Logarithmic dependence of the electrooxidation peak currents on the potential scan rate for ACv (a) and PC (b) on the Au/ $\text{GO}_{\text{red}}/\text{CGE}$.

References

1. Fernández M., Sepúlveda J., Aránguiz T., von Plessing C. Technique validation by liquid chromatography for the determination of acyclovir in plasma. *J. Chromatogr. B*, 2003, vol. 791, nos. 1–2, pp. 357–363. [https://doi.org/10.1016/S1570-0232\(03\)00252-6](https://doi.org/10.1016/S1570-0232(03)00252-6).
2. State Register of Medicines. URL: <http://grls.rosminzdrav.ru>.
3. Wei Y.-P., Yao L.-Y., Wu Y.-Y., Liu X., Peng L.-H., Tian Y.-L., Ding J.-H., Li K.-H., He Q.-G. Critical review of synthesis, toxicology and detection of acyclovir. *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 21, art. 6566. <https://doi.org/10.3390/molecules26216566>.
4. Lotfi Z., Gholivand M.B., Shamsipur M., mirzaei M. An electrochemical sensor based on Ag nanoparticles decorated on cadmium sulfide nanowires/reduced graphene oxide for the determination of acyclovir. *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 903, art. 163912. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163912>.
5. Kacirova I., Urinovska R., Sagan J. Therapeutic monitoring of serum concentrations of acyclovir and its metabolite 9-(carboxymethoxymethyl) guanine in routine clinical practice. *Biomed. Pharmacother.*, 2022, vol. 156, art. 113852. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113852>.
6. Maillard M., Gong L., Nishii R., Yang J.J., Whirl-Carrillo M., Klein T.E. PharmGKB summary: Acyclovir/ganciclovir pathway. *Pharmacogenet. Genomics*, 2022, vol. 32, no. 5, pp. 201–208. <https://doi.org/10.1097/FPC.0000000000000474>.
7. Prescott L.F. Paracetamol: Past, present, and future. *Am. J. Ther.*, 2000, vol. 7, no. 2, pp. 143–148. <https://doi.org/10.1097/00045391-200007020-00011>.
8. Bosch M.E., Ruiz Sánchez A.J., Sánchez Rojas F., Bosch Ojeda C. Determination of paracetamol: Historical evolution. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2006, vol. 42, no. 3, pp. 291–321. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.007>.
9. Zobnin Yu.V. *Otravlenie parasetamolom: klinika, diagnostika i lechenie: Informatsionno-metodicheskoe pis'mo dlya studentov, klinicheskikh ordinatov, vrachei-internov i prakticheskikh vrachei* [Paracetamol Poisoning: Clinical Assessment, Diagnosis, and Treatment: Guidelines and Methodological Instructions for Students, Resident Physicians, Interns, and Practitioners]. Irkutsk, Irkutsk. Gos. Med. Univ., 2002. p. 36. (In Russian)
10. Adhikari B.-R., Govindhan M., Schraft H., Chen A. Simultaneous and sensitive detection of acetaminophen and valacyclovir based on two dimensional graphene nanosheets. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 780, pp. 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.09.023>.
11. Deliagin V.M. Acute viral respiratory infections: Principles of therapy. *Pediatrica. Cons. Med.*, 2013, no. 3, pp. 37–42. (In Russian)
12. Smekhova I.E. A comprehensive approach to *in vitro* evaluation of the quality of generic oral drugs. *Extended Abstract of Doct. Pharm. Sci. Diss.* St. Petersburg, 2013. 48 p. (In Russian)
13. Saleh G.A., Askal H.F., Refaat I.H., Abdel-aal F.A.M. Pharmacokinetic interaction study between Acyclovir and Paracetamol using HPLC-UV method. *Madridge J. Anal. Sci. Instrum.*, 2017, vol. 2, no. 1, pp. 28–34. <https://doi.org/10.18689/mjai-1000107>.

14. Ghadirinataj M., Hassaninejad-Darzi S.K., Emadi H. An electrochemical nanosensor for simultaneous quantification of acetaminophen and acyclovir by ND@Dy₂O₃-IL/CPE. *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 450, art. 142274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142274>.
15. Shaidarova L.G., Pozdnyak A.A., Gedmina A.V., Chelnokova I.A., Mudasova D.A., Budnikov G.K. Electrochemical determination of streptomycin on an electrode modified with a composite of graphene oxide and gold–nickel binary system. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2023, vol. 96, no. 1, pp. 27–34. <https://doi.org/10.1134/S1070427223010056>.
16. Jian J.-M., Fu L., Ji J., Lin L., Guo X., Ren T.-L. Electrochemically reduced graphene oxide/gold nanoparticles composite modified screen-printed carbon electrode for effective electrocatalytic analysis of nitrite in food. *Sens. Actuators, B*, 2018, vol. 262, pp. 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.164>.
17. Burke L.D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bull.*, 2004, vol. 37, no. 1–2, pp. 125–135. <https://doi.org/10.1007/BF03215520>.
18. Kondawar M.S., Shah R.R., Waghmare J.J., Shah N.D., Malusare M.K. UV spectrophotometric estimation of Paracetamol and Lornoxicam in bulk drug and tablet dosage form using multi-wavelength method. *Int. J. PharmTech Res.*, 2011, vol. 3, no. 3, pp. 1603–1608.
19. Shetti N.P., Nayak D.S., Malode S.J., Kulkarni R.M. Nano molar detection of acyclovir, an antiviral drug at nanoclay modified carbon paste electrode. *Sens. Bio-Sens. Res.*, 2017, vol. 14, pp. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.04.004>.
20. Kaplun M.M., Smirnov Yu.E., Mikli V., Malev V.V. Structure of cobalt hexacyanoferrate films synthesized from a complex electrolyte. *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, no. 9, pp. 914–923. <https://doi.org/10.1023/a:1011992109433>.

Для цитирования: Шайдарова Л.Г., Поздняк А.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. Селективное вольтамперометрическое определение парацетамола и ацикловира на электроде, модифицированном восстановленным оксидом графена и частицами золота // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 401–413. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.401-413>.

For citation: Shaidarova L.G., Pozdnyak A.A., Gedmina A.V., Budnikov H.C. Selective voltammetric determination of paracetamol and acyclovir on an electrode modified with reduced graphene oxide and gold particles. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 401–413. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.401-413>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.77.052.5

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.414-429

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ С РАЗЛИЧНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Fe(III)

П.В. Оськин, Е.Д. Дмитриева, А.К. Машкович, А.А. Ковалева

Тульский государственный университет, г. Тула, 300012, Россия

Аннотация

Оценена восстановительная емкость гуминовых кислот (ГК) спектрофотометрическим методом с использованием в качестве окислителей комплексных соединений Fe(III) с органическими и неорганическими лигандами в зависимости от pH среды и концентрации реагентов. Показано, что для комплексов Fe(III) с α, α' -бипиридилом и *o*-фенантролином максимальная чувствительность метода наблюдается при pH = 5, а для гексацианоферрата(III) калия – при pH = 9. Полученные результаты обоснованы путем расчетного моделирования процессов комплексообразования и диссоциации. Выявлено, что с ростом концентрации ГК уменьшается число доступных поверхностных функциональных групп вследствие агрегации молекул, что обуславливает снижение восстановительной емкости. Редоксиметрическим титрованием определен формальный окислительно-восстановительный потенциал ГК, который составил 530–535 мВ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, восстановительная емкость, окислительно-восстановительный потенциал, супрамолекулярная структура.

Введение

Гуминовые кислоты (ГК) – это темноокрашенные высокомолекулярные соединения, которые представляют собой конечный продукт биodeградации останков растений. Являясь основным органическим компонентом почв, ГК играют ключевую роль в различных процессах [1]: связывают экотоксиканты различного происхождения и структуры [2–6], стимулируют рост растений и почвенных микроорганизмов [7]. Особый интерес представляет изучение окислительно-восстановительных свойств ГК, за счет которых эти вещества не только играют роль редокс-буферных систем в почвах [8], но и понижают токсичность поливалентных металлов [9], а также являются медиаторами электронного транспорта в биоэлектрохимических системах [10]. Неоднократно было показано, что гуминовые кислоты выступают в роли доноров [11] или акцепторов [12, 13] электронов, а также медиаторов электронного транспорта [8, 12] как для клеток микроорганизмов, так и для биопленок [14]. Известна также способность гуминовых кислот активизировать минерализацию органических токсикантов [12].

Существует два подхода в изучении редокс-свойств ГК. Первый основан на измерении окислительно-восстановительного потенциала в условиях потенциометрического титрования [15] и циклической вольтамперометрии [16]. В случае потенциометрии определяемый потенциал сильно зависит от природы используемого титранта, из-за чего сложно сравнивать данные, полученные различными группами исследователей. Циклическая вольтамперометрия позволяет изучать гуминовые кислоты только в неводных растворителях, таких как диметилсульфоксид, что значительно снижает ценность полученных данных, так как не учитываются особенности супрамолекулярной структуры ГК в водных растворах.

Второй подход основан на определении восстановительной емкости ГК, то есть количества окислителя, которое они способны восстановить. Основным недостатком в этом случае является зависимость величины восстановительной емкости от природы используемого окислителя. Следует отметить, что восстановительная емкость ГК рассматривается как один из возможных параметров, характеризующих антиоксидантную способность, а спектр реагентов, которые можно использовать для определения данного показателя, весьма широк и включает в себя как стабильные свободные радикалы [17] и гетерополикислоты [18], так и соли [19] и комплексные соединения [20] переходных металлов. Особый интерес представляют производные железа(III) [21]. Комплексы Fe(III) с гуминовыми кислотами принимают участие практически во всех окислительно-восстановительных процессах почвенных систем [22].

Целью данной работы является определение восстановительной емкости гуминовых кислот с использованием в качестве окислителей различных комплексных соединений Fe(III) в зависимости от pH среды и концентрации реагентов.

1. Экспериментальная часть

Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию не ниже ч. д. а. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия). Гуминовые кислоты выделяли из торфов различного генезиса [23] – тростниковый низинный (ТНТ), черноольховый низинный (ЧНТ), сфагновый верховой (СВТ), сфагновый переходный (СПТ) – горячей щелочной экстракцией по методике, представленной в работе [24]. Исходные растворы гуминовых кислот с концентрацией 0.50 г/л готовили растворением навесок ГК в 0.1 н гидроксиде натрия с последующим доведением pH до значения 7 добавлением 0.05 М HNO₃ или 0.05 М NaOH на иономере «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Рабочие растворы гуминовых кислот готовили разбавлением исходных растворов ГК буферным раствором с заданным значением pH. Комплекс железа(III) с *o*-фенантролином получали, растворяя в воде точные навески FeCl₃·6H₂O и *o*-фенантролина, чтобы концентрация компонентов в растворе составляла 0.625 ммоль/дм³ и 1.875 ммоль/дм³ соответственно. Комплекс железа(III) с α,α' -бипиридилем получали смешиванием равных объемов 1.25 ммоль/дм³ водного раствора FeCl₃·6H₂O и 3.75 ммоль/дм³ раствора α,α' -бипиридила в этаноле.

Определение восстановительной емкости ГК по реакции с различными окислителями (гексацианоферрат(III) калия, комплексы железа(III) с *o*-фенантролином и с α, α' -бипиридилем) проводили в интервале pH от 3 до 13.9 в диапазоне концентраций ГК 0.01–0.35 г/дм³. Значения pH в интервале 3–12 создавали с помощью ацетатно-аммиачного буферного раствора. Для получения pH 13 и 13.9 использовали гидроксид натрия с концентрацией 0.1 и 1 моль/дм³ соответственно. Для определения восстановительной емкости в пробирке смешивали раствор ГК определенной концентрации с буферным раствором и окислителем.

Рабочие длины волн определяли экспериментально, сканируя оптическую плотность комплексов железа(III) и ГК в диапазоне от 400 до 600 нм. Для реакции с гексацианоферратом(III) калия оптическую плотность измеряли при длине волны 420 нм через 24 ч в соответствии с [25], а в случае комплексов железа(III) с α, α' -бипиридилем и *o*-фенантролином – через 1 ч при 512 и 522 нм соответственно [26]. Оптическую плотность измеряли относительно буферного раствора, содержащего ГК.

Величину восстановительной емкости выражали в эквивалентах аскорбиновой кислоты (количество аскорбиновой кислоты, которое способно восстановить столько же окислителя, сколько и ГК). Для этого предварительно была построена градуировочная зависимость для аскорбиновой кислоты в интервале концентраций 0.5–5 ммоль/дм³. Исходный раствор аскорбиновой кислоты стандартизировали методом иодометрического титрования.

Для определения окислительно-восстановительного потенциала ГК проводили спектрофотометрическое титрование гексацианоферратом(III) калия. В пробирку помещали 1 см³ раствора ГК с концентрацией 0.5 г/дм³, 250, 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300, 1450, 1600, 1750, 1900 мкл раствора гексацианоферрата(III) калия с концентрацией 5 г/дм³ и доводили до объема 5.5 см³ буферным раствором с pH = 7. Через 24 ч фотометрировали полученные растворы при 420 нм относительно буферного раствора, содержащего ГК, в соответствии с [25]. При необходимости растворы разбавляли дистиллированной водой. Остаточное содержание гексацианоферрата(III) в растворе определяли по градуировочной зависимости для аскорбиновой кислоты. Окислительно-восстановительный потенциал ГК рассчитывали из соотношения концентраций гексацианоферратов(III)/(II) по уравнению реакции. За потенциал ГК принимали значение, выше которого дальнейшее их окисление не протекало (рост восстановительной емкости не наблюдался).

2. Результаты и их обсуждение

На величину окислительно-восстановительного потенциала комплексных соединений железа, конформацию и агрегацию ГК влияет pH среды за счет изменения степени диссоциации их протогенных групп [27]. Комплексообразование ГК с ионами железа также зависит от кислотности среды и может повлиять на полученные результаты. В связи с этим на первом этапе изучено влияние pH среды на восстановительную емкость гуминовых кислот (рис. 1).

Показано, что для комплексов железа(III) с *o*-фенантролином и α,α' -бипиридилем максимальная чувствительность метода наблюдается при $\text{pH} = 5$, а для гексацианоферрата(III) калия при $\text{pH} = 9$. Кислотность природных вод лежит в диапазоне 5–6 ед. pH , поэтому определение восстановительной емкости по реакции с комплексами железа с *o*-фенантролином и α,α' -бипиридилем позволяет судить о свойствах гуминовых кислот в природной среде. Повышенные значения восстановительной емкости ГК при использовании в качестве окислителя гексацианоферрата(III) калия в щелочной среде обусловлены разрушением агрегатов ГК вследствие электростатического отталкивания [28]. Максимальная восстановительная емкость ГК в реакциях с комплексами железа(III) с *o*-фенантролином и α,α' -бипиридилем наблюдается при $\text{pH} = 5$.

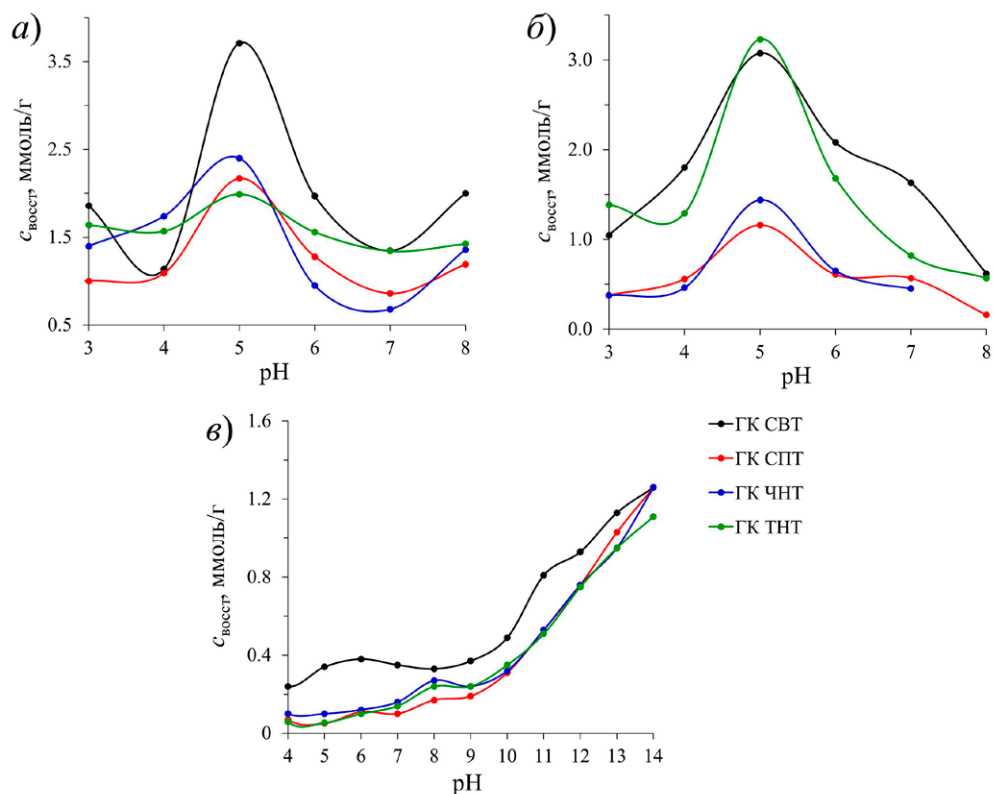


Рис. 1. Влияние pH среды на восстановительную емкость ГК в реакциях с комплексами железа(III) с *o*-фенантролином (а) и α,α' -бипиридилем (б), а также по реакции с гексацианоферратом(III) калия (в). ГК СВТ – гуминовые кислоты сфагнового верхового торфа, ГК СПТ – гуминовые кислоты сфагнового переходного торфа, ГК ЧНТ – гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа, ГК ТНТ – гуминовые кислоты тростникового низинного торфа

Для объяснения полученных результатов построены зависимости логарифмов условных констант устойчивости комплексных соединений железа(III) с различными лигандами от pH среды [29–31] (рис. 2). Расчеты проводили с учетом конкурентных процессов по формулам 1–3:

$$\alpha_{\text{кислоты}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}; \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{гидрохсокомплексов}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i' [\text{OH}^-]^i}; \quad (2)$$

$$\beta' = \beta \times \alpha_{\text{кислоты}} \times \alpha_{\text{гидрохсокомплексов}}, \quad (3)$$

где $\alpha_{\text{кислоты}}$ – доля протонированной формы лиганда, K_a – константа кислотности лигандов, $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, $\alpha_{\text{гидрохсокомплексов}}$ – доля гидрохсокомплексов железа, β_i – i -тая константа устойчивости гидрохсокомплексов железа, $[\text{OH}^-]$ – равновесная концентрация гидроксид-ионов, β' – условная константа устойчивости.

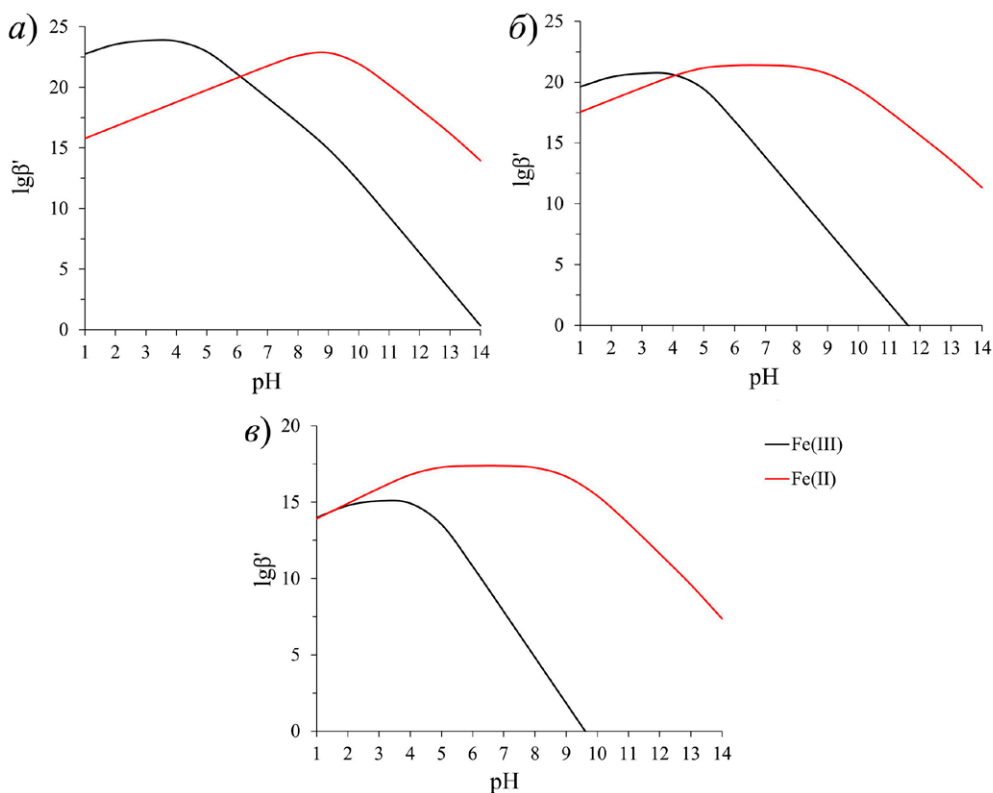


Рис. 2. Влияние pH на условную константу устойчивости гексацианоферрата(III) калия (а) и комплексных соединений ионов железа(III) с *o*-фенантролином (б) и α, α' -бипиридилом (в)

ГК рассматривали как двухосновные кислоты с $pK_{a1} = 6$ (карбоксильные группы) и $pK_{a2} = 10$ (гидроксильные группы) [27]. Константу устойчивости их комплекса с железом(III) приняли за 10^5 [32–34].

Как видно из рис. 2, при pH = 5 комплексы железа(III) с *o*-фенантролином и α, α' -бипиридилом характеризуются высокой устойчивостью, что является ус-

ловием максимального значения величины окислительно-восстановительного потенциала. Для гексацианоферрата(III) калия максимальная устойчивость, а следовательно, и максимальный окислительно-восстановительный потенциал, наблюдается при $\text{pH} = 4$, однако наибольшая восстановительная емкость проявляется в щелочной среде. При высоких значениях pH из-за низкой константы устойчивости цианидных комплексов ионы железа связываются с ГК. Вследствие этого побочного процесса наблюдается завышенная восстановительная емкость. Резкий рост восстановительной емкости наблюдается при $\text{pH} 10$ и выше (рис. 1, в), то есть активное комплексообразование ионов железа с ГК не протекает при $\text{pH} < 9$. Исходя из того, что в щелочной среде степень агрегации ГК снижена и большее число групп доступно для окисления, определять восстановительную емкость по реакции с гексацианоферратом(III) калия следует при $\text{pH} 9$. Кроме того, в щелочной среде не будет протекать побочный процесс окисления гексацианоферрата(II) калия, приводящий к заниженным значениям восстановительной емкости [35].

Для оценки влияния процессов конкурентного комплексообразования ГК с ионами Fe(III) на восстановительную емкость построена зависимость условной константы устойчивости комплекса ГК с катионами железа(III) от pH среды (рис. 3).

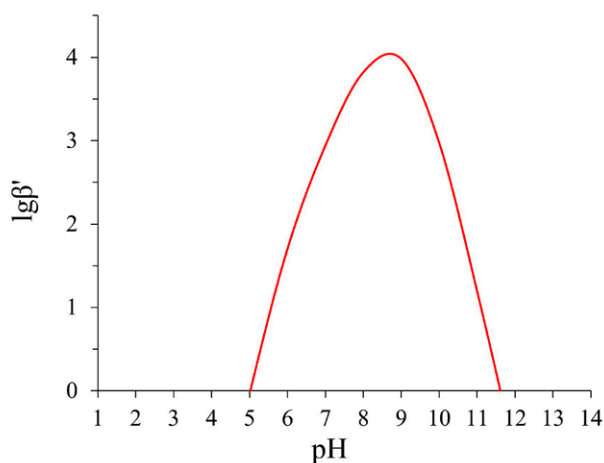


Рис. 3. Влияние pH на условную константу устойчивости комплекса ГК с ионами железа(III)

Несмотря на низкое значение условной константы устойчивости комплекса ГК с ионами железа(III) ($\lg\beta' = 5$ [32–34]) по сравнению с бипиридиловым ($\lg\beta' = 17.5$ [29]) и фенантролиновым ($\lg\beta' = 21.4$ [30]) комплексами, а также гексацианоферратом(III) калия ($\lg\beta' = 31$ [31]), было показано, что ГК способны замещать данные лиганды в вышеуказанных комплексах [36, 37]. Кроме того, следует учитывать, что установление условной константы устойчивости для таких сложных систем нерегулярного состава, как ГК, представляет значительные трудности. Стабильность комплексных соединений железа(III) с ГК возрастает при повышении pH (рис. 3), что приводит к конкурентному комплексообразованию железа(III) с ГК и лигандами реагента (*o*-фенантролином, α, α' -бипиридилем, цианид-ионами) и снижению редокс-потенциала. Таким образом, определение восстановительной емкости в слабокислой среде является предпочтительным.

В литературе приведены различные варианты определения антиоксидантной емкости методом FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) как с использованием буферного раствора с близкой к нейтральной среде величиной рН [38–40], так и без него [41, 42]. Использование слабокислых буферных растворов (рН = 5) позволяет получить результаты, наиболее приближенные к природным системам.

Оценено влияние концентрации ГК на их восстановительную емкость (рис. 4). В качестве окислителей выбраны комплексы железа(III) с *o*-фенантролином и α, α' -бипиридилом. Гексацианоферрат(III) калия в этом случае не применяли, так как такая система характеризуется низкой чувствительностью отклика и не позволяет варьировать концентрацию ГК.

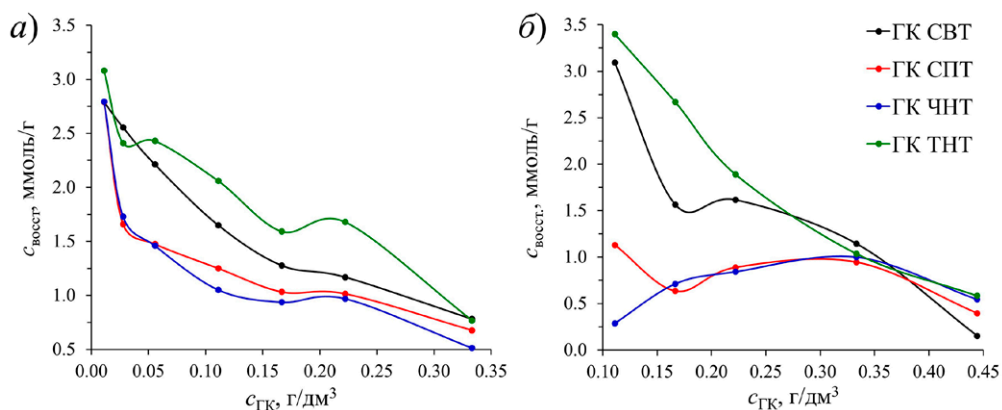


Рис. 4. Влияние концентрации ГК на их восстановительную емкость в реакциях с комплексными соединениями железа(III) с *o*-фенантролином (а) и α, α' -бипиридилом (б) при рН = 5. ГК СВТ – гуминовые кислоты сфагнового верхового торфа, ГК СПТ – гуминовые кислоты сфагнового переходного торфа, ГК ЧНТ – гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа, ГК ТНТ – гуминовые кислоты тростникового низинного торфа

Выявлено, что с уменьшением концентрации рассматриваемых ГК ($< 30 \text{ мг/дм}^3$) растет их восстановительная способность, что связано с разрушением агрегатов ГК в растворе и увеличением доступности поверхностных групп, обладающих восстановительной способностью. Данный вывод согласуется с результатами работы [43], в которой показано снижение оптической плотности растворов ГК при разбавлении и связано с разрушением супрамолекулярных структур на их основе.

Для оценки окислительно-восстановительного потенциала ГК получена зависимость восстановительной емкости ГК от концентрации гексацианоферрата(III) калия, используемого в качестве окислителя (рис. 5). Комплексы железа(III) с *o*-фенантролином и α, α' -бипиридилом в данном случае неэффективны, так как их окислительно-восстановительный потенциал значительно превышает окислительно-восстановительный потенциал ГК, приведенный в литературе [44].

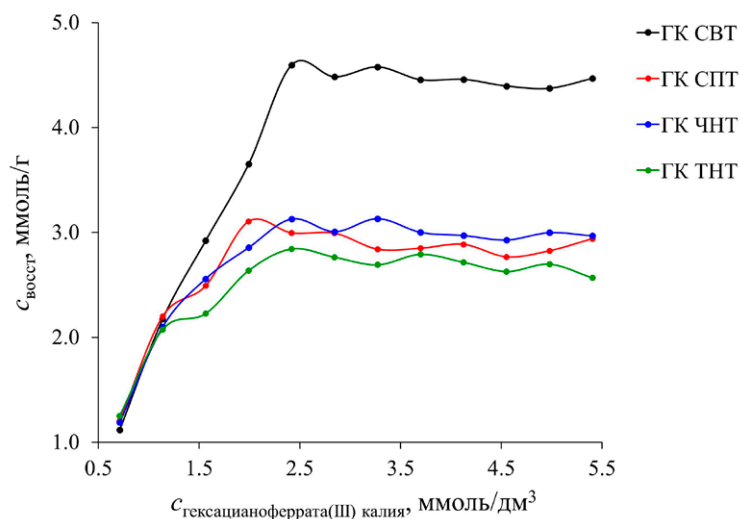


Рис. 5. Зависимость восстановительной емкости ГК от концентрации гексацианоферрата(III) калия в растворе при pH = 9. ГК СВТ – гуминовые кислоты сфагнового верхового торфа, ГК СПТ – гуминовые кислоты сфагнового переходного торфа, ГК ЧНТ – гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа, ГК ТНТ – гуминовые кислоты тростникового низинного торфа

Установлено, что с ростом концентрации окислителя восстановительная способность ГК вначале возрастает, а затем остается постоянной. С увеличением концентрации гексацианоферрата(III) калия окислительно-восстановительный потенциал растет, при этом все большее число функциональных групп способно подвергаться окислению. При достижении потенциала 530–535 мВ дальнейшее окисление ГК не протекает. Таким образом, можно заключить, что окислительно-восстановительный потенциал ГК равен 530–535 мВ. Известно [44], что окислительно-восстановительный потенциал пары фенол/хинон может меняться в широких пределах: 150–950 мВ, поэтому полученный результат хорошо согласуется как с теоретическими [45], так и с экспериментальными [44] данными.

В табл. 1 представлены результаты определения восстановительной емкости ГК в реакциях с различными окислителями в оптимальных условиях проведения эксперимента (при pH = 5 для комплексов железа(III) с *o*-фенантролином и α, α' -бипиридилем и при pH = 9 для гексацианоферрата(III) калия).

Табл. 1

Восстановительная емкость ГК, определенная с использованием различных реагентов в оптимальных условиях ($P = 0.95$, $n = 3$)

Образец	Восстановительная емкость ГК, ммоль/г		
	Гексацианоферрат(III) калия	Комплекс Fe(III) с α, α' -бипиридилем	Комплекс Fe(III) с <i>o</i> -фенантролином
ГК СПТ	0.22 ± 0.02	1.16 ± 0.04	2.22 ± 0.05
ГК СВТ	0.74 ± 0.01	3.08 ± 0.02	3.75 ± 0.06
ГК ТНТ	0.31 ± 0.01	3.23 ± 0.04	2.48 ± 0.03
ГК ЧНТ	0.33 ± 0.02	1.44 ± 0.05	2.05 ± 0.01

Показано, что максимальной восстановительной емкостью обладают ГК СВТ при использовании всех трех окислительных реагентов, что обусловлено высоким содержанием низкомолекулярной фракции (52 %) [46], которая имеет большее число доступных поверхностных групп. Результаты методов плохо коррелируют между собой, что можно объяснить различным размером молекул ГК и возникающими стерическими препятствиями для реакций с окислителями [46]. Наиболее полно определить восстановительную емкость ГК возможно по реакции с гексацианоферратом(III) калия.

Заключение

Определены оптимальные параметры для измерения восстановительной емкости ГК: концентрация ГК 0.05 г/дм³; pH = 5 для комплексов железа(III) с органическими лигандами и pH = 9 для гексацианоферрата(III) калия. Определен формальный окислительно-восстановительный потенциал ГК, равный 530–535 мВ. Для полной характеристики окислительно-восстановительных свойств ГК необходимо использовать сочетание двух реагентов: гексацианоферрата(III) калия и одного из комплексов железа(III) с органическим лигандом.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. *Hayes M.H.B., Swift R.S.* Chapter 1 – Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water // Sparks D.L. (Ed.) *Advances in Agronomy*. Acad. Press, 2020. V. 163. P. 1–37. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>.
2. *Дмитриева Е.Д., Глебов Н.Н., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В.* Связывающая способность гуминовых веществ торфов и гиматомелановых кислот по отношению к полиароматическим углеводородам (на примере нафталина) // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 7. С. 8–23. <https://doi.org/10.17223/24135542/7/1>.
3. *Sari M.K., Basuki R., Rusdiarso B.* Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions onto humic acid modified by urea-formaldehyde: Effect of pH, ionic strength, contact time, and initial concentration // *Indones. J. Chem.* 2021. V. 21, No 6. P. 1371–1388. <https://doi.org/10.22146/ijc.64600>.
4. *Yang Y.-j., Wang B., Guo X.-j., Zou C.-w., Tan X.-d.* Investigating adsorption performance of heavy metals onto humic acid from sludge using Fourier-transform infrared combined with two-dimensional correlation spectroscopy // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26, No 10. P. 9842–9850. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04445-2>.
5. *Дмитриева Е.Д., Герцен М.М.* Влияние гуминовых кислот на состояние капель нефтепродуктов в присутствии микроорганизмов-нефтедеструкторов рода *Rhodococcus* // *Вестник Тверского государственного университета: Серия Химия*. 2021. № 2 (44). С. 69–79. <https://doi.org/10.26456/vtchem2021.2.7>.
6. *Дмитриева Е.Д., Герцен М.М., Дремова А.А.* Детоксицирующая способность гуминовых кислот торфов по отношению к нефтепродуктам в почвенной экосистеме // *Химия растит. сырья*. 2022. Вып. 2. С. 261–269. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022029684>.
7. *Каримова В.Т., Дмитриева Е.Д., Нечаева И.А.* Влияние гуминовых веществ торфов Тульской области на рост микроорганизмов деструкторов нефти *Rhodococcus erythropolis* S67 и *Rhodococcus erythropolis* X5 // *Известия ТулГУ. Естественные Науки*. 2017. № 2. С. 60–68.

8. *Lv J., Han R., Huang Z., Luo L., Cao D., Zhang S.* Relationship between molecular components and reducing capacities of humic substances // *ACS Earth Space Chem.* 2018. V. 2, No 4. P. 330–339. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00155>.
9. *Zhang J., Chen L., Yin H., Jin S., Liu F., Chen H.* Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: Two-dimensional FTIR and ¹³C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis // *Environ. Pollut.* 2017. V. 225. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.047>.
10. *Gonzalez-Nava C., Manríquez J., Godínez L.A., Rodríguez-Valadez F.J.* Enhancement of the electron transfer and ion transport phenomena in microbial fuel cells containing humic acid-modified bioanodes // *Bioelectrochemistry.* 2022. V. 144. Art. 108003. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.108003>.
11. *Stern N., Mejia J., He S., Yang Y., Ginder-Vogel M., Roden E.E.* Dual role of humic substances as electron donor and shuttle for dissimilatory iron reduction // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52, No 10. P. 5691–5699. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06574>.
12. *Peng X.-X., Gai S., Cheng K., Yang F.* Roles of humic substances redox activity on environmental remediation // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 435. Art. 129070. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129070>.
13. *Bai Y.-N., Wang X.-N., Wu J., Lu Y.-Z., Fu L., Zhang F., Lau T.-C., Zeng R.J.* Humic substances as electron acceptors for anaerobic oxidation of methane driven by ANME-2d // *Water Res.* 2019. V. 164. Art. 114935. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114935>.
14. *Guo J., Yang G., Zhuang Z., Mai Q., Zhuang L.* Redox potential-induced regulation of extracellular polymeric substances in an electroactive mixed community biofilm // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 797. Art. 149207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149207>.
15. *Yang Z., Du M., Jiang J.* Reducing capacities and redox potentials of humic substances extracted from sewage sludge // *Chemosphere.* 2016. V. 144. P. 902–908. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.037>.
16. *Aeschbacher M., Vergari D., Schwarzenbach R.P., Sander M.* Electrochemical analysis of proton and electron transfer equilibria of the reducible moieties in humic acids // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45, No 19. P. 8385–8394. <https://doi.org/10.1021/es201981g>.
17. *Klein O.I., Kulikova N.A., Filimonov I.S., Koroleva O.V., Konstantinov A.I.* Long-term kinetics study and quantitative characterization of the antioxidant capacities of humic and humic-like substances // *J. Soils Sediments.* 2018. V. 18, No 4. P. 1355–1364. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1538-7>.
18. *Николаева Т.Н., Лапишин П.В., Загоскина Н.В.* Метод определения суммарного содержания фенольных соединений в растительных экстрактах с реактивом Фолина-Дениса и реактивом Фолина-Чокальтеу: модификация и сравнение // *Химия растит. сырья.* 2021. № 2. С. 291–299. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2021028250>.
19. *Kar F., Ozyurt D., Ozturk B.* The effects of optimization methods on the determination of total antioxidant capacity in some plants // *Fresenius Environ. Bull.* 2019. V. 28, No 9. P. 6589–6595.
20. *Sethi S., Joshi A., Arora B., Bhowmik A., Sharma R.R., Kumar P.* Significance of FRAP, DPPH, and CUPRAC assays for antioxidant activity determination in apple fruit extracts // *Eur. Food Res. Technol.* 2020. V. 246, No 3. P. 591–598. <https://doi.org/10.1007/s00217-020-03432-z>.
21. *Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю., Ганул А.Г.* Фоновое содержание химических элементов в почвах и донных осадках севера Западной Сибири // *Почвоведение.* 2019. № 4. С. 422–439. <https://doi.org/10.1134/s0032180x19020114>.
22. *Lee S., Roh Y., Koh D.-C.* Oxidation and reduction of redox-sensitive elements in the presence of humic substances in subsurface environments: A review // *Chemosphere.* 2019. V. 220. P. 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.143>.

23. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Известия ТулГУ. Естественные Науки. 2013. Вып. 3. Р. 253–264.
24. Siundiukova K.V., Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Muzafarov E.N. Sorption ability of humic substances from different origin peats of the Tula region in relation to Pb(II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, Вып. 6. Р. 788–796.
25. Shcherbina N.S., Perminova I.V., Kalmykov S.N., Kovalenko A.N., Haire R.G., Novikov A.P. Redox and complexation interactions of neptunium(V) with quinonoid-enriched humic derivatives // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41, No 20. P. 7010–7015. <https://doi.org/10.1021/es070415L>.
26. Цюпко Т.Г., Бриленок Н.С., Гуцаева К.С., Вершинин В.И. Определение суммарного содержания фенольных антиоксидантов в чае с применением разных вариантов метода FRAP // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 143–151. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.011>.
27. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Рыбаченко В.И. Потенциометрическое титрование гуминовых кислот // ХТТ. 2011. № 5. С. 50–62.
28. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances // Soil Sci. 2001. V. 166, No 11. P. 810–832.
29. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989. 248 с.
30. Segoviano-Garfias J.J.N., Zanol G.A., Ávila-Ramos F., Bivián-Castro E.Y., Rubio-Jiménez C.A. Spectrophotometric determination of formation constants of iron(III) complexes with several ligands // Chemistry. 2022. V. 4, No 3. P. 701–716. <https://doi.org/10.3390/chemistry4030050>.
31. Irving H., Mellor D.H. 1002. The stability of metal complexes of 1,10-phenanthroline and its analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridyl // J. Chem. Soc. 1962. P. 5222–5237. <https://doi.org/10.1039/JR9620005222>.
32. Fuentes M., Olaetxea M., Baigorri R., Zamarreño A.M., Etienne P., Laíné P., Ourri A., Yvin J.-C., Garcia-Mina J.M. Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures // J. Geochem. Explor. 2013. V. 129. P. 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.015>.
33. Zhang Y., Wu S., Sun P. Estimation of stability constants of Fe(III) with antibiotics and dissolved organic matter using a novel UV–vis spectroscopy method // Sci. Total Environ. 2023. V. 899. Art. 165702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165702>.
34. Boguta P., D'Orazio V., Senesi N., Sokołowska Z., Szewczuk-Karpisz K. Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids // J. Environ. Manage. 2019. V. 245. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>.
35. Ašerger S., Murati I., Pavlović D. Kinetics of oxidation and of catalytic decomposition of hexacyanoferrate(II) ion // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2044–2047. <https://doi.org/10.1039/J19690002044>.
36. Fujisawa N., Furubayashi K., Fukushima M., Yamamoto M., Komai T., Ootsuka K., Kawabe Y. Evaluation of the iron(II)-binding abilities of humic acids by complexometric titration using colorimetry with *ortho*-phenanthroline // Humic Subst. Res. 2011. V. 8. P. 1–6.
37. Mori A., Fornasier F., Catalano L., Franco I., Leita L. The interaction between ferricyanide ion and unfractionated substances // Dev. Soil Sci. 2002. V. 28, Pt. A. P. 449–456. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(02\)80068-X](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(02)80068-X).
38. Ibrahim M., Khan A., Nabi H.U., Ikram M., Shah M., Ahuchaogu A.A. *In vitro* antioxidant, free radical scavenging and DNA binding properties of synthetic metal based imine derivatives of Schiff bases // Int. J. Chem. Stud. 2019. V. 7, No 2. P. 213–220.

39. Efremenko E., Senko O., Stepanov N., Mareev N., Volikov A., Perminova I. Suppression of methane generation during methanogenesis by chemically modified humic compounds // Antioxidants. 2020. V. 9, No 11. Art. 1140. <https://doi.org/10.3390/antiox9111140>.
40. Zareef M., Arslan M., Hassan M.M., Ali S., Ouyang Q., Li H., Wu X., Hashim M.M., Javaria S., Chen Q. Application of benchtop NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis for rapid prediction of antioxidant properties of walnut (*Juglans regia*) // Food Chem. 2021. V. 359. Art. 129928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129928>.
41. Вершинин В.И., Белова Е.В. Определение суммарного содержания фенольных антиоксидантов в модельных смесях по методу Фолина-Чокальтеу и по методу FRAP // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 314–322. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.008>.
42. Skouta R., Morán-Santibañez K., Valenzuela C.A., Vasquez A.H., Fenelon K. Assessing the antioxidant properties of *Larrea tridentata* extract as a potential molecular therapy against oxidative stress // Molecules. 2018. V. 23, No 7. Art. 1826. <https://doi.org/10.3390/molecules23071826>.
43. Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Трифонова М.Ю., Алексеенко Е.Ю. Ассоциация и коллоидно-химические свойства гуминовых кислот в водных растворах // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75, № 2. С. 230–236. <https://doi.org/10.7868/s0023291213020171>.
44. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids // Geoderma. 2001. V. 102, No 3–4. P. 329–346. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4).
45. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 1048 с.
46. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного генезиса Тульской области // Химия растит. сырья. 2017. № 4. С. 187–194. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201704193>.

Поступила в редакцию 14.02.2024

Принята к публикации 27.03.2024

Оськин Павел Владимирович, магистрант кафедры химии Естественно-научного института
Тульский государственный университет
пр. Ленина, д. 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: pavelfraj@yandex.ru

Дмитриева Елена Дмитриевна, доктор химических наук, профессор кафедры химии Естественно-научного института
Тульский государственный университет
пр. Ленина, д. 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Машкович Анастасия Константиновна, бакалавр кафедры химии Естественно-научного института
Тульский государственный университет
пр. Ленина, д. 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: mashkovich202217@gmail.com

Ковалева Алина Александровна, магистрант кафедры химии Естественно-научного института
Тульский государственный университет
пр. Ленина, д. 92, г. Тула, 300012, Россия
E-mail: alina-kovaleva71@mail.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.414-429

**Determination of the Reducing Capacity of Humic Acids
in Reactions with Different Fe(III) Complexes***P.V. Oskin^{*}, E.D. Dmitrieva^{**}, A.K. Mashkovich^{***}, A.A. Kovaleva^{****}**Tula State University, Tula, 300012 Russia**E-mail: ^{*}pavelfraj@yandex.ru, ^{**}dmitrieva_ed@rambler.ru, ^{***}mashkovich202217@gmail.com,
^{****}alina-kovaleva71@mail.ru*

Received February 14, 2024; Accepted March 27, 2024

Abstract

The reducing capacity of humic acids (HA) was evaluated by the spectrophotometric method using Fe(III) complexes with organic and inorganic ligands as oxidizing agents, depending on the medium pH and reagent concentration. The maximum sensitivity of the method was observed at pH = 5 for Fe(III) complexes with α,α' -bipyridyl and *o*-phenanthroline, as well as at pH = 9 for potassium hexacyanoferrate(III). The obtained results were supported by computational modeling of the complexation and dissociation processes. The number of available surface functional groups was found to decrease with an increase in the HA concentration due to the molecular aggregation, thus resulting in a lower reducing capacity. The formal redox potential of HA, measured by redox titration, ranged from 530–to 535 mV.

Keywords: humic acids, reducing capacity, redox potential, supramolecular structure**Conflicts of Interest.** The authors declare no conflicts of interest.**Figure Captions**

- Fig. 1. Effect of the medium pH on the reducing capacity of HA in the reactions with Fe(III) complexes with *o*-phenanthroline (*a*) and α,α' -bipyridyl (*b*), as well as in the reaction with potassium hexacyanoferrate(III) (*c*). HA SHP – humic acids from sphagnum high moor peat, HA STP – humic acids from sphagnum transition peat, HA BALP – humic acids from black alder lowland peat, HA RLP – humic acids from reed lowland peat.
- Fig. 2. Effect of pH on the conditional stability constant of potassium hexacyanoferrate(III) (*a*) and Fe(III) complexes with *o*-phenanthroline (*b*) and α,α' -bipyridyl (*c*).
- Fig. 3. Effect of pH on the conditional stability constant of the HA complex with Fe(III) ions.
- Fig. 4. Effect of the concentration of HA on their reducing capacity in reactions with Fe(III) complexes with *o*-phenanthroline (*a*) and α,α' -bipyridyl (*b*) at pH = 5. HA SHP – humic acids from sphagnum high moor peat, HA STP – humic acids from sphagnum transition peat, HA BALP – humic acids from black alder lowland peat, HA RLP – humic acids from reed lowland peat.
- Fig. 5. Dependence of the reducing capacity of HA on the concentration of potassium hexacyanoferrate(III) in solution at pH = 9. HA SHP – humic acids from sphagnum high moor peat, HA STP – humic acids from sphagnum transition peat, HA BALP – humic acids from black alder lowland peat, HA RLP – humic acids from reed lowland peat.

References

1. Hayes M.B., Swift R.S. Chapter 1 – Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. In: Sparks D.L. (Ed.) *Advances in Agronomy*. Vol. 163. Acad. Press, 2020, pp. 1–37. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>.

2. Dmitrieva E.D., Glebov N.N., Leontyeva M.M., Siundiukova K.V. The binding capacity of humic substances of peat and hyatomelanin acids in relation to polyaromatic hydrocarbons (as illustrated by naphthalene). *Vestn. Tomsk. Gos. Univ. Khim.*, 2017, no. 7, pp. 8–23. <https://doi.org/10.17223/24135542/7/1>. (In Russian)
3. Sari M.K., Basuki R., Rusdianso B. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions onto humic acid modified by urea-formaldehyde: Effect of pH, ionic strength, contact time, and initial concentration. *Indones. J. Chem.*, 2021, vol. 21, no. 6, pp. 1371–1388. <https://doi.org/10.22146/ijc.64600>.
4. Yang Y.-j., Wang B., Guo X.-j., Zou C.-w., Tan X.-d. Investigating adsorption performance of heavy metals onto humic acid from sludge using Fourier-transform infrared combined with two-dimensional correlation spectroscopy. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, vol. 26, no. 10, pp. 9842–9850. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04445-2>.
5. Dmitrieva E.D., Gertsen M.M. Influence of peats humic substances on the state of drops of crude oil and oil products in the presence of oil degrading microorganisms of the genus *Rhodococcus*. *Vestn. Tver. Gos. Univ.: Ser. Khim.*, 2021, no. 2 (44), pp. 69–79. <https://doi.org/10.26456/vtchem2021.2.7>. (In Russian)
6. Dmitrieva E.D., Gertsen M.M., Dremova A.A. Detoxifying ability of peat humic acids to petroleum products in the soil ecosystem. *Khim. Rastit. Syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 261–269. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022029684>. (In Russian)
7. Karimova V.T., Dmitrieva E.D., Nechaeva I.A. The effect of humic substances from different origin peats of the Tula region on the growth of microbial degraders of oil *Rhodococcus erythropolis* S67 and *Rhodococcus erythropolis* X5. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki*, 2017, no. 2, pp. 60–68. (In Russian)
8. Lv J., Han R., Huang Z., Luo L., Cao D., Zhang S. Relationship between molecular components and reducing capacities of humic substances. *ACS Earth Space Chem.*, 2018, vol. 2, no. 4, pp. 330–339. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00155>.
9. Zhang J., Chen L., Yin H., Jin S., Liu F., Chen H. Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: Two-dimensional FTIR and ¹³C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis. *Environ. Pollut.*, 2017, vol. 225, pp. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.047>.
10. Gonzalez-Nava C., Manríquez J., Godínez L.A., Rodríguez-Valadez F.J. Enhancement of the electron transfer and ion transport phenomena in microbial fuel cells containing humic acid-modified bioanodes. *Bioelectrochemistry*, 2022, vol. 144, art. 108003. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.108003>.
11. Stern N., Mejia J., He S., Yang Y., Ginder-Vogel M., Roden E.E. Dual role of humic substances as electron donor and shuttle for dissimilatory iron reduction. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, vol. 52, no. 10, pp. 5691–5699. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06574>.
12. Peng X.-X., Gai S., Cheng K., Yang F. Roles of humic substances redox activity on environmental remediation. *J. Hazard. Mater.*, 2022, vol. 435, art. 129070. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129070>.
13. Bai Y.-N., Wang X.-N., Wu J., Lu Y.-Z., Fu L., Zhang F., Lau T.-C., Zeng R.J. Humic substances as electron acceptors for anaerobic oxidation of methane driven by ANME-2d. *Water Res.*, 2019, vol. 164, art. 114935. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114935>.
14. Guo J., Yang G., Zhuang Z., Mai Q., Zhuang L. Redox potential-induced regulation of extracellular polymeric substances in an electroactive mixed community biofilm. *Sci. Total Environ.*, 2021, vol. 797, art. 149207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149207>.
15. Yang Z., Du M., Jiang J. Reducing capacities and redox potentials of humic substances extracted from sewage sludge. *Chemosphere*, 2016, vol. 144, pp. 902–908. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.037>.
16. Aeschbacher M., Vergari D., Schwarzenbach R.P., Sander M. Electrochemical analysis of proton and electron transfer equilibria of the reducible moieties in humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, no. 19, pp. 8385–8394. <https://doi.org/10.1021/es201981g>.
17. Klein O.I., Kulikova N.A., Filimonov I.S., Koroleva O.V., Konstantinov A.I. Long-term kinetics study and quantitative characterization of the antioxidant capacities of humic and humic-like substances. *J. Soils Sediments*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 1355–1364. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1538-7>.

18. Nikolaeva T.N., Lapshin P.V., Zagorskina N.V. Method for determining the total content of phenolic compounds in plant extracts with Folin–Denis reagent and Folin–Ciocalteu reagent: Modification and comparison. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2022, vol. 48, no. 7, pp. 1519–1525. <https://doi.org/10.1134/S1068162022070214>.
19. Kar F., Ozyurt D., Ozturk B. The effects of optimization methods on the determination of total antioxidant capacity in some plants. *Fresenius Environ. Bull.*, 2019, vol. 28, no. 9, pp. 6589–6595.
20. Sethi S., Joshi A., Arora B., Bhowmik A., Sharma R.R., Kumar P. Significance of FRAP, DPPH, and CUPRAC assays for antioxidant activity determination in apple fruit extracts. *Eur. Food Res. Technol.*, 2020, vol. 246, no. 3, pp. 591–598. <https://doi.org/10.1007/s00217-020-03432-z>.
21. Opekunova M.G., Opekunov A.Yu., Kukushkin S.Yu., Ganul A.G. Background contents of heavy metals in soils and bottom sediments in the north of Western Siberia. *Eurasian Soil Sci.*, 2019, vol. 51, no. 4, pp. 380–395. <https://doi.org/10.1134/S106422931902011X>.
22. Lee S., Roh Y., Koh D.-C. Oxidation and reduction of redox-sensitive elements in the presence of humic substances in subsurface environments: A review. *Chemosphere*, 2019, vol. 220, pp. 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.143>.
23. Boikova O.I., Volkova E.M. The chemical and biological features of peat in Tula region. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki*, 2013, no. 3, pp. 253–264. (In Russian)
24. Siundiukova K.V., Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Muzafarov E.N. Sorption ability of humic substances from different origin peats of the Tula region in relation to Pb(II). *Sorbtsionnye Khromatogr. Protsessy*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 788–796.
25. Shcherbina N.S., Perminova I.V., Kalmykov S.N., Kovalenko A.N., Haire R.G., Novikov A.P. Redox and complexation interactions of neptunium(V) with quinonoid-enriched humic derivatives. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, vol. 41, no. 20, pp. 7010–7015. <https://doi.org/10.1021/es070415l>.
26. Tsypko T.G., Brilenok N.S., Gushchaeva K.S., Vershinin V.I. Determination of the total phenol antioxidants content in tea samples using different variations of FRAP assay. *Anal. Kontrol'*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 143–151. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.011>. (In Russian)
27. Khil'ko S.L., Kovtun A.I., Rybachenko V.I. Potentiometric titration of humic acids. *Solid Fuel Chem.*, 2011, vol. 45, no. 5 pp. 337–348. <https://doi.org/10.3103/S0361521911050028>
28. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.*, 2001, vol. 166, no. 11, pp. 810–832.
29. Lurie Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya, 1989. 248 p. (In Russian)
30. Segoviano-Garfias J.J.N., Zanor G.A., Ávila-Ramos F., Bivián-Castro E.Y., Rubio-Jiménez C.A. Spectrophotometric determination of formation constants of iron(III) complexes with several ligands. *Chemistry*, 2022, vol. 4, no. 3, pp. 701–716. <https://doi.org/10.3390/chemistry4030050>.
31. Irving H., Mellor D.H. 1002. The stability of metal complexes of 1,10-phenanthroline and its analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridyl. *J. Chem. Soc.*, 1962, pp. 5222–5237. <https://doi.org/10.1039/JR9620005222>.
32. Fuentes M., Olaetxea M., Baigorri R., Zamarreño A.M., Etienne P., Laigné P., Ourri A., Yvin J.-C., Garcia-Mina J.M. Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures. *J. Geochem. Explor.*, 2013, vol. 129, pp. 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.015>.
33. Zhang Y., Wu S., Sun P. Estimation of stability constants of Fe(III) with antibiotics and dissolved organic matter using a novel UV–vis spectroscopy method. *Sci. Total Environ.*, 2023, vol. 899, art. 165702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165702>.
34. Boguta P., D'Orazio V., Senesi N., Sokołowska Z., Szewczuk-Karpisz K. Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids. *J. Environ. Manage.*, 2019, vol. 245, pp. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>.
35. Ašperger S., Murati I., Pavlović D. Kinetics of oxidation and of catalytic decomposition of hexacyanoferate(II) ion. *J. Chem. Soc. A*, 1969, pp. 2044–2047. <https://doi.org/10.1039/J19690002044>.
36. Fujisawa N., Furubayashi K., Fukushima M., Yamamoto M., Komai T., Ootsuka K., Kawabe Y. Evaluation of the iron(II)-binding abilities of humic acids by complexometric titration using colorimetry with ortho-phenanthroline. *Humic Subst. Res.*, 2011, vol. 8, pp. 1–6.

37. Mori A., Fornasier F., Catalano L., Franco I., Leita L. The interaction between ferricyanide ion and unfractionated substances. *Dev. Soil Sci.*, 2002, vol. 28, pt. A, pp. 449–456. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(02\)80068-X](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(02)80068-X).
38. Ibrahim M., Khan A., Nabi H.U., Ikram M., Shah M., Ahuchaogu A.A. *In vitro* antioxidant, free radical scavenging and DNA binding properties of synthetic metal based imine derivatives of Schiff bases. *Int. J. Chem. Stud.*, 2019, vol. 7, no. 2, pp. 213–220.
39. Efremenko E., Senko O., Stepanov N., Mareev N., Volikov A., Perminova I. Suppression of methane generation during methanogenesis by chemically modified humic compounds. *Antioxidants*, 2020, vol. 9, no. 11, art. 1140. <https://doi.org/10.3390/antiox9111140>.
40. Zareef M., Arslan M., Hassan M.M., Ali S., Ouyang Q., Li H., Wu X., Hashim M.M., Javaria S., Chen Q. Application of benchtop NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis for rapid prediction of antioxidant properties of walnut (*Juglans regia*). *Food Chem.*, 2021, vol. 359, art. 129928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129928>.
41. Vershinin V.I., Belova E.V. Determination of the total phenol antioxidants content in the model mixtures using the Folin–Ciocalteu assay and the FRAP assay. *Anal. Kontrol'*, 2019, vol. 23, no. 3, pp. 314–322. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.008>. (In Russian)
42. Skouta R., Morán-Santibañez K., Valenzuela C.A., Vasquez A.H., Fenelon K. Assessing the antioxidant properties of *Larrea tridentata* extract as a potential molecular therapy against oxidative stress. *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 7, art. 1826. <https://doi.org/10.3390/molecules23071826>.
43. Tarasevich Yu.I., Dolenko S.A., Trifonova M.Yu., Alekseenko E.Yu. Association and colloid-chemical properties of humic acids in aqueous solutions. *Colloid J.*, 2013, vol. 75, no. 2, pp. 207–213. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13020166>.
44. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 2001, vol. 102, nos. 3–4, pp. 329–346. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4).
45. Nenițescu C.D. *Organicheskaya khimiya* [Organic Chemistry]. Vol. 2. Moscow, Izd. Inostr. Lit., 1963. 1048 p. (In Russian)
46. Dmitrieva E.D., Leontyeva M.M., Siundiukova K.V. Molecular-mass distribution of humic substances and hyalomelanic acids from different origin peats of the Tula region. *Khim. Rastit. Syr'ya*, 2017, no. 4, pp. 187–194. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201704193>. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Оськин П.В., Дмитриева Е.Д., Машкович А.К., Ковалева А.А. Определение восстановительной емкости гуминовых кислот в реакциях с различными комплексами Fe(III) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 414–429. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.414-429>. ⟩

⟨ **For citation:** Oskin P.V., Dmitrieva E.D., Mashkovich A.K., Kovaleva A.A. Determination of the reducing capacity of humic acids in reactions with different Fe(III) complexes. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 414–429. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.414-429>. (In Russian) ⟩

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 577.1+57.085

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.430-444

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА И ПРОДУКТОВ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ

*В.А. Королев, Л.А. Бабкина, Е.В. Фелькер, М.А. Усачев, Р.Ю. Чертова,
Л.А. Ячменева, М.И. Чурилин, И.А. Артемова, Д.Р. Магомедова*

Курский государственный медицинский университет, г. Курск, 305041, Россия

Аннотация

Работа посвящена изучению методических подходов к анализу свободнорадикальных процессов в организме во взаимосвязи с продуктами перекисного окисления липидов (ПОЛ). Показано, что содержание активных форм кислорода (АФК) и продуктов липопероксидации варьируется в зависимости от времени и условий хранения биоматериала, что может повлиять на достоверность получаемых результатов. Оптимальными условиями хранения проб для определения АФК и диеновых конъюгатов (ДК) является морозильная камера ($t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$), малонового диальдегида (МДА) – пульт глубокого охлаждения ($t = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для определения количества оснований Шиффа температурные условия при хранении биоматериала не имеют значения. Период проведения анализа после получения биоматериала составляет для оснований Шиффа до 2 ч, АФК – до 24 ч, МДА – до 36 ч и ДК – до 48 ч. Полученные результаты могут быть использованы при проведении научных исследований и в работе клинико-диагностических лабораторий по изучению прооксидантно-антиоксидантного баланса.

Ключевые слова: активные формы кислорода, перекисное окисление липидов, гидроперекиси жирных кислот, малоновый диальдегид, диеновые конъюгаты, основания Шиффа.

Введение

Активные формы кислорода (АФК) – неорганические и органические продукты метаболизма кислорода, его радикалы, перекиси и анионы, способные вызывать повреждения в живой клетке [1]. На интенсивность свободно-радикальных процессов оказывают влияние факторы окружающей среды и патологические процессы в организме [2–4]. АФК генерируются в клетках путем передачи электронов молекуле кислорода (1) (рис. 1) [4, 5]. В норме ферментативные системы организма способны за короткий промежуток времени деактивировать образовавшиеся свободные радикалы [6]. Работа прооксидантных и антиоксидантных систем организма, находясь в балансе, сдерживает повреждение сложных органических веществ клетки (липидов, белков и нуклеиновых кислот). При дисбалансе данных систем происходит генерация гидроксильных радикалов (2), запускающих процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ) [7, 8].

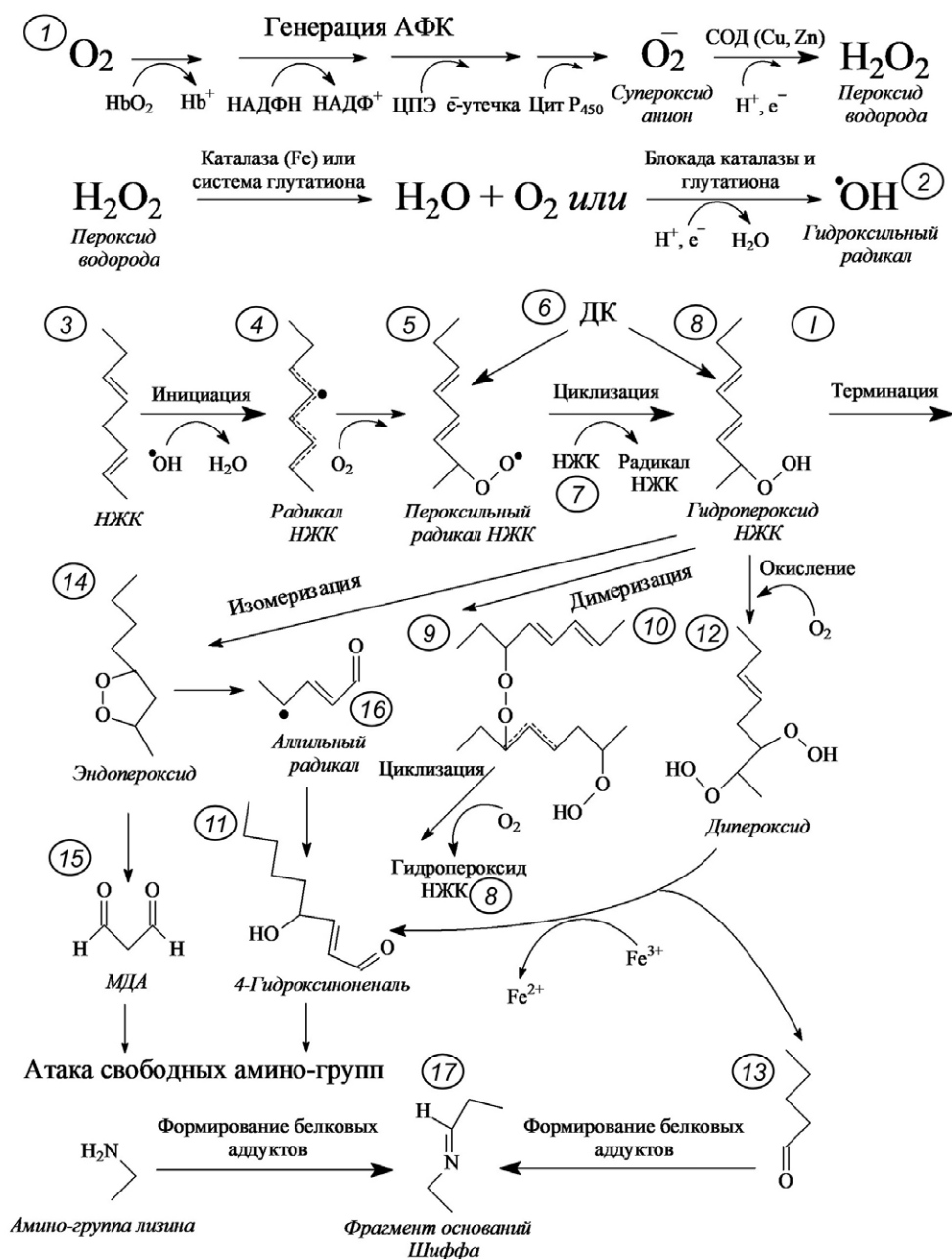


Рис. 1. Механизм генерации АФК и образования продуктов ПОЛ: АФК – активные формы кислорода; СОД – супероксиддисмутаза; HbO_2 – оксигемоглобин; Hb^+ – метгемоглобин; ЦПЭ – цепь переноса электронов; Цит. P_{450} – цитохром P_{450} ; ДК – диеновые конъюгаты; НЖК – ненасыщенные жирные кислоты; МДА – малоновый диальдегид

При инициации ПОЛ наиболее подверженные окислению ненасыщенные жирные кислоты (НЖК) (3) атакуются гидроксильными радикалами, переходя в радикалы НЖК (4). Формирование общей измененной электронной плотности радикалов НЖК делает их активными акцепторами кислорода. Присоединение

молекулы кислорода к радикалу НЖК ведет к образованию АФК типа пероксильного радикала НЖК (5), в котором происходит перераспределение двойных связей с замыканием сопряженной системы атомов углерода по типу диеновых (ДК) и триеновых (ТК) конъюгатов (6). Пероксильный радикал НЖК является активной частицей, способной вызывать дальнейшее повреждение других НЖК (7) с формированием относительно устойчивого органического пероксида (гидропероксида НЖК) (8) и нового радикала НЖК. Реакции ПОЛ циклизуются внутри липидного звена и протекают без участия первичных повреждающих факторов. После изменения положения кратных связей в молекуле липида она не может вернуться к первоначальной структуре и теряет свои функциональные свойства. Таким образом, диеновые, триеновые конъюгаты и гидропероксиды НЖК являются первичными продуктами липопероксидации [9].

Среди АФК гидропероксид НЖК является наиболее стабильной во времени формой, по которой можно оценивать интенсивность свободно-радикальных процессов, вызванных активными метаболитами кислорода. Имея в своей структуре пероксидную группу, гидропероксид НЖК остается достаточно активной частицей, запускающей реакции терминации ПОЛ. Существуют пути терминации ПОЛ, сопровождающиеся димеризацией гидропероксидов НЖК (9) с формированием дипероксидных межмолекулярных фрагментов (10), окислительный разрыв которых ведет к образованию 4-гидроксиноненаля (11) – одного из стабильных вторичных продуктов ПОЛ [10, 11]. Побочное окисление самого же гидропероксида НЖК приводит к образованию дипероксида НЖК (12). Распад дипероксида НЖК с участием ионов железа также ведет к образованию 4-гидроксиноненаля (11) и альдегидного остатка НЖК (13). Иным путем идут реакции терминации ПОЛ при изомеризации гидропероксида НЖК с получением эндопероксида НЖК (14). Различные вариации разрыва эндопероксида ведут либо к синтезу из него малонового диальдегида (МДА) (15) – вторичного продукта липопероксидации, либо к синтезу 4-гидроксиноненаля и альдегидных остатков НЖК (16) [12]. Вторичные продукты липопероксидации, имея альдегидную группу, способны связываться со свободными аминогруппами диаминокислот и белков, что приводит к образованию белковых аддуктов типа оснований Шиффа (17), вовлекая белки в процессы ПОЛ [13–15].

Существует достаточно большое число способов оценки интенсивности перекисного окисления липидов, основанных на разных химических реакциях [16–18]. Анализируемые соединения не обладают достаточной стабильностью, что объясняется коротким промежутком существования АФК во времени и достаточно высокой химической активностью вторичных альдегидных продуктов ПОЛ [19]. На данный момент в общедоступной литературе недостаточно освещены вопросы пробоподготовки биологического материала для данных исследований.

Работа посвящена определению динамики концентрации АФК и продуктов ПОЛ по наиболее значимым и стабильным продуктам липопероксидации у лабораторных крыс при различных температурных режимах хранения проб биологического материала. Динамику сохранности уровня свободнорадикальных процессов с участием АФК оценивали по содержанию гидроперекисей липидов в пробе, динамику повреждения НЖК при хранении проб – по содержанию МДА, ДК и оснований Шиффа, как наиболее стабильных маркеров ПОЛ [12, 20].

1. Материалы и методы

1.1. Материал исследования. Эксперимент проводили на 10 здоровых самцах крыс породы Wistar массой около 250 граммов, содержащихся в стандартных условиях вивария ФГБОУ ВО «КГМУ» Минздрава России [21]. Эвтаназию животных осуществляли под эфирным наркозом путем их декапитации [22, 23]. Для исследования использовали гомогенат печени. Для получения гомогената биоматериал промывали холодным физиологическим раствором ($t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$), брали навеску органа, измельчали и гомогенизировали с помощью пестикового гомогенизатора (DWK Life Sciences, Германия) с использованием 0.1 М Трис-КCl буферного раствора с $\text{pH} = 7.35$ в соотношении «ткань-буфер» 1:10. Из полученных гомогенатов отбирали пробы в микропробирки типа Эппендорф (1.5 мл, Минимед, Россия) и помещали на хранение при комнатной температуре ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и в условиях пониженных температур: холодильника ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$), морозильной камеры ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и пульта глубокого охлаждения ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

1.2. Экспериментальные методы. Определение содержания гидроперекисей липидов, концентрации МДА, ДК и оснований Шиффа проводили спектрофотометрически (спектрофотометр BioRad SmartSpec Plus, США) через определенные промежутки времени до 72 ч.

Определение содержания гидроперекисей липидов в пробах основано на их реакции с солями Fe^{2+} в кислой среде в спиртовом растворе (подкисленном концентрированной HCl до $\text{pH} = 2.0$) с получением Fe^{3+} , детектируемого раствором ксиленолового оранжевого. Концентрация окрашенного комплекса ксиленолового оранжевого с солями Fe^{3+} прямо пропорциональна содержанию гидроперекисей в пробе. Детектирование проводили при длине волны 550 нм. Пересчет осуществляли на эквивалентное содержание пероксида водорода в контрольной пробе.

Определение концентрации МДА основано на осаждении белков раствором трихлоруксусной кислоты с последующей специфической реакцией МДА с тиобарбитуровой кислотой на водяной бане с получением окрашенного комплекса, концентрация которого прямо пропорциональна содержанию МДА в пробах. Измерение оптической плотности проводили при длине волны 535 нм. Для расчетов использовали значение молярного коэффициента поглощения комплекса МДА с тиобарбитуровой кислотой ($\epsilon = 1.56 \times 10^5\text{ [M}^{-1} \times \text{см}^{-1}]$).

Определение содержания ДК и оснований Шиффа проводили, экстрагируя их из гомогенатов смесью гептан-изопропанол (1:1 об.). К пробам добавляли раствор соляной кислоты для улучшения разделения фаз гептана и изопропанола. Отбирали аликвоты гептанового извлечения и измеряли оптические плотности при 232 и 400 нм, соответствующие максимумам поглощения ДК и оснований Шиффа соответственно. Результаты представляли в условных единицах.

1.3. Статистический анализ проводили с использованием программного пакета «STATISTICA 13» (Stat Soft, USA). Количественные показатели оценивались на предмет соответствия нормальному распределению посредством критерия Шапиро–Уилка. Совокупности количественных показателей, распределение которых отличалось от нормального, описывали при помощи значений медианы (Me), нижнего и верхнего квартилей (Q1, Q3). При сравнении нескольких выборок количественных данных использовали критерий Краскела–Уоллиса. Рас-

считанные значения критерия Краскела–Уоллиса, превышающие критические, считали статистически значимыми. В противном случае признавалась верной нулевая гипотеза ($p < 0.05$).

2. Результаты и их обсуждение

В результате анализа полученных данных по содержанию АФК и продуктов ПОЛ при варьировании условий и времени хранения проб установлены статистически значимые различия параметров.

Хранение проб при комнатной температуре даже в течение 1 ч приводит к появлению статистически значимых различий при определении АФК по содержанию гидропероксильных радикалов (табл. 1).

Табл. 1

Влияние различных условий хранения пробы на содержание АФК

Время хранения, ч	Содержание АФК в пересчете на пероксид водорода, %			
	Комнатная температура, 20 °С	Холодильная камера, 4 °С	Морозильная камера, –20 °С	Пульт глубокого охлаждения, –80 °С
0	0.135 [0.132; 0.141]	0.135 [0.132; 0.141]	0.135 [0.132; 0.141]	0.135 [0.132; 0.141]
0.50	0.121 [0.119; 0.123]	0.110 [0.107; 0.114]	0.134 [0.126; 0.142]	0.179* [0.176; 0.189]
1.0	1.641* [1.623; 1.654]	0.093 [0.089; 0.096]	0.140 [0.128; 0.147]	0.163 [0.158; 0.166]
1.5	0.481* [0.475; 0.495]	0.164 [0.157; 0.170]	0.135 [0.130; 0.143]	0.175* [0.171; 0.180]
2.0	0.125 [0.119; 0.128]	0.224 [0.217; 0.238]	0.146 [0.143; 0.150]	0.173* [0.165; 0.178]
3.0	0.121 [0.119; 0.123]	0.098 [0.096; 0.100]	0.129 [0.119; 0.136]	0.182* [0.178; 0.185]
4.0	0.129 [0.127; 0.131]	0.066 [0.062; 0.069]	0.116 [0.112; 0.117]	0.172* [0.171; 0.177]
5.0	0.135 [0.132; 0.138]	0.174 [0.170; 0.179]	0.175 [0.169; 0.184]	0.172* [0.168; 0.176]
6.0	0.150 [0.148; 0.152]	0.155 [0.151; 0.159]	0.118 [0.113; 0.126]	0.171* [0.169; 0.172]
12	0.332 [0.328; 0.336]	0.326* [0.299; 0.333]	0.153 [0.143; 0.160]	0.163 [0.160; 0.169]
24	0.271 [0.268; 0.273]	0.316* [0.303; 0.328]	0.192* [0.183; 0.198]	0.170* [0.166; 0.175]
36	0.231 [0.229; 0.234]	0.308* [0.299; 0.321]	0.277* [0.273; 0.279]	0.193* [0.188; 0.199]
48	0.144 [0.139; 0.149]	0.201 [0.195; 0.209]	0.145 [0.141; 0.149]	0.155 [0.150; 0.157]
72	0.088 [0.084; 0.089]	0.201 [0.189; 0.210]	0.094 [0.091; 0.097]	0.152 [0.149; 0.156]

Примечание: Данные представлены в виде Me [Q₁; Q₃], где Me – медиана, Q₁ и Q₃ – 25 и 75 квартили. * – изменения показателя статистически значимы ($p < 0.05$)

При дальнейшем хранении наблюдается значительное повышение содержание АФК, заметно отличающееся от начального уровня. При хранении в холодильной камере статистически значимые различия в содержании АФК выявлены после 12 ч. В морозильной камере аналогичные результаты наблюдаются спустя 24 ч хранения проб. При шоковой заморозке проб в пульте глубокого охлаждения уже через 0.50 ч выявили статистически значимые различия в содержании АФК в пробах. Независимо от условий хранения наблюдается тенденция повышения содержания АФК с дальнейшим его снижением до исходного уровня.

Результаты эксперимента по определению содержания МДА при различных условиях хранения проб приведены в таблице 2.

Табл. 2

Влияние различных условий хранения пробы на содержание МДА

Время хранения, ч	Содержание МДА, нмоль/л			
	Комнатная температура, 20 °С	Холодильная камера, 4 °С	Морозильная камера, –20 °С	Пульт глубокого охлаждения, –80 °С
0	0.688 [0.669; 0.709]	0.688 [0.669; 0.709]	0.688 [0.669; 0.709]	0.688 [0.669; 0.709]
0.50	1.226* [1.221; 0.1.229]	0.694 [0.661; 0.723]	0.788 [0.783; 0.793]	0.737 [0.725; 0.758]
1.0	1.269* [1.263; 1.272]	0.590 [0.570; 0.603]	0.669 [0.664; 0.672]	0.706 [0.683; 0.722]
1.5	0.918* [0.914; 0.923]	0.518 [0.501; 0.539]	0.687 [0.683; 0.691]	0.729 [0.700; 0.749]
2.0	0.791 [0.786; 0.794]	0.489 [0.479; 0.504]	0.733 [0.731; 0.736]	0.749 [0.730; 0.754]
3.0	0.745 [0.739; 0.749]	0.506 [0.489; 0.528]	0.513 [0.505; 0.517]	0.695 [0.681; 0.698]
4.0	0.730 [0.710; 0.760]	0.403* [0.399; 0.417]	0.507 [0.486; 0.516]	0.705 [0.681; 0.724]
5.0	0.725 [0.721; 0.732]	0.415* [0.399; 0.422]	0.501 [0.489; 0.510]	0.573 [0.568; 0.588]
6.0	0.740 [0.710; 0.760]	0.401* [0.391; 0.410]	0.452* [0.437; 0.457]	0.580 [0.572; 0.609]
12	0.675 [0.671; 0.678]	0.344* [0.336; 0.355]	0.420* [0.404; 0.423]	0.596 [0.579; 0.617]
24	0.516 [0.513; 0.519]	0.325* [0.318; 0.341]	0.475 [0.466; 0.481]	0.570 [0.551; 0.578]
36	0.876* [0.865; 0.877]	0.703 [0.645; 0.710]	0.480 [0.486; 0.496]	0.459* [0.450; 0.484]
48	0.876* [0.865; 0.877]	0.713 [0.699; 0.733]	0.331* [0.324; 0.338]	0.445* [0.438; 0.460]
72	0.669 [0.665; 0.672]	0.813 [0.778; 0.824]	0.346* [0.337; 0.349]	0.517 [0.510; 0.530]

Примечание: Данные представлены в виде $Me [Q_1; Q_3]$, где Me – медиана, Q_1 и Q_3 – 25 и 75 квантили. * – изменения показателя статистически значимы ($p < 0.05$)

При хранении проб при комнатной температуре наблюдали статистически значимые различия в содержании МДА спустя 0.50 ч. Через 4.0 и 6.0 ч выявлены статистически значимые различия в количестве МДА при хранении в холодильной и морозильной камере соответственно. При хранении проб в пульте глубокого охлаждения различия наблюдаются только после 36 ч хранения проб.

Статистически значимые различия содержания ДК выявлены через 0.50 ч при хранении проб в пульте глубокого охлаждения, через 1.5 ч – при комнатной температуре, через 12 ч – в холодильной камере и через 48 ч – в морозильной камере (табл. 3).

Табл. 3

Влияние различных условий хранения пробы на содержание ДК

Время хранения, ч	Содержание ДК, усл. ед.			
	Комнатная температура, 20 °С	Холодильная камера, 4 °С	Морозильная камера, –20 °С	Пульт глубокого охлаждения, –80 °С
0	0.278 [0.271; 0.286]	0.278 [0.271; 0.286]	0.278 [0.271; 0.286]	0.278 [0.271; 0.286]
0.50	0.287 [0.277; 0.303]	0.346 [0.334; 0.360]	0.335 [0.329; 0.341]	0.104* [0.103; 0.107]
1.0	0.218 [0.211; 0.224]	0.387 [0.366; 0.404]	0.309 [0.305; 0.313]	0.216* [0.215; 0.219]
1.5	0.391* [0.387; 0.396]	0.460 [0.444; 0.487]	0.335 [0.332; 0.342]	0.222 [0.212; 0.225]
2.0	0.414* [0.404; 0.423]	0.348 [0.331; 0.355]	0.326 [0.317; 0.334]	0.228 [0.225; 0.233]
3.0	0.350 [0.345; 0.355]	0.317 [0.309; 0.334]	0.264 [0.252; 0.268]	0.197* [0.188; 0.201]
4.0	0.334 [0.327; 0.340]	0.258 [0.242; 0.268]	0.266 [0.259; 0.268]	0.231 [0.226; 0.238]
5.0	0.289 [0.276; 0.299]	0.329 [0.317; 0.347]	0.273 [0.266; 0.277]	0.222 [0.216; 0.226]
6.0	0.333 [0.316; 0.340]	0.241 [0.223; 0.255]	0.286 [0.274; 0.297]	0.223 [0.216; 0.227]
12	0.322 [0.315; 0.333]	0.126* [0.121; 0.134]	0.257 [0.250; 0.260]	0.231 [0.227; 0.237]
24	0.338 [0.328; 0.341]	0.171 [0.163; 0.163]	0.245 [0.241; 0.241]	0.227 [0.222; 0.222]
36	0.242 [0.238; 0.247]	0.170 [0.157; 0.180]	0.246 [0.239; 0.254]	0.186* [0.179; 0.190]
48	0.233 [0.229; 0.237]	0.170 [0.166; 0.174]	0.183* [0.180; 0.186]	0.183* [0.181; 0.191]
72	0.181 [0.177; 0.188]	0.211 [0.203; 0.221]	0.191* [0.186; 0.194]	0.195* [0.193; 0.199]

Примечание: Данные представлены в виде $Me [Q_1; Q_3]$, где Me – медиана, Q_1 и Q_3 – 25 и 75 квантили. * – изменения показателя статистически значимы ($p < 0.05$)

В таблице 4 приведены результаты определения оснований Шиффа. Различные условия хранения проб позволили установить статистически значимые различия содержания оснований Шиффа через 1.0 ч хранения биоматериала в морозильной камере, через 1.5 ч – в пробах из пульта глубокого охлаждения и через 2.0 ч – в пробах, хранившихся в холодильной камере или при комнатной температуре.

Табл. 4

Влияние различных условий хранения пробы на содержание оснований Шиффа

Время хранения, ч	Содержание оснований Шиффа, усл.ед.			
	Комнатная температура, 20 °С	Холодильная камера, 4 °С	Морозильная камера, –20 °С	Пульт глубокого охлаждения, –80 °С
0	0.120 [0.119; 0.122]	0.120 [0.119; 0.122]	0.120 [0.119; 0.122]	0.120 [0.119; 0.122]
0.50	0.180 [0.173; 0.187]	0.208 [0.197; 0.216]	0.205 [0.202; 0.206]	0.063 [0.063; 0.067]
1.0	0.123 [0.120; 0.126]	0.221* [0.213; 0.227]	0.190 [0.185; 0.194]	0.127 [0.124; 0.128]
1.5	0.164 [0.160; 0.171]	0.273* [0.262; 0.284]	0.257* [0.253; 0.267]	0.147* [0.142; 0.149]
2.0	0.226* [0.221; 0.230]	0.195 [0.184; 0.203]	0.246* [0.242; 0.250]	0.174* [0.171; 0.179]
3.0	0.217* [0.212; 0.219]	0.169 [0.164; 0.180]	0.235* [0.229; 0.240]	0.112 [0.110; 0.116]
4.0	0.184 [0.177; 0.188]	0.125 [0.120; 0.127]	0.260* [0.256; 0.264]	0.119 [0.117; 0.122]
5.0	0.181 [0.175; 0.188]	0.211 [0.205; 0.219]	0.266* [0.260; 0.237]	0.129 [0.124; 0.131]
6.0	0.201* [0.191; 0.208]	0.127 [0.120; 0.131]	0.213 [0.209; 0.219]	0.131 [0.129; 0.133]
12	0.199* [0.197; 0.201]	0.053 [0.051; 0.055]	0.170 [0.168; 0.173]	0.134 [0.131; 0.135]
24	0.214* [0.207; 0.217]	0.087 [0.081; 0.090]	0.170 [0.164; 0.171]	0.118 [0.114; 0.119]
36	0.137 [0.133; 0.140]	0.076 [0.073; 0.080]	0.119 [0.117; 0.122]	0.099 [0.099; 0.100]
48	0.120 [0.116; 0.122]	0.093 [0.086; 0.100]	0.104 [0.102; 0.106]	0.106 [0.104; 0.108]
72	0.109 [0.106; 0.114]	0.121 [0.114; 0.126]	0.118 [0.116; 0.120]	0.120 [0.119; 0.122]

Примечание: Данные представлены в виде $Me [Q_1; Q_3]$, где Me – медиана, Q_1 и Q_3 – 25 и 75 квартили. * – изменения показателя статистически значимы ($p < 0.05$)

При определении концентрации АФК и продуктов ПОЛ в биологических образцах большое значение имеют время и условия хранения проб. Так, анализ

проб на АФК по гидроперекисям липидов (табл. 1) при комнатной температуре следует завершить не позже, чем через 1.0 ч после их отбора. При разрушении ткани комнатная температура не замедляет биохимические процессы гибели клеток и достаточно быстро наблюдается статистически значимое повышение показателя относительно начального уровня. После 6.0–12 часов на достоверность получаемых результатов влияют, вероятно, микробиологические процессы. Срок хранения проб при 4–5 °С увеличивается до 12 ч, что значительно повышает временные возможности проведения анализа проб. Снижение температуры уменьшает скорость биохимических реакций, поэтому до 12 ч не наблюдается значимых изменений в концентрации АФК в пробах. Применение морозильной камеры продлевает время анализа проб до 24 ч, однако замораживание до –80 °С негативно сказывается на достоверности результатов уже после 0.50 ч хранения, что говорит о нецелесообразности применения глубокого замораживания для последующего определения АФК рассматриваемым методом. Столь низкая температура, предположительно, оказывает сильное деструктивное действие на исследуемые компоненты пробы.

Результаты определения МДА показали (табл. 2), что при хранении проб при комнатной температуре концентрация МДА в них изменяется. Значимые различия появляются спустя 0.50 ч хранения пробы, что обусловлено способностью МДА подвергаться окислительно-восстановительным превращениям. Пробы для определения МДА следует сразу помещать на хранение в условиях пониженных температур. В холодильной камере пробы остаются стабильными до 4.0 ч. Замораживание при –20 °С позволяет получать достоверные результаты содержания МДА в образцах при хранении до 6.0 ч. Глубокая заморозка при –80 °С поддерживает стабильность МДА в пробах до 36 ч.

Определение содержания ДК (табл. 3) при комнатной температуре следует проводить в течение 1.5 ч после получения биоматериала. Стабильность ДК также повышается при хранении до 12 ч в холодильной камере и до 48 ч в морозильной камере. Замораживание при –80 °С при определении ДК не рекомендуется, так как результаты определения становятся недостоверными уже через 0.50 ч хранения.

Наиболее нестабильными продуктами ПОЛ являются основания Шиффа (табл. 4). Независимо от условий хранения проб допустимое проведение анализа изменяется незначительно. Так, в случае хранения биоматериала при комнатной температуре время проведения анализа не превышает 2 ч, при использовании холодильной камеры – 1.0 ч, морозильной камеры – 2.0 ч, пульты глубокого охлаждения – 1.5 ч.

Заключение

В ходе исследования установлено, что условия и время хранения проб оказывают значительное влияние на результаты определения содержания АФК и оценки интенсивности ПОЛ рассмотренными методами. При определении содержания АФК и ДК пробы рекомендуется хранить в морозильной камере (при –20 °С) и проводить определение в течение 24 ч и 48 ч соответственно. Определение МДА в пробах целесообразно проводить в течение 36 ч с момента взятия биоматериала и хранения его в пульте глубокого охлаждения (при –80 °С). Опре-

деление оснований Шиффа возможно в течение 2.0 ч с момента взятия проб без использования низких температур. Полученные результаты необходимо учитывать в практике лабораторий, проводящих исследования окислительного стресса и антиоксидантного статуса живых организмов.

Заключение Комитета по этике. Протокол исследования одобрен региональным этическим комитетом Курского государственного медицинского университета (протокол № 3 от 17.10.2022). Исследование выполнено с соблюдением этических принципов проведения научных медицинских исследований с участием экспериментальных животных (г. Страсбург, Франция, 1986 г.).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Buonocore G., Perrone S., Tataranno M.L. Oxygen toxicity: Chemistry and biology of reactive oxygen species // *Semin. Fetal Neonatal Med.* 2010. V. 15, No 4. P. 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.siny.2010.04.003>.
2. Argacha J.F., Bourdrel T., van de Borne P. Ecology of the cardiovascular system: A focus on air-related environmental factors // *Trends Cardiovasc. Med.* 2018. V. 28, No 2. P. 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.tcm.2017.07.013>.
3. Королев В.А., Седых А.В., Азарова Ю.Э., Фелькер Е.В., Ячменева Л.А., Королев И.В., Королев Е.В. Состояние глутатионового звена антиоксидантной защиты организма при фунгицидной интоксикации и коррекции витамином А и расторопшей // *Научные результаты биомедицинских исследований.* 2022. Т. 8, Вып. 2. С. 207–220. <https://doi.org/10.18413/2658-6533-2022-8-2-0-6>.
4. Шлапакова Т. И., Костин Р.К., Тягунова Е.Е. Активные формы кислорода: участие в клеточных процессах и развитии патологии // *Биоорг. хим.* 2020. Т. 46, № 5. С. 466–485. <https://doi.org/10.31857/S013234232005022X>.
5. Гудков С. В. Механизмы образования активных форм кислорода под влиянием физических факторов и их генотоксическое действие: дисс. д-ра биол. наук. Пушино, 2012. 270 с.
6. Jaganjac M., Cindrić M., Jakovčević A., Žarković K., Žarković N. Lipid peroxidation in brain tumors // *Neurochem. Int.* 2021. V. 149. Art. 105118. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2021.105118>.
7. Afzal S., Abdul Manap A.S., Attiq A., Albokhadaim I., Kandeel M., Alhojaily S.M. From imbalance to impairment: The central role of reactive oxygen species in oxidative stress-induced disorders and therapeutic exploration // *Front. Pharmacol.* 2023. V. 14. Art. 1269581. <https://doi.org/10.3389/fphar.2023.1269581>.
8. Лысенко В. И. Оксидативный стресс как неспецифический фактор патогенеза органических повреждений (обзор литературы и собственных исследований) // *Медицина неотложных состояний.* 2020. Т. 16, № 1. С. 24–35. <https://doi.org/10.22141/2224-0586.16.1.2020.196926>.
9. Schönfeld P., Wojtczak L. Fatty acids as modulators of the cellular production of reactive oxygen species // *Free Radical Biol. Med.* 2008. V. 45, No 3. P. 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2008.04.029>.

10. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal // *Oxid. Med. Cell. Longevity*. 2014. V. 2014. Art. 360438. <https://doi.org/10.1155/2014/360438>.
11. Li Y., Zhao T., Li J., Xia M., Li Y., Wang X., Liu C., Zheng T., Chen R., Kan D., Xie Y., Song J., Feng Y., Yu T., Sun P. Oxidative stress and 4-hydroxy-2-nonenal (4-HNE): Implications in the pathogenesis and treatment of aging-related diseases // *J. Immunol. Res.* 2022. V. 2022. Art. 2233906. <https://doi.org/10.1155/2022/2233906>.
12. Minato K.-i., Miyake Y. Hexanoyl-lysine as an oxidative-injured marker – application of development of functional food // Kato Y. (Ed.) *Lipid Hydroperoxide-Derived Modification of Biomolecules*. Ser.: *Subcellular Biochemistry*. V. 77. Dordrecht: Springer, 2014. P. 163–174. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7920-4_14.
13. Kato Y. The formation of lipid hydroperoxide-derived amide-type lysine adducts on proteins: A review of current knowledge // Kato Y. (Ed.) *Lipid Hydroperoxide-Derived Modification of Biomolecules*. Ser.: *Subcellular Biochemistry*. V. 77. Dordrecht: Springer, 2014. P. 21–39. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7920-4_2.
14. Milkovic L., Zarkovic N., Marusic Z., Zarkovic K., Jaganjac M. The 4-hydroxynonenal-protein adducts and their biological relevance: Are some proteins preferred targets? // *Antioxidants*. 2023. V. 12, No 4. Art. 856. <https://doi.org/10.3390/antiox12040856>.
15. Vandemoortele A., Babat P., Yakubu M., De Meulenaer B. Behavior of malondialdehyde and its whey protein adducts during *in vitro* simulated gastrointestinal digestion // *J. Agric. Food Chem.* 2020. V. 68, No 42. P. 11846–11854. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03947>.
16. Domijan A.-M., Ralić J., Radić Brkanac S., Rumora L., Žanić-Grubišić T. Quantification of malondialdehyde by HPLC-FL – application to various biological samples // *Biomed. Chromatogr.* 2015. V. 29, No 1. P. 41–46. <https://doi.org/10.1002/bmc.3361>.
17. Sinha A., Pick E. Fluorescence detection of increased reactive oxygen species levels in *Saccharomyces cerevisiae* at the diauxic shift // Espada J. (Ed.) *Reactive Oxygen Species: Methods and Protocols*. Ser.: *Methods in Molecular Biology*. V. 2202. New York, NY: Humana, 2021. P. 81–91. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-0896-8_7.
18. Чжу О.П., Аравашвили Д.Э., Руденко Н.С., Орлов С.В. Оценка интенсивности свободно-радикальных процессов по изменению концентрации малонового диальдегида при различных способах парентерального введения люминола // *Медико-фармацевтический журнал «Пульс»*. 2023. Т. 25, № 4. С. 127–133. <https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2023-25-4-127-133>.
19. Jaganjac M., Milkovic L., Zarkovic N., Zarkovic K. Oxidative stress and regeneration // *Free Radical Biol. Med.* 2022. V. 181. P. 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2022.02.004>.
20. Del Rio D., Stewart A.J., Pellegrini N. A review of recent studies on malondialdehyde as toxic molecule and biological marker of oxidative stress // *Nutr., Metab. Cardiovasc. Dis.* 2005. V. 15, No 4. P. 316–328. <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2005.05.003>.
21. Капанадзе Г.Д., Матвеев Е.Л., Ревякин А.О., Огнев С.В. Качественная лабораторная практика (GLP): здания и сооружения НЦБМТ РАМН // *Биомедицина*. 2010. № 1. С. 78–87.
22. Липатов В.А., Крюков А.А., Северинов Д.А., Саакян А.Р. Этические и правовые аспекты проведения экспериментальных биомедицинских исследований *in vivo*. Часть 1 // *Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова*. 2019. Т. 27, № 1. С. 80–92. <https://doi.org/10.23888/PAVLOVJ201927180-92>.

23. *Липатов В.А., Крюков А.А., Северинов Д.А., Саакян А.Р.* Этические и правовые аспекты проведения экспериментальных биомедицинских исследований *in vivo*. Часть II // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. 2019. Т. 27, № 2. С. 245–257. <https://doi.org/10.23888/PAVLOVJ2019272245-257>.

Поступила в редакцию 14.02.2024

Принята к публикации 24.03.2024

Королев Владимир Анатольевич, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биологии, медицинской генетики и экологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: korolevva@kursksmu.net

Бабкина Людмила Александровна, кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биологии, медицинской генетики и экологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: L-Babkina@yandex.ru

Фелькер Елена Викторовна, кандидат медицинских наук, доцент, заведующий кафедрой ортопедической стоматологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: felkerv@kursksmu.net

Усачев Максим Антонович, аспирант кафедры биологии, медицинской генетики и экологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: usachevma@kursksmu.net

Чертова Регина Юрьевна, аспирант кафедры биологии, медицинской генетики и экологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: chertovary@kursksmu.net

Ячменева Лилия Александровна, ассистент кафедры ортопедической стоматологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: yachmenevala@kursksmu.net

Чурилин Михаил Иванович, кандидат медицинских наук, доцент кафедры общей гигиены

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: churilinmi@kursksmu.net

Артемова Ирина Александровна, ассистент кафедры микробиологии, вирусологии, иммунологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: artemovaia@kursksmu.net

Магомедова Диана Радимовна, ассистент кафедры биологии, медицинской генетики и экологии

Курский государственный медицинский университет
ул. Карла Маркса, д. 3, Курск, 305041, Россия
E-mail: magomedovadr@kursksmu.net

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.430-444

**Methodological Approaches to the Assessment
of the Content of Reactive Oxygen Species and Lipid Peroxidation Products**

V.A. Korolev *, L.A. Babkina **, E.V. Felker ***, M.A. Usachev ****, R.Y. Chertova *****,
L.A. Yachmeneva *****, M.I. Churilin *****, I.A. Artyomova *****,
D.R. Magomedova *****

Kursk State Medical University, Kursk, 305041 Russia

E-mail: *korolevva@kursksmu.net, **L-Babkina@yandex.ru, ***felkerev@kursksmu.net, ****usachevma@kursksmu.net, *****chertovary@kursksmu.net, *****yachmenevala@kursksmu.net, *****churilinmi@kursksmu.net, *****artemovaia@kursksmu.net, *****magomedovadr@kursksmu.net

Received February 14, 2024; Accepted March 24, 2024

Abstract

This article explores the methodological approaches to analyzing free radical processes in the body, particularly in relation to lipid peroxidation products (PLP). The levels of reactive oxygen species (ROS) and PLP were shown to vary depending on the time and conditions of biomaterial storage, which may affect the reliability of the results. It was revealed that the optimal storage conditions include freezing ($t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) for the determination of ROS and diene conjugates (DC) and deep cooling ($t = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$) for malondialdehyde (MDA). For the determination of Schiff bases, the temperature of biomaterial storage was found to be non-essential. The analysis period after receiving the biomaterial was defined as follows: up to 2 h for Schiff bases, up to 24 h for ROS, up to 36 h for MDA, and up to 48 h for DC. The obtained results can be useful for further scientific research and in clinical diagnostic laboratories that perform prooxidant-antioxidant balance tests.

Keywords: reactive oxygen species, lipid peroxidation, hydroperoxides of fatty acids, malondialdehyde, diene conjugates, Schiff bases

Institutional Review Board Statement. The animal study protocol was approved by the Ethics Committee of Kursk State Medical University (protocol no. 3 dated 17 October 2022). The study was conducted in accordance with the ethical principles for medical research involving experimental animals (Strasbourg, France, 1986).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. The mechanism of ROS generation and PLP formation: ROS – reactive oxygen species; SOD – superoxide dismutase; HbO₂ – oxyhemoglobin; Hb⁺ – methemoglobin; ETC – electron transport chain; Cyt. P₄₅₀ – cytochrome P₄₅₀; DC – diene conjugates; UFA – unsaturated fatty acids; MDA – malondialdehyde.

References

1. Buonocore G., Perrone S., Tataranno M.L. Oxygen toxicity: Chemistry and biology of reactive oxygen species. *Semin. Fetal Neonatal Med.*, 2010, vol. 15, no. 4. pp. 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.siny.2010.04.003>.
2. Argacha J.F., Bourdrel T., van de Borne P. Ecology of the cardiovascular system: A focus on air-related environmental factors. *Trends Cardiovasc. Med.*, 2018, vol. 28, no. 2, pp. 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.tcm.2017.07.013>.

3. Korolev V.A., Sedykh A.V., Azarova I.E., Felker E.V., Yachmeneva L.A., Korolev I.V., Korolev E.V. Status of the glutathione antioxidant defense in fungicide intoxication and correction with vitamin A and milk thistle. *Nauchn. Rezul't. Biomed. Issled.*, 2022, vol. 8, no. 2, pp. 207–220. <https://doi.org/10.18413/2658-6533-2022-8-2-0-6>. (In Russian)
4. Shlapakova T.I., Kostin R.K., Tyagunova E.E. Reactive oxygen species: Participation in cellular processes and progression of pathology. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 5, pp. 657–674. <https://doi.org/10.1134/S1068162020050222>.
5. Gudkov S.V. Unraveling the mechanisms of reactive oxygen species formation under the influence of physical factors and their genotoxic effect. *Doct. Biol. Sci. Diss.* Pushchino, 2012, 270 p. (In Russian)
6. Jaganjac M., Cindrić M., Jakovčević A., Žarković K., Žarković N. Lipid peroxidation in brain tumors. *Neurochem. Int.*, 2021, vol. 149, art. 105118. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2021.105118>.
7. Afzal S., Abdul Manap A.S., Attiq A., Albokhadaim I., Kandeel M., Alhojaily S.M. From imbalance to impairment: The central role of reactive oxygen species in oxidative stress-induced disorders and therapeutic exploration. *Front. Pharmacol.*, 2023, vol. 14, art. 1269581. <https://doi.org/10.3389/fphar.2023.1269581>.
8. Lysenko V.I. Oxidative stress as a nonspecific factor in the pathogenesis of organ damage (a review of literature and own data). *Med. Neotlozhnykh Sostoyanii*, 2020, vol. 16, no. 1, pp. 24–35. <https://doi.org/10.22141/2224-0586.16.1.2020.196926>. (In Russian)
9. Schönfeld P., Wojtczak L. Fatty acids as modulators of the cellular production of reactive oxygen species. *Free Radical Biol. Med.*, 2008, vol. 45, no. 3, pp. 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2008.04.029>.
10. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. *Oxid. Med. Cell. Longevity*, 2014, vol. 2014, art. 360438. <https://doi.org/10.1155/2014/360438>.
11. Li Y., Zhao T., Li J., Xia M., Li Y., Wang X., Liu C., Zheng T., Chen R., Kan D., Xie Y., Song J., Feng Y., Yu T., Sun P. Oxidative stress and 4-hydroxy-2-nonenal (4-HNE): Implications in the pathogenesis and treatment of aging-related diseases. *J. Immunol. Res.*, 2022, vol. 2022, art. 2233906. <https://doi.org/10.1155/2022/2233906>.
12. Minato K.-i., Miyake Y. Hexanoyl-lysine as an oxidative-injured marker – application of development of functional food. In: Kato Y. (Ed.) *Lipid Hydroperoxide-Derived Modification of Biomolecules*. Ser.: Subcellular Biochemistry. Vol. 77. Dordrecht, Springer, 2014. pp. 163–174. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7920-4_14.
13. Kato Y. The formation of lipid hydroperoxide-derived amide-type lysine adducts on proteins: A review of current knowledge. In: Kato Y. (Ed.) *Lipid Hydroperoxide-Derived Modification of Biomolecules*. Ser.: Subcellular Biochemistry. Vol. 77. Dordrecht, Springer, 2014. pp. 21–39. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7920-4_2.
14. Milkovic L., Zarkovic N., Marusic Z., Zarkovic K., Jaganjac M. The 4-hydroxynonenal-protein adducts and their biological relevance: Are some proteins preferred targets? *Antioxidants*, 2023, vol. 12, no. 4, art. 856. <https://doi.org/10.3390/antiox12040856>.
15. Vandemoortele A., Babat P., Yakubu M., De Meulenaer B. Behavior of malondialdehyde and its whey protein adducts during *in vitro* simulated gastrointestinal digestion. *J. Agric. Food Chem.*, 2020, vol. 68, no. 42, pp. 11846–11854. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03947>.
16. Domijan A.-M., Ralić J., Radić Brkanac S., Rumora L., Žanić-Grubišić T. Quantification of malondialdehyde by HPLC-FL – application to various biological samples. *Biomed. Chromatogr.*, 2015, vol. 29, no. 1, pp. 41–46. <https://doi.org/10.1002/bmc.3361>.
17. Sinha A., Pick E. Fluorescence detection of increased reactive oxygen species levels in *Saccharomyces cerevisiae* at the diauxic shift. In: Espada J. (Ed.) *Reactive Oxygen Species: Methods and Protocols*. Ser.: Methods in Molecular Biology. Vol. 2202. New York, NY, Humana, 2021, pp. 81–91. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-0896-8_7.
18. Chzhu O.P., Araviashvili D.E., Rudenko N.S., Orlov S.V. Assessment of the intensity of free radical processes by changing the concentration of malonic dialdehyde in various methods of parenteral drug treatments of sodium luminol. *Med.-Farm. Zh. "Pul's"*, 2023, vol. 25, no. 4, pp. 127–133. <https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2023-25-4-127-133>. (In Russian)

19. Jaganjac M., Milkovic L., Zarkovic N., Zarkovic K. Oxidative stress and regeneration. *Free Radical Biol. Med.*, 2022, vol. 181, pp. 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2022.02.004>.
20. Del Rio D., Stewart A.J., Pellegrini N. A review of recent studies on malondialdehyde as toxic molecule and biological marker of oxidative stress. *Nutr., Metab. Cardiovasc. Dis.*, 2005, vol. 15, no. 4, pp. 316–328. <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2005.05.003>.
21. Kapanadze G.D., Matveenko E.L., Revyakin A.O., Ognev S.V. Good laboratory practice (GLP): Buildings and facilities of the Research Center for Biomedical Technologies of the Federal Medical-Biological Agency, Russian Academy of Medical Sciences. *Biomeditsina*, 2010, no. 1, pp. 78–87 (In Russian)
22. Lipatov V.A., Kryukov A.A., Severinov D.A., Saakyan A.R. Ethical and legal aspects of *in vivo* experimental biomedical research. Part I. *I.P. Pavlov Russ. Med. Biol. Herald*, 2019, vol. 27, no. 1, pp. 80–92. <https://doi.org/10.23888/PAVLOVJ201927180-92>. (In Russian)
23. Lipatov V.A., Kryukov A.A., Severinov D.A., Saakyan A.R. Ethical and legal aspects of *in vivo* experimental biomedical research of the conduct. Part II. *I.P. Pavlov Russ. Med. Biol. Herald*, 2019, vol. 27, no. 2, pp. 245–257. <https://doi.org/10.23888/PAVLOVJ2019272245-257>. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Королев В.А., Бабкина Л.А., Фелькер Е.В., Усачев М.А., Чертова Р.Ю., Ячменева Л.А., Чурилин М.И., Артемова И.А., Магомедова Д.Р. Методические подходы к оценке содержания активных форм кислорода и продуктов перекисного окисления липидов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 430–444. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.430-444>. ⟩

⟨ **For citation:** Korolev V.A., Babkina L.A., Felker E.V., Usachev M.A., Chertova R.Y., Yachmeneva L.A., Churilin M.I., Artyomova I.A., Magomedova D.R. Methodological approaches to the assessment of the content of reactive oxygen species and lipid peroxidation products. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 430–444. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.430-444>. (In Russian) ⟩

ORIGINAL ARTICLE

UDC 615.322:543.8

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.445-458

**Antioxidant and Antidiabetic Properties of the Water Extract
from Sigoise Olive Cultivar (*Olea europaea* L.), El Oued Region (Algeria)**

M.L. Tlili^{a,b}, R. Hammoudi^b, S. Touati^a, A. Belimi^a, S. Lamoudi^a

^aEl Oued University, El Oued, 39000 Algeria

^bOuargla University, Ouargla, 30000 Algeria

Abstract

Olive tree leaves (*Olea europaea* L.) have been widely used in Mediterranean traditional medicine to prevent and treat various ailments. This study investigated the effects of consuming a water extract of Sigoise olive leaves on antioxidant levels and type II diabetes. The extract was prepared by steeping 10 g of dried olive leaves in 500 mL of boiling water and then given to 20 Algerian volunteers (10 diabetic subjects and 10 healthy controls), who consumed it twice a day for a month. The volunteers were screened by biochemical blood tests before and by the end of the experiment. The antioxidant activity was assessed using DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl-based assay, 35.3 ± 0.5 mg/mL) and FRAP assays (ferric reducing antioxidant power assay, 8.3 ± 0.1 mg/mL). The quantitative analysis revealed high contents of total polyphenols (41.8 ± 0.8 mg gallic acid equivalent per 1 g of extract) and total flavonoids (14.3 ± 0.8 mg rutin equivalent per 1 g of extract). The hypoglycemic effect of the extract was shown, thus confirming that it helps improve renal function and prevents cardiovascular disorders in type II diabetic patients. No toxic effects on kidney or liver function were observed. Despite clear health-boosting benefits, further research is needed to fully validate them clinically.

Keywords: *Olea europaea*, Sigoise, polyphenols, flavonoids, antioxidant and antidiabetic properties

Introduction

Olea europaea L. (Oleaceae), commonly known as olive, is widely grown in the Mediterranean region. Algeria cultivates more than 166 olive varieties, including Chemlali, Azeradj, Sigoise, etc. [1]. The Sigoise variety was introduced in 1990 to boost the production of table olives in Western Algeria. Sigoise olives are characterized by high flesh/stone ratio (about 6.44), high sugar content (greater than 4 %), salt-water tolerance, resistance to cold and drought, as well as precocious flowering, easy harvesting performed almost entirely by hand picking, and being a good pollinator for the Chemlali variety [2, 3].

Olive leaves have a long history of medical use. They are rich in phenolic compounds, especially oleuropein (24.54 %), which is followed by hydroxytyrosol (1.46 %), luteolin-7-O-glucoside (1.38 %), verbascoside (1.11 %), apigenin-7-O-glucoside (1.37 %), and tyrosol (0.71 %). Luteolin, vanillic acid, and caffeic acid are present in trace amounts [4]. Recent studies have shown that the polyphenols in olive leaves exert many beneficial effects, such as antioxidant [5], anti-inflammatory, antimicrobial, hypoglycemic, antihypertensive, anticancer, anticholesterolemic [6], and antiviral. They also prevent and reduce the incidence of cardiovascular disorders.

Interestingly, the antioxidant properties of extracts from olive leaves vary greatly depending on the olive variety, genetic factors, and geographical conditions (Table 1).

Table 1.

Olive leaf antioxidant characteristics

Extraction type and extragent	Geographical origin	Variety	Antioxidant parameter	Results	Ref.
Ethanollic extraction	Lorestan (Iran)	Sevillano	DPPH	$EC_{50} = 231.62 \text{ mg/mL}$	[7]
Maceration with hexane, ethyl acetate, and methanol	Sfax (Tunisia)	Chetoui	DPPH, FRAP, ORAC, β -carotene bleaching assay	The methanolic extracts obtained from stems, leaves, and seeds exhibited the highest antioxidant activities	[8]
Ethanollic extraction	Chlef (Algeria)	Sigoise	DPPH, FRAP and β -carotene bleaching assay	$IC_{50} = 16.761 \pm 1.58 - 147.802 \pm 3.11 \text{ }\mu\text{g/mL}$	[9]
Maceration with ethanol, ethyl acetate, and hexane	Ain Defla (Algeria) Nabeul (Tunisia)	Chemlali, Octoubri, Gerboui, Rougette, Sayali, Sigoise, Sofiana, Verdal	DPPH ABTS	The ethanollic extract of the Sofiana variety represented the most active extract in the ABTS test with $IC_{50} = 23.85 \pm 0.58 \text{ mg/L}$. The ethanollic extract of the Verdal variety was the most potent inhibitor of DPPH with $IC_{50} = 30.22 \pm 1.34 \text{ mg/L}$.	[10]
Aqueous extraction	Alexandria (Egypt)	Picual, Tofahi, Shemlali	DPPH, FRAP and nitric oxide scavenging activity	$IC_{50} = 55.82 \pm 0.13 - 19.03 \pm 0.13 \text{ }\mu\text{g/mL}$	[11]

DPPH – 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl-based assay, FRAP – ferric reducing antioxidant power assay, ORAC – oxygen radical absorbance capacity assay, ABTS – 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) radical cation-based assay

Oxidative stress, an underlying trigger of diabetes mellitus and its complications, stems from overproduction of reactive oxygen species and intracellular oxidative damage. It can lead to alterations in mitochondrial morphology and function, inducing structural changes and functional abnormalities in macromolecules such as proteins, lipids and nucleic acids, ultimately resulting in apoptosis and accelerating the progression of diabetic complications [12]. Diabetes status is associated with hyperglycemia caused by insufficient insulin secretion, impaired insulin action, or both. According to the latest estimates, there are more than 150 million diabetics worldwide, and this number may double by 2025 [13, 14].

With over 35 million olive trees, Algeria [15] is well-positioned to address the widespread occurrence of diabetes mellitus by delving into the merits of olive tree leaves in treating this chronic metabolic disease.

This work aims to investigate, for the first time, the antioxidant activity and hypoglycemic effect of a fresh water extract from Sigoise olive leaves (El Oued region, Algeria) on human diabetic subjects.

1. Material and Methods

1.1. Chemicals and reagents. All chemicals (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), AlCl_3 , NH_4OH , ascorbic acid, Dragendorff reagent, EtOH, Folin-Ciocalteu reagent, gallic acid, HCl, FeCl_3 , MgCl_2 , MeOH, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, quercetin, Na_2CO_3 , NaCl, rutin, sodium dodecyl sulfate, NaOH, H_2SO_4 , and trichloroacetic acid) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

1.2. Plant material. The leaves of the Sigoise olive cultivar (*Olea europaea* L.), planted in the El Oued region (Algeria) in December 2022, were the subject of the study. To prepare the extract, 10 g of dry leaves were placed into 500 mL of boiling water and left to simmer for 10 min. The resulting extract was allowed to soak for an hour until it cooled down. Then, it was filtered and kept in the filtrate for later use.

1.3. Phytochemical tests. Following established protocols, a confirmatory qualitative phytochemical screening of the extract was conducted to determine the main classes of compounds (saponins, tannins, flavonoids, alkaloids, sterols, reducing sugars, free quinones, terpenoids, and anthraquinone) [16].

1.4. Quantification of total polyphenol contents (TPC). The TPC in the extract were assessed using the method described by Boizot & Charpentier [17], which employs the Folin-Ciocalteu reagent. With this aim, 200 μL of the extract, 1 mL of 10 of the 10-fold diluted Folin-Ciocalteu reagent, and 2 mL of water were mixed at room temperature for 4 min and incubated. Then, 0.8 mL of sodium bicarbonate (7.5 %) was added. The TPC was determined after 2 h of incubation at room temperature. The absorbance was measured at 765 nm with a SpectraMax PC 340 UV-VIS spectrophotometer (Molecular Bioproducts Corp., USA). The concentrations were expressed as milligrams of gallic acid equivalent per 1 g of extract (mg GAE/g).

1.5. Quantification of total flavonoid contents (TFC). The concentrations of total flavonoids in the extract (TFC) were measured using AlCl_3 and sodium hydroxide. 1 mL of the extract was added to 1 mL of AlCl_3 diluted in methanol (2 %). The mixture was shaken and incubated for 10 min at the laboratory temperature. The absorbance was measured at 430 nm with a spectrophotometer. The results were expressed as mg of rutin equivalent per 1 g of extract (mg RE/g) [18].

1.6. DPPH radical scavenging test. The antiradical activity of the extract against DPPH was assessed with some modifications to adapt the procedure. Briefly, the DPPH solution was prepared by dissolving 2.4 mg of DPPH in 100 mL of methanol. Then, 50 μL of the extract at various concentrations or standard ascorbic acid (vitamin C) were added to 1.95 mL of DPPH. The tubes were kept in the dark at room temperature for 30 min. The absorbance was read at 517 nm [19].

Scavenging activity was expressed as IC_{50} and the extract dose needed to induce 50 % inhibition. A lower IC_{50} value indicated a higher antioxidant activity of the extract.

1.7. Ferric reducing antioxidant power (FRAP) assay. A total of 0.5 mL of the extract was mixed with 1.25 mL of 1 % potassium ferrocyanide and 1.25 mL of phosphate buffer (0.2 M, pH 6.6). The mixture was incubated for 20 min at 50 °C in a water bath. After that, 1.25 mL of 10 % trichloroacetic acid was added, and the mixture was centrifuged for 10 min at 3000 rpm [20].

The absorbance was measured at 700 nm using a 1.25 mL aliquot of the supernatant, 0.25 mL of FeCl_3 (0.1 %), and 1.25 mL of distilled water. Ascorbic acid served as positive control.

1.8. Antidiabetic activity. The study was carried out at the Biochemistry Laboratory of El Oued University and the Public Health Institution in Guemar (Algeria). The participants were 20 adult volunteers (10 subjects with chronic diabetes and their 10 healthy relatives), all selected randomly. The two groups were matched for gender and age.

The criteria for inclusion were being aged 30–45 years and having type II diabetes. The participants were also required to undergo a series of medical tests before and after the experiment.

The criteria for exclusion were pregnancy or breastfeeding, insulin therapy, changes in medical treatment during the trials, diabetic complications, or poor metabolic control.

All subjects received a daily bottle containing the extract of boiled olive leaves, a glucometer for measuring their blood sugar, and an instruction card designed as a diabetes booklet. They were also instructed to drink two cups (2×250 mL; one in the morning on an empty stomach and the other in the evening, an hour before dinner) of the extract per day for a month and tasked with regularly measuring their blood glucose levels at home. Additionally, they were asked to undergo, before and after the trials, routine biochemical blood tests for blood glucose, urea, creatinine, total cholesterol, HDL cholesterol, LDL cholesterol, triglyceride, and calcemia [21].

Ethical permission for the study was granted by a certified medical specialist in diabetes treatment. Informed pre-study consent was obtained from all participants. The procedures were explained to them using simple language, and all collected data were kept confidential. The participants were free to withdraw from the study at any time.

1.9. Statistical Analysis. The experiments were carried out in three replications. The results were expressed as the mean $\pm$ standard deviation. One-way analysis of variance (ANOVA) followed by *P*-value adjustment for multiple comparisons were conducted using Tukey's *post-hoc* test. $P < 0.05$ was considered statistically significant. All data were processed using XLSTAT software (Lumivero, USA).

2. Results and Discussion

2.1. Phytochemical tests. Preliminary phytochemical screening revealed the presence of saponins, tannins, flavonoids, sterols, and quinones. However, the extract tested negative for alkaloids, glycosides, and terpenoids (Table 2).

2.2 Quantification of polyphenols, flavonoids, and antioxidant activity. The TPC and TFC values of the extract were determined (Table 3). The TPC assay indicated the TPC of 41.8 ± 0.8 mg EAG/g extract, which is consistent with the results obtained by Ghasemi et al. [22], who reported the TPC ranging from 42.35 ± 0.002 mg GAE/g

to 190.65 ± 0.03 mg GAE/g for 17 cultivars of Iranian olive. Compare the above values with 1.6 mg GAE/g dry weight from [23].

Table 2.

Results of phytochemical tests of the Sigoise olive leaf extract ((+) presence; (-): absence)

Secondary metabolites	Results
Saponins	+
Tannins	+
Flavonoids	+
Alkaloids	-
Sterols	+
Glycosides	-
Quinones	+
Terpenoids	-
Anthraquinone	+

Table 3.

Total polyphenolic and flavonoid contents, DPPH radical and FRAP scavenging test of the Sigoise olive leaf extract

Sample	Total polyphenols (mg GAE/g)	Flavonoids (mg RE/g)	DPPH radical scavenging test, IC_{50} (mg/mL)	FRAP scavenging test, $A_{0.5}$ (mg/mL)
Olive leaf extract	41.8 ± 0.8	14.3 ± 0.8	35.3 ± 0.5	8.3 ± 0.1
Ascorbic acid	-	-	0.49 ± 0.03	0.030 ± 0.002

The flavonoid content (TFC) of the analyzed extract was estimated at 14.3 ± 0.8 mg RE/g. This is comparable to the TFC (15.55 mg RE/g) found in another study of the aqueous methanol extract from olive leaves [24]. The differences in the concentrations of phenolic compounds can be attributed to the impact of biotic and abiotic factors, including the plant's maturity stage at harvest. The capacity of plants to produce secondary metabolites is also defined by their ontogenetic trajectories, with different metabolites being synthesized as a consequence of specific metabolic processes that are unique to each plant species. Numerous studies have demonstrated that the stage of vegetation growth affects the accumulation of specific classes of phenolic compounds [25]. Notably, a diet rich in phenolic compounds has generally been linked to many health benefits, including oxidative stress reduction, free radical scavenging, chelation of metal ions, and modulation of intracellular signaling pathways [26].

Ascorbic acid, used as a standard antioxidant for comparison, exhibited an extremely potent free radical scavenging activity ($IC_{50} = 0.49 \pm 0.03$ mg/mL). In contrast, the antioxidant activity of the studied extract was 35.3 ± 0.5 mg/mL, i.e., it was less critical than that of ascorbic acid. Yet, this value was still higher than that in the aqueous extract of *O. europaea* leaves from [27], where the DPPH radical

scavenging activity was $IC_{50} = 92.04$ mg/mL. Compared to the methanolic extract of the Tunisian olive cultivar Chetoui ($IC_{50} = 0.02$ mg/mL) [9], the studied extract displayed lower antioxidant activity. Flavonoids and total phenols are two groups of bioactive substances that are likely responsible for the antioxidant activity observed. Tyrosol and hydroxytyrosol, the derivatives of oleuropein, have been shown to possess antiradical properties in both *in vitro* and *in vivo* studies [28]. Interestingly, there are some other phenolic compounds potentially contributing to the antioxidant activity of olive leaves. In [29], rutin, a compound identified in *O. europaea* leaves, decreased the oxidative stress-induced hepatotoxicity in rats fed a high-cholesterol diet. The data in [30] also suggest that luteolin may have protective effects against oxidative stress, thus slowing the development of cardiac dysfunction brought on by diabetes. The benefits of hydroxytyrosol and oleuropein due to antioxidant properties have been discovered *in vivo* [27, 31]. The strong antioxidant effect of olive leaves results from the synergy of phenolic components, including oleurosides (oleuropein and verbascoside), flavones (luteolin-7-glucose and diosmetin-7-glucose), flavonols (rutin), flavan-3-ols (catechin), and phenol substitutes (tyrosol, hydroxytyrosol, vanillin, vanillic acid, and caffeic acid) [32]. Therefore, the antioxidant activity depends on the extraction and drying methods, the cultivars used, and the chemical composition of the tested plants [33, 34].

Table 3 shows that the reduction potential of the studied extract was lower (8.3 ± 0.1 mg/mL) than that of standard ascorbic acid (0.03 ± 0.002 mg/mL), as indicated by the $A_{0.5}$ values. Although the extract had higher $A_{0.5}$, its reducing capacity was moderate. This discrepancy can be explained by variations in the concentrations of phenolic compounds. Antioxidants are commonly considered to function as reducers and inactivators of oxidants due to the presence of polyphenols and hydroxyl groups in phenolic compounds. Hence, the studied extract has a reduction potential and can act as an electron donor [35]. According to previous research, the reduction potential of a compound is a reliable indicator of its potential antioxidant activity [36].

2.3. Antidiabetic activity. To date, there is no known cure for diabetes. The primary focus has been on keeping blood sugar levels as close to normal as possible through a healthy diet, regular physical activity, maintaining a normal BMI, and taking diabetes medications. Olive leaves are widely used in complementary and alternative treatment of diabetes, but only a few human studies are available on the hypoglycemic effect of drinking boiled olive leaves.

Blood glucose levels, kidney function markers, “bad” and “good” cholesterol, and calcium levels were monitored in all subjects before the experiment (no extract consumed), over the trial days, and after the extract intake. After four weeks of consuming the extract, the participants experienced a reduction in their average blood sugar levels. Furthermore, there was a decrease in total cholesterol, “bad” cholesterol, creatinine, and urea, while “good” cholesterol and calcium levels increased. The results are summarized in Table 4.

All participants consumed the olive leaf extract twice a day for four weeks. By the end of the trial period, the blood glucose levels of the subjects with diabetes decreased significantly (from 1.96 to 1.12 g/L). The blood glucose levels of the healthy controls remained stable (1.096–0.862 g/L) throughout the experiment.

The hypoglycemic effect of *O. europaea* has been reported by several studies [37], in which the patients treated with the olive leaf extract had a significant decrease in

blood sugar levels compared to the untreated controls. Subsequent research on normal and diabetic rats has confirmed these findings [38–40]. Overall, from the results obtained, it is evident that olive leaves have a noticeable hypoglycemic effect on individuals with type II diabetes.

Table 4.

Effect of the Sigoise olive leaf extract on the biochemical parameters of healthy and diabetic participants before and after the extract intake

Parameter	Groups of participants			
	Diabetic patients before taking the extract	Diabetic patients after taking the extract	Healthy participants before taking the extract	Healthy participants after taking the extract
Glucose (g /L)	2.0±0.3 ^a	1.1±0.3 ^b	1.1±0.1 ^b	0.86±0.07 ^b
Urea (g/L)	0.3±0.1	0.21±0.04	0.25±0.09	0.21±0.08
Creatinine (g/L)	9±2	7±1	10±2	8±3
Total cholesterol (g/L)	2.1±0.3 ^a	1.4±0.2 ^b	2.5±0.4 ^a	1.9±0.1 ^a
HDL cholesterol (g/L)	0.5±0.2	0.64±0.04	0.5±0.3	0.6±0.1
LDL cholesterol (g/L)	1.3±0.2 ^a	0.8±0.3 ^b	1.6±0.2 ^a	1.2±0.3 ^a
Triglycerides (g/L)	1±1 ^a	0.8±0.7 ^a	1.4±0.5 ^a	1.0±0.4 ^a
Calcium contents (mg/L)	82±8	84±11	74±3	76±7

Means in the same raw followed by different letters are significantly different ($P \leq 0.05$)

Al-Azzawie and Alhamdani suggested treating diabetic patients with oleuropein, a potent antioxidant contained in olive leaves, to reduce oxidative stress and thus blood glucose. They found that the levels of blood glucose and most antioxidants in the treated participants were close to the control ones [41]. These results confirm the anti-hyperglycemic and antioxidant effects of oleuropein, indicating that crude oleuropein, responsible for the hypoglycemic activity of olive leaves, possesses both hypoglycemic and antidiabetic activities. The observed effects may be due to two possible mechanisms: increased insulin release and enhanced peripheral glucose uptake [42].

Another mechanism by which olive leaf extract exerts the hypoglycemic effect is through inhibiting the activity of pancreatic amylase. It has been revealed that oleuropein reduces blood glucose levels by inhibiting α -amylase activity *in vivo* [37].

Olive leaf extract is known to inhibit starch digestion and glucose uptake, as well as stimulate hepatic glycogen synthesis, resulting in reduced hyperglycemia. Starch digestion by intestinal enzymes and intestinal disaccharidase inhibition explain the hypoglycemic effect of olive leaf extract [43].

The studied extract also reduced the levels of serum urea and creatinine, the biomarkers of diabetes-related nephropathy, in the diabetic subjects. Elevated serum urea and creatinine, as important markers, are often associated with diabetic hyperglycemia. Many studies have claimed that consuming olive leaves decreases creatinine and urea levels in patients with diabetes. For example, in [18], the consumption of the olive leaf extract effectively lowered creatinine, urea, and uric acid levels in streptozotocin-induced diabetic male rats. In our study, the olive leaf extract had a positive effect on the lipid profile of both diabetic and healthy participants.

Type II diabetes raises the risk of cardiovascular disorders. Diabetic patients are two to four times more likely to develop cardiovascular complications compared with

healthy individuals. This is due to lipid and lipoprotein abnormalities that are common in type II diabetes, such as exceptionally high levels of total triglycerides, total cholesterol, low-density lipoprotein, and reduced levels of high-density lipoprotein [44].

The therapeutic utility of *O. europaea* as a powerful cholesterol-lowering agent has been widely recognized in traditional medicine [45]. The effectiveness of polyphenols in olive leaves, such as oleuropein, hydroxytyrosol, and rutin, in managing hypocholesterolemia caused by hyperglycemia has been highlighted, and oleuropein and hydroxytyrosol, both abundant in *O. europaea* leaves, are known for their cholesterol-lowering effects. Wang et al. confirmed that these compounds reduced serum levels of total cholesterol, triglycerides, and low-density lipoproteins in Wistar rats fed cholesterol-rich diets [30]. These results suggest that the phenolic components of olive leaves could represent a new valuable cholesterol-lowering source for developing new cholesterol-lowering medications and treatments for various heart diseases related to type II diabetes.

Levy et al. claimed that total serum calcium levels are higher in patients with diabetes than in healthy people [46]. Thus, calcium may be involved in developing and maintaining type II diabetes. Kim et al. observed an increased risk of diabetes in middle-aged and elderly Koreans with elevated serum calcium levels [47]. Over recent decades, the resistance and secretion of insulin has been proved to depend on calcium homeostasis, which means that insulin secretion in response to an increase in plasma glucose concentration is a Ca^{2+} dependent process. Alterations in insulin secretion have also been implicated in disorders of blood glucose homeostasis [48], and elevated cytosolic calcium has been associated with increased expression of GLUT4 transporters in the myocyte. It enhances the insulin-stimulated glucose transport activity in these cells [49]. Since defects in insulin secretion and action are linked to type II diabetes, abnormal calcium homeostasis is expected to play an essential role in developing type II diabetes [50].

The hypoglycemic effect of olive leaves found in this study needs to be further examined in order to identify the ideal dose, duration, preparation methods, and timing of consumption for maximizing their impact on blood glucose.

Conclusions

The water extract from Sigoise olive leaves, rich in phenolic compounds and characterized by high antioxidant activity, offers clear benefits for preventing and treating diabetes. By the end of the experiment, all subjects with diabetes demonstrated a significant decrease in their blood sugar, total cholesterol, “bad” cholesterol, creatinine, and urea levels, while the levels of calcium and “good” cholesterol increased. The hypoglycemic capacity of the extract appears to be linked to the antioxidative action of olive leaves. However, further research is needed in order to uncover and fully understand the molecular mechanisms behind the active constituents of olive leaves.

Institutional Review Board Statement. The study was conducted in accordance with the Declaration of Helsinki and approved by the Ethics Committee of the Faculty of Natural and Life Sciences, University of El Oued (protocol code 001 dated December 2023).

Informed Consent Statement. Informed consent was obtained from all subjects involved in the study.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Issaad F.Z., Abdessemed A., Bouhedjar K., Bouyahmed H., Derdour M., Ouffroukh K., Fellak A., Dems M.A.S., Chihoub S., Bechlem R., Mahrouk A., Houasnia M., Belaidi A., Moumed K., Sebai Z., Saidani F., Akmouche H. Classification of Algerian olive oils: Physicochemical properties, polyphenols and fatty acid composition combined with machine learning models. *J. Food Compos. Anal.*, 2024, vol. 125, art. 105812. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105812>.
2. Mendil M., Sebai A. *Catalogue des variétés algériennes de l'olivier*. Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural. ITAF, 2006. 99 p. (In French)
3. Idoui T., Bouchefra A. The black olive fruits of Jijelian Sigoise variety (Eastern Algeria): Quality evaluation for possible use as table olives and pesticides research. *Online J. Sci. Technol.*, 2014, vol. 4, no. 1, pp. 45–52.
4. Žugčić T., Abdelkebir R., Alcantara C., Collado M.C., García-Pérez J.V., Meléndez-Martínez A.J., Režek Jambrak A., Lorenzo J.M., Barba F.J. From extraction of valuable compounds to health promoting benefits of olive leaves through bioaccessibility, bioavailability and impact on gut microbiota. *Trends Food Sci. Technol.*, 2019, vol. 83, pp. 63–77. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.11.005>.
5. Rostamzadeh A., Amini-Khoei H., Mardani Korani M.J., Rahimi-Madiseh M. Comparison effects of olive leaf extract and oleuropein compounds on male reproductive function in cyclophosphamide exposed mice. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no. 4, art. e03785. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03785>.
6. Nunes M.A., Pimentel F.B., Costa A.S.G., Alves R.C., Oliveira M.B.P.P. Olive by-products for functional and food applications: Challenging opportunities to face environmental constraints. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.*, 2016, vol. 35, pp. 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.04.016>.
7. Kaeidi A., Esmaeili-Mahani S., Sheibani V., Abbasnejad M., Rasouljan B., Hajjalizadeh Z., Afrazi S. Olive (*Olea europaea* L.) leaf extract attenuates early diabetic neuropathic pain through prevention of high glucose-induced apoptosis: *In vitro* and *in vivo* studies. *J. Ethnopharmacol.*, 2011, vol. 136, pp. 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.04.038>.
8. Khlif I., Jellali K., Michel T., Halabalaki M., Skaltsounis A.L., Allouche N. Characteristics, phytochemical analysis and biological activities of extracts from Tunisian chetoui *Olea europaea* variety. *J. Chem.*, 2015, vol. 2015, no. 1, art. 18731. <https://doi.org/10.1155/2015/418731>.
9. Saiah H., Saiah W., Mokhtar M., Aburjai T. Antioxidant and hepatoprotective potentials of olive (*Olea europaea* L. var. Sigoise) leaves against carbon tetrachloride-induced hepatic damage in rats, and investigation of its constituents by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Int. Food Res. J.*, 2022, vol. 29, no. 3, pp. 607–618. <https://doi.org/10.47836/iftj.29.3.13>.
10. Khelouf I., Karoui I.J., Lakoud A., Hammami M., Abderrabba M. Comparative chemical composition and antioxidant activity of olive leaves *Olea europaea* L. of Tunisian and Algerian varieties. *Heliyon*, 2023, vol. 9, no. 12, art. e22217. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22217>.
11. Mansour H.M.M., Zeitoun A.A., Abd-Rabou H.S., El Enshasy H.A., Dailin D.J., Zeitoun M.A.A., El-Sohaimy S.A. Antioxidant and anti-diabetic properties of olive (*Olea europaea*) leaf extracts: *In vitro* and *in vivo* evaluation. *Antioxidants*, 2023, vol. 12, no. 6, art. 1275. <https://doi.org/10.3390/antiox12061275>.
12. Zhang Z., Huang Q., Zhao D., Lian F., Li X., Qi W. The impact of oxidative stress-induced mitochondrial dysfunction on diabetic microvascular complications. *Front. Endocrinol.*, 2023, vol. 14, art. 1112363. <https://doi.org/10.3389/fendo.2023.1112363>.

13. Patel D.K., Prasad S.K., Kumar R., Hemalatha S. An overview on antidiabetic medicinal plants having insulin mimetic property. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, 2012, vol. 2, no. 4, pp. 320–330. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(12\)60032-X](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(12)60032-X).
14. Tlili M.L., Hammoudi R., Hadj-Mahammed M. *In vivo* and *in vitro* antidiabetic properties of alkaloids extract from *Salvia chudaei*. *Acta Period. Technol.*, 2021, vol. 52, pp. 45–53. <https://doi.org/10.2298/APT2152045T>.
15. Halimi C.W., Laamari M., Goldarazena A. A preliminary survey of olive grove in Biskra (Southeast Algeria) reveals a high diversity of thrips and new records. *Insects*, 2022, vol. 13, no. 5, art. 397. <https://doi.org/10.3390/insects13050397>.
16. Bruneton J. *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. 4e ed. Tech & Doc, EM inter, 2009. 1269 p. (In French)
17. Boizot N., Charpentier J.-P. Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. *Cah. Tech. l'INRA.*, 2006, numero spec., p. 79–82. (In French)
18. Quettier-Deleu C., Gressier B., Vasseur J., Dine T., Brunet C., Luyckx M., Cazin M., Cazin J.-C., Bailleul F., Trotin F. Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *J. Ethnopharmacol.*, 2000, vol. 72, nos. 1–2, pp. 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00196-3](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00196-3).
19. Sharma A., Bhardwaj S., Mann A.S., Jain A., Kharya M.D. Screening methods of antioxidant activity: An overview. *Pharmacogn. Rev.*, 2007, vol. 1, no. 2, pp. 232–238.
20. Benzie I.F., Strain J.J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. *Anal. Biochem.*, 1996, vol. 239, no. 1, pp. 70–76. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.
21. Almutairi R.A., Alharbi W.A., Alhazmi M.H., Alkheraiji D.A., Altaifi L.A., Almohammadi R.A., Hammouda S.A. Impact of olive leaves consumption on blood sugar level in adults with type-2 diabetes. A clinical trial: Almadinah Almunawrah, Ksa. *Int. J. Adv. Res.*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 210–217. <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/2740>.
22. Ghasemi S., Koohi D.E., Emmamzadehashemi M.S.B., Khamas S.S., Moazen M., Hashemi A.K., Amin G., Golfakhrabadi F., Yousefi Z., Yousefbeyk F. Investigation of phenolic compounds and antioxidant activity of leaves extracts from seventeen cultivars of Iranian olive (*Olea europaea* L.). *J. Food Sci. Technol.*, 2018, vol. 55, no. 11, pp. 4600–4607. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3398-1>.
23. Hayes J.E., Allen P., Brunton N., O'Grady M.N., Kerry J.P. Phenolic composition and *in vitro* antioxidant capacity of four commercial phytochemical products: Olive leaf extract (*Olea europaea* L.), lutein, sesamol and ellagic acid. *Food Chem.*, 2011, vol. 126, no. 3, pp. 948–955. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.092>.
24. Feng S., Zhang C., Liu L., Xu Z., Chen T., Zhou L., Yuan M., Li T., Ding C. Comparison of phenolic compounds in olive leaves by different drying and storage methods. *Separations*, 2021, vol. 8, no. 9, art. 156. <https://doi.org/10.3390/separations8090156>.
25. Akli H., Grigorakis S., Kellil A., Loupassaki S., Makris D.P., Calokerinos A., Mati A., Lydakis-Simantiris N. Extraction of polyphenols from olive leaves employing deep eutectic solvents: The application of chemometrics to a quantitative study on antioxidant compounds. *Appl. Sci.*, 2022, vol. 12, no. 2, art. 831. <https://doi.org/10.3390/app12020831>.
26. Cosme P., Rodríguez A.B., Espino J., Garrido M. Plant phenolics: Bioavailability as a key determinant of their potential health-promoting applications. *Antioxidants*, 2020, vol. 9, no. 12, art. 1263. <https://doi.org/10.3390/antiox9121263>.
27. Cheurfa M., Abdallah H.H., Allem R., Noui A., Picot-Allain C.M.N., Mahomoodally F. Hypocholesterolaemic and antioxidant properties of *Olea europaea* L. leaves from Chlef

- province, Algeria using *in vitro*, *in vivo* and *in silico* approaches. *Food Chem. Toxicol.*, 2019, vol. 123, pp. 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.10.002>.
28. Visioli F., Galli C. Biological properties of olive oil phytochemicals. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2002, vol. 42, no. 3, pp. 209–221. <https://doi.org/10.1080/10408690290825529>.
 29. Al-Sharari S.D., Al-Rejaie S.S., Abuohashish H.M., Ahmed M.M., Hafez M.M. Rutin attenuates hepatotoxicity in high-cholesterol-diet-fed rats. *Oxid. Med. Cell. Longevity*, 2016, vol. 2016, no. 1, art. 5436745. <https://doi.org/10.1155/2016/5436745>.
 30. Wang C., Li J., Lv X., Zhang M., Song Y., Chen L., Liu Y. Ameliorative effect of berberine on endothelial dysfunction in diabetic rats induced by high-fat diet and streptozotocin. *Eur. J. Pharmacol.*, 2009, vol. 620, nos. 1–3, pp. 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2009.07.027>.
 31. Jemai H., Bouaziz M., Fki I., El Feki A., Sayadi S. Hypolipidimic and antioxidant activities of oleuropein and its hydrolysis derivative-rich extracts from Chemlali olive leaves. *Chem.-Biol. Interact.*, 2008, vol. 176, nos. 2–3, pp. 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2008.08.014>.
 32. Benavente-García O., Castillo J., Lorente J., Ortuño A., Del Río J.A. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chem.*, 2000, vol. 68, no. 4, pp. 457–462. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00221-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00221-6).
 33. Đorđević T., Sarić- Krsmanović M., Gajić Umiljendić J. Phenolic compounds and allelopathic potential of fermented and unfermented wheat and corn straw extracts. *Chem. Biodiversity*, 2019, vol. 16, no. 2, art. e1800420. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201800420>.
 34. Edziri H., Jaziri R., Chehab H., Verschaeve L., Flamini G., Boujnah D., Hammami M., Aouni M., Mastouri M. A comparative study on chemical composition, antibiofilm and biological activities of leaves extracts of four Tunisian olive cultivars. *Heliyon*, 2019, vol. 5, no. 5, art. e01604. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01604>.
 35. Siddhuraju P., Becker K. The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) seed extracts. *Food Chem.*, 2007, vol. 101, no. 1, pp. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.004>.
 36. Jeong S.-M., Kim S.-Y., Kim D.-R., Jo S.-C., Nam K.C., Ahn D.U., Lee S.-C. Effect of heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus peels. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, no. 11, pp. 3389–3393. <https://doi.org/10.1021/jf049899k>.
 37. Komaki E., Yamaguchi S., Maru I., Kinoshita M., Kakehi K., Ohta Y., Tsukada Y. Identification of anti- α -amylase components from olive leaf extracts. *Food Sci. Technol. Res.*, 2003, vol. 9, no. 1, pp. 35–39. <https://doi.org/10.3136/fstr.9.35>.
 38. Sato H., Genet C., Strehle A., Thomas C., Lobstein A., Wagner A., Mioskowski C., Auwerx J., Saladin R. Anti-hyperglycemic activity of a TGR5 agonist isolated from *Olea europaea*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2007, vol. 362, no. 4, pp. 793–798. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2007.06.130>.
 39. Jemai H., El Feki A., Sayadi S. Antidiabetic and antioxidant effects of hydroxytyrosol and oleuropein from olive leaves in alloxan-diabetic rats. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, vol. 57, no. 19, pp. 8798–8804. <https://doi.org/10.1021/jf901280r>.
 40. Eidi A., Eidi M., Darzi R. Antidiabetic effect of *Olea europaea* L. in normal and diabetic rats. *Phytother. Res.*, 2009, vol. 23, no. 3, pp. 347–350. <https://doi.org/10.1002/ptr.2629>.
 41. Al-Azzawie H.F., Alhamdani M.-S.S. Hypoglycemic and antioxidant effect of oleuropein in alloxan-diabetic rabbits. *Life Sci.*, 2006, vol. 78, no. 12, pp. 1371–1377. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2005.07.029>.
 42. Gonzalez M., Zarzuelo A., Gamez M.J., Utrilla M.P., Jimenez J., Osuna I. Hypoglycemic activity of olive leaf. *Planta Med.*, 1992, vol. 58, no. 6, pp. 513–515. <https://doi.org/10.1055/s-2006-961538>.

43. Wainstein J., Ganz T., Boaz M., Bar Dayan Y., Dolev E., Kerem Z., Madar Z. Olive leaf extract as a hypoglycemic agent in both human diabetic subjects and in rats. *J. Med. Food*, 2012, vol. 15, no. 7, pp. 605–610. <https://doi.org/10.1089/jmf.2011.0243>.
44. Laaksonen D.E., Lakka T.A., Lakka H.-M., Nyyssönen K., Rissanen T., Niskanen L.K., Salonen J.T. Serum fatty acid composition predicts development of impaired fasting glycaemia and diabetes in middle-aged men. *Diabetic Med.*, 2002, vol. 19, no. 6, pp. 456–464. <https://doi.org/10.1046/j.1464-5491.2002.00707.x>.
45. Shen Y., Song S.J., Keum N., Park T. Olive leaf extract attenuates obesity in high-fat diet-fed mice by modulating the expression of molecules involved in adipogenesis and thermogenesis. *Evidence-Based Complementary Altern. Med.*, 2014, vol. 2014, no. 1, art. 971890. <https://doi.org/10.1155/2014/971890>.
46. Levy J., Stern Z., Gutman A., Naparstek Y., Gavin III J.R., Avioli L.V. Plasma calcium and phosphate levels in an adult noninsulin-dependent diabetic population. *Calcif. Tissue Int.*, 1986, vol. 39, no. 5, pp. 316–318. <https://doi.org/10.1007/BF02555197>.
47. Kim M.K., Kim G., Jang E.H., Kwon H.S., Baek K.H., Oh K.W., Lee J.H., Yoon K.-H., Lee W.C., Lee K.W., Son H.Y., Kang M.I. Altered calcium homeostasis is correlated with the presence of metabolic syndrome and diabetes in middle-aged and elderly Korean subjects: The Chungju Metabolic Disease Cohort study (CMC study). *Atherosclerosis*, 2010, vol. 212, no. 2, pp. 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2010.07.005>.
48. Mears D. Regulation of insulin secretion in islets of Langerhans by Ca^{2+} channels. *J. Membr. Biol.*, 2004, vol. 200, no. 2, pp. 57–66. <https://doi.org/10.1007/s00232-004-0692-9>.
49. Ojuka E.O., Jones T.E., Nolte L.A., Chen M., Wamhoff B.R., Sturek M., Holloszy J.O. Regulation of GLUT4 biogenesis in muscle: Evidence for involvement of AMPK and Ca^{2+} . *Am. J. Physiol.-Endocrinol. Metab.*, 2002, vol. 282, no. 5, pp. E1008–E1013. <https://doi.org/10.1152/ajpendo.00512.2001>.
50. Lorenzo C., Hanley A.J., Rewers M.J., Haffner S.M. Calcium and phosphate concentrations and future development of type 2 diabetes: The insulin resistance atherosclerosis study. *Diabetologia*, 2014, vol. 57, no. 7, pp. 1366–1374. <https://doi.org/10.1007/s00125-014-3241-9>.

Received January 13, 2024

Accepted April 30, 2024

Mohammed Laid Tlili, Doctor of Biochemistry, Lecturer, Department of Cellular and Molecular Biology, Laboratory of Biology, Environment, and Health; Research Associate, Department of Biological Sciences, Biogeochemistry of Desert Environments Laboratory

El Oued University

N48 Hwy., El Oued, 39000 Algeria

Ouargla University

1er November 1954 Ave., Ouargla, 30000 Algeria

E-mail: tlili-laid@univ-eloued.dz

Roukia Hammoudi, Doctor of Biochemistry, Lecturer, Department of Biological Sciences, Biogeochemistry of Desert Environments Laboratory

Ouargla University

1er November 1954 Ave., Ouargla, 30000 Algeria

E-mail: rokia1811@yahoo.com

Said Touati, Doctor of Biology, Lecturer, Department of Cellular and Molecular Biology

El Oued University

N48 Hwy., El Oued, 39000 Algeria

E-mail: sd.touati@gmail.com

Asma Belimi, PhD in Biochemistry, Lecturer, Department of Cellular and Molecular Biology

El Oued University

N48 Hwy., El Oued, 39000 Algeria

E-mail: monsof2001@gmail.com

Sara Lamoudi, PhD in Biochemistry, Lecturer, Department of Cellular and Molecular Biology

El Oued University

N48 Hwy., El Oued, 39000 Algeria

E-mail: besseimohcen17@gmail.com

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 615.322:543.8

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.445-458

Антиоксидантные и антидиабетические свойства водного экстракта листьев оливы сорта Sigoise (*Olea europaea* L.), регион Эль-Уэд (Алжир)

М.Л. Тили^{1,2}, Р. Хаммуди¹, С. Туати¹, А. Белими¹, С. Ламуди¹

¹Университет Эль-Уэд, г. Эль-Уэд, 39000, Алжир

²Университет Касди Мерба де Уаргла, г. Уаргла, 30000, Алжир

Аннотация

Листья оливы (*Olea europaea* L.) широко используются в традиционной медицине Средиземноморья для профилактики и лечения различных заболеваний. В статье рассматриваются антиоксидантные и антидиабетические свойства водного экстракта листьев оливы сорта Sigoise (Алжир). Экстракцию проводили путем настаивания 10 г сухих листьев в 500 мл кипящей воды. Исследование выполнено при участии 20 добровольцев (10 пациентов с диабетом II типа и 10 здоровых лиц контрольной группы), которые принимали экстракт дважды в день в течение месяца. Биохимические показатели крови фиксировали до и после эксперимента. Антиоксидантную активность оценивали по результатам DPPH-теста (в реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом, 35.3 ± 0.5 мг/мл), а также FRAP-теста (по железо-восстанавливающей способности, 8.3 ± 0.1 мг/мл). Количественный анализ полученного экстракта показал высокое содержание полифенолов (41.8 ± 0.8 мг галловой кислоты/г экстракта) и флавоноидов (14.3 ± 0.8 мг рутина/г экстракта). Установлено, что экстракт листьев оливы оказывает выраженный гипогликемический эффект, тем самым нормализуя функцию почек и снижая риск сердечно-сосудистых заболеваний у пациентов с диабетом II типа. Токсического поражения почек и печени не обнаружено. Однако, несмотря на общую положительную динамику у пациентов с диабетом, терапевтический потенциал водного экстракта листьев оливы должен быть подтвержден в дальнейших клинических исследованиях.

Ключевые слова: *Olea europaea*, Sigoise, полифенолы, флавоноиды, антиоксидантные и антидиабетические свойства.

Заключение Комитета по этике. Исследование проведено в соответствии с положениями Хельсинкской декларации Всемирной медицинской ассоциации и одобрено этическим комитетом факультета естественных и биологических наук Университета Эль-Уэд (протокол № 001, декабрь 2023 г.).

Информированное согласие. Информированное согласие было получено от всех субъектов, участвовавших в исследовании.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 13.01.2024

Принята к публикации 30.04.2024

Мухаммед Лаид Тлили, доктор биохимических наук, преподаватель, кафедра клеточной и молекулярной биологии, лаборатория биологии, состояния окружающей среды и здоровья; научный сотрудник, кафедра биологических наук, лаборатория биогеохимии пустынных ландшафтов

Университет Эль-Уэд

ш. 48, г. Эль-Уэд, 39000, Алжир

Университет Касди Мерба де Уаргла

Авеню 1-го ноября 1954 года, г. Уаргла, 30000, Алжир

E-mail: tlili-laid@univ-eloued.dz

Рукия Хаммуди, доктор биохимических наук, преподаватель, кафедра биологических наук, лаборатория биогеохимии пустынных ландшафтов

Университет Касди Мерба де Уаргла

Авеню 1-го ноября 1954 года, г. Уаргла, 30000, Алжир

E-mail: rokia1811@yahoo.com

Саид Туати, доктор биологических наук, преподаватель, кафедра клеточной и молекулярной биологии

Университет Эль-Уэд

ш. 48, г. Эль-Уэд, 39000, Алжир

E-mail: sd.touati@gmail.com

Асма Белими, доктор философии в области биохимических наук, преподаватель, кафедра клеточной и молекулярной биологии

Университет Эль-Уэд

ш. 48, г. Эль-Уэд, 39000, Алжир

E-mail: monsof2001@gmail.com

Сара Ламуди, доктор философии в области биохимических наук, преподаватель, кафедра клеточной и молекулярной биологии

Университет Эль-Уэд

ш. 48, г. Эль-Уэд, 39000, Алжир

E-mail: besseimohcen17@gmail.com

For citation: Tlili M.L., Hammoudi R., Touati S., Belimi A., Lamoudi S. Antioxidant and antidiabetic properties of the water extract from Sigoise olive cultivar (*Olea europaea* L.), El Oued region (Algeria). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 445–458. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.445-458>.

Для цитирования: Tlili M.L., Hammoudi R., Touati S., Belimi A., Lamoudi S. Antioxidant and antidiabetic properties of the water extract from Sigoise olive cultivar (*Olea europaea* L.), El Oued region (Algeria) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 445–458. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.445-458>.

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 579.26+579.222

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.459-475

ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОНОГИДРОКСИБИФЕНИЛОВ АЭРОБНЫМИ ШТАММАМИ, ИЗОЛИРОВАННЫМИ ИЗ БАКТЕРИАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ–ДЕСТРУКТОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ

Т.Д. Кирьянова, Д.О. Егорова

Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН,
г. Пермь, 614081, Россия

Аннотация

Штаммы *Micrococcus* sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6 и *Bosea* sp. PNB7, выделенные из ассоциаций PN2 и PN2-B, осуществляют разложение моно-гидроксилированных бифенилов, содержащих в качестве заместителя гидрокси-группу у 3 или 4 атома в молекуле бифенила. Максимальная эффективность деструкции 3-гидрокси-бифенила составляла 98 %, а 4-гидроксибифенила – 100 % у разных штаммов. У всех исследуемых штаммов был амплифицирован фрагмент гена *bphA*, кодирующего биосинтез бифенил-2,3-диоксигеназы. Показано, что последовательности гена *bphA*, полученные в настоящем исследовании, формируют самостоятельную ветвь на графической модели, отображающей их уровень сходства с известными последовательностями данного гена. У штамма *Pseudomonas* sp. PNB3 выявлено наличие гена *benA*, кодирующего биосинтез бензоат-1,2-диоксигеназы, и располагающегося в одной ветви эволюционного дерева с геном *benA* известного штамма-деструктора *Pseudomonas putida* KT2440. Анализ полученных результатов показал, что трансформация 3-гидрокси- и 4-гидроксибифенилов исследуемыми штаммами происходит в результате диоксигенирования незамещенного кольца молекулы бифенила с последующим расщеплением на 3- и 4-гидроксибензойные кислоты соответственно. Таким образом, исследованные штаммы являются перспективными для применения в технологиях разложения не только хлорбифенилов, но и гидроксилированных бифенилов.

Ключевые слова: гидроксибифенил, полихлорбифенилы, аэробные бактерии, штаммы.

Введение

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) широко использовались в промышленности как самостоятельная группа веществ для заполнения конденсаторов и трансформаторов, а также в качестве сырья для производства лаков, красок, пластиков [1–5]. Исследования, проведенные в рамках международного сотрудничества, показали, что полихлорированные бифенилы являются особо опасными поллютантами для окружающей среды и человека [6–11]. В связи с этим

в 2001 г. принята Стокгольмская конвенция о запрете производства и применения данных соединений [12]. Несмотря на реализацию международной программы странами, ратифицировавшими Стокгольмскую конвенцию, ПХБ остаются в значительном количестве в объектах окружающей среды (почвы, донные отложения) [1, 3, 13, 14].

Установлено, что ПХБ могут подвергаться трансформации под действием абиотических и биотических факторов. В результате такого воздействия формируются гидроксिलированные и/или метоксильированные производные хлорбифенилов [15–19]. Гидроксипроизводные ПХБ образуются в незначительных количествах в результате фотохимических реакций, протекающих в объектах окружающей среды, в результате окисления в донных отложениях и воде, а также в результате ферментативного окисления в живых организмах [16–22]. В результате воздействия ферментов подклассов моно- и диоксигеназ образуются моно- и дигидроксипроизводные бифенила/полихлорированных бифенилов. Ферменты данных подклассов выявлены в организмах животных, растений, грибов и бактерий [16, 18, 20, 22–24]. При этом часть образовавшихся гидроксифенилов попадает в окружающую среду, так как не подвергается дальнейшей трансформации имеющимися ферментативными системами. Кроме того, гидроксифенилы оказываются в объектах окружающей среды как конечные метаболиты ряда сложных органических соединений [22, 25]. В литературе встречаются немногочисленные сведения о том, что гидроксильированные бифенил/ПХБ под действием ферментативных комплексов ряда бактерий, таких как *Achromobacter* sp. NBTU2 и *Bacillus subtilis* VCIB 3610, трансформируются в метоксипроизводные, при этом находясь в природных резервуарах гидрокси- и метоксифенил/ПХБ могут превращаться друг в друга [18, 26].

В ряде работ показано, что гидроксильированные бифенилы/ПХБ оказывают негативное воздействие на метаболические процессы как в прокариотических, так и в эукариотических клетках [15–17, 27–29]. В эукариотических клетках гидрокси-ПХБ ингибируют митохондриальную и АТФ-азную активность, в прокариотических клетках вызывают токсические процессы. Таким образом, гидроксильированные бифенилы являются в настоящий момент вторичными поллютантами, а вопросы, связанные с их уничтожением в объектах окружающей среды, приобретают актуальность.

Цель настоящего исследования – установить возможность разложения 3-гидроксифенила и 4-гидроксифенила аэробными штаммами бактерий, проявляющих деградационную активность к хлорированным бифенилам.

1. Материалы и методы

1.1. Бактериальные штаммы. Штаммы *Micrococcus* sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6 и *Bosea* sp. PNB7 выделены из бактериальных ассоциаций, полученных на основе образцов почв, загрязненных алифатическими и ароматическими поллютантами [30].

1.2. Среда культивирования, реактивы. Минеральная среда K1, состава (г/л): $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ – 3.2, $NaH_2PO_4 \times 2H_2O$ – 0.4, $(NH_4)_2SO_4$ – 0.5, $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0.15, $Ca(NO_3)_2$ – 0.01. Для получения плотных питательных сред вносили агар-агар до конечной концентрации 1.5 %. В работе использовали аналитически чистые

химические реактивы, бифенил (>98 %), 3-гидроксибифенил (>98 %), 4-гидроксибифенил (>98 %), 3-гидроксибензойную кислоту (>98 %), 4-гидроксибензойную кислоту (>98 %), 3,4-дигидроксибензойную кислоту (>98 %), катехол (>98 %) фирмы Sigma-Aldrich (Германия).

1.3. Деструкция гидроксилированных бифенилов. Разложение моногидроксилированных бифенилов осуществляли в экспериментах с отмытыми клетками. Бактериальную культуру, предварительно выращенную в минеральной среде K1 с бифенилом в качестве источника углерода до оптической плотности 1.0–1.05 о.е. (длина волны 600 нм, длина кюветы 10 мм), центрифугировали (9660 g, 3 мин, центрифуга MiniSpin (Eppendorf, Германия)). Клетки бактериальной культуры, отмытые от бифенила в среде K1, концентрировали до $A_{600} = 2.0$ о.е. и помещали по 1 мл во флаконы с закручивающимися крышками. Моногидроксибифенилы вносили в виде ацетонового раствора до конечной концентрации 0.5 г/л. Образцы для анализа отбирали на 3, 7, 10 и 14 сут, а также сразу после внесения субстрата.

1.4. Аналитические методы. Количественный анализ гидроксибифенилов проводили в условиях газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на газовом хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (длина 30 м, диаметр 0.25 мм) (Agilent Technology, США) при программировании температуры согласно [31]. Расчет содержания гидроксибифенила в каждом исследуемом образце проводили методом внутренней нормализации. На основании полученных расчетных площадей пиков оценивали содержание гидроксибифенила после процесса биодеструкции. Наличие гидроксибензойных кислот, бензойной кислоты и катехола определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для анализа культуральную жидкость отделяли от бактериальных клеток центрифугированием (9660 g в течение 3 мин на центрифуге miniSpin (Eppendorf, Германия)). Наличие в надосадочной жидкости бензойной и гидроксибензойных кислот, катехола определяли на хроматографе LC-20A (Shimadzu, Япония) с колонкой Discovery C18 (150 × 4.6 мм или 250 × 4.6 мм) (Supelco, Sigma-Aldrich, США) и УФ-детектором при 205 нм, а также на хроматографе LicArt («Лабконцепт», Россия) с колонкой Inspire C18 (5 мкм, 250 × 4.6 мм) (Dicma Technologies Inc., Китай) и детектором UV-62 при 205 нм. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил–0.1%-ная H_3PO_4 (70:30). Идентификацию проводили путем сравнения времен удерживания на колонке исследуемых и стандартных соединений.

1.5. Удельная скорость деструкции гидроксибифенилов. Удельная скорость деструкции субстрата рассчитывали по формуле

$$V = \frac{\ln c_0 - \ln c_i}{t_i - t_0},$$

где c_0 – концентрация гидроксибифенила в начальный момент времени, мг/л, c_i – концентрация гидроксибифенила в конечный момент времени, мг/л, t_i – конечный момент времени, сут, t_0 – начальный момент времени, сут.

1.6. Статистический анализ. Все эксперименты проводили в трехкратной повторности. Полученные данные обрабатывали с использованием стандартных пакетов компьютерных программ Microsoft Excel и STATISTICA 6.0.

1.7. Выделение ДНК. Тотальную ДНК из бактериальных культур выделяли с использованием коммерческого набора реактивов FastDNA Spin Kit (MP Biomedicals, USA). Концентрацию ДНК определяли на приборе Qubit™ Fluorometer (Invitrogen, США) с использованием реактивов производителя.

1.8. Амплификация функциональных генов. Амплификацию гена *bphA*, кодирующего биосинтез α -субъединицы бифенил диоксигеназы (праймеры: F: 5'-AAGGCCGCGCACTTCATGAC-3'; R: 5'-TGCTCCGCTGCGAACTTCC-3'), и гена *benA*, кодирующего биосинтез α -субъединицы бензоат диоксигеназы (праймеры: F: 5'-GCCCCACGAGAGCCAGATTCCC-3' и R: 5'-GGTGGCGGCGTAGTTCCAGTG-3'), проводили на матрице ДНК, выделенной из бактериальных штаммов [32, 33]. Протокол исследования подробно описан в [34].

1.9. Визуализация амплифицированных фрагментов ДНК. Продукты ПЦР разделяли электрофоретически в 0.8%-ном агарозном геле в 1× Трис-боратном буферном растворе (Thermo scientific, Литва) при напряжении 10 В/см и визуализировали в проходящем УФ-свете с использованием системы Gel Doc XR™ («Bio-Rad Laboratories», США) после окрашивания в растворе бромистого этидия.

1.10. Определение нуклеотидных последовательностей амплифицированных фрагментов ДНК. Определение нуклеотидных последовательностей генов *bphA* и *benA* осуществляли на автоматическом секвенаторе Genetic Analyzer 3500xl (Applied Biosystems, США), с применением реактивов Big Dye Terminator Ready Reaction Kit v 3.1 (Applied Biosystems, США) согласно рекомендациям производителя в молекулярно-генетической лаборатории кафедры ботаники и генетики растений Пермского государственного национального исследовательского университета.

1.11. Анализ нуклеотидных последовательностей амплифицированных фрагментов функциональных генов. Поиск гомологичных последовательностей был произведен по базе данных GenBank. С применением пакета программ Mega 7.0 выявленные по базе данных и секвенированные в настоящем исследовании нуклеотидные последовательности были выровнены с последующим расчетом их сходства, которое было отображено в виде графической модели эволюционного дерева.

1.12. Размещение нуклеотидных последовательностей в международных базах данных. Нуклеотидные последовательности фрагментов генов *bphA* и *benA*, полученные в настоящем исследовании, депонированы в международной базе данных GenBank. Номера, присвоенные данным последовательностям, представлены в разделе «Результаты и обсуждение».

1.13. Моделирование пути деструкции гидроксибифенилов. Построение схемы пути деструкции гидроксибифенилов выполнено с применением программы ChemSketch на основании анализа полученных данных, а также баз данных Brenda (<http://www.brenda-enzymes.info>), KEGG (<http://www.genome.jp>), ExplorEnz (<http://www.enzyme-database.org>), GenBank (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Бактериальная деструкция моногидроксилированных бифенилов. Бактериальные штаммы *Micrococcus* sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6 и *Bosea* sp. PNB7, выделенные в результате селекции из почв, загрязненных углеводородами различных химических групп, осуществляют разложение моно- и дихлорированных бифенилов [30]. В настоящем исследовании установлено, что данные штаммы также способны осуществлять деструкцию моногидроксилированных бифенилов (рис. 1).

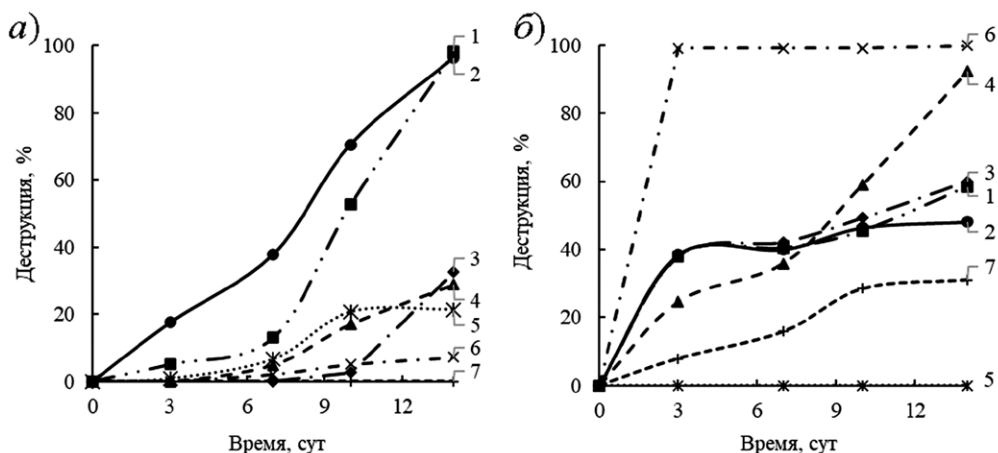


Рис. 1. Динамика деструкции 3-гидрокси- (а) и 4-гидрокси- (б) бифенилов исследуемыми штаммами: 1 – *Brevibacterium* sp. PNB5, 2 – *Micrococcus* sp. PNS1, 3 – *Pseudomonas* sp. PNB3, 4 – *Stenotrophomonas* sp. PNS6, 5 – *Achromobacter* sp. PNB6, 6 – *Bosea* sp. PNB7, 7 – *Ochrobactrum* sp. PNS5

Как видно из рис. 1, штаммы проявляли разную активность к субстрату, в зависимости от расположения гидроксильного заместителя в молекуле бифенила. В случае, когда гидроксильная группа находилась у C_3 атома молекулы бифенила, наибольшую активность с достижением 96–98 % деструкции проявляли штаммы *Brevibacterium* sp. PNB5 и *Micrococcus* sp. PNS1, в то время как уровень деструкции 4-гидроксибифенила у данных штаммов составлял 48–58 %. Обратный результат показывает штамм *Bosea* sp. PNB7 (рис. 1). Эффективность деструкции 3-гидроксибифенила у данного штамма составляла 7 % за 14 сут, тогда как аналогичный показатель в случае использования в качестве субстрата 4-гидроксибифенила достигал 99 % уже на 3 сутки культивирования. Штаммы *Ochrobactrum* sp. PNS5 и *Achromobacter* sp. PNB6 не проявили деградационную активность по отношению к 3-гидрокси- и 4-гидроксибифенилам соответственно.

На основании результатов настоящего исследования, а также представленных в [30], рассчитана удельная скорость деструкции монозамещенных бифенилов (табл. 1). В результате анализа расчетных данных установлено, что удельная скорость деструкции гидроксибифенилов у штаммов *Micrococcus* sp. PNS1, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5 и *Bosea* sp. PNB7 выше аналогичного показателя при деструкции монохлорированных бифенилов данными штаммами в 1.8–65.9 раза. Можно предположить, что наличие гидроксильного радикала делает молекулу замещенного бифенила более доступной для ферментативных

систем исследуемых штаммов. Исключение составляют штаммы *Ochrobactrum* sp. PNS5 и *Achromobacter* sp. PNB6. Для данных штаммов подобная закономерность не выявлена. Напротив, штамм PNS5 осуществлял разложение 3-хлорбифенила, но не 3-гидроксибифенила, а штамм PNB6 не проявлял активности к 4-гидроксибифенилу, но осуществлял деструкцию 4-хлорбифенила [30].

Табл. 1

Удельная скорость деструкции(сут⁻¹) монозамещенных бифенилов

Субстрат	PNS1	PNS5	PNS6	PNB3	PNB5	PNB6	PNB7
3-гидроксибифенил	6.88	0	2.05	2.32	7.01	1.52	0.51
4-гидроксибифенил	3.42	2.21	6.59	4.28	4.17	0	7.13
3-хлорбифенил	0.36	0.16	0.69	0.57	2.27	2.03	0.26
4-хлорбифенил	0.47	0.08	0.10	1.05	2.27	0.82	0.44

2.2. Основные продукты метаболизма моногидроксилированных бифенилов у исследуемых штаммов. Известно, что за деструктивную активность по отношению к ароматическим углеводородам у аэробных бактерий отвечают ферменты подклассов ди- и монооксигеназ [23, 24, 27, 35]. В зависимости от того, какое кольцо молекулы моногидроксибифенила (замещенное или не замещенное) подвергается окислению под действием оксигеназ, в качестве метаболитов образуются бензойная или гидроксибензойные кислоты с последующей их трансформацией до соединений основного обмена клетки. В настоящем исследовании проведен качественный анализ метаболитов, образующихся при деструкции 3-гидрокси и 4-гидроксибифенилов (табл. 2, 3).

Табл. 2

Основные метаболиты биодеструкции 3-гидроксибифенила

Штамм	Бензойная кислота	3-гидроксибензойная кислота	катехол
PNS1	—	+	+
PNS5	—	+	—
PNS6	—	+	—
PNB3	—	+	+
PNB5	—	+	—
PNB6	—	+	—
PNB7	—	+	—

Табл. 3

Основные метаболиты биодеструкции 4-гидроксибифенила

Штамм	Бензойная кислота	4-гидроксибензойная кислота	3,4-дигидроксибензойная кислота	катехол
PNS1	—	+	+	—
PNS5	—	+	+	—
PNS6	—	+	+	—
PNB3	—	+	+	—
PNB5	—	+	+	—
PNB6	—	—	—	—
PNB7	—	+	+	—

Как видно из полученных результатов, разложение моногидрокси-бифенилов идет с образованием моногидроксибензойных кислот и их последующим окислением. Бензойная кислота не зарегистрирована ни в одном из вариантов экспериментов. Полученные результаты позволяют предположить, что происходит окисление незамещенного кольца исследуемых гидрокси- бифенилов. Однако остается открытым вопрос о том, моно- или диоксигеназы участвуют в процессе трансформации гидроксибифенилов у исследуемых штаммов.

2.3. Генетическая основа биодеградативной активности исследуемых штаммов к монозамещенным бифенилам. В результате проведенных генетических исследований установлено, что все штаммы несут ген *bphA*, кодирующий биосинтез классической бифенил-2,3-диоксигеназы (рис. 2).

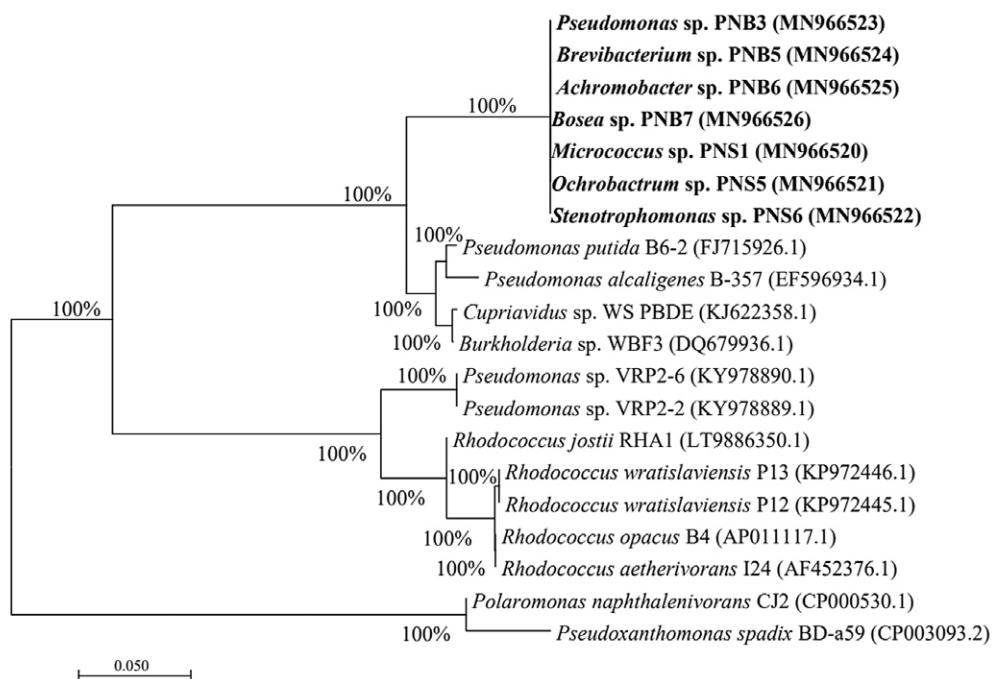


Рис. 2. Дерево сходства генов α -субъединицы бифенил-2,3-диоксигеназ, построенное с использованием метода Neighbor-Joining. Показано оптимальное дерево с суммой длин ветвей = 2.92. Дерево отображено в масштабе, длина ветвей выражена в тех же единицах, что и эволюционные расстояния, используемые для построения филогенетического дерева. Эволюционные расстояния рассчитаны с использованием метода максимального полного правдоподобия и выражены в единицах количества замен оснований на сайт. Доля сайтов, где хотя бы одно однозначное основание присутствует хотя бы в одной последовательности для каждой потомковой кланды, показана рядом с каждым внутренним узлом дерева. В анализе использовано 20 нуклеотидных последовательностей. 1-й+2-й+3-й+Некодирующий – включенные позиции кодонов. Все позиции, содержащие пробелы и недостающие данные, исключены. Всего в окончательном наборе данных было 112 позиций.

Следует отметить, что гены *bphA* у исследуемых в настоящей работе штаммов формируют отдельную ветвь на филогенетическом дереве (рис. 2). Уровень сходства нуклеотидных последовательностей выявленных генов с генами

bphA штаммов *Pseudomonas* sp. VRP2-6, *Pseudomonas* sp. VRP2-2, *Rhodococcus wratislaviensis* P13 и *Rhodococcus wratislaviensis* P12, изолированных ранее из территориально близких экотопов, составил 82.32–99.76 %.

Так как среди промежуточных соединений биodeградации моногидрокси-бифенилов выявлен катехол, который может образоваться из гидроксibenзойных кислот под действием фермента бензоат-1,2-диоксигеназы, нами проведен скрининг исследуемых штаммов на наличие гена *benA*, кодирующего биосинтез α -субъединицы бензоат-1,2-диоксигеназы (рис. 3).

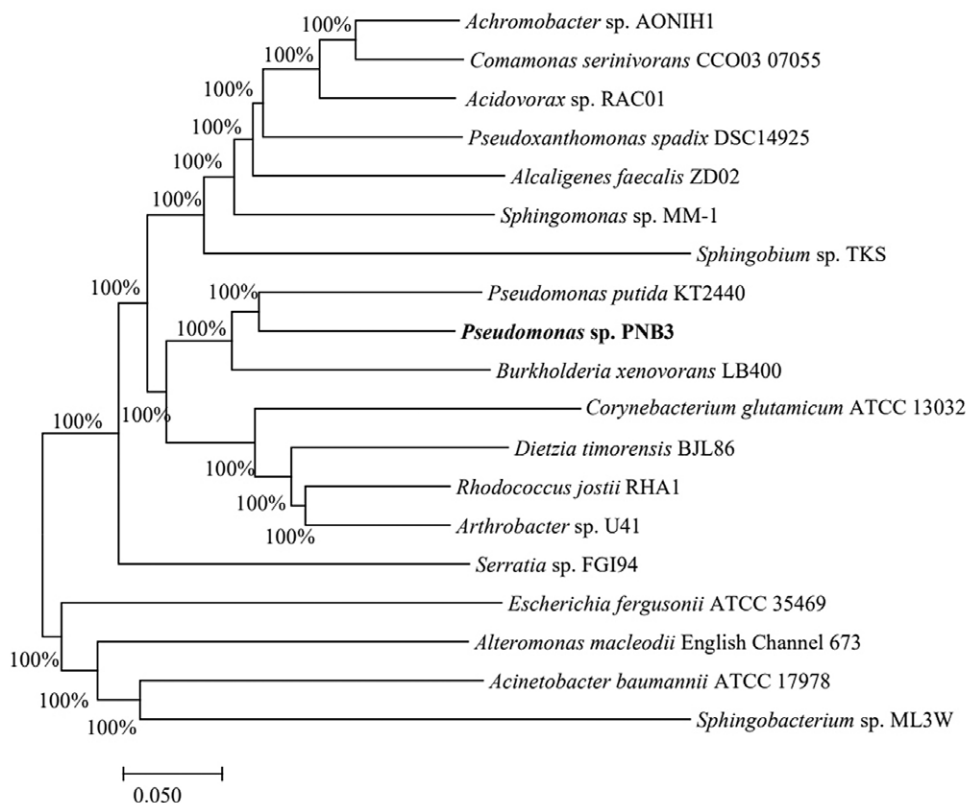


Рис. 3. Дерево сходства генов α -субъединицы бензоат-1,2-диоксигеназ, построенное с использованием метода Neighbor-Joining. Показано оптимальное дерево с суммой длин ветвей = 2.92. Дерево отображено в масштабе, длина ветвей выражена в тех же единицах, что и эволюционные расстояния, используемые для построения филогенетического дерева. Эволюционные расстояния рассчитаны с использованием метода максимального полного правдоподобия и выражены в единицах количества замен оснований на сайт. Доля сайтов, где хотя бы одно однозначное основание присутствует хотя бы в одной последовательности для каждой потомковой клады, показана рядом с каждым внутренним узлом дерева. В анализе использовано 19 нуклеотидных последовательностей. 1-й+2-й+3-й+Некодирующий – включенные позиции кодонов. Все позиции, содержащие пробелы и недостающие данные, исключены. Всего в окончательном наборе данных было 485 позиций

Положительная амплификация с праймерами к гену *benA* была получена только с ДНК штамма *Pseudomonas* sp. PNB3 (на рис. 3 выделено жирным шрифтом). Следует отметить, что нуклеотидная последовательность *benA*_{PNB3} при по-

строении филогенетического дерева была расположена в одной ветви с геном *benA* известного штамма-деструктора ароматических соединений *Pseudomonas putida* KT2440 [36, 37]. Таким образом, можно предположить, что у штаммов *Micrococcus* sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6 и *Bosea* sp. PNB7 трансформация гидроксibenзойных кислот до соединений основного обмена клетки происходит под действием иных ферментов.

2.4. Метаболический путь биодеструкции 3-гидрокси- и 4-гидроксиби-фенилов. На основании полученных результатов и известных путей бактериальной трансформации ароматических соединений составлена схема метаболического пути 3-гидрокси- и 4-гидроксиби-фенилов у штаммов *Micrococcus* sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6 и *Bosea* sp. PNB7 (рис. 4).

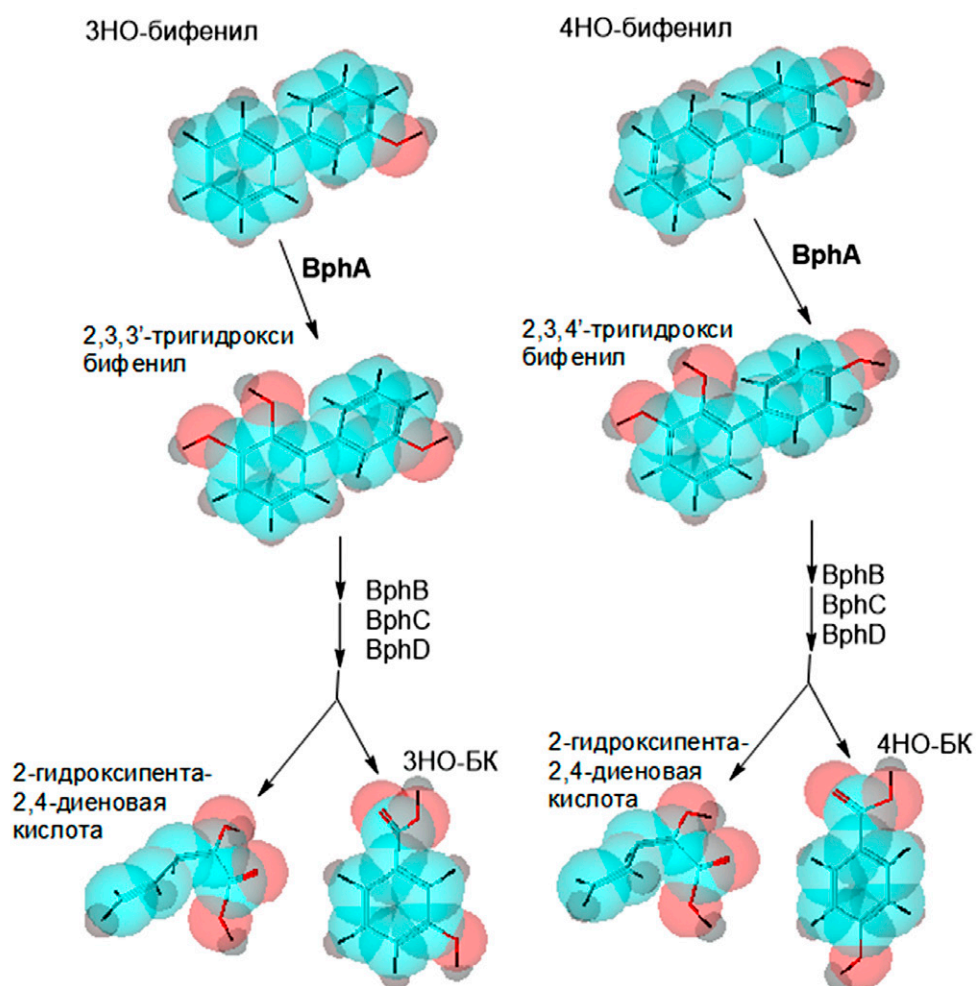


Рис. 4. Схема биодеструкции 3-гидрокси- (3НО-бифенил) и 4-гидроксиби-фенила (4НО-бифенил). Жирным шрифтом обозначена бифенил-2,3-диоксигеназа (BphA), идентифицированная на генетическом уровне у исследуемых бактериальных штаммов; BphB, BphC, BphD – ферменты классического пути бактериальной деструкции бифенила, 3НО-БК и 4НО-БК – 3-гидрокси- и 4-гидроксибензойная кислоты соответственно

Бифенил-2,3-диоксигеназа исследуемых штаммов осуществляет окисление незамещенного кольца моногидроксилированных бифенилов, в результате чего образуется молекула, содержащая две гидроксильные группы в одном кольце и одну гидроксильную группу в другом кольце молекулы бифенила. Дальнейшая трансформация происходит по классическому пути бактериального разложения бифенила с образованием соответствующих моногидроксибензойных кислот. Полученные результаты позволяют предположить, что 3-гидрокси- и 4-гидроксибензойные кислоты не являются конечными метаболитами, а подвергаются дальнейшей трансформации до соединений основного обмена клетки.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что штаммы *Micrococcus* sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6 и *Bosea* sp. PNB7 эффективно разлагают моно-гидроксилированные бифенилы до соединений, безопасных для окружающей среды и человека.

Благодарности. Исследование по изучению генетических детерминант (*bph*- и *ben*-генов) выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-24-00498). В исследовании использовано оборудование ЦКП «Исследование материалов и вещества».

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Треггер Ю. СОЗ – стойкие и очень опасные // Chem. J. 2013. № 1–2. P. 30–34.
2. Erickson M.D., Kaley R.G., II Application of polychlorinated biphenyls // Environ. Sci. Pollut. Res. 2011. V. 18, No 2. P. 135–151. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1>.
3. Zhang P., Ge L., Gao H., Yao T., Fang X., Zhou C., Na G. Distribution and transfer pattern of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) among the selected environmental media of Ny-Ålesund, the Arctic: As a case study // Mar. Pollut. Bull. 2014. V. 89, No 1–2. P. 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.050>.
4. Xu Y., Yu M., Shen A. Complete genome sequence of the polychlorinated biphenyl degrader *Rhodococcus* sp. WB1 // Genome Announce. 2016. V. 4, No 5. Art. e00996-16. <https://doi.org/10.1128/genomea.00996-16>.
5. Zhao Q., Bai J., Lu Q., Gao Z., Jia J., Cui B., Liu X. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments/soils of different wetlands along 100-year coastal reclamation chronosequence in the Pearl River Estuary, China // Environ. Pollut. 2016. V. 213. P. 860–869. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.039>.
6. Nam I.-H., Chon C.-M., Jung K.-Y., Kim J.-G. Biodegradation of biphenyl and 2-chlorobiphenyl by a *Pseudomonas* sp. KM-04 isolated from PCBs-contaminated coal mine soil // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2014. V. 93, No 1. P. 89–94. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1286-6>.
7. Serdar B., LeBlanc W.G., Norris J.M., Dickinson L.M. Potential effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) on immune cells and blood biochemistry measures: A cross-sectional assessment of the NHANES 2003-2004 data // Environ. Health. 2014. V. 13, No 1. Art. 114. <https://doi.org/10.1186/1476-069x-13-114>.

8. Hu J., Qian M., Zhang Q., Cui J., Yu C., Su X., Shen C., Hashmi M.Z., Shi J. *Sphingobium fuliginis* HC3: A novel and robust isolated biphenyl-and polychlorinated biphenyls-degrading bacterium without dead-end intermediates accumulation // PloS One. 2015. V. 10, No 4. Art. e0122740. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122740>.
9. Shuai J., Yu X., Zhang J., Xiong A.-S., Xiong F. Regional analysis of potential polychlorinated biphenyl degrading bacterial strains from China // Braz. J. Microbiol. 2016. V. 47, No 3. P. 536–541. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2014.12.001>.
10. Murugan K., Vasudevan N. Intracellular toxicity exerted by PCBs and role of VBNC bacterial strains in biodegradation // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018. V. 157. P. 40–60. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.014>.
11. Devi N.L. Persistent organic pollutants (POPs): Environmental risks, toxicological effects, and bioremediation for environmental safety and challenges for future research // Saxena G., Bharagava R. (Eds.) Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety. V. I: Industrial waste and its management. Singapore: Springer, 2023. P. 53–76. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7_4.
12. Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (Stockholm, 22–23 May 2001) // United Nations Environment Programme. Geneva, 2001. 44 p.
13. Zhu L., Zhou J., Zhang R., Tang X., Wang J., Li Y., Zhang Q., Wang W. Degradation mechanism of biphenyl and 4,4'-dichlorobiphenyl *cis*-dihydroxylation by non-heme 2,3 dioxygenases BphA: A QM/MM approach // Chemosphere. 2020. V. 247. Art. 125844. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125844>.
14. Negret-Bolagay D., Zamora-Ledezma C., Chuya-Sumba C., De Sousa F.B., Whitehead D., Alexis F., Guerrero V.H. Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods // J. Environ. Manage. 2021. V. 300. Art. 113737. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>.
15. Cámara B., Herrera C., González M., Couve E., Hofer B., Seeger M. From PCBs to highly toxic metabolites by the biphenyl pathway // Environ. Microbiol. 2004. V. 6, No 8. P. 842–850. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00630.x>.
16. Passatore L., Rossetti S., Juwarkar A.A., Massacci A. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): State of knowledge and research perspectives // J. Hazard. Mater. 2014. V. 278. P. 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.051>.
17. Tehrani R., Lyv M.M., Kaveh R., Schnoor J.L., Van Aken B. Biodegradation of mono-hydroxylated PCBs by *Burkholderia xenovorans* // Biotechnol. Lett. 2012. V. 34, No 12. P. 2247–2252. <https://doi.org/10.1007/s10529-012-1037-x>.
18. Sun J., Pan L., Zhu L. Formation of hydroxylated and methoxylated polychlorinated biphenyls by *Bacillus subtilis*: New insights into microbial metabolism // Sci. Total Environ. 2018. V. 613–614. P. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.063>.
19. Li C., Liu J., Wu N., Pan X., Feng J., Al-Basher G., Allam A.A., Qu R., Wang Z. Photochemical formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) from decachlorobiphenyl (PCB-209) on solids/air interface // J. Hazard. Mater. 2019. V. 378. Art. 120758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120758>.
20. Macková M., Vrchotová B., Francová K., Sylvestre M., Tomaniová M., Lovecká P., Demnerová K., Macek T. Biotransformation of PCBs by plant and bacteria – consequences of plant-microbe interactions // Eur. J. Soil Biol. 2007. V. 43, No 4. P. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.02.006>.
21. Moody J., Doerge D., Freeman J., Cerniglia C. Degradation of biphenyl by *Mycobacterium* sp. strain PYP-1 // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 58, No 3. P. 364–369. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0878-3>.

22. Yoo M., Kim D., Zylstra G.J., Kang B.S., Kim E. Biphenyl hydroxylation enhanced by an engineered *o*-xylene dioxygenase from *Rhodococcus* sp. strain DK17 // Res. Microbiol. 2011. V. 162, No 7. P. 724–728. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.04.013>.
23. Kanteev M., Bregman-Cohen A., Deri B., Shahar A., Adir N., Fishman A. A crystal structure of 2-hydroxybiphenyl 3-monooxygenase with bound substrate provides insights into the enzymatic mechanism // Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics. 2015. V. 1854, No 12. P. 1906–1913. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2015.08.002>.
24. Suman J., Sredlova K., Fraraccio S., Jerabkova M., Strejcek M., Kabickova H., Cajthaml T., Uhlik O. Transformation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by bacterial 2-hydroxybiphenyl 3-monooxygenase // Chemosphere. 2024. V. 349. Art. 140909. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140909>.
25. Bordoloi N.K., Rai S.K., Chaudhuri M.K., Mukherjee A.K. Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium *Achromobacter* sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion // Fuel Process. Technol. 2014. V. 119. P. 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.014>.
26. Sun J., Zhu L., Pan L., Wei Z., Song Y., Zhang Y., Qu L., Zhan Y. Detection of methoxylated and hydroxylated polychlorinated biphenyls in sewage sludge in China with evidence for their microbial transformation // Sci. Rep. 2016. V. 6, No 1. Art. 29782. <https://doi.org/10.1038/srep29782>.
27. Sondossi M., Sylvestre M., Ahmad D., Massé R. Metabolism of hydroxybiphenyl and chloro-hydroxybiphenyl by biphenyl/chlorobiphenyl degrading *Pseudomonas testosteroni*, strain B-356 // J. Ind. Microbiol. 1991. V. 7, No 2. P. 77–88. <https://doi.org/10.1007/BF01576069>.
28. Yamada T., Shimomura Y., Hiraoka Y., Kimbara K. Oxidative stress by biphenyl metabolites induces inhibition of bacterial cell separation // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006. V. 73, No 2. P. 452–457. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0472-9>.
29. Bhalla R., Tehrani R., Van Aken B. Toxicity of hydroxylated polychlorinated biphenyls (HO-PCBs) using the bioluminescent assay Microtox® // Ecotoxicology. 2016. V. 25, No 7. P. 1438–1444. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1693-z>.
30. Egorova D., Kyr'yanova T., Pyankova A., Anan'ina L., Plotnikova E. Selective pressure of biphenyl/polychlorinated biphenyls on the formation of aerobic bacterial associations and their biodegradative potential // Folia Microbiol. 2021. V. 66, No 4. P. 659–676. <https://doi.org/10.1007/s12223-021-00873-1>.
31. Hernandez B.S., Koh S.-C., Chial M., Focht D.D. Terpene-utilizing isolates and their relevance to enhanced biotransformation of polychlorinated biphenyls in soil // Biodegradation. 1997. V. 8, No 3. P. 153–158. <https://doi.org/10.1023/A:1008255218432>.
32. Baggi G., Bernasconi S., Zangrossi M., Cavalca L., Andreoni V. Co-metabolism of di- and trichlorobenzoates in a 2-chlorobenzoate-degrading bacterial culture: Effect of the position and number of halo-substituents // Int. Biodeterior. Biodegrad. 2008. V. 62, No 1. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.12.002>.
33. Baldwin B.R., Nakatsu C.H., Nies L. Detection and enumeration of aromatic oxygenase genes by multiplex and real-time PCR // Appl. Environ. Microbiol. 2003. V. 69, No 6. P. 3350–3358. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.6.3350-3358.2003>.
34. Егорова Д.О., Пьянкова А.А. Скрининг гена альфа-субъединицы бензоат диоксигеназы в бактериальных ассоциациях, полученных в результате селекции на (хлор)ароматических соединениях // Вестник Пермского Университета. Сер. Биология. 2019. Вып. 4. С. 464–470. <https://doi.org/10.17072/1994-9952-2019-4-464-470>.
35. Francova K., Macková M., Macek T., Sylvestre M. Ability of bacterial biphenyl dioxygenases from *Burkholderia* sp. LB400 and *Comamonas testosteroni* B-356 to catalyze oxygenation

- of *ortho*-hydroxychlorobiphenyls formed from PCBs by plants // Environ. Pollut. 2004. V. 127, No 1. P. 41–48. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00257-4).
36. van Duuren J.B.J.H., Wijte D., Leprince A., Karge B., Puchalka J., Wery J., Martins dos Santos V.A.P., Eggink G., Mars A.E. Generation of a *catR* deficient mutant of *P. putida* KT2440 that produces *cis,cis*-muconate from benzoate at high rate and yield // J. Biotechnol. 2011. V. 156, No 3. P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.08.030>.
37. Kahlon R.S. (Ed.) *Pseudomonas: Molecular and Applied Biology*. Springer Int. Publ., 2016. 519 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-31198-2>.

Поступила в редакцию 06.03.2024

Принята к публикации 25.04.2024

Кириянова Татьяна Денисовна, аспирант

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

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

E-mail: kitadi2101@gmail.com

Егорова Дарья Олеговна, доктор биологических наук, доцент, старший научный сотрудник

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

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

E-mail: daryao@rambler.ru

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 459–475

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.459-475

Degradation of Mono-Hydroxybiphenyls by Aerobic Strains Isolated from the Bacterial Associations Breaking Down Aromatic Pollutants

T.D. Kir'yanova *, *D.O. Egorova* **

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

E-mail: *kitadi2101@gmail.com, **daryao@rambler.ru

Received March 6, 2024; Accepted April 25, 2024

Abstract

Micrococcus sp. PNS1, *Ochrobactrum* sp. PNS5, *Stenotrophomonas* sp. PNS6, *Pseudomonas* sp. PNB3, *Brevibacterium* sp. PNB5, *Achromobacter* sp. PNB6, and *Bosea* sp. PNB7 were isolated from the PN2 and PN2-B associations and screened for their ability to degrade mono-hydroxylated biphenyls with hydroxyl groups at the C₃ or C₄ atoms in the biphenyl molecule. The maximum degradation efficiency was 98 % for 3-hydroxybiphenyl and up to 100 % for 4-hydroxybiphenyl with various strains. All strains showed amplification of a fragment of the *bphA* gene encoding biphenyl-2,3-dioxygenase biosynthesis. Sequence analysis of the *bphA* gene revealed a distinct branch on the tree topology, indicating its similarity level with known sequences of this gene. *Pseudomonas* sp. PNB3 was found to possess the *benA* gene encoding benzoate-1,2-dioxygenase biosynthesis and positioned on the same evolutionary branch as the *benA* gene from the well-known biphenyl degrader *Pseudomonas putida* KT2440. The re-

sults obtained demonstrate that the transformation of 3-hydroxy- and 4-hydroxybiphenyls by the isolated strains occurs through dioxygenation of the unsubstituted ring of the biphenyl molecule, with subsequent cleavage into 3- and 4-hydroxybenzoic acids, respectively. Therefore, the strains that were examined are promising for potential application in technologies aimed at degrading both chlorobiphenyls and hydroxylated biphenyls.

Keywords: hydroxybiphenyl, polychlorinated biphenyls, aerobic bacteria, strains

Acknowledgments. The investigation of genetic determinants (*bph* and *ben* genes) was supported by the Russian Science Foundation (project no. 24-24-00498). The study was carried out with the equipment of the Research Center for Materials and Substances.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. Dynamics of the degradation of 3-hydroxy- (a) and 4-hydroxybiphenyls (b) by the studied strains: 1 – *Brevibacterium* sp. PNB5, 2 – *Micrococcus* sp. PNS1, 3 – *Pseudomonas* sp. PNB3, 4 – *Stenotrophomonas* sp. PNS6, 5 – *Achromobacter* sp. PNB6, 6 – *Bosea* sp. PNB7, 7 – *Ochrobactrum* sp. PNS5.

Fig. 2. Genetic similarity tree for the α -subunit of biphenyl-2,3-dioxygenases, which was inferred using the neighbor-joining method. The optimal tree with sum of branch lengths = 2.92 is shown. The tree is drawn to scale, with the branch lengths expressed in the same units as those of the evolutionary distances used to infer the phylogenetic tree. Evolutionary distances were calculated using the maximum likelihood method and expressed as the number of base substitutions per site. The proportion of sites where at least one unambiguous base is present in at least one sequence for each descendant clade is shown next to each internal tree node. The analysis involved 20 nucleotide sequences. The codon positions included were 1st+2nd+3rd+noncoding. All positions containing gaps and missing data were eliminated. There was a total of 112 positions in the final data set.

Fig. 3. Genetic similarity tree for the α -subunit of benzoate-1,2-dioxygenases, which was inferred using the neighbor-joining method. The optimal tree with sum of branch lengths = 2.92 is shown. The tree is drawn to scale, with the branch lengths expressed in the same units as those of the evolutionary distances used to infer the phylogenetic tree. Evolutionary distances were calculated using the maximum likelihood method and expressed as the number of base substitutions per site. The proportion of sites where at least one unambiguous base is present in at least one sequence for each descendant clade is shown next to each internal tree node. The analysis involved 19 nucleotide sequences. The codon positions included were 1st+2nd+3rd+noncoding. All positions containing gaps and missing data were excluded. There was a total of 485 items in the final data set.

Fig. 4. Scheme of biodegradation of 3-hydroxy- (3HO-byphenyl) and 4-hydroxybiphenyls (4HO-byphenyl). The enzyme biphenyl-2,3-dioxygenase (BphA), identified at the genetic level in the investigated bacterial strains, is indicated in bold. BphB, BphC, BphD are the enzymes of the classical pathway of bacterial biphenyl degradation. 3HO-BA and 4HO-BA are 3-hydroxybenzoic and 4-hydroxybenzoic acids, respectively.

References

1. Treger Yu. POPs are persistent and very dangerous. *Chem. J.*, 2013, nos. 1–2, pp. 30–34. (In Russian)
2. Erickson M.D., Kaley R.G., II Application of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2011, vol. 18, no. 2, pp. 135–151. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1>.
3. Zhang P., Ge L., Gao H., Yao T., Fang X., Zhou C., Na G. Distribution and transfer pattern of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) among the selected environmental media of Ny-Ålesund, the Arctic: As a case study. *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, vol. 89, nos. 1–2, pp. 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.050>.
4. Xu Y., Yu M., Shen A. Complete genome sequence of the polychlorinated biphenyl degrader *Rhodococcus* sp. WB1. *Genome Announce*, 2016, vol. 4, no. 5, art. e00996-16. <https://doi.org/10.1128/genomea.00996-16>.

5. Zhao Q., Bai J., Lu Q., Gao Z., Jia J., Cui B., Liu X. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments/soils of different wetlands along 100-year coastal reclamation chronosequence in the Pearl River Estuary, China. *Environ. Pollut.*, 2016, vol. 213, pp. 860–869. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.039>.
6. Nam I.-H., Chon C.-M., Jung K.-Y., Kim J.-G. Biodegradation of biphenyl and 2-chlorobiphenyl by a *Pseudomonas* sp. KM-04 isolated from PCBs-contaminated coal mine soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2014, vol. 93, no. 1, pp. 89–94. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1286-6>.
7. Serdar B., LeBlanc W.G., Norris J.M., Dickinson L.M. Potential effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) on immune cells and blood biochemistry measures: A cross-sectional assessment of the NHANES 2003-2004 data. *Environ. Health*, 2014, vol. 13, no. 1, art. 114. <https://doi.org/10.1186/1476-069x-13-114>.
8. Hu J., Qian M., Zhang Q., Cui J., Yu C., Su X., Shen C., Hashmi M.Z., Shi J. *Sphingobium fuliginis* HC3: A novel and robust isolated biphenyl-and polychlorinated biphenyls-degrading bacterium without dead-end intermediates accumulation. *PLoS One*, 2015, vol. 10, no. 4, art. e0122740. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122740>.
9. Shuai J., Yu X., Zhang J., Xiong A.-S., Xiong F. Regional analysis of potential polychlorinated biphenyl degrading bacterial strains from China. *Braz. J. Microbiol.*, 2016, vol. 47, no. 3, pp. 536–541. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2014.12.001>.
10. Murugan K., Vasudevan N. Intracellular toxicity exerted by PCBs and role of VBNC bacterial strains in biodegradation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2018, vol. 157, pp. 40–60. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.014>.
11. Devi N.L. Persistent organic pollutants (POPs): Environmental risks, toxicological effects, and bioremediation for environmental safety and challenges for future research. In: Saxena G., Bharagava R. (Eds.) *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*. Vol. I: Industrial waste and its management. Singapore, Springer, 2023, pp. 53–76. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7_4.
12. Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (Stockholm, 22–23 May 2001). *United Nations Environment Programme*. Geneva, 2001. 44 p.
13. Zhu L., Zhou J., Zhang R., Tang X., Wang J., Li Y., Zhang Q., Wang W. Degradation mechanism of biphenyl and 4,4'-dichlorobiphenyl *cis*-dihydroxylation by non-heme 2,3 dioxygenases BphA: A QM/MM approach. *Chemosphere*, 2020, vol. 247, art. 125844. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125844>.
14. Negret-Bolagay D., Zamora-Ledezma C., Chuya-Sumba C., De Sousa F.B., Whitehead D., Alexis F., Guerrero V.H. Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. *J. Environ. Manage.*, 2021, vol. 300, art. 113737. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>.
15. Cámara B., Herrera C., González M., Couve E., Hofer B., Seeger M. From PCBs to highly toxic metabolites by the biphenyl pathway. *Environ. Microbiol.*, 2004, vol. 6, no. 8, pp. 842–850. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00630.x>.
16. Passatore L., Rossetti S., Juwarkar A.A., Massacci A. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): State of knowledge and research perspectives. *J. Hazard. Mater.*, 2014, vol. 278, pp. 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.051>.
17. Tehrani R., Lyv M.M., Kaveh R., Schnoor J.L., Van Aken B. Biodegradation of mono-hydroxylated PCBs by *Burkholderia xenovorans*. *Biotechnol. Lett.*, 2012, vol. 34, no. 12, pp. 2247–2252. <https://doi.org/10.1007/s10529-012-1037-x>.
18. Sun J., Pan L., Zhu L. Formation of hydroxylated and methoxylated polychlorinated biphenyls by *Bacillus subtilis*: New insights into microbial metabolism. *Sci. Total Environ.*, 2018, vols. 613–614, pp. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.063>.
19. Li C., Liu J., Wu N., Pan X., Feng J., Al-Basher G., Allam A.A., Qu R., Wang Z. Photochemical formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) from decachlorobi-

- phenyl (PCB-209) on solids/air interface. *J. Hazard. Mater.*, 2019, vol. 378, art. 120758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120758>.
20. Macková M., Vrchotová B., Francová K., Sylvestre M., Tomaniová M., Lovecká P., Demnerová K., Macek T. Biotransformation of PCBs by plant and bacteria – consequences of plant-microbe interactions. *Eur. J. Soil Biol.*, 2007, vol. 43, no. 4, pp. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.02.006>.
 21. Moody J., Doerge D., Freeman J., Cerniglia C. Degradation of biphenyl by *Mycobacterium* sp. strain PYP-1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, vol. 58, no. 3, pp. 364–369. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0878-3>.
 22. Yoo M., Kim D., Zylstra G.J., Kang B.S., Kim E. Biphenyl hydroxylation enhanced by an engineered *o*-xylene dioxygenase from *Rhodococcus* sp. strain DK17. *Res. Microbiol.*, 2011, vol. 162, no. 7, pp. 724–728. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.04.013>.
 23. Kanteev M., Bregman-Cohen A., Deri B., Shahar A., Adir N., Fishman A. A crystal structure of 2-hydroxybiphenyl 3-monooxygenase with bound substrate provides insights into the enzymatic mechanism. *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics*, 2015, vol. 1854, no. 12, pp. 1906–1913. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2015.08.002>.
 24. Suman J., Sredlova K., Fraraccio S., Jerabkova M., Strejcek M., Kabickova H., Cajthaml T., Uhlik O. Transformation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by bacterial 2-hydroxybiphenyl 3-monooxygenase. *Chemosphere*, 2024, vol. 349, art. 140909. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140909>.
 25. Bordoloi N.K., Rai S.K., Chaudhuri M.K., Mukherjee A.K. Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium *Achromobacter* sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion. *Fuel Process. Technol.*, 2014, vol. 119, pp. 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.014>.
 26. Sun J., Zhu L., Pan L., Wei Z., Song Y., Zhang Y., Qu L., Zhan Y. Detection of methoxylated and hydroxylated polychlorinated biphenyls in sewage sludge in China with evidence for their microbial transformation. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, no. 1, art. 29782. <https://doi.org/10.1038/srep29782>.
 27. Sondossi M., Sylvestre M., Ahmad D., Massé R. Metabolism of hydroxybiphenyl and chloro-hydroxybiphenyl by biphenyl/chlorobiphenyl degrading *Pseudomonas testosteroni*, strain B-356. *J. Ind. Microbiol.*, 1991, vol. 7, no. 2, pp. 77–88. <https://doi.org/10.1007/BF01576069>.
 28. Yamada T., Shimomura Y., Hiraoka Y., Kimbara K. Oxidative stress by biphenyl metabolites induces inhibition of bacterial cell separation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, vol. 73, no. 2, pp. 452–457. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0472-9>.
 29. Bhalla R., Tehrani R., Van Aken B. Toxicity of hydroxylated polychlorinated biphenyls (HO-PCBs) using the bioluminescent assay Microtox®. *Ecotoxicology*, 2016, vol. 25, no. 7, pp. 1438–1444. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1693-z>.
 30. Egorova D., Kyr'yanova T., Pyankova A., Anan'ina L., Plotnikova E. Selective pressure of biphenyl/polychlorinated biphenyls on the formation of aerobic bacterial associations and their biodegradative potential. *Folia Microbiol.*, 2021, vol. 66, no. 4, pp. 659–676. <https://doi.org/10.1007/s12223-021-00873-1>.
 31. Hernandez B.S., Koh S.-C., Chial M., Focht D.D. Terpene-utilizing isolates and their relevance to enhanced biotransformation of polychlorinated biphenyls in soil. *Biodegradation*, 1997, vol. 8, no. 3, pp. 153–158. <https://doi.org/10.1023/A:1008255218432>.
 32. Baggi G., Bernasconi S., Zangrossi M., Cavalca L., Andreoni V. Co-metabolism of di- and trichlorobenzoates in a 2-chlorobenzoate-degrading bacterial culture: Effect of the position and number of halo-substituents. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2008, vol. 62, no. 1, pp. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.12.002>.
 33. Baldwin B.R., Nakatsu C.H., Nies L. Detection and enumeration of aromatic oxygenase genes by multiplex and real-time PCR. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, vol. 69, no. 6, pp. 3350–3358. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.6.3350-3358.2003>.

34. Egorova D.O., Pjankova A.A. Alpha-subunit benzoate dioxygenase gene screening in bacterial associations obtained by selection on (chlorine) aromatic compounds. *Vestn. Permsk. Univ. Ser. Biol.*, 2019, no. 4, pp. 464–470. <https://doi.org/10.17072/1994-9952-2019-4-464-470>. (In Russian)
35. Francova K., Macková M., Macek T., Sylvestre M. Ability of bacterial biphenyl dioxygenases from *Burkholderia* sp. LB400 and *Comamonas testosteroni* B-356 to catalyze oxygenation of *ortho*-hydroxychlorobiphenyls formed from PCBs by plants. *Environ. Pollut.*, 2004, vol. 127, no. 1, pp. 41–48. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00257-4).
36. van Duuren J.B.J.H., Wijte D., Leprince A., Karge B., Puchalka J., Wery J., Martins dos Santos V.A.P., Eggink G., Mars A.E. Generation of a *catR* deficient mutant of *P. putida* KT2440 that produces *cis,cis*-muconate from benzoate at high rate and yield. *J. Biotechnol.*, 2011, vol. 156, no. 3, pp. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.08.030>.
37. Kahlon R.S. (Ed.) *Pseudomonas: Molecular and Applied Biology*. Springer Int. Publ., 2016. 519 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-31198-2>.

Для цитирования: Кирьянова Т.Д., Егорова Д.О. Особенности разложения моногидроксибифенилов аэробными штаммами, изолированными из бактериальных ассоциаций–деструкторов ароматических поллютантов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 459–475. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.459-475>.

For citation: Kir'yanova T.D., Egorova D.O. Degradation of mono-hydroxybiphenyls by aerobic strains isolated from the bacterial associations breaking down aromatic pollutants. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 459–475. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.459-475>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 581.144.4:582.681.82:550.4(470.57-25) doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.476-494

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА УФЫ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ (*Populus balsamifera* L.)

Г.А. Гончаров¹, Б.Р. Соктоев¹, Е.Е. Ляпина², И.М. Фархутдинов³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, 634050, Россия

²Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, 634055, Россия

³Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва, 125009, Россия

Аннотация

Актуальность изучения эколого-геохимического состояния городской среды обитания заключается в необходимости ее устойчивого развития, обеспечения условий для сохранения здоровья населения, а также защиты окружающей среды. Проведена оценка эколого-геохимического состояния окружающей среды на территории г. Уфы по данным изучения элементного состава листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) с применением инструментального нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и картографирования (пространственное распределение индикаторных геохимических показателей и содержания приоритетных химических элементов). По результатам проведенного исследования выделены основные элементы-загрязнители (As, Br, Cr, Zn, Co, La, Ce, Nd и Ta), поступление которых связано с деятельностью предприятий нефтепереработки, теплоэнергетики и машиностроения. Влияние техногенных источников проявляется также в микроминеральных фазах на поверхности листьев: нефтепереработка и нефтехимия – фосфаты редкоземельных элементов, машиностроение – металлы в самородной форме (W, Ti), участки с повышенной транспортной нагрузкой – интерметаллиды (Cr-Ni, Ni-Cr-Fe).

Ключевые слова: биоиндикация, листья тополя, Уфа, эколого-геохимическая оценка, металлообработка, нефтехимический комплекс.

Введение

На урбанизированных территориях индустриальные процессы несут серьезную угрозу окружающей среде через выбросы в атмосферный воздух, сбросы в водные объекты и на почвенный покров, тем самым приводя к деградации экосистем и уменьшению биоразнообразия. Рост городов, сопровождаемый расширением производственных комплексов, обуславливает увеличение объемов образования газообразных, жидких и твердых отходов, что существенно снижает качество окружающей среды и приводит к трансформации или разрушению природных экосистем [1].

Атмосферный воздух – это жизненно важный компонент окружающей среды, однако процессы индустриализации, рост численности городов, расширение транспортных сетей и активное использование земель приводят к его загрязнению. Качество воздуха напрямую влияет на здоровье населения [2]. Следовательно, оценка качества атмосферного воздуха на урбанизированных территориях представляет собой актуальную проблему.

Метод биоиндикации представляет собой перспективный инструмент оценки качества окружающей среды, базирующийся на использовании живых организмов для выявления и анализа уровня загрязнения или изменений в окружающей среде. Его эффективность проявляется в высокой чувствительности к изменениям в окружающей среде, информативности предоставляемых данных, широкой доступности и экономической рентабельности [3].

В середине XX века различными видами тополей активно засаживали территории многих городов. Быстрый рост дерева, неприхотливость, а также экологические аспекты способствовали широкому использованию тополей для озеленения городских территорий. Быстрая адаптация деревьев к различным условиям среды позволяла улучшать качество атмосферного воздуха, поскольку тополя являлись эффективными поглотителями углекислого газа и адсорбентом взвешенных частиц, благодаря уникальным особенностям листа [4, 5]. Кроме того, корни тополей способствовали фильтрации загрязнений почвы [6], что делало их ценным инструментом для улучшения экологической обстановки в городских условиях.

За последние несколько десятилетий российскими и зарубежными учеными выполнены исследования, посвященные биогеохимической индикации качества окружающей среды с использованием листьев тополя [7, 8]. Для некоторых химических элементов определены региональные концентрации на изучаемых территориях [9]. Были установлены зависимости концентраций химических элементов от численности населения [10], а также зависимости концентрации твердых частиц с аэродинамическим диаметром <10 мкм от содержания металлов в воздухе [8]. По результатам проведенных исследований данный метод биоиндикации подтвердил свою эффективность и информативность при проведении эколого-геохимической оценки.

Цель настоящего исследования – оценка эколого-геохимического состояния окружающей среды на территории города Уфы с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой на основе элементного состава золы листьев тополя, а также минеральных фаз и частиц на его поверхности.

1. Материалы и методы

1.1. Объект исследования. Город Уфа – административный и промышленный центр Республики Башкортостан, один из крупнейших промышленных городов по переработке нефтепродуктов в России [11]. Уфа занимает второе место по численности населения среди городов Приволжского федерального округа и пятое место по площади и протяженности среди всех городов Российской Федерации.

Территория города может быть условно разделена на две части: промышленная (северная часть) и селитебная (южная часть). Промышленный комплекс города включает три нефтехимических завода с годовой мощностью первичной переработки нефти более 20 млн тонн в год, Уфимское моторостроительное производственное объединение (УМПО), которое является ведущим разработчиком

и производителем авиационных двигателей в России, комплекс теплоэлектроцентралей (ТЭЦ), обеспечивающий большую часть города электроэнергией. Кроме того, объекты лесопереработки, железнодорожные станции и предприятия теплоэнергетики, расположенные в пригородных микрорайонах, дополняют промышленный сектор, оказывающий значительное влияние на экономику города и региона в целом, а также представляют собой важный объект исследований в области экологии и устойчивого развития (рис. 1).

1.2. Методика исследования. Отбор 104 проб листьев тополя проводили в конце августа 2021 и 2022 гг. (рис. 1). Листья отбирали методом средней пробы в нижней части кроны с внешней ее стороны по окружности на высоте 1.5–2 м от поверхности земли с примерно одновозрастных деревьев. Для упаковки проб использовались крафт-пакеты «Стерит» производства ООО НПФ «Винар». Подготовка проб для анализа включала стадии просушивания при комнатной температуре, измельчения, обугливания, озоления и взвешивания.

Озоление проб листьев древесных растений обеспечивает получение их концентратов, в которых содержание химических элементов увеличивается по сравнению с высушенными пробами в десятки раз [12]. Температурный режим озоления способом сухой минерализации регулируется требованиями ГОСТ 26929-94 [13]. Для начала высушенные листья при комнатной температуре измельчали и при помощи электрической плиты в фарфоровых чашках обугливали для удаления влаги и получения сухого вещества, далее тигель с сухой пробой помещали в электропечь и проводили ее озоление. Процесс начинали с доведения температурного режима до 250 °С в течение первых 30 мин, далее температуру поднимали на 50 °С через каждые 30 мин и доводили до 450 °С, и выдерживали при этой температуре в течение 180 мин. Полученную золу истребали в ступке для максимального уменьшения размера частиц фракции. Время озоления каждой партии проб составляло 5 ч.

Исследования с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии проводили в ядерно-геохимической лаборатории, лабораториях микроэлементного анализа и электронно-оптической диагностики Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» им. Л.П. Рихванова Томского политехнического университета.

Для инструментального нейтронно-активационного анализа пробы массой 100 мг упаковывали в капсулы из алюминиевой фольги, а затем проводили определение 28 химических элементов. Анализ проводили по методике измерений НСАМ ВИМС № 510-ЯФ на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т. Продолжительность облучения проб в канале реактора составляла 20 ч при плотности потока тепловых нейтронов 1×10^{13} нейтрон/см²·с. Определение концентрации химических элементов в облученных пробах производили на многоканальном анализаторе импульсов Canberra с полупроводниковым Ge-детектором GX3518 (Mirion Technologies, США). Среднеквадратичная погрешность определения содержания химических элементов составила не более 30 %.

Определение содержания ртути в образцах выполнено методом атомно-абсорбционной спектрометрии с термическим разложением на ртутном анализаторе «РА-915М» с приставкой «ПИРО-915+» (Россия). Предел обнаружения Hg составляет 5 нг/г. Концентрация ртути приведена на 1 г сухого вещества.

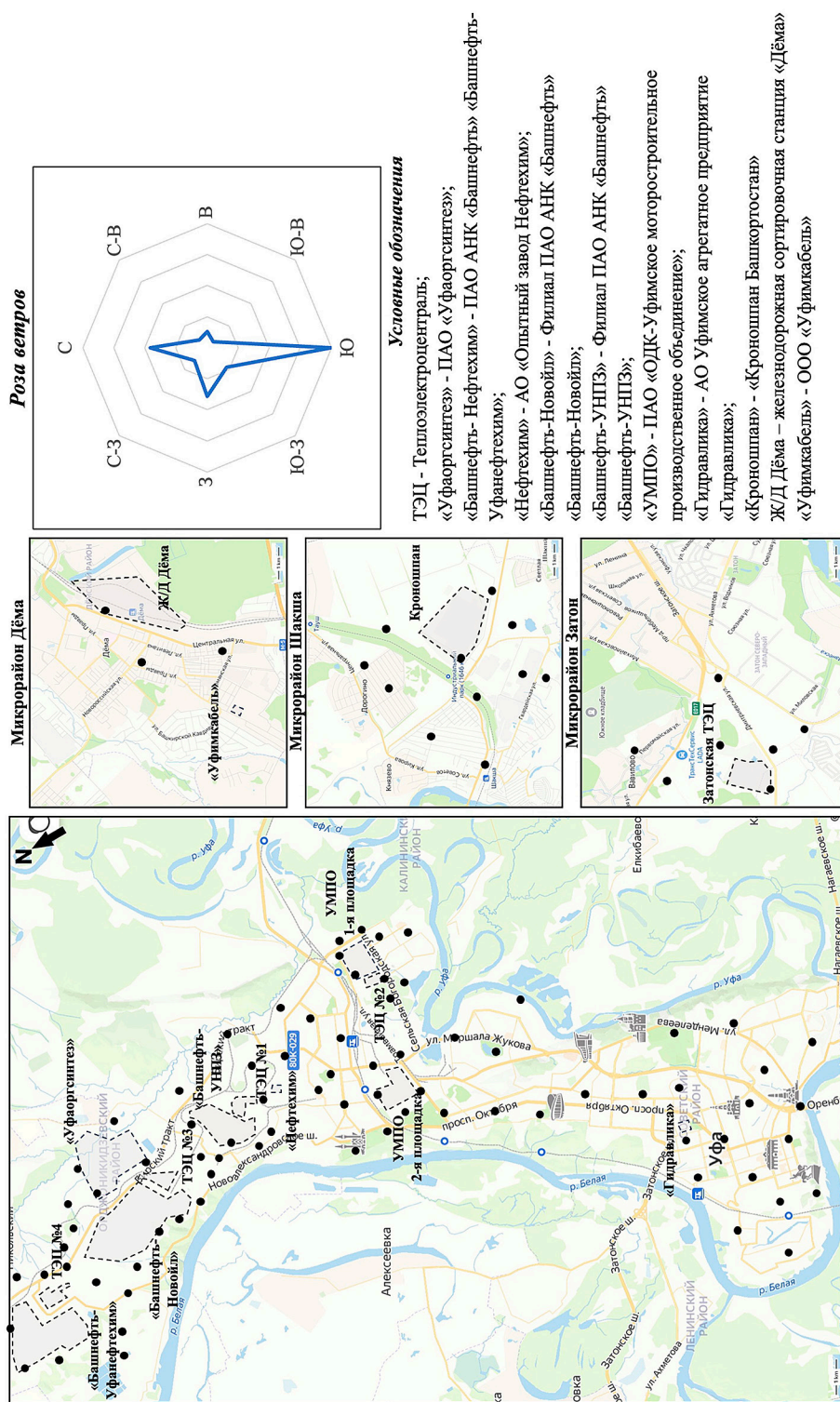


Рис. 1. Карта-схема расположения основных промышленных предприятий и точек отбора проб листьев тополя на территории города Уфы

Для изучения микроминеральных фаз на поверхности листьев тополя использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (Япония). Для проведения рентгеноспектрального анализа применяли энергодисперсионную приставку для микроанализа XFlash 4010 (Bruker, Германия).

Статистическая обработка полученных данных выполнена в программном пакете Statistica (StatSoft, США). Для выявления эколого-геохимического состояния рассчитывали следующие показатели:

- коэффициент концентрации (K_c):

$$K_c = \frac{c}{c_{\phi}},$$

где c – содержание химического элемента в золе листьев тополя в выборке, c_{ϕ} – среднее содержание в золе листьев тополя на урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока [7];

- суммарный показатель загрязнения ($Z_{\text{СПЗ}}$):

$$Z_{\text{СПЗ}} = \sum_{i=1}^n K_c - (n-1),$$

где K_c – коэффициент концентрации химического элемента больше 1, n – количество химических элементов, принятых в расчет (с $K_c \geq 1$).

- геохимический ряд, построенный по убыванию K_c .

Построение карт пространственного распределения химических элементов и $Z_{\text{СПЗ}}$ выполнялось в программном комплексе Surfer 11 (Golden Software, США).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Распределение элементов и результаты статистического анализа данных. Установлено, что в золе листьев тополя максимальное содержание (выше 10000 мг/кг) наблюдается для Са. Среди элементов, содержание которых превышает 100 мг/кг, отмечается ряд биогенных элементов: Na, Fe, Zn, Sr и Ba. Их содержание составляет от 150 до 5000 мг/кг с медианными значениями 655, 1627, 1085, 680 и 150 мг/кг для Na, Fe, Zn, Sr и Ba соответственно. Для Ст, Со, Вг и Rb характерно содержание в интервале от 0.1 до 10 мг/кг. Ст и Со в изученных образцах присутствуют на одном уровне как по средним значениям (11.3 и 12.3 мг/кг соответственно), так и по медианным (7.8 и 10.3 мг/кг). Данные элементы входят в состав ферментов и коферментов и принимают активное участие в метаболизме углеводов, синтезе жирных кислот и фотосинтезе. Оставшиеся изученные элементы можно отнести к ультрамикроэлементам, содержание которых составляет менее 0.1 мг/кг (рис. 2).

Среди элементов, содержание которых ниже 1 мг/кг, можно выделить Cs, Eu, Lu, Hf и Ta: данный ряд характеризуется большим разбросом значений, а также неоднородными выборками (70–100 ед.) согласно классификации коэффициентов вариации. Крайне неоднородный набор значений (> 100 ед.) в изученной выборке характерен для Cr, As, Br, Ag и Au.

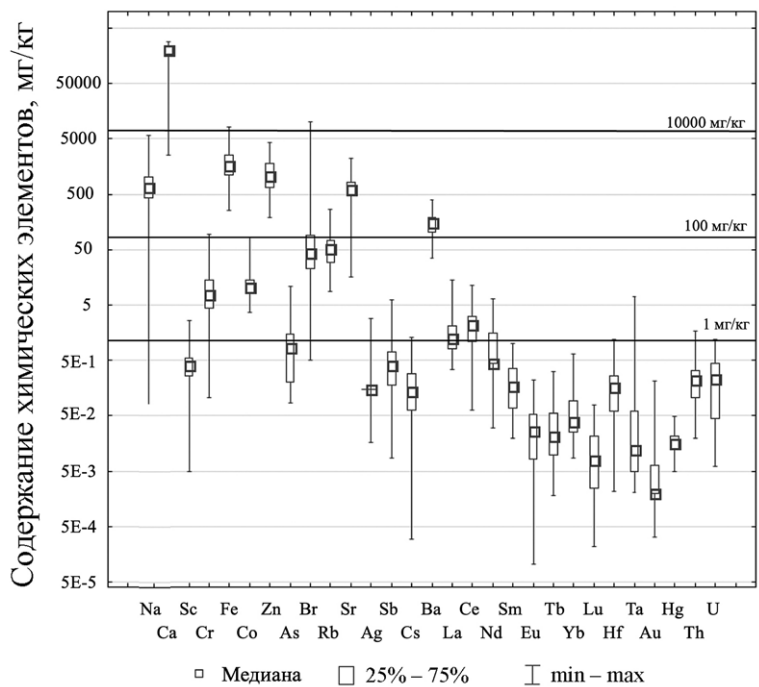


Рис. 2. Медианное, максимальное и минимальное содержание химических элементов в листьях тополя на территории г. Уфы

Анализ геохимического ряда в целом для всего города показывает, что для территории характерно мультифакторное воздействие, так как в ряду отсутствует элемент-трассер геохимического ряда со значениями K_c более 2 ед. (табл. 1).

Табл. 1

Геохимические ряды накопления химических элементов в листьях тополя на территории г. Уфы

Район	Геохимический ряд
Город Уфа (общее)	Yb_{1.7} - Br_{1.6} - U_{1.5} - Rb_{1.5} - Ca_{1.5} - Au_{1.3} - Co_{1.3} - As_{1.2} - Ta_{1.2}
Нефтехимический комплекс	Br_{1.5} - Eu_{1.5} - Sb_{1.4} - Na_{1.3} - Sm_{1.3} - Fe_{1.2}
Уфимское моторостроительное производственное объединение	Ta_{4.4} - Cr_{1.9} - U_{1.9} - Tb_{1.7} - Lu_{1.5} - Zn_{1.4} - Co_{1.3} - Fe_{1.2}
Затонская ТЭЦ	Br_{3.8} - Lu_{2.5} - Rb_{1.6}
ООО «Кроношпан Башкортостан»	Tb_{2.2} - Lu_{1.8} - Sm_{1.8} - Hf_{1.7} - Ag_{1.5} - La_{1.5} - Eu_{1.5} - Ce_{1.2}
Южная часть города (селитебная территория)	Ta_{1.8} - As_{1.5} - Lu_{1.3} - Hg_{1.2} - Cr_{1.2} - Au_{1.2}

Примечание: жирным выделены специфические химические элементы, значения K_c которых превышают 1.5 ед.

При построении геохимических рядов по каждому району, в котором находятся определенные промышленные предприятия, можно оценить степень их воздействия на геохимические особенности листьев тополя. Повышенное содержание Br в золе листьев тополя характерно для районов расположения промышленных предприятий, где осуществляется сжигание углеводородного сырья. Со-

временные технологии по утилизации отходов нефтепромышленного комплекса и процессы генерации электроэнергии предполагают процессы окисления углеводородов, что ведет к высвобождению ряда галогенов [14]. Также с процессами сжигания топлива можно связать повышенные содержания As в золе листьев тополей, произрастающих в селитебной части города. Эмиссии As в атмосферу от автотранспорта становятся значительными в условиях увеличивающегося автомобильного движения в городских зонах. Предприятия металлообработки и лесопромышленного комплекса города характеризуются наиболее длинными геохимическими рядами, высокие содержания Ta, Cr и других металлов хорошо объясняются технологическими процессами ПАО «ОДК-УМПО» [15], а повышенные концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) в зоне воздействия предприятия «Кроношпан», вызывающие обеспокоенность, сложно объяснить на данном этапе исследования.

Кластерный анализ позволил выделить ряд ассоциаций химических элементов (рис. 3). На дендрограмме выделяются семь значимых ассоциаций элементов: 1) Yb, Eu; 2) As, Br; 3) Ta, Co (наиболее значимая ассоциация); 4) Tb, Ag; 5) Sr, Zn; 6) Ba, Ca; 7) РЗЭ (La, Ce, Lu), Sc, Fe, Th, Na, Cr, Hf.

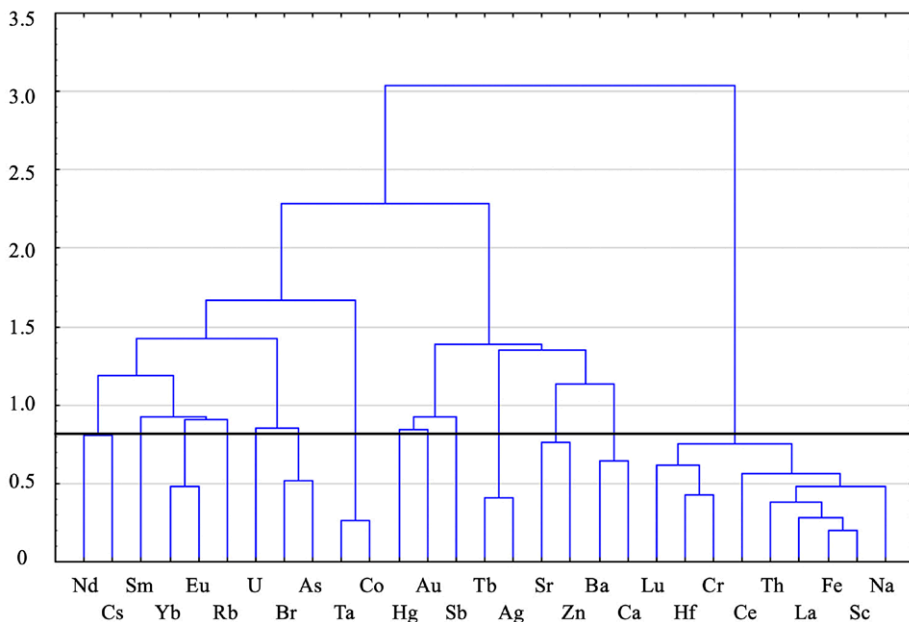


Рис. 3. Дендрограмма корреляционной матрицы спектра химических элементов в золе листьев тополя (Метод Варда, $1\text{-Pearson } r(0.14) = 0.86$; 104 пробы)

Полученные результаты (рис. 4) позволяют выделить два приоритетных фактора:

Фактор 1 – наиболее весомый, составной, характеризуется крупной ассоциацией РЗЭ (La, Ce, Lu) с Sc, Fe, Th, Na, Cr и Hf, связанных положительной корреляционной связью. Источником данной ассоциации, судя по спектру элементов и силе корреляционных связей, является смешанный фактор как от природных источников (Na, Th), так и от предприятий нефтехимической (La, Ce) и металлургической (Fe, Sc, Cr) отраслей. Схожий спектр был выявлен нами при изучении элементного состава почвенного покрова на территории города [16].

Фактор 2 – менее значимый, составной, характеризуется микроассоциацией Та-Со, связанной отрицательной корреляционной связью. Оба элемента обладают схожими металлическими свойствами, часто встречаются в технологических циклах производств по обработке и изготовлению металлической продукции [17].

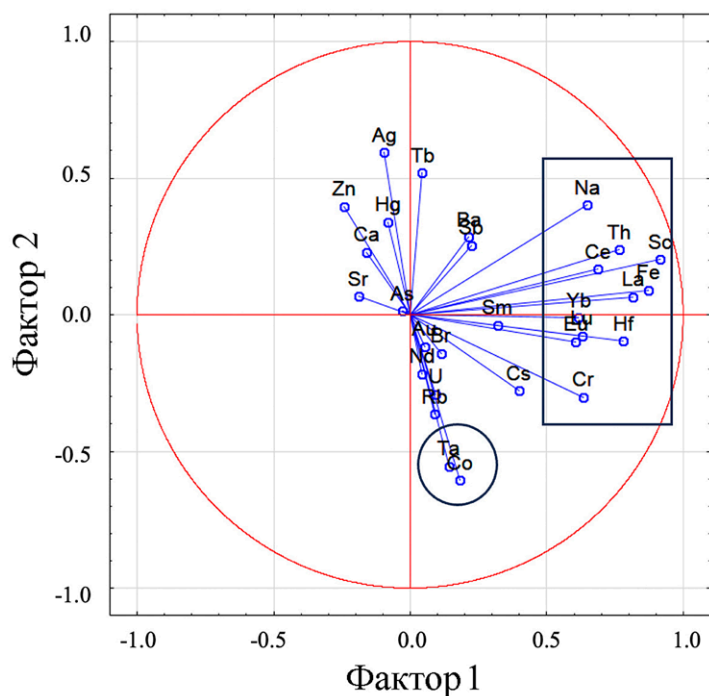


Рис. 4. Двумерный график факторных нагрузок элементного состава листьев тополя

2.2. Нефтехимическая промышленность. Пространственное распределение группы легких РЗЭ (La, Ce, Nd) на территории г. Уфы носит неравномерный очаговый характер. Аномалии Nd (рис. 5, а) выражены в северной части города вокруг нефтехимических заводов.

Согласно исследованиям [18–20] нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) являются значительными источниками выбросов редких металлов, включая Nd, в окружающую среду. Процессы нефтепереработки, такие как гидроочистка и каталитический крекинг, способствуют высвобождению сплавов РЗЭ в атмосферу в виде аэрозольных частиц и газообразных соединений. Последующие атмосферные процессы, включая диффузию, могут привести к их накоплению в компонентах окружающей среды.

С помощью СЭМ на поверхности листьев тополей, произрастающих на расстоянии 2 км с подветренной стороны от завода «Башнефть-Новыйл», обнаружено значительное количество минеральных фаз РЗЭ (рис. 6). Важно отметить, что РЗЭ-содержащие частицы обладают неправильной, неокатанной формой, что указывает на их возможное техногенное происхождение. Морфологический анализ выявил схожесть данных фаз с частицами золы или шлака, образовавшимися при высоких температурах в результате спекания фрагментов [21].

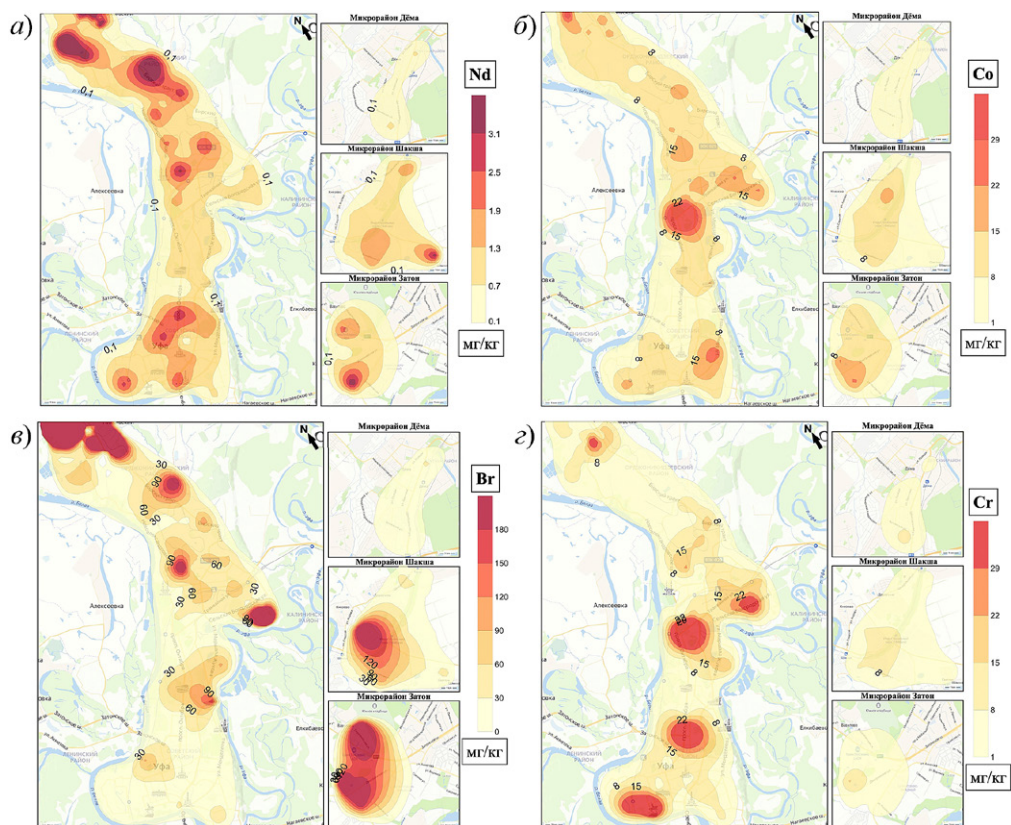


Рис. 5. Карта пространственного распределения некоторых химических элементов в золе листьев тополя на территории г. Уфы: а) Nd; б) Co; в) Br; з) Cr

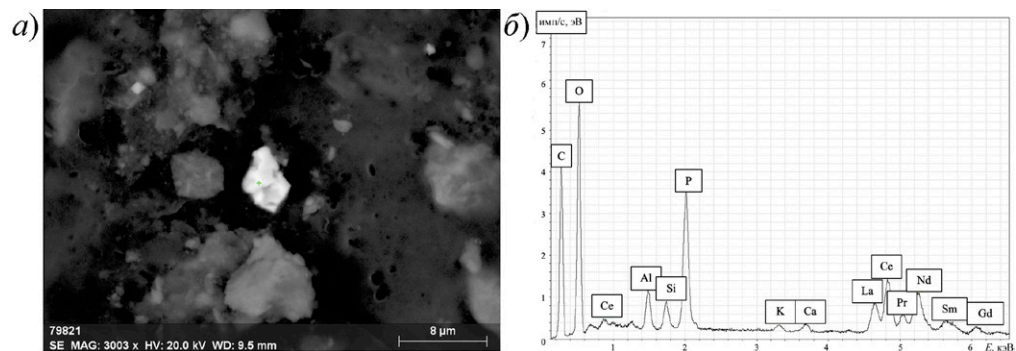


Рис. 6. РЗЭ-содержащая фаза на поверхности листа тополя из зоны воздействия Уфимского нефтеперерабатывающего завода (а) и ее энергодисперсионный спектр (б)

2.3. Металлообработка. Наибольшие содержания Та и Со (рис. 5, б) в золе листьев тополя отмечаются на одной и той же территории. Их пространственное распределение имеет схожий характер, и зона повышенных концентраций находится на границе Орджоникидзевского и Калининского районов, в 500 метрах южнее от Производственной площадки № 2 ПАО «ОДК-УМПО». Полученные данные хорошо согласуются с результатами кластерного и факторного анализа. Согласно литературным данным [22], предприятия машиностроения являются

значительными источниками выбросов ряда загрязняющих веществ, включая соединения кобальта и тантала. Процессы металлообработки (литье, обработка, абразивная обработка) могут способствовать поступлению этих элементов в атмосферу в виде аэрозольных частиц и газообразных соединений.

Результаты СЭМ для листьев тополя, отобранных вблизи границ УМПО, показали большое количество самородных форм металлов, в том числе Ti и W (рис. 7). Инструментальный нейтронно-активационный анализ не позволяет обнаружить W и Ti, однако множество выявленных W- и Ti-содержащих частиц в пробах с повышенными содержаниями Co и Ta дают основания предположить, что данные элементы задействованы в одном производственном цикле. Возможное использование порошкообразной смеси, например, смеси MC221 вольфрам-кобальт-тантал-титан, для обработки высокотехнологичных композитных материалов, обладающих уникальными механическими и термическими свойствами, может служить источником поступления данных элементов в окружающую среду [23].

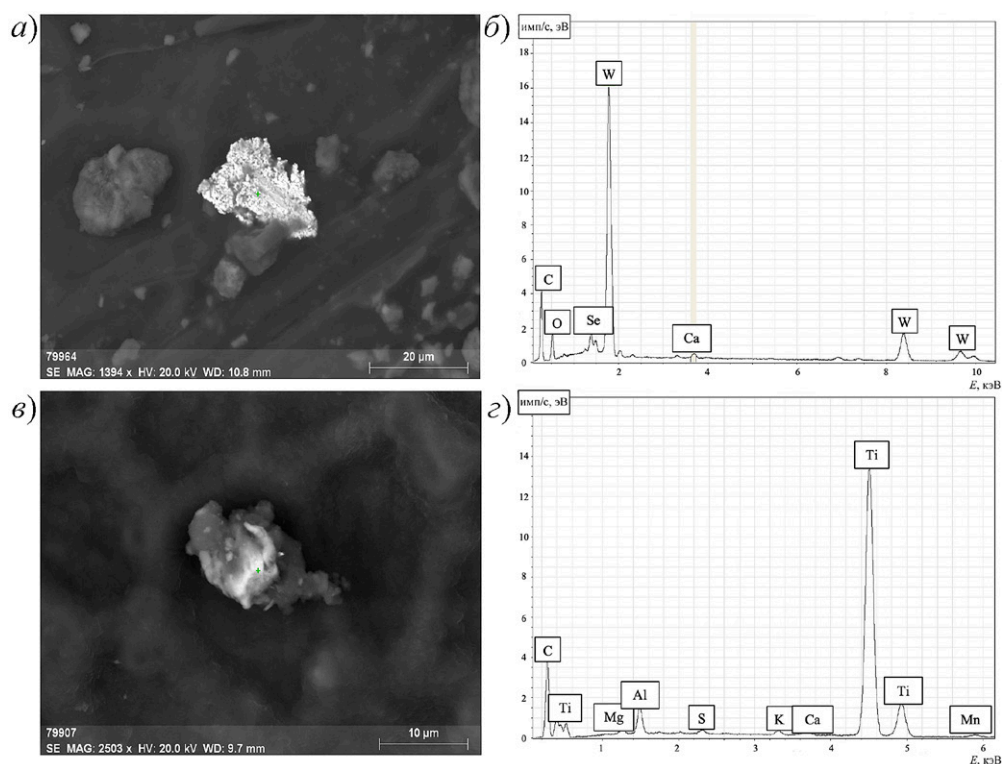


Рис. 7. W- (а) и Ti-содержащие (в) фазы на поверхности листа тополя из зоны воздействия УМПО и их энергодисперсионные спектры (б и г соответственно)

2.4. Теплоэнергетика. Пространственное распределение Br (рис. 5, в) схоже с пространственным распределением As, при этом и статистические методы анализа (рис. 3) указывают на вероятность существования единого источника поступления данных элементов. ТЭЦ являются значительными источниками эмиссии соединений данных химических элементов, что создает потенциальные риски для экосистемы и здоровья человека. Высокая концентрация As и Br в листьях тополя может быть связана со сжиганием угля и природного газа, а также с особенностями технологических процессов на ТЭЦ [24, 25].

2.5. Влияние передвижных источников. На карте-схеме пространственного распределения Cr (рис. 5, з) выделяются районы с высокой транспортной нагрузкой. В ранее опубликованных исследованиях, посвященных оценке состояния почвенного покрова города [16], обращалось внимание на повышенное содержание в нем Cr. Источниками же его поступления в атмосферный воздух в городах могут являться не только выбросы от сжигания топлива, но и другие процессы, в том числе истирание автомобильных деталей и шин.

На карте пространственного распределения Cr отчетливо видны четыре обособленных ореола с повышенными концентрациями. В северной части города высокие концентрации наблюдаются вблизи двух промышленных площадок УМПО, по улицам Трамвайная и Сельской Богородской. Южная часть города на 80 % характеризуется значениями, превышающими медианные показатели (8 мг/кг), с двумя ярко выраженными ореолами (перекресток пр. Октября и ул. им. Города Галле, район Телецентра-Нижегородки), где максимальные значения варьируются от 30 до 60 мг/кг. Данные территории отмечаются и в других работах как наиболее загруженные автомобильным транспортом [26].

Частицы интерметаллического состава Cr-Ni и Ni-Cr-Fe размером 6 мкм были обнаружены на поверхности листьев тополя, отобранных вдоль наиболее оживленных автомагистралей города (рис. 8).

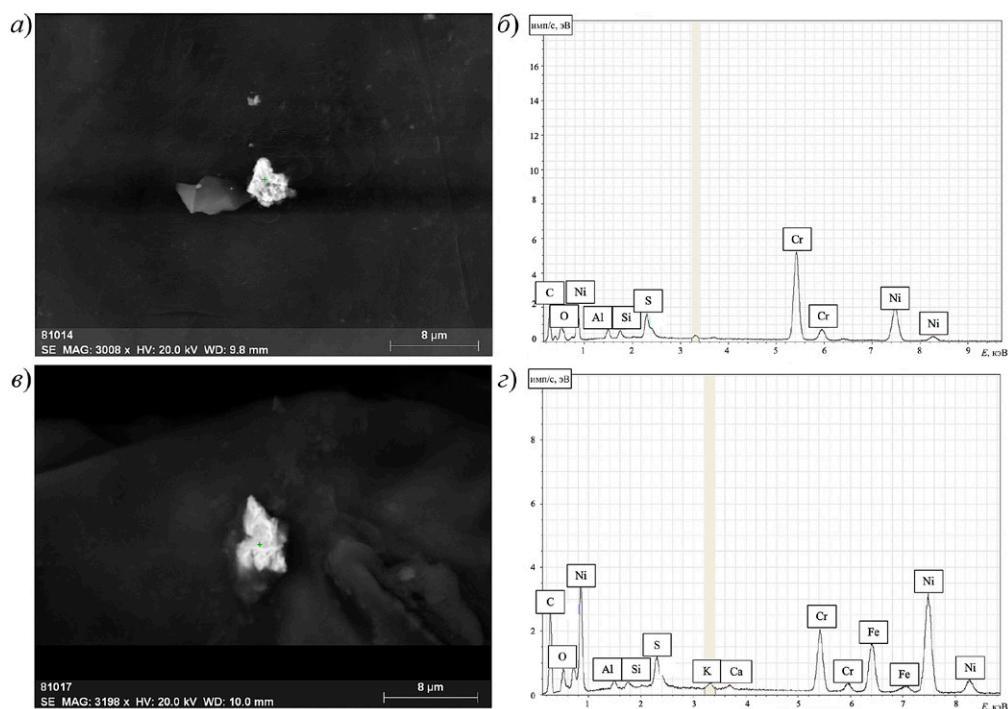


Рис. 8. Фазы интерметаллического состава Cr-Ni (а) и Ni-Cr-Fe (в) на поверхности листа тополя вблизи крупных автомагистралей и их энергодисперсионные спектры (б и з соответственно)

Железнодорожные пути и сортировочные станции представляют собой существенный источник микрочастиц, содержащих Fe, Cr, Co, Zn, Cu и сажу, которые оказывают влияние на качество атмосферного воздуха [27]. Формируясь в

результате трения металлических поверхностей железнодорожных путей и эксплуатации дизельных двигателей тепловозов, эти частицы поступают в атмосферу [28]. При исследовании проб листьев тополя, отобранных возле перегрузочной железнодорожной станции в микрорайоне Дёма, методом СЭМ обнаружены Fe-содержащие частицы (рис. 9).

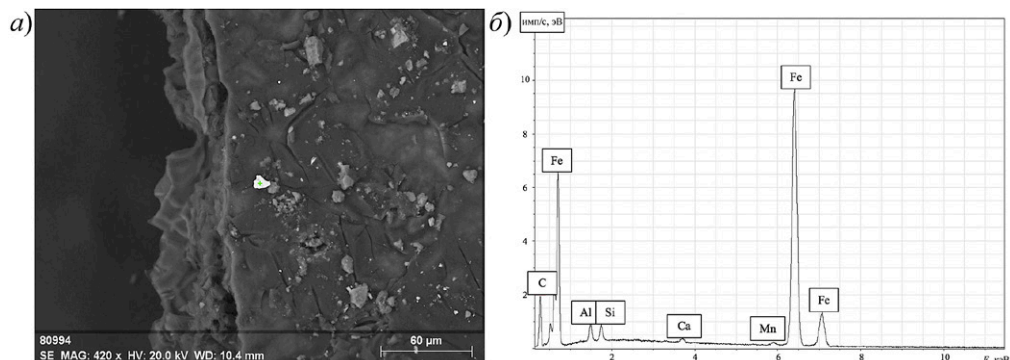


Рис. 9. Fe-содержащие фаза (а) на поверхности листа тополя в микрорайоне Дёма и ее энергодисперсионный спектр (б)

2.6. Суммарный показатель загрязнения ($Z_{\text{спз}}$) варьируется от 6 до 96 единиц (медианное значение – 31 ед.) и показывает низкий уровень на большей части территории города, средний уровень загрязнения выявлен в 30 % проб (рис. 10).

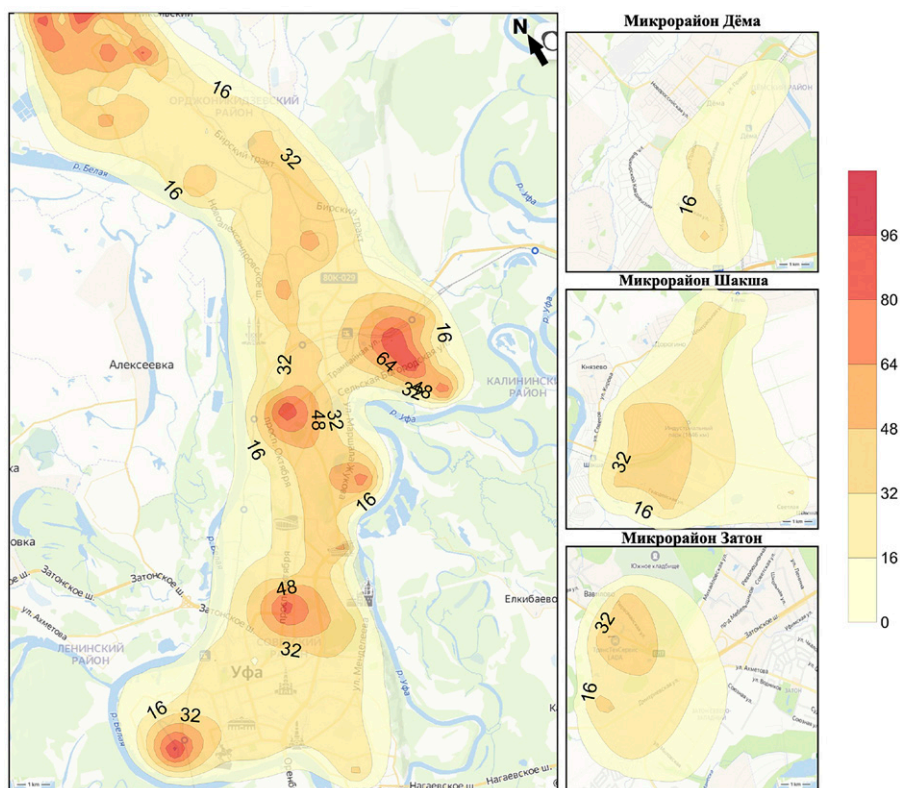


Рис. 10. Карта пространственного распределения значений суммарного показателя загрязнения (ед.)

Пространственное распределение данного показателя указывает, что территории с максимальными значениями расположены вблизи основных промышленных предприятий города (НПЗ, УМПО).

Табл. 2

Степень загрязнения почв согласно показателю $Z_{\text{спз}}$

Категория (уровень) загрязнения	Значение $Z_{\text{спз}}$
Допустимая (низкий)	<16
Умеренно опасная (средний)	16–32
Опасная (высокий)	32–128
Чрезвычайно опасная (очень высокий)	>128

Примечание: категоризация почв по значениям ($Z_{\text{спз}}$) представлена согласно СанПиН 2.1.7.1287-03 [29].

В пределах города выявлено пять районов, в которых наблюдаются высокие значения $Z_{\text{спз}}$. Три из них расположены в Орджоникидзевском районе, где находятся нефтеперерабатывающие заводы ($Z_{\text{спз}}$ – до 96 ед.) и УМПО ($Z_{\text{спз}}$ – до 89 ед.). В южной части города выделено две зоны со значениями $Z_{\text{спз}}$ (до 48 ед.). Вероятнее всего, это связано с интенсивной транспортной нагрузкой в данной части города, так как выделенные ореолы приурочены к крупным транспортным развязкам. В отдаленных микрорайонах (Дёма, Затон и Шакша) значения $Z_{\text{спз}}$ не превышают 32 ед., что соответствует низкому и среднему уровню загрязнения.

Заключение

В ходе проведенных исследований подтверждено, что урбанизация и промышленная специализация города Уфы существенно влияют на геохимические особенности растительных объектов. Особенно ярко это проявляется вокруг крупных промышленных предприятий, где выявлены высокие концентрации металлов (Cr, Co, Zn, As, Ta) и других химических элементов (Br, La, Ce, Nd) в золе листьев тополя.

Высокое содержание ряда химических элементов в золе листьев тополя связано с близостью их расположения с объектами машиностроения (Co, Cr и Ta), нефтехимии и нефтепереработки (легкие РЗЭ), теплоэнергетики (As, Br), а также автомобильным и железнодорожным транспортом (Cr, Fe).

Кроме того, на поверхности листьев тополя обнаружены индикаторные микроминеральные частицы: фосфаты РЗЭ – вблизи НПЗ, соединения Ti и W – в зоне влияния УМПО, Cr-Ni, Ni-Cr-Fe – вокруг крупных транспортных развязок, Fe – сортировочные железнодорожные станции. Суммарный показатель загрязнения на большей части территории свидетельствует о допустимой и умеренно опасной степени загрязнения (< 32 ед.), однако в районах расположения предприятий нефтепереработки и цехов УМПО выделяются ореолы со значениями 89 и 96 ед., близкими к чрезвычайно опасной категории загрязнения (128 ед.).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0010). Анализ ртуты выполнен в рамках бюджетного проекта ИМКЭС СО РАН (г. Томск).

Авторы выражают благодарность А.Ф. Судыко и Л.Ф. Богутской за проведение нейтронно-активационного анализа, а также к. г.-м. н. Е.Е. Ляпиной и к. г.-м. н. С.С. Ильенку за консультации по атомно-абсорбционному анализу и сканирующей электронной микроскопии соответственно.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Сокольская Е.В., Кочуров Б.И. Геоэкология города: модели качества среды. М.: ИНФРА-М, 2021. 185 с.
2. Лобанов Н.Н. Охрана атмосферного воздуха. Ижевск: Ижевский государственный сельскохозяйственный институт, 1982. 82 с.
3. Данчева А.В., Залесов С.В., Назарова В.В. Оценка состояния среды придорожных территорий города Тюмень на основе использования методов биоиндикации // Известия СПбЛТА. 2022. Вып. 240. С. 47–63. <https://doi.org/10.21266/2079-4304.2022.240.47-63>.
4. Бакулин В.Т. Использование тополя в озеленении промышленных городов Сибири: краткий анализ проблемы // Сиб. экол. журн. 2005. Т. 12, Вып. 4. С. 563–571.
5. Цветкова Н.В. Влияние антропогенных факторов на морфологические особенности листового аппарата тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии. 2023. Т. 22. Вып. 1. С. 405–408. <https://doi.org/10.14258/pbssm.2023078>.
6. Aryal N., Reinhold D.M. Reduction of metal leaching by poplars during soil treatment of wastewaters: Small-scale proof of concept studies // Ecol. Eng. 2015. V. 78. P. 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.020>.
7. Юсупов Д.В. Методология биогеохимической индикации урбанизированных и горнопромышленных территорий на основе анализа древесной растительности: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Томск, 2022. 344 с.
8. Levei L., Cadar O., Babalau-Fuss V., Kovacs E., Torok A.I., Levei E.A., Ozunu A. Use of black poplar leaves for the biomonitoring of air pollution in an urban agglomeration. Plants. 2021. V. 10, No 3. Art. 548. <https://doi.org/10.3390/plants10030548>.
9. Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Робертус Ю.В., Радомская В.И., Павлова Л.М., Судыко А.Ф. Бром в листьях тополя урбанизированных территорий: природные и антропогенные источники поступления // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 1. С. 76–87. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/3001>.
10. Турсуналиева Е.М. Содержание и ореолы рассеяния ртути в листьях тополя в городах Сибири // Вопросы естествознания. 2018. Т. 17, Вып. 3. С. 131–136.
11. Эдер Л.В., Филимонова И.В., Проворная И.В., Мамахатов Т.М. Состояние нефтяной промышленности России: добыча, переработка, экспорт // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2016. Вып. 6. С. 41–51.
12. Рихванов Л.П., Юсупов Д.В., Барановская Н.В., Ялалтдинова А.Р. Элементный состав лисы тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 6. С. 58–63. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-6-58-63>.
13. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М.: Стандартинформ, 2010. 12 с.
14. Li Q., Fu X., Peng X., Wang W., Badia A., Fernandez R.P., Cuevas C.A., Mu Y., Chen J., Jimenez J.L., Wang T., Saiz-Lopez A. Halogens enhance haze pollution in China // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55, No 20. P. 13625–13637. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01949>.

15. Варфоломеев М.С. Решение технологических проблем повышения надежности и качества литых изделий ответственного назначения из титановых сплавов. М.: ПРОБЕЛ-2000, 2017. 72 с.
16. Гончаров Г.А., Соктоев Б.Р., Фархутдинов И.М. Эколого-геохимическая оценка состояния почвенного покрова на территории города Уфы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334, № 11. С. 61–79. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/11/4307>.
17. Макаρχук Г.В., Лазарева Т.П. Применение металлов в военном деле // Актуальные проблемы военно-научных исследований. 2021. № 2 (14). С. 423–432.
18. Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A., Lata J.-C., Kim J., Shakhova T.S. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia) // Environ. Technol. 2018. V. 39, No 18. P. 2288–2303. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1354075>.
19. Koltun P., Tharumarajah A. Life cycle impact of rare earth elements // ISRN Metall. 2014. V. 2014, No 1. Art. 907536. <https://doi.org/10.1155/2014/907536>.
20. Rabha S., Subramanyam K.S.V., Sawant S.S., Saikia B.K. Rare-earth elements and heavy metals in atmospheric particulate matter in an urban area // ACS Earth Space Chem. 2022. V. 6, No 7. P. 1725–1732. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00009>.
21. Дорохова Л.А., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Барановская Н.В., Радомская В.И., Павлова, Л.М. Редкоземельные элементы и формы их нахождения в пылевых выпадениях на поверхности листьев тополя как индикаторы геологической среды и техногенеза // Разведка и охрана недр. 2020. №. 12. С. 57–66.
22. Снежко С.И., Шевченко О.Г. Источники поступления тяжелых металлов в атмосферу // Ученые записки РГГМУ. 2011. № 18. С. 35–37.
23. Лукин В.И., Оспенникова О.Г., Ковальчук В.Г., Даутов С.Х., Сунов А.В., Саморуков М.Л. Метод линейной сварки трением сочетания жаропрочных никелевых сплавов ВКНА-1ВР с ЭП975-ИД // Научные технологии в машиностроении. 2016. Т. 57, № 3. С. 28–34. <https://doi.org/10.12737/18078>.
24. Hannun R.M., Razzaq A.H.A. Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and treatment: A review // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2022. V. 1002. Art. 012008. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1002/1/012008>.
25. Rosselot K.S., Allen D.T., Ku A.Y. Comparing greenhouse gas impacts from domestic coal and imported natural gas electricity generation in China // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V. 9, No 26. P. 8759–8769. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01517>.
26. Стадничук Н., Рангулов Р. Проблема загруженности пересечений главных артерий г. Уфа на примере кольцевой развязки на Центральном рынке // Архиворт. 2016. № 2 (4). С. 37–42.
27. Radziemska M., Gusiatin Z.M., Kowal P., Bęś A., Majewski G., Jeznach-Steinhagen A., Mazur Z., Liniauskienė E., Brtnický M. Environmental impact assessment of risk elements from railway transport with the use of pollution indices, a biotest and bioindicators // Hum. Ecol. Risk Assess. 2021. V. 27, No 2. P. 517–540. <https://doi.org/10.1080/10807039.2020.1736984>.
28. Seo J.-W., Hur H.-M., Kwon S.-J. Effect of mechanical properties of rail and wheel on wear and rolling contact fatigue // Metals. 2022. V. 12, No 4. Art. 630. <https://doi.org/10.3390/met12040630>.
29. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы и грунтов. Постановление главного государственного санитарного врача РФ от 17.04.2003. № 53. 16 с.

Поступила в редакцию 28.03.2024

Принята к публикации 25.05.2024

Гончаров Гавриил Александрович, инженер отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

пр. Ленина, д. 30, г. Томск, 634050, Россия

E-mail: gavriil.goncharov@gmail.com

Соктоев Булат Ринчинович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

просп. Ленина, д. 30, г. Томск, 634050, Россия

E-mail: bulatsoktoev@tpu.ru

Ляпина Елена Евгеньевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики климатических систем

Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук

пр. Академический, д. 10/3, г. Томск, 634055, Россия

E-mail: eeldv@mail.ru

Фархутдинов Исхак Мансурович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ученый секретарь

Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского Российской академии наук

ул. Моховая, стр. 11, г. Москва, 125009, Россия

E-mail: iskhakgeo@gmail.com

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 476–494

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.476-494

Ecological and Geochemical Assessment of the Urban Environment in the Ufa City Based on the Study of Poplar Leaves (*Populus balsamifera* L.)

G.A. Goncharov^{a*}, B.R. Soktoev^{a**}, E.E. Lyapina^{b***}, I.M. Farhutdinov^{c****}

^aTomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

^bInstitute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

^cVernadsky State Geological Museum, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

E-mail: ^{*}gavriil.goncharov@gmail.com, ^{**}bulatsoktoev@tpu.ru, ^{***}eeldv@mail.ru,
^{****}iskhakgeo@gmail.com

Received March 28, 2024; Accepted May 25, 2024

Abstract

Assessing the ecological and geochemical state of urban areas is important for ensuring their sustainable development, maintaining public health, and protecting the natural environment. In this article, the ecological and geochemical features of the Ufa city were studied by investigating the elemental composition of poplar leaves (*Populus balsamifera* L.) using instrumental neutron activation analysis, atomic absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, and mapping (spatial distribution of geochemical indicators and concentrations of key chemical elements). The main pollutants (As, Br, Cr, Zn, Co, La, Ce, Nd, and Ta) from oil refining, heat power engineering, and machine building industry were identified. Depending on the source of anthropogenic activity, various micro-mineral phases on the surface of poplar leaves were found: rare earth phosphates associated with oil refining and petrochemical

industry, native metals (W, Ti) resulting from machine building, and intermetallic compounds linked to the areas with heavy traffic (Cr-Ni, Ni-Cr-Fe).

Keywords: bioindication, poplar leaves, Ufa, ecological and geochemical assessment, metal processing, petrochemical complex

Acknowledgments. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FSWW-2023-0010). The mercury analysis was performed as part of the budget project of the Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia).

We thank A.F. Sudyko and L.F. Bogutskaya for their assistance with the neutron-activation analysis, as well as E.E. Lyapina (PhD in Geology and Mineralogy) and S.S. Il'enok (PhD in Geology and Mineralogy) for their guidance on atomic absorption spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

- Fig. 1. Map showing the locations of the largest industrial enterprises in the Ufa city and the poplar leaf sampling sites.
- Fig. 2. Median, maximum, and minimum concentrations of chemical elements in the poplar leaves from the Ufa city.
- Fig. 3. Dendrogram of the correlation matrix of chemical elements found in the poplar leaf ash (Ward method, 1-Pearson r (0.14) = 0.86; 104 samples).
- Fig. 4. Two-dimensional plot of factor loadings for the elemental composition of the poplar leaves.
- Fig. 5. Map showing the spatial distribution of some chemical elements found in the poplar leaf ash across the area of the Ufa city: *a*) Nd; *b*) Co; *c*) Br; *d*) Cr.
- Fig. 6. REE-containing phase on the surface of the poplar leaf from the area affected by the Ufa oil refinery plant (*a*) and its energy dispersive spectrum (*b*).
- Fig. 7. W- (*a*) and Ti-containing (*c*) phases on the surface of the poplar leaf from the area affected by the Ufa Engine Industrial Association and their energy dispersive spectra (*b* and *d*, respectively).
- Fig. 8. Intermetallic phases of Cr-Ni (*a*) and Ni-Cr-Fe (*c*) on the poplar leaf surface from the area near the arterial roads of the Ufa city and their energy dispersive spectra (*b* and *d*, respectively).
- Fig. 9. Fe-containing phase (*a*) on the surface of the poplar leaf from the Dema microdistrict of the Ufa city and its energy dispersive spectrum (*b*).
- Fig. 10. Map showing the spatial distribution of the overall pollution index values (units).

References

1. Sokol'skaya E.V., Kochurov B.I. *Geoekologiya goroda: modeli kachestva sredy* [Geoecology of the City: Models of Environmental Quality]. Moscow, INFRA-M, 2021. 185 p. (In Russian)
2. Lobanov N.N. *Okhrana atmosfernogo vozdukha* [Protection of the Atmospheric Air]. Izhevsk, Izhevsk. Gos. S-kh. Inst., 1982. 82 p. (In Russian)
3. Dancheva A.V., Zalesov S.V., Nazarova V.V. Assessing the environmental condition of roadside areas in the city of Tyumen using bioindication methods. *Izv. SPbLTA*, 2022, no. 240, pp. 47–63. <https://doi.org/10.21266/2079-4304.2022.240.47-63>. (In Russian)
4. Bakulin V.T. Use of poplar in the landscaping of industrial cities of Siberia: A brief analysis of the problem. *Sibi. Ekol. Zh.*, 2005. vol. 12, no. 4, pp. 563–571. (In Russian)
5. Tsvetkova N.V. The influence of anthropogenic factors on the morphological features of the leaf apparatus in balsam poplar (*Populus balsamifera* L.). *Probl. Bot. Yuzhn. Sib. Mong.*, 2023. vol. 22, no. 1, pp. 405–408. <https://doi.org/10.14258/pbssm.2023078>. (In Russian)
6. Aryal N., Reinhold D.M. Reduction of metal leaching by poplars during soil treatment of wastewaters: Small-scale proof of concept studies. *Ecol. Eng.*, 2015. vol. 78. pp. 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.020>.

7. Yusupov D.V. Methodology for biogeochemical indication of urban and mining areas based on the analysis of woody vegetation. *Doct. Geol.-Mineral. Sci. Diss.* Tomsk, 2022. 344 p. (In Russian)
8. Levei L., Cadar O., Babalau-Fuss V., Kovacs E., Torok A.I., Levei E.A., Ozunu A. Use of black poplar leaves for the biomonitoring of air pollution in an urban agglomeration. *Plants*, 2021. vol. 10, no. 3, art. 548. <https://doi.org/10.3390/plants10030548>.
9. Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Robertus Yu.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Sudyko A.F. Bromine in the poplar leaves of urban areas: Natural and anthropogenic sources of scattering. *Izv. Tomsk. Polytech. Univ. Inzh. Georesur.*, 2021. vol. 332, no. 1. pp. 76–87. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/3001>. (In Russian)
10. Tursunaliyeva E.M. Content and dispersion halos of mercury in poplar leaves from Siberian cities. *Vopr. Estestvozn.*, 2018, vol. 17, no. 3, pp. 131–136. (In Russian)
11. Eder L.V., Filimonova I.V., Provornaya I.V., Mamakhatov T.M. The state of the Russian oil industry: Production, refining, and export. *Mineral. Resur. Ross. Ekon. Upr.*, 2016, vol. 6, pp. 41–51. (In Russian)
12. Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Yalaltdinova A.R. The elemental composition of poplar foliage as a biogeochemical indicator of the industrial specialization of urban systems. *Ekol. Prom. Ross.*, 2015. vol. 19, no. 6. pp. 58–63. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-6-58-63>. (In Russian)
13. State Standard 26929-94. Raw material and food stuffs. Preparation of samples. Decomposition of organic matters for analysis of toxic elements. Moscow, Standartinform, 2010. 12 p. (In Russian)
14. Li Q., Fu X., Peng X., Wang W., Badia A., Fernandez R.P., Cuevas C.A., Mu Y., Chen J., Jimenez J.L., Wang T., Saiz-Lopez A. Halogens enhance haze pollution in China. *Environ. Sci. Technol.* 2021, vol. 55, no. 20, pp. 13625–13637. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01949>.
15. Varfolomeev M.S. *Reshenie tekhnologicheskikh problem povysheniya nadezhnosti i kachestva litykh izdelii otvetstvennogo naznacheniya iz titanovykh splavov* [Solving the Technological Problems of Increasing Reliability and Quality of Titanium Alloy Castings]. Moscow, PROBEL-2000, 2017. 72 p. (In Russian)
16. Goncharov G.A., Soktoev B.R., Farkhutdinov I.M. Ecological and geochemical assessment of soil cover in the Ufa city. *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesur.*, 2023, vol. 334, no. 11, pp. 61–79. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/11/4307>. (In Russian)
17. Makarchuk G.V., Lazareva T.P. Using metals in military affairs. *Aktual. Probl. Voenno-Nauchn. Issled.*, 2021, no. 2 (14), pp. 423–432. (In Russian)
18. Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A., Lata J.-C., Kim J., Shakhova T.S. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia). *Environ. Technol.*, 2018, vol. 39, no. 18, pp. 2288–2303. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1354075>.
19. Koltun P., Tharumarajah A. Life cycle impact of rare earth elements. *ISRN Metall.*, 2014, vol. 2014, no. 1, art. 907536. <https://doi.org/10.1155/2014/907536>.
20. Rabha S., Subramanyam K.S.V., Sawant S.S., Saikia B.K. Rare-earth elements and heavy metals in atmospheric particulate matter in an urban area. *ACS Earth Space Chem.*, 2022, vol. 6, no. 7, pp. 1725–1732. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00009>.
21. Dorokhova L.A., Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F., Baranovskaya N.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M. Rare-earth elements and their forms in dust precipitations on poplar leaves surface as indicators of geological environment and technogenesis. *Razved. Okhr. Nedr.*, 2020, no. 12, pp. 57–66. (In Russian)
22. Snezhko S.I., Shevchenko O.G. Emission sources of heavy metals to the atmosphere. *Uch. Zap. RGGMU*, 2011, no. 18, pp. 35–37. (In Russian)
23. Lukin V.I., Ospennikova O.G., Kovalchuk V.G., Dautov S.H., Supov A.V., Samorukov M.L. Friction seam welding technique with the use of the BKHA-1BP with AP975-ID high-temperature nickel alloys. *Naukoemkie Tekhnol. Mashinostr.*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 28–34. <https://doi.org/10.12737/18078>. (In Russian)

24. Hannun R.M., Razzaq A.H.A. Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and treatment: A review. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2022, vol. 1002, art. 012008. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1002/1/012008>.
25. Rosselot K.S., Allen D.T., Ku A.Y. Comparing greenhouse gas impacts from domestic coal and imported natural gas electricity generation in China. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, vol. 9, no. 26, pp. 8759–8769. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01517>.
26. Stadnichuk N., Rangulov R. The problem of traffic congestion at the hubs of major arteries in the Ufa city (a case study of the roundabout at the central market). *Arkhyort*, 2016, no. 2 (4), pp. 37–42. (In Russian)
27. Radziemska M., Gusiatin Z.M., Kowal P., Bęś A., Majewski G., Jeznach-Steinhagen A., Mazur Z., Liniauskienė E., Brtnický M. Environmental impact assessment of risk elements from railway transport with the use of pollution indices, a biotest and bioindicators. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 2021, vol. 27, no. 2, pp. 517–540. <https://doi.org/10.1080/10807039.2020.1736984>.
28. Seo J.-W., Hur H.-M., Kwon S.-J. Effect of mechanical properties of rail and wheel on wear and rolling contact fatigue. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 4, art. 630. <https://doi.org/10.3390/met12040630>.
29. Sanitary Rules and Norms 2.1.7.1287-03. Sanitary and epidemiological requirements for soil quality. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation dated April 17, 2003. No. 53. 16 p. (In Russian)

Для цитирования: Гончаров Г.А., Соктоев Б.Р., Ляпина Е.Е., Фархутдинов И.М. Эколого-геохимическая оценка состояния территории города Уфы по данным изучения листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 476–494. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.476-494>.

For citation: Goncharov G.A., Soktoev B.R., Lyapina E.E., Farhutdinov I.M. Ecological and geochemical assessment of the urban environment in the Ufa city based on the study of poplar leaves (*Populus balsamifera* L.). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 476–494. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.476-494>. (In Russian)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.422

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.495-512

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ В 2012–2021 ГГ.

Д.Р. Светашева¹, М.А. Очеретный¹, О.И. Бакун²

¹ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»,
г. Астрахань, 414024, Россия

²ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», г. Астрахань, 414000, Россия

Аннотация

Представлены результаты оценки загрязнения донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами на основе данных за период 2012–2021 гг. С помощью общепринятых индексов определены концентрация и уровень загрязнения тяжелыми металлами в рамках производственного экологического мониторинга лицензионного участка недропользования в северной части Каспийского моря. Для каждого из рассматриваемых тяжелых металлов (цинк, медь, свинец, кадмий, никель, железо и марганец) установлен диапазон концентраций и отмечена высокая пространственная и временная изменчивость. Показано, что содержание исследуемых металлов в осадках в среднем не превышает зарубежные нормативы качества донных отложений. При этом осадки Северного Каспия в целом слабо загрязнены тяжелыми металлами, хотя можно выделить районы с их высоким содержанием, в частности, северо-западный район исследуемого участка с повышенным содержанием железа и центральный район с максимальными концентрациями свинца и кадмия. Статистический анализ геохимических параметров выявил ряд закономерностей распределения тяжелых металлов в донных отложениях.

Ключевые слова: Каспийское море, Северный Каспий, донные отложения, тяжелые металлы, допустимые концентрации, фактор обогащения, индекс геоаккумуляции, индекс нагрузки загрязняющими веществами

Введение

К настоящему времени накоплен богатый опыт в области оценки содержания тяжелых металлов в донных отложениях. Большой объем информации и исследований, использование различных методов и подходов, как правило, приводят к некоторым сложностям в трактовке имеющихся данных [1–7].

В литературе выделяют несколько основных механизмов связывания и аккумуляции тяжелых металлов. В первую очередь к ним относят адсорбцию на донных отложениях, осаждение непосредственно металлической составляющей осадка и соосаждение с оксидами железа и марганца, а также карбонатами. Аккумуляция металлов в донных отложениях в значительной мере зависит от типа отложений, при этом наибольшей сорбционной способностью обладают мелкодисперсные фракции донных отложений, что подтверждается многими

исследованиями [3–7]. Исключение составляют донные отложения, обогащенные гидроксидами железа и марганца, для которых высокие концентрации связанных с этими гидроксидами металлов могут быть обнаружены и в песчаных фракциях [8–10]. Степень влияния гидроксидов железа и марганца на сорбцию металлов определяется способностью этих природных сорбентов покрывать тонким слоем поверхность других частиц твердого осадка, что значительно увеличивает их сорбционную площадь [11]. Гидрологические условия, а также скорость течения и прогрева воды на малых глубинах, интенсивность которых может изменяться в различные сезоны года, оказывают влияние на аккумуляцию металлов в донных отложениях.

Окислительно-восстановительные процессы и изменение pH являются движущими силами миграции и обмена тяжелых металлов в донных отложениях [12]. Редокс-процессы приводят к изменению валентности металлов и формы их существования. Окислительные условия и понижение pH повышают мобильность некоторых металлов, например ртути, цинка, свинца, меди и кадмия, в то время как мобильность марганца и железа снижается. Считается, что определяющее влияние на эти взаимосвязи оказывает pH [7].

Среди методов изучения форм существования тяжелых металлов, помимо прямых методов количественного химического анализа, наибольшее распространение получили статистическая обработка данных и регрессионный анализ. Кроме того, геохимический подход, описанный Дж. Ферстнером [12] подразумевает оценку донных отложений с позиции их качества.

Исследования содержания тяжелых металлов в донных отложениях восточного побережья Индии в 2023 г. показали значительную загрязненность последних свинцом и цинком, а также умеренную загрязненность медью, хромом и никелем вследствие интенсивного антропогенного воздействия. Корреляционный анализ показал положительную связь между концентрациями железа, хрома и цинка перед сезоном дождей, а после него – между концентрациями железа и никеля. Отмечено, что накопление тяжелых металлов в донных отложениях носит сезонный характер [13]. К такому же выводу пришли и авторы исследований тяжелых металлов в донных отложениях портовых зон прибрежного региона Дигха Западной Бенгалии в 2020 г. на основании многолетних данных об изменении физико-химических параметров среды и концентраций тяжелых металлов [14]. Статистический анализ результатов исследований донных отложений восточного побережья Красного моря (Саудовская Аравия) в 2020 г. показал положительную корреляцию содержания железа и марганца со всеми тяжелыми металлами [15].

В осадках озера Карун (Египет) [16] и в донных отложениях в нижнем течении реки Чанцзян (Китай) [17] также выявлена устойчивая прямая зависимость между концентрациями кобальта, хрома, меди, никеля и цинка, фракционным составом донных отложений и содержанием оксидов железа и алюминия. В керновых отложениях приливно-отливной зоны Цзянсу (Китай) содержание большей части тяжелых металлов положительно коррелирует с концентрациями алюминия и железа [18].

На основании многолетних данных по содержанию тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря установлен высокий уровень прямых корреляционных связей между содержанием соединений меди, органическо-

го углерода, никеля и цинка [19]. В донных отложениях Черного моря у восточного побережья Турции результаты статистического анализа не выявили определенной тенденции в зависимости концентрации тяжелых металлов от типа отложений [20]. При этом авторы исследования предполагают, что уровень тяжелых металлов в этом регионе связан с особенностями поступления взвешенного вещества в море в результате эрозии земель. Такие же выводы были получены при изучении тяжелых металлов в осадках северо-восточного побережья Вьетнама [21].

В исследованиях донных отложений Северного Каспия в 1998–2003 гг. отмечается, что концентрации тяжелых металлов невелики по сравнению с другими водоемами за исключением содержания высокотоксичных кадмия и ртути. Такая тенденция связана с режимом осадконакопления Каспийского моря, который находится под влиянием твердого стока р. Волги и волновых процессов [22].

Задача настоящего исследования состояла в комплексной оценке качества донных отложений северной части Каспийского моря (2012–2021 гг.) по содержанию тяжелых металлов и выявлении некоторых закономерностей их распределения.

1. Материалы и методы

Исследования проводили в рамках производственного экологического мониторинга в российском секторе Северного Каспия. Отбор проб донных отложений на станциях производился дважды в год (в весенний и осенний периоды) в течение 10 лет (2012–2021 гг.) в границах лицензионного участка «Северный» ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть». Исследованиями было охвачено 34 станции мониторинга. Таким образом, в ходе исследования проанализировано 1180 проб донных отложений.

Массовую долю тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с РД 52.10.775-2013 [23]. Гранулометрический состав донных отложений устанавливали согласно ГОСТ 12536-2014 [24].

Оценку качества и степень загрязненности донных отложений проводили в соответствии с канадскими стандартами качества (для цинка, меди, свинца и кадмия) и «Голландскими листами» (для никеля), а для железа и марганца допустимые уровни в настоящее время не установлены [22, 25, 26].

Для характеристики уровня загрязнения донных отложений металлами использовали следующие индексы: индекс загрязненности (MPI – metal pollution index), фактор обогащения (enrichment factor – EF), индекс нагрузки загрязняющими веществами (pollution load index – PLI), индекс геоаккумуляции (geoaccumulation index – I_{geo}) [27–31].

Анализ полученных данных проводили с помощью стандартных статистических инструментов Excel (Microsoft Corp., США). Нахождение функциональных зависимостей между параметрами осуществлялось с помощью корреляционного и регрессионного анализа. Карты построены в программе QGIS v.3.16.1.

2. Результаты и их обсуждение

Для выявления закономерностей, характерных для донных отложений Северного Каспия, необходим подробный анализ распределения концентраций тяжелых

металлов. В целом, осредненные за период 2012–2021 гг. концентрации тяжелых металлов уменьшаются в следующем ряду $Fe > Mn > Zn > Ni > Pb > Cu > Cd$.

За десятилетний период наблюдений выявлено, что концентрации тяжелых металлов характеризуются высокой временной изменчивостью. Межгодовая и сезонная динамика средних величин концентраций тяжелых металлов представлена на рис. 1.

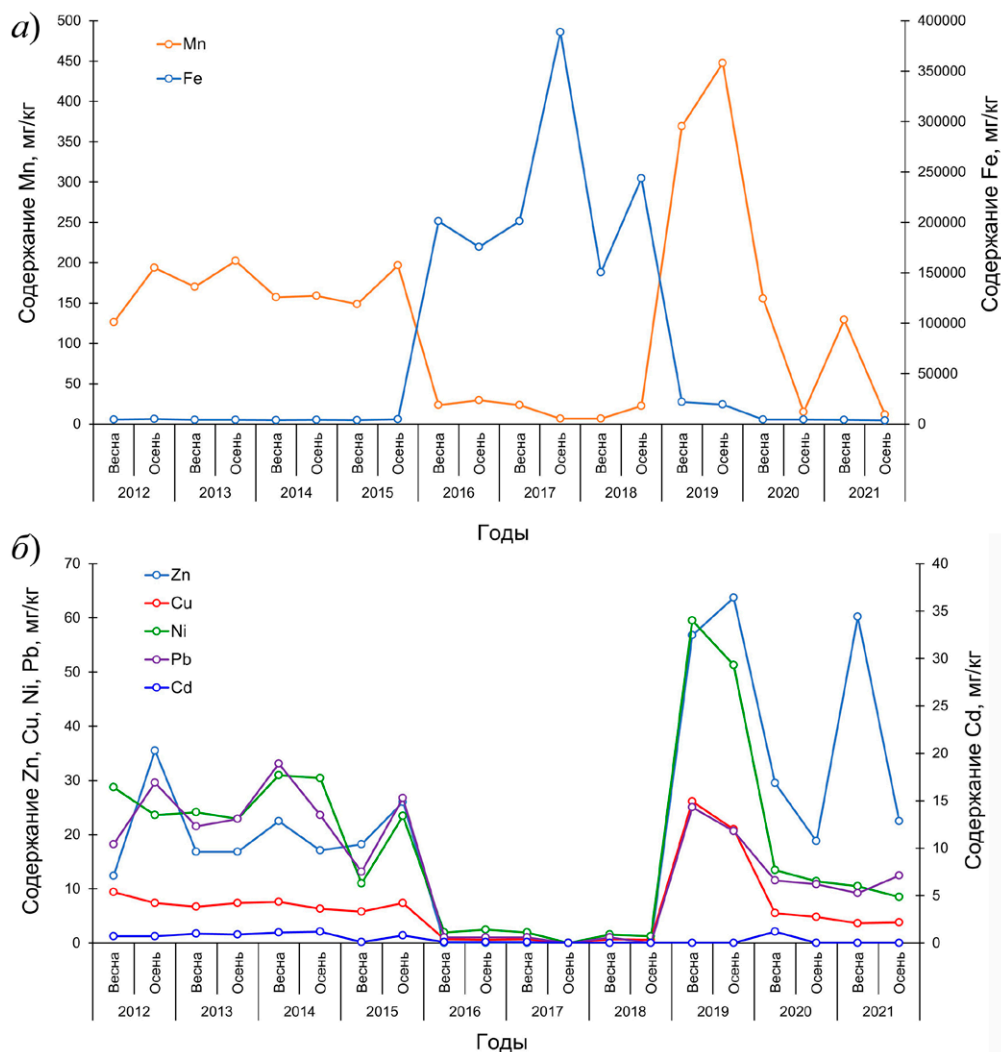


Рис. 1. Межгодовая динамика средних величин содержаний марганца и железа (а), цинка, меди, никеля, свинца и кадмия (б) в донных отложениях Каспийского моря

Самые высокие концентрации железа в рассматриваемом периоде приходятся на осень 2017 г. (388824 мг/кг) и осень 2018 г. (243529 мг/кг). Максимальные концентрации марганца в донных отложениях наблюдаются в 2019 г. Содержание марганца в этот период достигало 448 мг/кг, а самые низкие значения (6.60 мг/кг) отмечены в период 2017–2018 гг. В это же время наблюдаются наименьшие концентрации цинка, меди, никеля и свинца. При этом минимальные концентрации цинка, меди, никеля, свинца и кадмия находятся на уровне следовых количеств.

Максимальные концентрации цинка наблюдались осенью 2019 г. (63.7 мг/кг), меди (26.1 мг/кг) и никеля (29.3 мг/кг) – весной 2019 г., свинца – весной 2014 г., а кадмия – осенью 2014 г. и весной 2020 г.

Судя по графикам, для тяжелых металлов характерны значительные сезонные флуктуации, что подтверждается высокими значениями стандартного отклонения от среднего: для Fe – 103%, Cu – 109%, Ni – 101%, Pb – 59%, Cd – 75%, Mn – 99%.

Поскольку в России пока не установлены национальные стандарты качества донных отложений, то для оценки степени их загрязненности в работе использованы канадские нормативы содержания тяжелых металлов (для цинка, меди, свинца и кадмия) и «Голландские листы» (для никеля, поскольку канадскими стандартами этот металл не нормируется), а для железа и марганца допустимые уровни не установлены [25]. Канадские стандарты более жесткие, чем голландские, и разработаны специально для защиты водной биоты [22, 25, 26]. Средние многолетние концентраций тяжелых металлов, их диапазон и допустимые концентрации представлены в табл. 1.

Табл. 1

Загрязненность донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами за 2012–2021 гг. и ее сопоставление с критериями канадских и голландских нормативов качества [25]

Металл	Содержание металла, мг/кг			Допустимая концентрация, мг/кг
	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	
Fe	40046	500	412000	–
Mn	130	след	1971	–
Zn	29.8	след	239	124
Cu	6.60	след	55.9	18.7
Ni	10.8	след	92.0	35.0
Pb	9.00	след	34.0	30.2
Cd	0.700	след	2.60	0.700

Анализ данных табл. 1. позволяет сделать вывод о том, что средние содержания рассматриваемых металлов в донных отложениях в исследуемый период времени не превышают значений, регламентируемых зарубежными стандартами качества. Следует отметить, что концентрации тяжелых металлов в донных отложениях превышают допустимые концентрации только на отдельных станциях и в единичных случаях за весь указанный период времени. Так, максимальное значение концентраций тяжелых металлов относительно допустимых концентраций составило 1.9 для цинка, 3.0 для меди, 2.6 для никеля, 1.1 для свинца и 3.7 для кадмия. Кроме того, сравнивая полученные результаты с литературными данными [22], можно отметить снижение концентраций некоторых тяжелых металлов относительно таковых за период 1998–2003 гг. Так, среднемноголетняя концентрация меди снизилась в 1.3 раза, кадмия – в 2.2 раза, а содержание никеля практически не изменилось. В то же время обращают на себя внимание более высокие концентрации цинка и свинца, значения которых увеличились в 2.2 и 1.4 раза соответственно по сравнению с наблюдавшимися в 1998–2003 гг.

Комплексный анализ качества донных отложений проведен с использованием индекса MPI (табл. 2), который был рассчитан как сумма отношений концентрации тяжелых металлов в донных отложениях к их допустимым концентрациям согласно канадским нормативам. Значения индекса показали, что осадки Северного Каспия в целом можно рассматривать как «чистые», однако в некоторых случаях значения MPI указывают на повышение уровня загрязнения донных отложений в 2012–2014 гг. и в 2019–2020 гг.

Табл. 2

Индекс загрязнения (MPI) донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами в 2012–2021 гг. (весенний период/осенний период)

Год	Среднее значение MPI	Максимальное значение MPI	Класс качества [22]
2012	0.47/0.54	1.02/0.99	II (III) «чистые»
2013	0.54/0.52	0.94/1.16	II (III) «чистые»
2014	0.65/0.64	1.59/1.30	II (III) «чистые»
2015	0.20/0.54	0.45/0.88	II «чистые»
2016	0.04/0.04	0.07/0.07	I «очень чистые»
2017	0.04/0.02	0.07/0.02	I «очень чистые»
2018	0.02/0.01	0.03/0.01	I «очень чистые»
2019	0.66/0.57	1.43/1.23	II (III) «чистые»
2020	0.54/0.16	1.04/0.44	II (I–III) «чистые»
2021	0.21/0.19	0.56/0.56	I (II) «очень чистые»

По значениям концентраций некоторых тяжелых металлов можно выделить районы повышенного загрязнения. Для этого использовался индекс I_{geo} [27], который рассчитывается как отношение концентрации тяжелого металла к его кларку в земной коре. В соответствии с классификацией Мюллера, донные отложения по каждому металлу можно оценивать в диапазоне от незагрязненных (< 0) до экстремально загрязненных (> 5).

На рис. 2. представлено пространственное распределение рассчитанных значений индекса геоаккумуляции (I_{geo}). Так, I_{geo} железа (рис. 2, а) в период 2012–2021 гг. говорит о том, что интенсивное накопление этого металла в донных отложениях наблюдается в северо-западной части исследуемого участка вблизи Волго-Каспийского морского судоходного канала на участках с глубинами 2–5 м, а также в районе свала глубин Мангышлакского порога на глубине 15–20 м. Значения индекса свидетельствуют о том, что именно железо наиболее активно аккумулируется в осадках. Донные отложения оцениваются от сильнозагрязненных на юго-востоке района до экстремально загрязненных на северо-западе, при этом самые высокие значения I_{geo} регистрировались в 2017 и 2018 гг.

Накопление марганца в осадках происходит более равномерно и менее интенсивно. При этом самые высокие значения I_{geo} наблюдаются в центральной зоне исследуемого участка на глубинах 5, 10 и 15 м. Осадки данного района по степени накопления марганца можно характеризовать как «незагрязненные» (рис. 2, б).

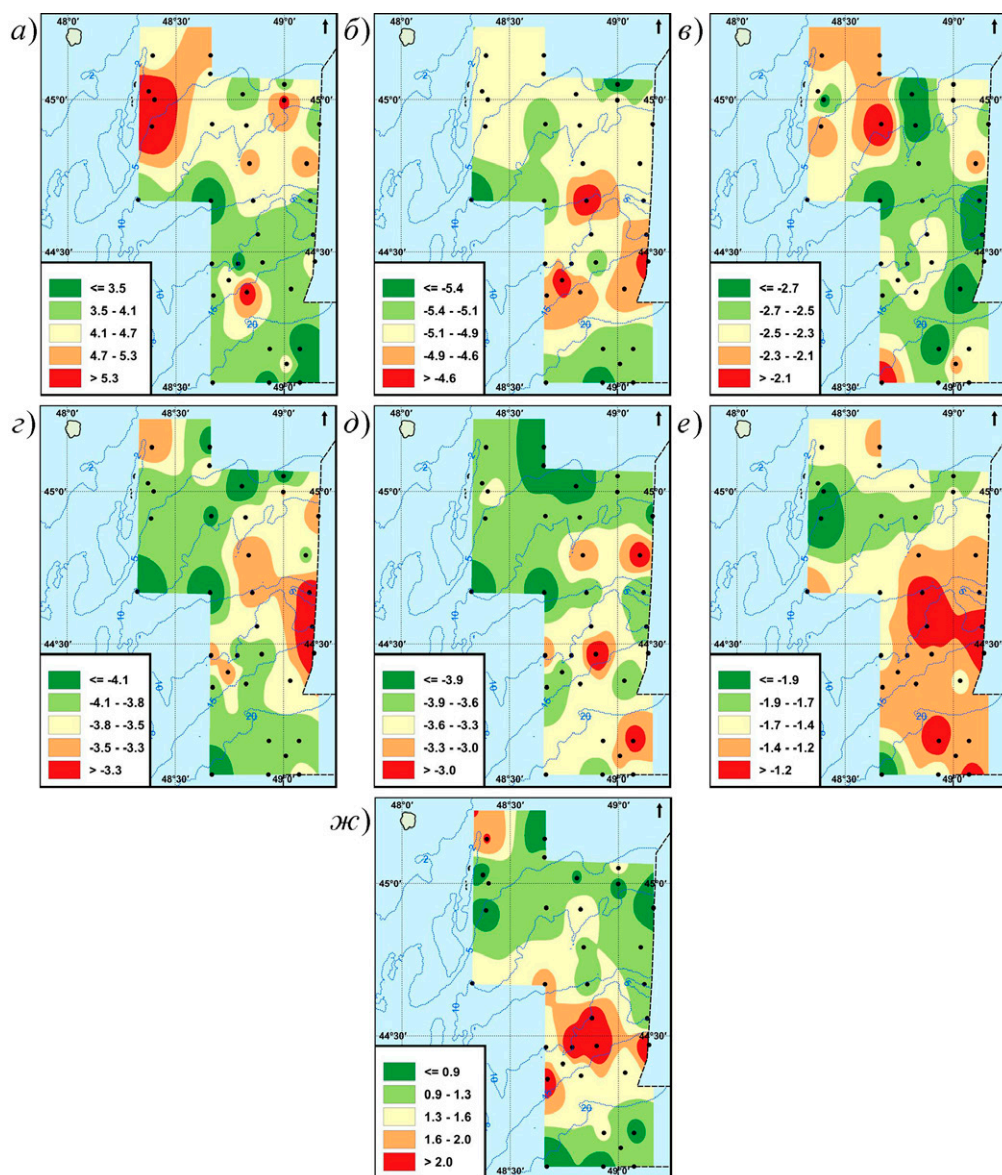


Рис. 2. Пространственное распределение индекса геоаккумуляции (I_{geo}) железа (а), марганца (б), цинка (в), меди (г), никеля (д), свинца (е) и кадмия (ж) в Северном Каспии

Распределение значений I_{geo} цинка (рис. 2, в) является хаотичным с максимальными значениями как в центральной части участка, так и в южной. По степени накопления цинка донные отложения оценены как «незагрязненные».

Наиболее интенсивное накопление меди в осадках по рассчитанным параметрам в 2012–2021 гг. наблюдается в восточной части, граничащей с акваторией соседнего государства, на глубинах 5–15 м (рис. 2, г). Такое локальное повышение интенсивности накопления может косвенно свидетельствовать о влиянии трансграничного загрязнения. По уровню геоаккумуляции меди и никеля донные осадки можно оценить как «незагрязненные». Пространственное распределение никеля носило хаотичный характер (рис. 2, д).

Наибольшие концентрации свинца и меди в донных отложениях обнаруживаются в восточной зоне исследуемого района. Там же отмечается и наиболее интенсивное накопление этого металла, однако несмотря на более высокие значения I_{geo} свинца по сравнению с другими тяжелыми металлами, осадки Северного Каспия в соответствии с принятой классификацией в целом считаются «незагрязненными» (рис. 2, е).

Самый высокий уровень накопления в донных отложениях демонстрирует кадмий. Его I_{geo} изменяется от 0.9 до 3.6 и характеризует осадки как «незагрязненные», «среднезагрязненные» и «сильнозагрязненные» (рис. 2, ж). Пространственное распределение является неоднородным, максимальные значения обнаружены на севере на глубине до 2 м и в центральной части участка на глубинах 10–15 м (рис. 2, ж). Самые высокие значения I_{geo} кадмия зарегистрированы в 2014 г. (индекс достигал значений 3.28–3.74 ед.), а осадки были отнесены к категории «сильнозагрязненных».

Результаты расчетов показывают, что в донных осадках меньше всего накапливаются марганец и медь, а больше всего – железо и самые токсичные металлы – свинец и кадмий.

Расчет фактора обогащения (EF) как отношения концентрации рассматриваемого металла и реферируемого элемента [27] проводился отдельно для каждого сезона (в весенний и осенний периоды). В исследовании в качестве реферируемого элемента использован марганец в связи с его равномерным распределением в исследуемом районе и большим числом измерений его содержания. В табл. 3 приведены результаты расчетов для всех периодов наблюдений.

Табл. 3

Оценка загрязненности донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами в 2012–2021 гг. по величине индекса EF

Сезон	Значение	Индекс EF				
		Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Весна	Среднее	2.33	0.836	1.08	2.81	22.8
	Минимальное	0	0	0	0	0
	Максимальное	52.8	7.11	9.48	10.8	87.4
Осень	Среднее	11.6	0.993	1.36	1.36	22.8
	Минимальное	0	0	0	0	0
	Максимальное	302	6.05	7.33	7.33	127

Согласно классификации [27–29] по величине EF выделяется семь классов обогащения: I ($EF < 1$) – обогащение отсутствует; II ($EF = 1 \div 3$) – незначительное обогащение; III ($EF = 3 \div 5$) – умеренное обогащение; IV ($EF = 5 \div 10$) – относительно высокое обогащение; V ($EF = 10 \div 25$) – высокое обогащение; VI ($EF = 25 \div 50$) – очень высокое обогащение; VII ($EF > 50$) – экстремально высокое обогащение.

По данным в табл. 3 можно сделать вывод, что в целом для обоих сезонов характерна высокая пространственно-временная изменчивость величин EF, которые варьируются от практически полного отсутствия обогащения до его

экстремально высокого уровня. Для донных отложений исследуемого района в 2012–2021 гг. наблюдается высокий уровень обогащения кадмием вплоть до экстремально высокого уровня при максимальных значениях ЕФ. Для меди, никеля, свинца и цинка в весенний сезон средние значения ЕФ не превышали 3, что соответствует незначительному уровню обогащения. Обращает на себя внимание ЕФ цинка, который в осенний сезон увеличивается в 5 раз по сравнению с весенним периодом и оценивается как «экстремально высокое обогащение». Наименьший уровень обогащения отмечается для меди.

Согласно литературным данным [22] в период 2012–2014 гг. осадки характеризовались высоким уровнем обогащения кадмием, средним уровнем обогащения цинком, медью и свинцом и незначительным уровнем обогащения никелем. Средние значения ЕФ кадмия и цинка за 10 лет увеличились в 2 раза, а для остальных металлов фактор обогащения имел тенденцию к снижению.

Комплексную оценку нагрузки тяжелыми металлами проводили с помощью индекса PLI, для расчета которого необходимо не менее четырех металлов. В нашей работе фактор загрязнения рассчитывали по всем исследуемым металлам (Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, Cu, Cd). На рис. 3 видны значительные различия в сезонной динамике индекса PLI, в частности, более высокие значения в весенний сезон по сравнению с осенним.

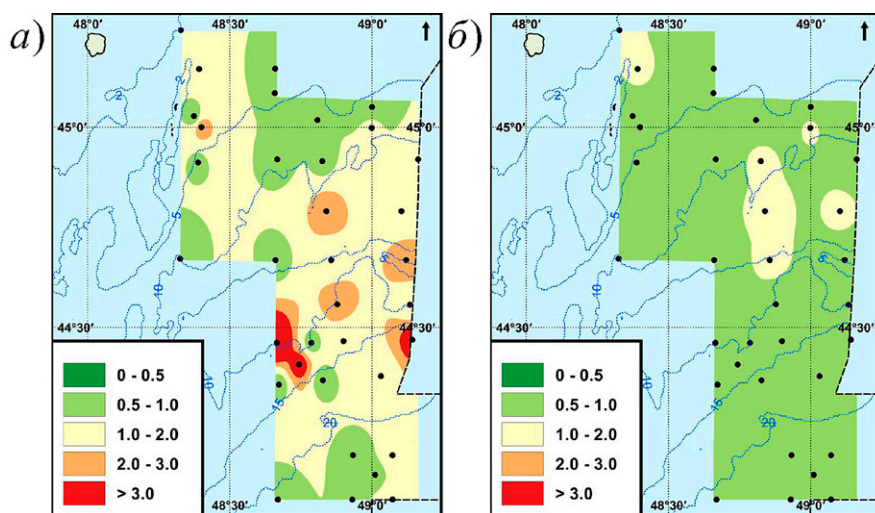


Рис. 3. Пространственное распределение индекса нагрузки загрязняющими веществами (PLI) в весеннем (а) и осеннем (б) сезонах в Северном Каспии за период 2012–2021 гг.

Результаты анализа значений индекса PLI подтверждают выводы, сделанные на основании других индексов – донные отложения исследуемого района Северного Каспия в целом незначительно загрязнены рассматриваемыми металлами. Однако в 20 % случаев отмечается ухудшение качества донных отложений, что необходимо учитывать при планировании природоохранных мероприятий. Пространственное распределение индекса нагрузки загрязняющими веществами говорит о том, что наибольшие его значения, как весной, так и осенью сосредоточены в центральной части района, в этой же зоне наблюдаются наибольшие концентрации свинца и кадмия.

Подтверждающаяся многими исследованиями связь типа донных осадков и содержания тяжелых металлов делает необходимым подробный анализ фракций донных отложений. Гранулометрический состав донных отложений (табл. 4) показывает, что в среднем за десятилетний период (2012–2021 гг.) наибольшая доля приходится на мелкодисперсные фракции, отнесенные О.К. Леонтьевым [32] к категории «мелкий песок» ($0.25 \div 0.1$ мм), а среднее многолетнее содержание этой фракции составило 32.2 % [33]. Количественная оценка глинистой фракции (< 0.001 мм) в рамках производственного экологического мониторинга в российском секторе Северного Каспия не проводилась. Важно отметить, что в 2016–2018 гг. произошло перераспределение долей фракционного состава. В этот период самой распространенной была средняя и мелкая ракушка ($5 \div 2$ мм и $2 \div 1$ мм соответственно), доля которой колебалась от 24.4 % до 33.5 % (табл. 4). Это может быть связано с высоким половодьем р. Волга в 2016–2018 гг. Как известно [22, 34], высокая скорость руслового потока и гидродинамические факторы обеспечивают взмучивание осадков на взморье и вынос более мелких частиц. Остальные определяемые фракции распределены довольно равномерно.

Табл. 4

Гранулометрический состав донных отложений Северного Каспия 2012–2021 гг.

Период		Доля фракции, %								
		>10 мм	$10 \div 5$ мм	$5 \div 2$ мм	$2 \div 1$ мм	$1 \div 0.5$ мм	$0.5 \div 0.25$ мм	$0.25 \div 0.1$ мм	$0.1 \div 0.05$ мм	<0.05 мм
2012	Весна	7.7	2.8	12.6	9.7	12.8	6.7	28.5	13.9	5.3
	Осень	3.1	5.4	12.5	9.5	14.6	7.6	34.2	7.8	5.3
2013	Весна	4.9	5.3	13.7	10.1	13.8	7.3	30.4	9.7	4.8
	Осень	4.7	4.5	13.1	8.7	13.7	7.3	30.4	5.2	12.5
2014	Весна	6.1	6.3	16.3	12.4	13.4	6.6	25.4	9.9	3.7
	Осень	4.9	5.5	14.5	8.6	12.4	7.2	29.5	12.2	5.2
2015	Весна	6.3	9.9	13.7	8.3	12.8	7.6	36.1	2.3	3.0
	Осень	4.4	7.9	13.4	8.6	13.1	7.9	35.3	3.9	5.6
2016	Весна	—	—	24.1	29.8	—	33.3	—	10.9	1.3
	Осень	—	—	22.6	25.6	—	23.5	—	26.8	1.5
2017	Весна	—	—	26.2	33.5	—	20.5	—	18.1	1.7
	Осень	—	—	24.4	29.5	—	22.0	—	22.5	1.6
2018	Весна	—	—	28.2	30.6	—	18.8	—	20.7	1.8
	Осень	—	—	31.9	28.8	—	19.3	—	17.6	2.4
2019	Весна	4.7	7.0	13.4	7.1	13.3	7.1	36.3	2.5	8.7
	Осень	4.3	7.5	14.9	9.6	13.3	6.7	30.1	1.5	12.0
2020	Весна	4.3	6.8	13.1	8.6	14.6	6.4	35.7	2.1	8.5
	Осень	4.3	6.8	13.1	8.6	14.6	6.4	35.7	2.1	8.5
2021	Весна	4.2	5.2	14.9	9.7	14.8	6.5	35.0	9.7	—
	Осень	6.8	7.6	15.5	8.8	12.4	5.7	27.8	15.3	—

Примечание: — означает отсутствие данных

В литературных источниках отмечается, что именно мелкие частицы чаще всего обладают наибольшей сорбционной способностью [9, 10, 22]. С другой стороны, высокие концентрации гидроксидов железа и марганца могут быть обнаружены и в песчаных фракциях, что значительно увеличивает их сорбционную способность. Однако в результате проведенного статистического анализа геохимических параметров Северного Каспия связь мелкодисперсных фракций донных отложений с содержанием тяжелых металлов не подтвердилась. В весенний период 2012–2021 гг. получены значимая прямая корреляционная зависимость между содержанием железа и осадками диаметром 2–1 мм ($r = 0.40$ при $n = 354$, $\alpha = 0.05$) и обратная зависимость между содержанием марганца и осадками того же типа ($r = -0.37$ при $n = 353$, $\alpha = 0.05$). Для других металлов статистически значимые зависимости от типа гранулометрического состава донных отложений отсутствуют. Объяснить это можно, с одной стороны, довольно низким содержанием пелитовых фракций в отложениях, а с другой стороны – наличием специфических физических и гидродинамических факторов, таких как взмучивание донных отложений и, как результат, вторичным загрязнением придонного горизонта воды [22, 34].

Дальнейший анализ показал отрицательную зависимость между содержанием железа и рН придонного горизонта воды в весенний сезон ($r = -0.53$ при $n = 354$, $\alpha = 0.05$), осенью эта закономерность была выражена в меньшей степени. При этом концентрации свинца и кадмия находились в прямой зависимости от рН ($r = 0.48$ и 0.45 соответственно при $n = 313$, $\alpha = 0.05$). Кроме того, наблюдается слабая корреляция концентрации свинца с уровнем минерализации осадков ($r = 0.39$ при $n = 313$, $\alpha = 0.05$). Другие зависимости между содержанием тяжелых металлов и геохимическими показателями не установлены.

Более выраженные корреляционные связи получены между содержаниями рассматриваемых металлов. Статистически значимыми при $\alpha = 0.05$ в период 2012–2021 гг. ($n = 348$) являются корреляции между содержаниями марганца и меди ($r = 0.74$), марганца и никеля ($r = 0.76$), марганца и свинца ($r = 0.40$), никеля и меди ($r = 0.85$), свинца и никеля ($r = 0.65$), кадмия и никеля ($r = 0.71$), никеля и свинца ($r = 0.70$) (рис. 4).

Для остальных металлов корреляционные зависимости и значимые связи с содержанием железа отсутствуют. В целом, установленные значимые связи между содержаниями большинства металлов, по всей вероятности, свидетельствуют о наличии одних и тех же источников их поступления в исследуемую акваторию и сложных взаимных процессах в системе «вода – донные отложения». Пути обогащения донных осадков металлами не ограничиваются седиментацией взвесей и сорбцией тяжелых металлов на поверхности донных отложений. Тяжелые металлы могут поступать в результате антропогенного воздействия и привноса со стоком р. Волга.

Заключение

Проведенные исследования показали относительно низкий уровень загрязнения донных отложениях Северного Каспия тяжелыми металлами в 2012–2021 гг., не превышающий нормативные значения. Превышения были зарегистрированы только на отдельных станциях и в единичных случаях по содержанию железа, свинца и кадмия. Для марганца и меди наблюдается наименьшая аккумуляция. Установлены корреляции различного типа между содержанием тяжелых металлов и гранулометрическим составом или рН донных отложений.

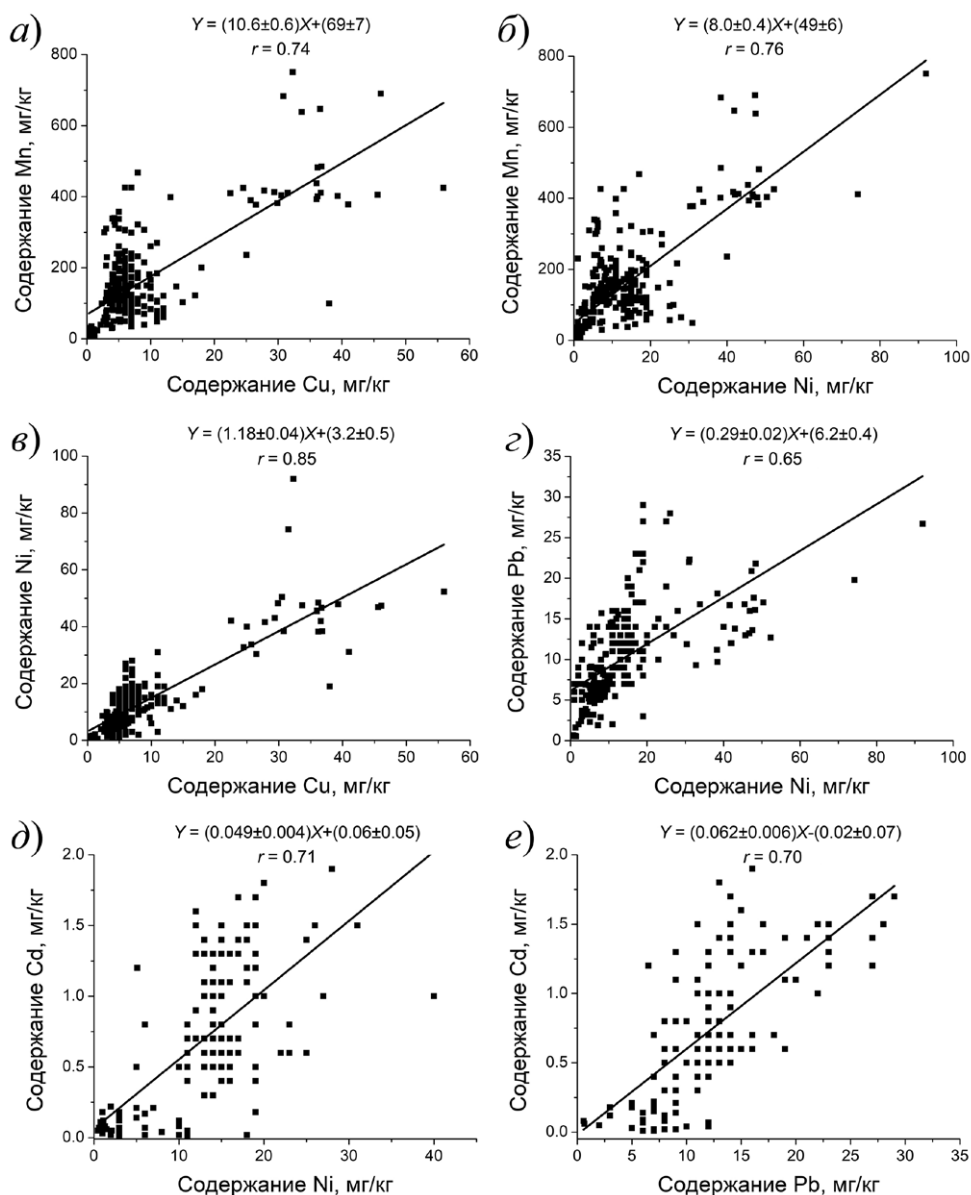


Рис. 4. Корреляции содержаний тяжелых металлов (марганца и меди (а), марганца и никеля (б), никеля и меди (в), свинца и никеля (г), кадмия и никеля (д), кадмия и свинца (е)) в донных отложениях Северного Каспия

Полученные корреляционные зависимости между содержаниями различных металлов в донных отложениях позволяют предполагать источники их поступления, что можно использовать для решения задач экомониторинга и охраны окружающей среды.

Благодарности. Авторы выражают благодарность ученому секретарю ФГБУ «КаспМНИЦ» кандидату биологических наук Дегтяревой Ларисе Вячеславне.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. *Apodaca L.E., Driver N.E., Bails J.B.* Occurrence, transport, and fate of trace elements, Blue River basin, Summit County, Colorado: An integrated approach // *Environ. Geol.* 2000. V. 39, No 8. P. 901–913. <https://doi.org/10.1007/s002549900066>.
2. *Müller G., Furrer R.* Heavy metals in the sediments of the Elbe River 1972–1994 // *Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment*. Wilken R.-D., Förstner U., Knöchel A. (Eds.). Edinburgh: CEP Consult, 1995. V. 2. P. 83–86.
3. *Линник П.Н., Осадчая Н.Н., Набиванец Ю.Б., Евтушенко Н.Ю.* Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в водах Дуная на различных его участках // *Вод. ресурсы*. 1993. Т. 20, № 4. С. 449–464.
4. *Moore J.M.* Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities. Ser: Springer Series on Environmental Management. New York, NY: Springer, 1991. x, 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3004-5>.
5. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 288 с.
6. *Орешкин В.Н., Хаитов И.Г., Рубанов И.В.* Кадмий в донных отложениях Аральского моря // *Вод. ресурсы*. 1993. Т. 20, № 3. С. 376–379.
7. *Папина Т.С.* Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналит. обзор Новосибирск: ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН, 2001. 58 с.
8. *Гордеев В.В., Орешкин В.Н.* Серебро, кадмий и свинец в водах реки Амазонки, ее притоков и эстуарии // *Геохимия*. 1990. № 2. С. 244–256.
9. *Brook E.J., Moore J.N.* Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (U.S.A.) // *Sci. Total Environ.* 1988. V. 76, No 2–3. P. 247–266. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90111-8).
10. *Корж В.Д.* Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
11. *Sutherland R.A.* Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii // *Environ. Geol.* 2000. V. 39, No 6. P. 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.
12. *Förstner U.* Non-linear release of metals from aquatic sediments // *Salomons W., Stigliani W.M. (Eds.) Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*. Ser.: Environmental Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. P. 247–307. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_11.
13. *Lakshmana B., Jayaraju N., Sreenivasulu G., Lakshmi Prasad T., Nagalakshmi K., Pramod Kumar M., Madakka M., Praveena B.* Heavy metals distribution in the bottom sediments of Nizampatnam Bay – Lankevanidibba Coast, East Coast of India // *J. Trace Elem. Miner.* 2023. V. 6. Art. 100092. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2023.100092>.
14. *Patra A., Das S., Mandal A., Mondal N.S., Kole D., Dutta P., Ghosh A.R.* Seasonal variation of physicochemical parameters and heavy metal concentration in water and bottom sediment at harboring areas of Digha coast, West Bengal, India // *Reg. Stud. Mar. Sci.* 2023. V. 62. Art. 102945. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.102945>.
15. *Bantan R.A., Al-Dubai T.A., Al-Zubieri A.G.* Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 161, Pt. A. Art. 111721. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111721>.
16. *El-Sayed S.A., Moussa E.M.M., El-Sabagh M.E.I.* Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2015. V. 8, No 3. P. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.011>.

17. Song Y., Ji J., Yang Z., Yuan X., Mao C., Frost R.L., Ayoko G.A. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River // CATENA. 2011. V. 85, No 1. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.12.009>.
18. Hou Z., Li J., Cheng H., Sun Y., Li B., Zhang Y., Li H. Temporal variation and pollution status of heavy metals in core sediments from Jiangsu intertidal area, China // Mar. Pollut. Bull. 2024. V. 200. Art. 116111. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116111>.
19. Новиков М.А., Жилин А.Ю. Характер распределения тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря (по результатам статистического анализа) // Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. 2016. № 1(29). С. 78–88.
20. Ergül H.A., Topcuoğlu S., Ölmez E., Kirbaşoğlu Ç. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea // Estuarine, Coastal Shelf Sci. 2008. V. 78, No 2. P. 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.01.006>.
21. Nguyen Nhu T., Bui Van N., Le D.-A., Huong T.T.T., Nguyen T.-D., Tung D.X., Tran H.-N., Sang P.N., Saiyad Musthafa M., Duong V.-H. Characteristics of heavy metals in surface sediments of the Van Don-Tra Co coast, northeast Vietnam // Reg. Stud. Mar. Sci. 2024. V. 73. Art. 103459. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103459>.
22. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна / отв. ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская. Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2017. 406 с.
23. РД 52.10.775-2013. Массовая доля металлов в донных отложениях. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М.: ФГБУ ГОИН, 2014. 30 с.
24. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Госстандартинформ, 2019. 23 с.
25. РД 52.15.880-2019. Руководство по организации и проведению наблюдений, оценке состояния и загрязнения морской среды в районах разведки и разработки морских нефтегазовых месторождений. Астрахань: ФГБУ «КаспМНИЦ», 2019. 62 с.
26. Еришова Т.С., Зайцев В.Ф., Чаплыгин В.А., Шабоянц Н.Г. Эколого-геохимические особенности донных отложений некоторых районов Каспийского моря // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2021. Т. 7 (73), № 2. С. 45–57.
27. Lyulko I., Ambalova T., Vasiljeva T. To integrated water quality assessment in Latvia // MTM (Monitoring Tailor-Made) III: Proc. Int. Workshop on Information for Sustainable Water Management. Nunspeet, 2001. P. 449–452.
28. Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River // Geol. J. 1969. V. 2, No 3. P. 108–118.
29. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index // Helgol. Meeresunters. 1980. V. 33, No 1–4. P. 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
30. Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapiński J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indices to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland // Water, Air, Soil Pollut. 1997. V. 93, No 1. P. 347–365. <https://doi.org/10.1007/BF02404766>.
31. Barbieri M. The importance of Enrichment Factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination // J. Geol. Geophys. 2016. V. 5, No 1. Art. 1000237. <http://dx.doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.
32. Леонтьев О.К. Физическая география Мирового океана. М.: Издательство Московского государственного университета, 1982. 200 с.

33. Светашева Д.Р., Татарников В.О., Очеретный М.А., Бакун О.И. Полиароматические углеводороды в донных отложениях Каспийского моря // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 2. С. 263–280. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.2>.
34. Хрусталеv Ю.П., Ковалев В.В., Мартыненко Е.Г. Закономерности накопления и распределения тяжелых металлов в водной толще Каспийского моря // Материалы I Все-союзной конференции по рыбохозяйственной токсикологии. Рига. 1988. С. 175–177.

Поступила в редакцию 27.03.2024

Принята к публикации 25.05.2024

Светашева Диана Рафаиловна, младший научный сотрудник

ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»

ул. Ширяева, д. 14, г. Астрахань, 414024, Россия

E-mail: svetashevadr@yandex.ru

Очеретный Максим Александрович, научный сотрудник

ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»

ул. Ширяева, д. 14, г. Астрахань, 414024, Россия

E-mail: netstormmaktis@gmail.com

Бакун Ольга Ивановна, кандидат биологических наук, ведущий инженер по охране окружающей среды

ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть»,

ул. Адмиралтейская, д. 1, корп. 2, г. Астрахань, 414000, Россия

E-mail: olga.bakun@lukoil.com

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 495–512

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.495-512

Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Northern Caspian Sea Region during the Period from 2012 to 2021

D.R. Svetasheva^{a*}, M.A. Ocheretny^{a**}, O.I. Bakun^{b***}

^a*Caspian Marine Scientific Research Center, Astrakhan, 414024 Russia*

^b*LUKOIL-Nizhnevolzhskneft, Astrakhan, 414000 Russia*

E-mail: *svetashevadr@yandex.ru, **netstormmaktis@gmail.com, ***olga.bakun@lukoil.com

Received March 27, 2024; Accepted May 25, 2024

Abstract

Heavy metal pollution of the bottom sediments in the Northern Caspian Sea region was assessed for the period from 2012 to 2021. The concentrations and pollution levels of heavy metals were determined using the standard indices as part of the industrial environmental monitoring at the license site in the northern part of the Caspian Sea. Based on the concentrations of all identified metals (zinc, copper, lead, cadmium, nickel, iron, and manganese), significant spatial and temporal variations were observed. The values obtained did not exceed those of international sediment quality standards, thus suggesting that the studied bottom sediments were only slightly polluted by heavy metals. However, certain areas showed high levels of pollution, such as the northwestern area with the elevated iron levels and the central area

with the maximum lead and cadmium concentrations. The statistical analysis of geochemical parameters of the bottom sediments revealed distinct patterns in the distribution of heavy metals.

Keywords: Caspian Sea, Northern Caspian Sea region, bottom sediments, heavy metals, allowable concentrations, enrichment factor, geoaccumulation index, pollution load index

Acknowledgments. The assistance of Larisa V. Degtyareva (PhD in Biology, Scientific Secretary of the Caspian Marine Scientific Research Center) is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. Interannual dynamics of the average concentrations of manganese and iron (a), as well as zinc, copper, nickel, lead, and cadmium (b) in the bottom sediments of the Caspian Sea.

Fig. 2. Spatial distribution of the geoaccumulation index (I_{geo}) for iron (a), manganese (b), zinc (c), copper (d), nickel (e), lead (f), and cadmium (g) in the Northern Caspian Sea region.

Fig. 3. Spatial distribution of the pollution load index (PLI) during the spring (a) and autumn (b) seasons in the Northern Caspian Sea region for the period from 2012 to 2021.

Fig. 4. Correlations of the heavy metal levels (manganese and copper (a), manganese and nickel (b), nickel and copper (c), lead and nickel (d), cadmium and nickel (e), cadmium and lead (f)) in the bottom sediments of the Northern Caspian Sea region.

References

1. Apodaca L.E., Driver N.E., Bails J.B. Occurrence, transport, and fate of trace elements, Blue River basin, Summit County, Colorado: An integrated approach. *Environ. Geol.*, 2000, vol. 39, no. 8, pp. 901–913. <https://doi.org/10.1007/s002549900066>.
2. Müller G., Furrer R. Heavy metals in the sediments of the Elbe River 1972–1994. *Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment*. Wilken R.-D., Förstner U., Knöchel A. (Eds.). Vol. 2. Edinburgh, CEP Consult, 1995, pp. 83–86.
3. Linnik P.N., Osadchachya N.N., Nabivanets Yu.B., Evtushenko N.Yu. Assessment of the physico-chemical state of heavy metals in the water at various sites of the Danube River. *Vodn. Resur.*, 1993, vol. 20, no. 4, pp. 449–464. (In Russian)
4. Moore J.M. *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*. Ser: Springer Series on Environmental Management. New York, NY, Springer, 1991. x, 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3004-5>.
5. Moore J.W., Ramamoorthy S. *Tyazhelye metally v prirodnykh vodakh. Kontrol' i otsenka vliyaniya* [Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment]. Moscow, Mir, 1987. 288 p. (In Russian)
6. Oreshkin V.N., Khaitov I.G., Rubanov I.V. Cadmium in bottom sediments of the Aral Sea. *Vodn. Resur.*, 1993, vol. 20, no. 3, pp. 376–379. (In Russian)
7. Papina T.S. *Transport i osobennosti raspredeleniya tyazhelykh metallov v ryadu: voda - vzveshennoe veshchestvo – donnye otlozheniya rechnykh ekosistem: Analt. obzor* [Transport and Heavy Metal Distribution: Water – Suspended Matter – Sediments of River Ecosystems: An Analytical Review]. Novosibirsk, GPNTB Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, IVEP Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2001. 58 p. (In Russian)
8. Gordeev V.V., Oreshkin V.N. Silver, cadmium, and lead in the waters, tributaries, and estuary of the Amazon River. *Geokhimiya*, 1990, no. 2, pp. 244–256. (In Russian)
9. Brook E.J., Moore J.N. Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (U.S.A.). *Sci. Total Environ.*, 1988, vol. 76, nos. 2–3, pp. 247–266. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90111-8).
10. Korzh V.D. *Geokhimiya elementnogo sostava gidrosfery* [Geochemistry of Elements in Hydrosphere]. Moscow, Nauka, 1991. 243 p. (In Russian)
11. Sutherland R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.*, 2000, vol. 39, no. 6, pp. 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.

12. Förstner U. Non-linear release of metals from aquatic sediments. In: Salomons W., Stigliani W.M. (Eds.) *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*. Ser.: Environmental Science. Berlin, Heidelberg, Springer, 1995, pp. 247–307. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_11.
13. Lakshmana B., Jayaraju N., Sreenivasulu G., Lakshmi Prasad T., Nagalakshmi K., Pramod Kumar M., Madakka M., Praveena B. Heavy metals distribution in the bottom sediments of Nizampatnam Bay – Lankevanidibba Coast, East Coast of India. *J. Trace Elem. Miner.*, 2023, vol. 6, art. 100092. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2023.100092>.
14. Patra A., Das S., Mandal A., Mondal N.S., Kole D., Dutta P., Ghosh A.R. Seasonal variation of physicochemical parameters and heavy metal concentration in water and bottom sediment at harboring areas of Digha coast, West Bengal, India. *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2023, vol. 62, art. 102945. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.102945>.
15. Bantan R.A., Al-Dubai T.A., Al-Zubieri A.G. Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia. *Mar. Pollut. Bull.*, 2020, vol. 161, pt. A, art. 111721. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111721>.
16. El-Sayed S.A., Moussa E.M.M., El-Sabagh M.E.I. Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2015, vol. 8, no. 3, pp. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.011>.
17. Song Y., Ji J., Yang Z., Yuan X., Mao C., Frost R.L., Ayoko G.A. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River. *CATENA*, 2011, vol. 85, no. 1, pp. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.12.009>.
18. Hou Z., Li J., Cheng H., Sun Y., Li B., Zhang Y., Li H. Temporal variation and pollution status of heavy metals in core sediments from Jiangsu intertidal area, China. *Mar. Pollut. Bull.*, 2024, vol. 200, art. 116111. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116111>.
19. Novikov M.A., Zhilin A.Yu. Distribution of heavy metals in the bottom sediments of the Barents Sea (based on the statistical analysis). *Vestn. KRAUNTs. Nauki Zemle*, 2016. no. 1(29), pp. 78–88. (In Russian)
20. Ergül H.A., Topcuoğlu S., Ölmez E., Kırbaşoğlu Ç. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 2008, vol. 78, no. 2, pp. 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.01.006>.
21. Nguyen Nhu T., Bui Van N., Le D.-A., Huong T.T.T., Nguyen T.-D., Tung D.X., Tran H.-N., Sang P.N., Saiyad Musthafa M., Duong V.-H. Characteristics of heavy metals in surface sediments of the Van Don-Tra Co coast, northeast Vietnam. *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2024, vol. 73, art. 103459. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103459>.
22. Brekhovskikh V.F., Ostrovskaya E.V. (Eds.) *Zagryaznyayushchie veshchestva v vodakh Volzhsko-Kaspiiskogo basseina* [Pollutants in the Waters of the Volga-Caspian Basin]. Astrakhan, Sorokin Roman Vasil'evich, 2017. 406 p. (In Russian)
23. Guiding Document 52.10.775-2013. Mass fraction of metals in bottom sediments. Measurements by atomic absorption spectrometry. Moscow, FGBU GOIN, 2014. 30 p. (In Russian)
24. State Standard 12536-2014. Soils. Methods for laboratory determination of granulometric (grain-size) and microaggregate composition. Moscow, Gosstandartinform, 2019. 23 p. (In Russian)
25. Guiding Document 52.15.880-2019. Guidelines for the organization and conduct of observations, assessment of the state and pollution of the marine environment in the areas of exploration and development of offshore oil and gas fields. Astrakhan, FGBU “KaspmNITs”, 2019. 62 p. (In Russian)
26. Ershova T.S., Zaitsev V.F., Chaplygin V.A., Shabayants N.G. Ecological and geochemical characteristics of bottom sediments in some areas of the Caspian Sea. *Uch. Zap. Krym. Fed. Univ. im. V.I. Vernadskogo. Biol. Khim.*, 2021, vol. 7 (73), no. 2, pp. 45–57. (In Russian)
27. Lyulko I., Ambalova T., Vasiljeva T. To integrated water quality assessment in Latvia. *MTM (Monitoring Tailor-Made) III: Proc. Int. Workshop on Information for Sustainable Water Management*. Nunspeet, 2001. pp. 449–452.
28. Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.*, 1969, vol. 2, no. 3, pp. 108–118.
29. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.*, 1980, vol. 33, nos. 1–4, pp. 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.

30. Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechuła D., Kwapuliński J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indices to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1997, vol. 93, no. 1, pp. 347–365. <https://doi.org/10.1007/BF02404766>.
31. Barbieri M. The importance of Enrichment Factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J. Geol. Geophys.*, 2016, vol. 5, no. 1, art. 1000237. <http://dx.doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.
32. Leont'ev O.K. *Fizicheskaya geografiya Mirovogo okeana* [Physical Geography of the World Ocean]. Moscow, Izd. Mosk. Gos. Univ., 1982. 200 p. (In Russian)
33. Svetasheva D.R., Tatarnikov V.O., Ocheretny M.A., Bakun O.I. Polyaromatic hydrocarbons in the bottom sediments of the Caspian Sea. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta Seriya Estestvennye Nauki*. 2023, vol. 165, no. 2, pp. 263–280. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.2.263-280>. (In Russian)
34. Khrustalev Yu.P., Kovalev V.V., Martynenko E.G. Patterns of heavy metal accumulation and distribution in the waters of the Caspian Sea. *Materialy I Vsesoyuznoi konferentsii po rybokhozyaistvennoi toksikologii* [Proc. 1st All-Union Conf. on Fishery Toxicology]. Riga, 1988. pp. 175–177. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Светашева Д.Р., Очеретный М.А., Бакун О.И. Тяжелые металлы в донных отложениях Северного Каспия в 2012–2021 гг. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 495–512. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.495-512>. ⟩

⟨ **For citation:** Svetasheva D.R., Ocheretny M.A., Bakun O.I. Heavy metals in the bottom sediments of the Northern Caspian Sea region during the period from 2012 to 2021. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 495–512. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.495-512>. (In Russian) ⟩

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.4

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.513-524

ВЛИЯНИЕ ВОЛНОВЫХ ЦИКЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В РАЗВИТИИ ТИПОВ И ПОДТИПОВ ПРИРОДНЫХ КАТАСТРОФ НА ГЛОБАЛЬНОМ УРОВНЕ

Р.В. Кнауб

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, 634050, Россия*

Аннотация

В статье рассматривается влияние волновых циклов на структурные изменения в развитии природных катастроф за период с 1900 по 2023 г. в глобальном контексте. Дополнительно подтверждено, что в период с 1900 по 2023 г. количество природных катастроф достигало своего максимума в широтном поясе 30° с. ш. – 30° ю. ш. нашей планеты. Установлено, что во время волновых циклов, сопровождающихся ростом и снижением количества природных катастроф, происходят изменения в структуре проявляющихся типов и подтипов природных катастроф. Так, в период общего роста количества природных катастроф, вызванных изменениями, связанными с солнечной активностью, происходит увеличение количества климатических, гидрологических и биологических катастроф, и наоборот, сокращается число геофизических и метеорологических катастроф. В период общего сокращения количества природных катастроф с 2001 по 2023 г. происходит сокращение климатических, геофизических и биологических катастроф, растет количество гидрологических катастроф, и только число метеорологических катастроф остаётся неизменным.

Ключевые слова: волновые циклы, структурные изменения, природные катастрофы, страны мира, глобальный масштаб.

Введение

Катастрофами называются скачкообразные изменения, возникшие в виде спонтанного ответа системы на плавные изменения внешних условий [1]. Если катастрофа сопровождается жертвами и экономическим ущербом, она приобретает статус чрезвычайной ситуации (ЧС). Большое количество природных катастроф, сопровождающееся ростом числа пострадавших и погибших, а также материальным ущербом, вызывает беспокойство мирового сообщества и побуждает его задуматься о мерах обеспечения безопасности населения.

Вопросами безопасности в сфере природных катастроф занимались следующие отечественные специалисты: С.М. Мягков [2], С.К. Шойгу и др. [3], И.И. Мазур и О.П. Иванов [4], Е.А. Макарова [5], С.Е. Байда [6], В.А. Акимов и др. [7], И.Ю. Олтян [8], А.В. Игнатьева и Р.В. Кнауб [9] и многие др. Интерес к данной теме есть и у иностранных специалистов: Е. Bryant [10], В. Nelson [11], Н. Wu et al. [12], М. Karn, М. Sharma [13], Y. Liu et al. [14], Т. Conradi et al. [15].

Рисунок 1 наглядно демонстрирует увеличение количества потерь из-за природных катастроф на нашей планете в период с 1900 по 2023 г.

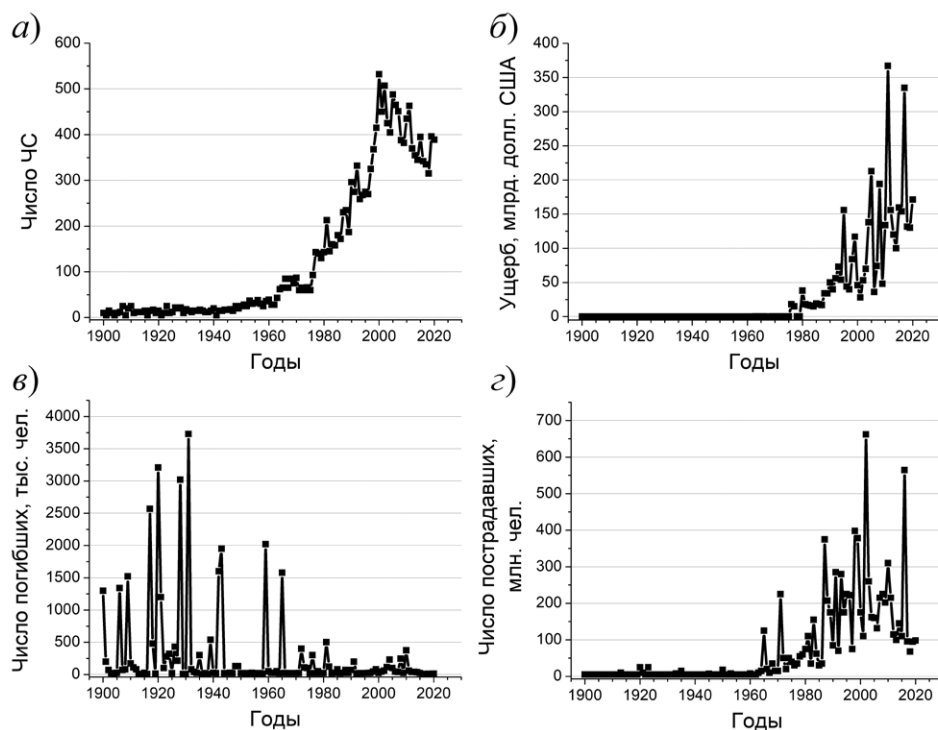


Рис. 1. Количественные характеристики проявления ЧС природного характера в мире за период с 1900 по 2020 г.: а) число ЧС; б) ущерб, млрд долларов США; в) число погибших, тыс. человек; г) число пострадавших, млн человек. Составлено автором по [20, 21]

По мнению многих авторов [16, 17, 18, 19], именно активность солнца является основным источником циклической динамики природных катастроф в глобальном масштабе. А.А. Григорьев и К.Я. Кондратьев в работе 1999 г. привели статистические данные о природных катастрофах по годам и континентам, свидетельствующие о том, что наиболее часто стихийные бедствия происходят в южных странах [20]. Н.В. Петров в своих работах [21, 22] утверждает, что максимум природных катастроф происходит в широтном поясе 30° с. ш. – 30° ю. ш. нашей планеты. Таким образом, между ростом солнечной активности и ростом природных катастроф наблюдается положительная корреляция, что обусловлено нижеперечисленными факторами.

В околоземном пространстве динамика природных катастроф связана со стационарными типами лучей – галактическими космическими лучами, частицами альбеда и радиационным поясом Земли. Солнечные космические лучи относятся к нестационарным. В течение XX в. отмечалось сокращение потока космических галактических лучей в околоземном пространстве [23, 24]. Одновременно сокращалась грозовая активность на Земле [25].

При этом на протяжении всего XX в. повышалась солнечная активность, что явилось, по нашему мнению, основной причиной системного роста природных катастроф на Земле в этот период. Начиная с XXI в. рост солнечной активности замедлился, благодаря чему количество природных катастроф на Земле сократилось.

Цикличность, повторяемость природных явлений отмечается людьми с давних пор. Природные циклы, не зависящие от человека, не связанные с его деятельностью, пронизывают все природные процессы [26]. Одни из этих циклов легко обозримы (суточные, месячные циклы, смена времен года). Другие носят среднесрочный характер, например изменение солнечной активности. Выделяют и более длинные циклы солнечной активности – 22 года и 80–90 лет.

Циклические и волновые процессы и их закономерности можно обнаружить как в окружающей среде, так и практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Так, С.Е. Байда [27] выделяет следующие циклы: 1) социально-экономические и событийные циклы развития катастроф; 2) циклы, связанные с природными катастрофами: гелиогеофизические и космические циклы (цикл фаз Луны, колебания (сдвиг) земной оси, солнечная активность, астрономический цикл взаимоположения планет-гигантов).

В связи с вышеизложенным возникает вопрос о том, приводит ли увеличение или уменьшение числа природных катастроф во время циклических волн их роста или снижения к изменению в структуре проявляющихся типов и подтипов природных катастроф.

Таким образом, целью работы является дополнение, доказательство или опровержение следующих утверждений:

1) максимум природных катастроф происходит в диапазоне широт 30° с. ш. – 30° ю. ш. нашей планеты – дополнение данных авторов [20];

2) волновые циклы природных катастроф приводят к изменению в структуре проявляющихся типов и подтипов природных катастроф.

1. Структурные изменения в развитии природных катастроф на глобальном уровне

На основе статистических данных о катастрофах, представленных в базе данных CRED [28, 29], широко используемой многими авторами, в работе обобщены материалы, посвященные последствиям катастроф различного генезиса по всей Земле за период с 1900 по 2023 г., а также представлена база данных природных катастроф за этот период.

Обработка статистических данных по природным катастрофам проведена в разрезе стран мира. На рис. 2 представлены страны, территории которых полностью или частично расположены в тропиках и, соответственно, в районе экватора. На основе такого распределения, проведено сопоставление данных по странам, расположенным в широтном поясе 30° с. ш. – 30° ю. ш. нашей планеты, с данными по остальным странам планеты.

При обсуждении имеющихся данных сразу же необходимо разделить рост числа природных катастроф и рост последствий от этих катастроф. Рост последствий от природных катастроф зависит не только и не столько от числа катастроф, сколько от численности населения на территории и инфраструктуры территории, которая подверглась воздействию катастроф. Сами по себе природные явления, называемые природными катастрофами, для планеты не опасны, так как обусловлены в основном природными факторами. А вот структурные диспропорции в балансе природных катастроф могут вызвать увеличение количества пострадавших и ущерб от них.

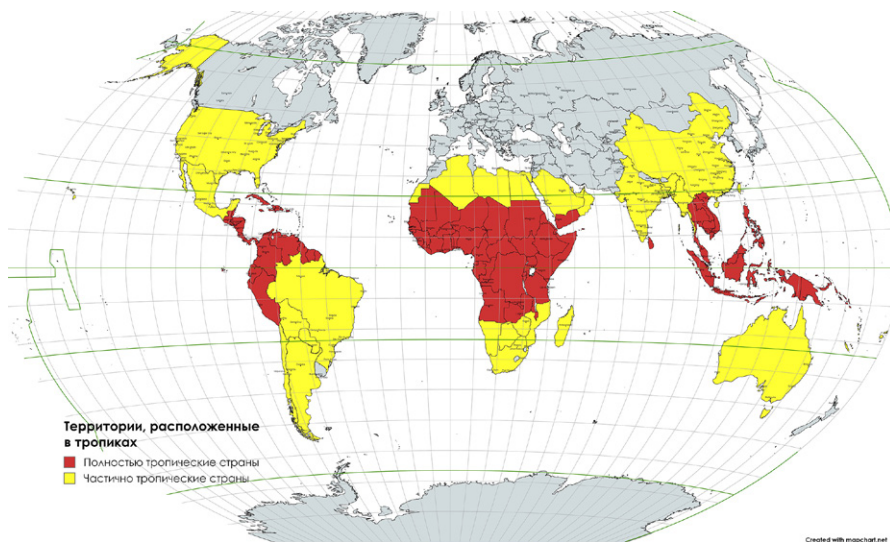


Рис. 2. Территории, расположенные в широтном поясе 30° с. ш. – 30° ю. ш. нашей планеты (построено автором с помощью программы MapChart [30])

Рассмотрены структурные изменения в динамике природных катастроф в течение трех периодов: с 1900 по 1963 г., когда динамика была незначительная; с 1964 по 2000 г., когда отмечался значительный системный рост природных катастроф; с 2001 по 2023 г., когда происходил спад динамики природных катастроф. Первый период продолжался 63 года, второй период максимального роста числа катастроф составил 36 лет, третий период снижения составляет на данный момент 22 года (рис. 3).

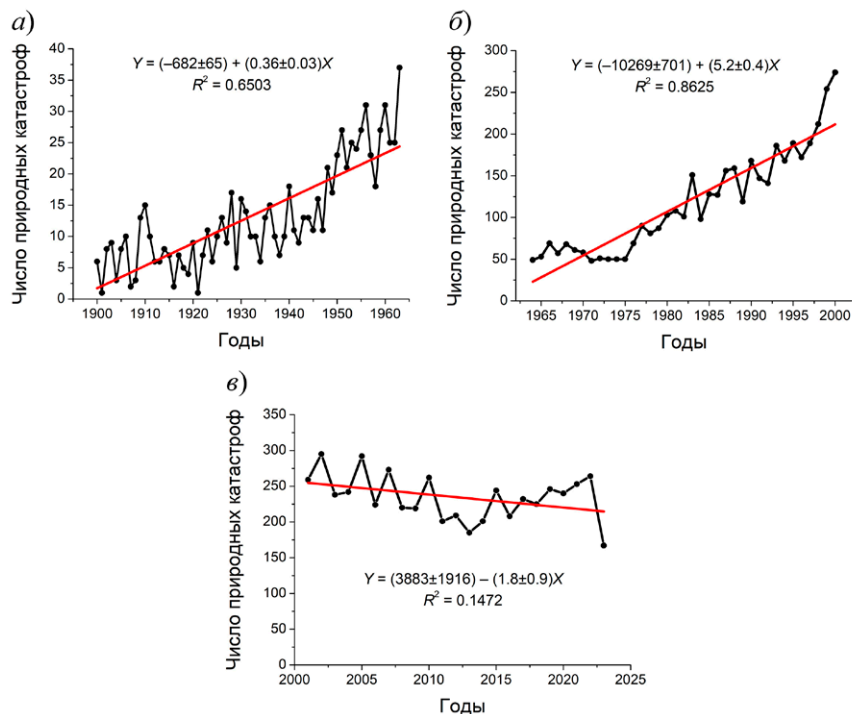


Рис. 3. Распределение природных катастроф в мире за период с 1900 по 1963 г. (а), за период с 1964 по 2000 г. (б) и за период с 2001 по 2023 г. (в)

Надежность аппроксимации и достоверность линии тренда определяются величиной коэффициента детерминации в диапазоне 0.89–1.0. Установлено, что, несмотря на положительный тренд роста числа природных катастроф в первом периоде, качество линии тренда составляет 0.6503, что менее 0.89, поэтому можно говорить об отсутствии его статистической достоверности. Для второго периода качество линии положительного тренда равно 0.8603, что подтверждает его достоверность. В третьем периоде наблюдается отрицательный тренд изменения числа природных катастроф, но качество линии тренда составляет 0.1472. Тем не менее, данные, представленные на рис.3, в, доказывают утверждение о том, что число природных катастроф с 2001 г. имеет тренд на снижение.

1.1. Дополнение количественных данных о проявления природных катастроф в широтном поясе 30° с. ш. – 30° ю. ш. планеты Земля

В табл. 1 представлено сравнение количественных параметров проявления ЧС природного характера в тропических и частично тропических странах по сравнению со странами остального мира за период с 1900 по 2023 г.

Табл. 1

Сравнение количественных параметров проявления ЧС природного характера в тропических и частично тропических странах по сравнению со странами остального мира за период с 1900 по 2023 г.

Регион	Количество ЧС, %	Число пострадавших, %	Число погибших, %	Ущерб, %
Страны мира в целом	100	100	100	100
Полностью тропические страны	39.1	37.1	15.9	8.3
Полностью тропические страны и частично тропические страны	65.6	70.1	94.4	68.6
Остальные страны мира	34.4	29.9	5.6	31.4

Анализ табл. 1 позволил сделать представленные ниже выводы.

1. За период с 1900 по 2023 г. количество ЧС природного характера в полностью тропических странах составило около 40 %, число пострадавших – около 40 %, число погибших – 15.9 %, а ущерб – всего 8.3 %. Столь низкую долю в экономическом ущербе тропических стран можно объяснить низким уровнем их социально-экономического развития, при этом значительное число пострадавших и погибших объясняется большой численностью населения в этих странах.

2. Полностью тропические страны вместе с частично тропическими странами в общем балансе природных катастроф составили 65.6 %, при этом число пострадавших составило 70.1 %, погибших – 94.4 %. Экономический ущерб составил 68.6 %. Необходимо отметить, что в число частично тропических стран входят такие экономически развитые страны с большим количеством населения, как Китай, США и Индия. Это в определенной степени объясняет высокий процент погибших и пострадавших в этих странах, а также существенный экономический ущерб, нанесенный природными катастрофами.

3. Для нас наиболее важной является доля числа природных катастроф в полностью и частично тропических странах в общем балансе природных ката-

строф всех стран мира, поскольку причины роста числа катастроф в этих странах связаны с волновыми циклами природных процессов на планете.

Таким образом, первое утверждение было дополнено новыми данными.

1.2. Структурные изменения типов и подтипов природных катастроф в результате роста или снижения их количества

Далее перейдем к доказательству второго утверждения о том, что системный рост количества природных катастроф приводит к изменению в структуре проявляющихся их типов и подтипов.

Для доказательства этого утверждения весь цикл развития природных катастроф с 1900 по 2023 г. разделен на три периода: с 1900 по 1963 г., с 1964 по 2000 г. и с 2001 по 2023 г. Средняя частота возникновения ЧС природного характера составила в первый период 13.3 случая в год, во второй период – 120.6, в третий период – 234.7 случая в год.

В табл. 2 представлены количественные характеристики проявления природных ЧС по типам за весь цикл развития с 1900 по 2023 г., разделенный на три периода.

Табл. 2

Количественные характеристики проявления природных ЧС по типам с 1900 по 2023 г.

Тип природной ЧС	Число ЧС			Доля ЧС, %		
	1900– 1963 гг.	1964– 2000 гг.	2001– 2023 гг.	1900– 1963 гг.	1964– 2000 гг.	2001– 2023 гг.
Климатические	46	555	572	5.5	12.8	10.6
Гидрологические	169	1771	2602	20.2	40.8	48.2
Геофизические	315	574	479	37.7	13.2	8.8
Метеорологические	303	1379	1718	36.2	31.7	31.8
Биологические	3	62	28	0.4	1.5	0.6

Из данных табл. 2 следует, что в период роста количества природных ЧС с 1964 по 2000 г. и в период снижения количества ЧС с 2001 по 2023 г. произошли структурные изменения в проявлении типов ЧС природного характера.

Так, количество климатических ЧС в относительных величинах в период роста увеличилось на 7.3 %, а в период снижения сократилось на 2.2 %. Доля гидрологических ЧС в период роста увеличилась на 20.6 %, а в период снижения выросла еще на 7.4 %. Точно такая же тенденция отмечалась для биологических ЧС. Так, в период роста общего числа природных ЧС количество биологических ЧС увеличилось с 0.4 до 1.5 %, но при этом в период сокращения количества ЧС снизилось только до 0.6 %.

Обратные тенденции проявлялись в случае геофизических и метеорологических ЧС. Так, в период роста числа природных ЧС количество геофизических ЧС сократилось на 24.5 %, а в период сокращения продолжило снижаться, и это снижение составило 4.4 %. Метеорологические ЧС в период роста количества природных ЧС сократились на 4.5 %, а в период снижения остались на уровне предыдущего периода.

По полученным данным можно сделать вывод, что в периоды системного роста количества природных катастроф и общего сокращения природных ЧС происходят структурные изменения в проявлении их типов.

За период с 1964 по 2000 г., то есть в период общего роста природных катастроф, произошли следующие структурные изменения: увеличилось количество климатических, гидрологических и биологических ЧС и сократилось число геофизических и метеорологических ЧС природного характера.

За период с 2001 по 2023 г., то есть за период общего сокращения природных ЧС, произошли следующие структурные изменения всех природных ЧС: продолжило увеличиваться количество гидрологических ЧС, количество метеорологических ЧС осталось на прежнем уровне, а число климатических, геофизических и биологических ЧС сократилось.

Если говорить об абсолютных величинах, то за период с 2001 по 2023 г. количество климатических, гидрологических и метеорологических катастроф продолжало увеличиваться, а количество геофизических и биологических катастроф сокращалось. Несмотря на то, что природные катастрофы отдельных типов в период с 2001 по 2023 г. возникали чаще, общее количество природных катастроф по сравнению с предыдущим периодом сократилось, так как общая сумма природных катастроф за этот период меньше, чем за период с 1964 по 2000 г.

Далее рассмотрены количественные характеристики проявления природных ЧС по подтипам за весь цикл развития с 1900 по 2023 г. (табл. 3, рис. 4).

Табл. 3

Количественные характеристики проявления природных ЧС по подтипам с 1900 по 2023 г.

Подтип природной ЧС	Число ЧС		
	1900–1963 гг.	1964–2000 гг.	2001–2023 гг.
Лесной пожар	36	392	359
Наводнения	127	1465	2290
Засухи	33	100	100
Землетрясения	275	449	367
Бури	288	1217	1296
Экстремальные температуры	7	25	12
Оползни	42	306	312
Заражения насекомыми	10	163	211
Вулканическая деятельность	3	62	27
Прорыв ледникового озера	14	162	422

Как видно из представленных данных, во всем цикле развития природных катастроф с 1900 по 2023 г. можно выделить три варианта структурных изменений:

а) ход катастроф совпадает с трендом общего течения ЧС за период с 1900 по 2024 г., то есть относительно плавное течение в первый период до 1963 г., затем значительный рост количества ЧС с 1964 по 2000 г. (год максимума), а далее постепенное сокращение количества ЧС;

б) рост количества некоторых природных ЧС во втором и третьем периоде, то есть с 1964 по 2000 г., а далее с 2001 по 2023 г.;

в) снижение количества отдельных видов природных ЧС во втором и третьем периоде, то есть с 1964 по 2000 г., а далее – с 2001 по 2023 г.

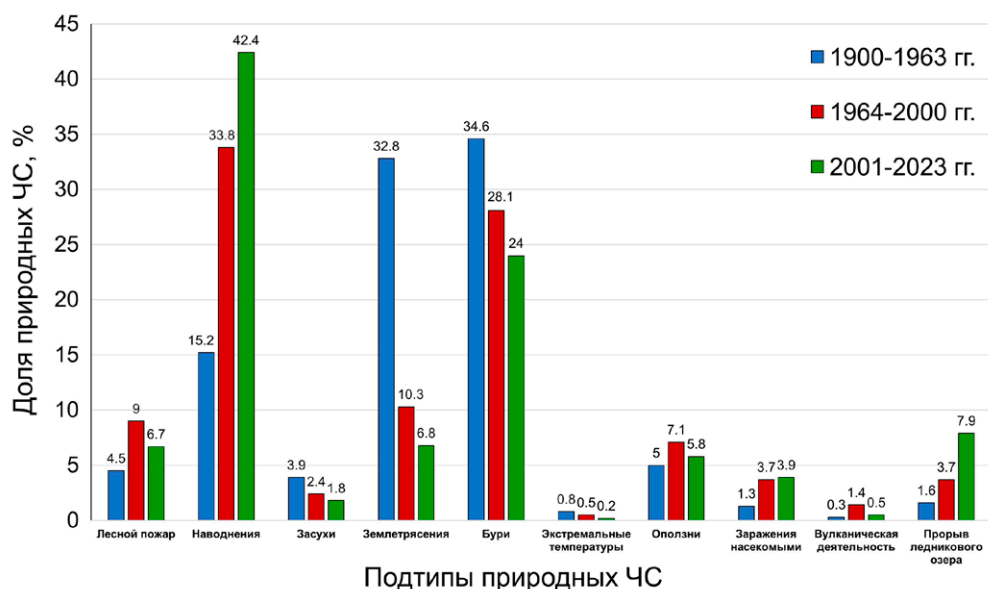


Рис. 4. Количественные характеристики проявления природных ЧС по подтипам за временной промежуток с 1900 по 2023 г., разделенный на три периода

В первый период происходили лесные пожары, оползни и вулканическая активность. Во втором периоде наблюдается рост числа лесных пожаров, наводнений, оползней, заражений насекомыми и прорывов ледниковых озера. В период с 2000 г. снижается доля таких природных ЧС, как засухи, землетрясения, бури и экстремальные температуры.

Таким образом, анализ представленных данных позволил доказать утверждение, что системный рост и снижение количества природных катастроф приводит к изменению в структуре их проявляющихся типов и подтипов.

Заключение

В ходе проведенного исследования установлено, что в течение второй половины XX в. происходил рост количества природных катастроф, а с 2001 г. XXI в. началось постепенное снижение их числа. При этом наблюдаются изменения в структуре проявляющихся типов и подтипов природных катастроф. Эти изменения обусловлены, в первую очередь, солнечной активностью.

Дальнейшие перспективы использования полученных данных связаны с подготовкой общества к реагированию на проявление определенных типов и подтипов катастроф в зависимости от их локализации.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Арнольд В.А. Теория катастроф. М.: Едиториал УРСС, 2004. 128 с.
2. Мягков С.М. География природного риска. М.: Изд-во МГУ, 1995. 223 с.
3. Шойгу С.К., Воробьев Ю.Л., Владимиров В.А. Катастрофы и государство. М.: Энергоатомиздат, 1997. 512 с.

4. Мазур И.И., Иванов О.П. Опасные природные процессы. Вводный курс. М.: ЗАО «Издательство «Экономика», 2004. 702 с.
5. Макарова Е.А. Стихийные бедствия как вызов мировой экономической системе // Управление риском. 2012. № 3 (63). С. 53–62.
6. Байда С.Е. Природные, техногенные и биолого-социальные катастрофы: мониторинг и закономерности возникновения. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2013. 195 с.
7. Акимов В.А., Соколов Ю.И., Сосунов И.В. Глобальные и национальные приоритеты снижения риска бедствий и катастроф. М.: ФГБУ ВНИИ ГО ЧС (ФЦ), 2016. 396 с.
8. Олтян И.Ю., Ляховец Т.Л. Разработка терминологии и индикаторов прогресса в области реализации Сендайской рамочной программы по уменьшению риска бедствий на 2015–2030 годы // Технологии гражданской безопасности. 2016. Т. 13, № 1 (47). С. 22–26.
9. Игнатьева А.В., Кнауб Р.В. Природные условия развития чрезвычайных ситуаций на территории Сибирского федерального округа // Геосферные исследования. 2020. № 1. С. 66–77. <https://doi.org/10.17223/25421379/14/5>.
10. Bryant E. Natural Hazards. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 312 p.
11. Nelson B. Natural disasters: A calculated risk // Nature. 2013. V. 495, No 7440. P. 271–273. <https://doi.org/10.1038/nj7440-271a>.
12. Wu H., Huang M., Tang Q., Kirschbaum D.B., Ward P. Hydrometeorological hazards: Monitoring, forecasting, risk assessment, and socioeconomic responses // Adv. Meteorol. 2016. V. 2016. Art. 2367939. <https://doi.org/10.1155/2016/2367939>.
13. Karn M., Sharma M. Climate change, natural calamities and the triple burden of disease // Nat. Clim. Change. 2021. V. 11, No 10. P. 796–797. <https://doi.org/10.1038/s41558-021-01164-w>.
14. Liu Y., Zhang, T., Ding Y., Kang A., Lei X., Li J. Exploring the driving factors of compound flood severity in coastal cities: A comprehensive analytical approach // Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss. [Preprint] 2024. <https://doi.org/10.5194/hess-2024-100>.
15. Conradi T., Eggli U., Kreft H., Schweiger A.H., Weigelt P., Higgins S.I. Reassessment of the risks of climate change for terrestrial ecosystems // Nat. Ecol. Evol. 2024. V. 8, No 5. P. 888–900. <https://doi.org/10.1038/s41559-024-02333-8>.
16. Чижевский А.Л. Солнце и мы. М.: Знание, 1963. 48 с.
17. Чижевский А.Л. Земля в объятиях Солнца. М.: Эксмо, 2004. 928 с.
18. Солнечно-земные связи, погода и климат / Под ред. Б. Мак-Кормака, Т. Селиги. М.: Мир, 1982. 384 с.
19. Мельников В.П., Константиновская Л.В. Космопланетарная безопасность человечества (Космогонический аспект). М.: ООО «Буки Веди», 2014. 430 с.
20. Григорьев А.А., Кондратьев К.Я. Экодинамика и геополитика. Т. II. Экологические катастрофы. СПб., 2001. 688 с.
21. Петров Н.В. Основы электромагнитной природы Солнечной системы. Часть третья. Кометы и их роль в Солнечной системе // Ноосфера. Общество. Человек. 2017. № 4.
22. Петров Н.В. Трудные подвиги Солнца. СПб.: ИПК «Береста», 2018. 308 с.
23. Stozhkov Y.I. The role of cosmic ray in the atmospheric processes // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 2003. V. 29, No 5. P. 913–923. <http://dx.doi.org/10.1088/0954-3899/29/5/312>.
24. Christian H.J., Blakeslee R.J., Boccippio D.J., Boeck W.L., Buechler D.E., Driscoll K.T., Goodman S.J., Hall J.M., Koshak W.J., Mach D.M., Stewart M.F. Global frequency and distribution of lightning as observed from space by the optical transient detector // J. Geophys. Res. 2003. V. 108, No D1. P. ACL 4-1–ACL 4-15. <https://doi.org/10.1029/2002JD002347>.

25. Ермаков В.И., Стожков Ю.И. Физика грозových облаков. Препринт 2. М.: ФИАН РФ, 2004. 39 с.
26. Яковец Ю.В. Циклы. Кризисы. Прогнозы. М.: Наука, 1999. 448 с.
27. Байда С.Е. Волновые циклы природных, техногенных и социальных катастроф // Технологии гражданской безопасности. 2019. Т. 16. № 4 (62). С. 30–36.
28. EM-DAT: The Emergency Events Database – Université catholique de Louvain (UCL) – CRED. URL: www.emdat.be.
29. Centre for Research on the Epidemiology of Disasters. URL: <http://www.cred.be>.
30. Сервис по созданию карт мира и отдельных регионов. URL: <https://www.mapchart.net/>.

Поступила в редакцию 24.03.2024

Принята к публикации 25.06.2024

Кнау́б Роман Викторович, кандидат географических наук, доцент, заведующий кафедрой природопользования геолого-географического факультета

Национальный исследовательский Томский государственный университет
пр. Ленина, д. 36, г. Томск, 634050, Россия
E-mail: knaybrv@mail.ru

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 513–524

REVIEW ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.513-524

**The Influence of Wave Cycles on Structural Changes
in the Global Development of Natural Disaster Types and Subtypes**

R. V. Knaub

National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

E-mail: knaybrv@mail.ru

Received March 24, 2024; Accepted June 25, 2024

Abstract

This article examines the influence of wave cycles on major structural changes in the development of natural disasters worldwide from 1900 to 2023. During this period, natural disasters were most common in the latitudinal band between 30° N and 30° S. The results of the analysis show that structural changes in natural disaster types and subtypes coincide with wave cycles, which are characterized by fluctuations in the frequency of natural hazards. Hence, an overall increase in the number of natural disasters linked to solar activity is associated with a rise in the frequency of climatic, hydrological, and biological hazards, while the frequency of geophysical and meteorological hazards gets lower. Conversely, a decrease in the number of natural disasters, such as that from 2001 to 2023, is accompanied by a reduction in climatic, geophysical, and biological hazards, as well as an increase in the frequency of hydrological hazards, but no changes in the frequency of meteorological hazards.

Keywords: wave cycles, structural changes, natural disasters, countries of the world, global scale

Conflicts of Interest. The author declares no conflicts of interest.

Figure Captions

- Fig. 1. Quantitative characteristics of natural disasters that occurred worldwide from 1900 to 2020: a) number of natural disasters; b) damage cost, billion US dollars; c) deaths, thousands; d) injuries, millions. Compiled based on [20, 21].
- Fig. 2. Territories lying between 30° N and 30° S latitudes (the map was created using MapChart [30]).
- Fig. 3. Global distribution of natural disasters from 1900 to 1963 (a), from 1964 to 2000 (b), and from 2001 to 2023 (c).
- Fig. 4. Quantitative characteristics of natural disasters by subtypes from 1900 to 2023, divided into three periods.

References

1. Arnold V.A. *Teoriya katastrof* [Catastrophe Theory]. Moscow, Ed. URSS, 2004. 128 p. (In Russian)
2. Myagkov S.M. *Geografiya prirodnogo riska* [Geography of Natural Risk]. Moscow, Izd. MGU, 1995. 223 p. (In Russian)
3. Shoigu S.K., Vorob'ev Yu.L., Vladimirov V.A. *Katastrofy i gosudarstvo* [Disasters and the State]. Moscow, Energoatomizdat, 1997. 512 p. (In Russian)
4. Mazur I.I., Ivanov O.P. *Opasnye prirodnye protsessy. Vvodnyi kurs* [Dangerous Natural Processes. An Introductory Course]. Moscow, ZAO "Izd. "Ekonomika", 2004. 702 p. (In Russian)
5. Makarova E.A. Natural disasters as a challenge to the global economic system. *Upr. Riskom*, 2012, no. 3 (63), pp. 53–62. (In Russian)
6. Baida S.E. *Prirodnye, tekhnogennye i biologo-sotsial'nye katastrofy: monitoring i zakonomernosti vozniknoveniya* [Natural, Technological, and Biosocial Disasters: Monitoring and Patterns of Occurrence]. Moscow, FGBU VNII GOChS (FTs), 2013. 195 p. (In Russian)
7. Akimov V.A., Sokolov Yu.I., Sosunov I.V. *Global'nye i natsional'nye priority snizheniya riska bedstviy i katastrof* [Global and National Priorities for Disaster Risk Reduction]. Moscow, FGBU VNII GOChS (FTs), 2016. 396 p. (In Russian)
8. Oltyan I.Yu., Lyakhovets T.L. Development of terminology and indicators to implement the Sendai Framework for Disaster Risk Reduction 2015–2030. *Tekhnol. Grazhdanskoi Bezop.*, 2016, vol. 13, no. 1 (47), pp. 22–26. (In Russian)
9. Ignateva A.V., Knaub R.V. Natural conditions of development of emergency situations in the territory of the Siberian Federal District. *Geosphere Res.*, 2020, no. 1, pp. 66–77. <https://doi.org/10.17223/25421379/14/5>. (In Russian)
10. Bryant E. *Natural Hazards*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 2006. 312 p.
11. Nelson B. Natural disasters: A calculated risk. *Nature*, 2013, vol. 495, no. 7440, pp. 271–273. <https://doi.org/10.1038/nj7440-271a>.
12. Wu H., Huang M., Tang Q., Kirschbaum D.B., Ward P. Hydrometeorological hazards: Monitoring, forecasting, risk assessment, and socioeconomic responses. *Adv. Meteorol.*, 2016, vol. 2016, art. 2367939. <https://doi.org/10.1155/2016/2367939>.
13. Karn M., Sharma M. Climate change, natural calamities and the triple burden of disease. *Nat. Clim. Change*, 2021, vol. 11, no. 10, pp. 796–797. <https://doi.org/10.1038/s41558-021-01164-w>.
14. Liu Y., Zhang, T., Ding Y., Kang A., Lei X., Li J. Exploring the driving factors of compound flood severity in coastal cities: A comprehensive analytical approach. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2024. Preprint. <https://doi.org/10.5194/hess-2024-100>.
15. Conradi T., Egli U., Kreft H., Schweiger A.H., Weigelt P., Higgins S.I. Reassessment of the risks of climate change for terrestrial ecosystems. *Nat. Ecol. Evol.*, 2024, vol. 8, no. 5, pp. 888–900. <https://doi.org/10.1038/s41559-024-02333-8>.
16. Chizhevsky A.L. *Solntse i my* [The Sun and Us]. Moscow, Znanie, 1963. 48 p. (In Russian)
17. Chizhevsky A.L. *Zemlya v ob'yatiyakh Solntsa* [The Earth in the Embrace of the Sun]. Moscow, Eksmo, 2004. 928 p. (In Russian)
18. McCormac B.M., Seliga T.A. (Eds.) *Solnechno-zemnye svyazi, pogoda i klimat* [Solar-Terrestrial Influences on Weather and Climate]. Moscow, Mir, 1982. 384 p. (In Russian)

19. Mel'nikov V.P., Konstantinovskaya L.V. *Kosmoplanetarnaya bezopasnost' chelovechestva (Kosmogonicheskii aspekt)* [Cosmoplanetary Security of Humanity (A Cosmogonic Perspective)]. Moscow, OOO "Buki Vedi", 2014. 430 p. (In Russian)
20. Grigoryev A.A., Kondratyev K.Ya. *Ekodinamika i geopolitika* [Ecodynamics and Geopolitics]. Vol. II: Environmental Disasters. St. Petersburg, 2001. 688 p. (In Russian)
21. Petrov N.V. The basics of the electromagnetic nature of the Solar System. The third part. Comets and their role in the Solar System. *Noos. O-vo. Chel.*, 2017, no. 4. (In Russian)
22. Petrov N.V. *Trudnye podvigi Solntsa* [the Brave Feats of the Sun]. St. Petersburg, IPK "Beresta", 2018. 308 p. (In Russian)
23. Stozhkov Y.I. The role of cosmic ray in the atmospheric processes. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, 2003, vol. 29, no. 5, pp. 913–923. <http://dx.doi.org/10.1088/0954-3899/29/5/312>.
24. Christian H.J., Blakeslee R.J., Boccippio D.J., Boeck W.L., Buechler D.E., Driscoll K.T., Goodman S.J., Hall J.M., Koshak W.J., Mach D.M., Stewart M.F. Global frequency and distribution of lightning as observed from space by the optical transient detector. *J. Geophys. Res.*, 2003, vol. 108, no. D1, pp. ACL 4-1–ACL 4-15. <https://doi.org/10.1029/2002JD002347>.
25. Ermakov V.I., Stozhkov Yu.I. *Fizika grozovykh oblakov* [Physics of Storm Clouds]. Preprint 2. Moscow, FIAN RF, 2004. 39 p. (In Russian)
26. Yakovets Yu.V. *Tsikly. Krizisy. Prognozy* [Cycles. Crises. Forecasts]. Moscow, Nauka, 1999. 448 p. (In Russian)
27. Baida S.E. Wave cycles of natural, technological, and social disasters. *Tekhnol. Grazhdanskoi Bezop.*, 2019, vol. 16, no. 4 (62), pp. 30–36. (In Russian)
28. EM-DAT: The Emergency Events Database – Université catholique de Louvain (UCL) – CRED. URL: <http://www.emdat.be>.
29. Centre for Research on the Epidemiology of Disasters. URL: <http://www.cred.be>.
30. Online tool for creating a custom world or subdivision map. URL: <https://www.mapchart.net/>.

⟨ **Для цитирования:** Кнауб Р.В. Влияние волновых циклов на структурные изменения в развитии типов и подтипов природных катастроф на глобальном уровне // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 513–524. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.513-524>. ⟩

⟨ **For citation:** Knaub R.V. The influence of wave cycles on structural changes in the global development of natural disaster types and subtypes. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 513–524. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.513-524>. (In Russian) ⟩

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 553.08+552.22

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.525-547

НОВЫЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ И МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ДЛЯ УЧАСТКА МАЛЕНЬКИЙ (ПАЙ-ХОЙ, НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ)

Р.И. Шайбеков, А.М. Шмакова, Е.М. Тропников, Г.В. Игнатьев

*Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ «Коми научный центр
Уральского отделения РАН», Сыктывкар, 167000, Россия*

Аннотация

В статье приводятся данные о вещественном составе и рудной минерализации участка Маленький, расположенного в пределах хенгурского габбро-долеритового комплекса Пай-Хоя. В результате петрогеохимического исследования пород установлено, что изученные породы представлены двумя типами: мелкокристаллическим кварцевым и средне- и крупнокристаллическим кварцсодержащим метагаббро-долеритом. Исходя из содержаний Y, Zr, Nb, можно сделать заключение, что метагаббро-долериты формировались во внутримпактной обстановке из обогащенных мантийных источников при плавлении гранатового перидотита с небольшим вкладом в источник расплава древней континентальной коры. Детальное изучение минерального состава оруденения показало, что в пределах участка можно выделить два типа минерализации: сфалерит-халькопирит-пирротинный гнездово- и прожилково-вкрапленный (I тип) и кобальтин-пентландит-халькопирит-пирротинный прожилково-вкрапленный (II тип). Последний (II тип) является наиболее продуктивным и характеризуется присутствием как высокотемпературных кобальт- и никельсодержащих сульфидных минералов, так и низкотемпературных палладистых (котульскит) и серебристых (гессит) теллуридов.

Ключевые слова: петрография, петрохимия, минералогия, метагаббро, сульфиды, медно-никелевое оруденение, участок Маленький, Пай-Хой.

Введение

Магматиты Пай-Хоя представляют собой силлы, реже дайки долеритов, габбро-долеритов, которые широко развиты среди отложений Карской (сланцевой) структурно-фациальной зоны и известны под названием оюского и хенгурского (центральнопайхойского базальтоидного) габбро-долеритового комплексов, с которыми пространственно и генетически связано сульфидное медно-никелевое оруденение [1–4]. На северо-западном и центральном Пай-Хое, а также в пределах центрального выступа Карской депрессии отмечается приуроченность большинства силлов к средне- и верхнеордовикским отложениям с тенденцией сокращения их количества вверх по разрезу. Редкие силлы и дайки известны среди силурийских и нижнедевонских отложений, а на юго-восточном Пай-Хое отмечается приуроченность силлов к эйфель-живетской ассоциации пород падейской свиты.

Проведенное в последнее время абсолютное датирование по единичным цирконам (U/Pb, SHRIMP-II, LA-ICP-MS) габбро-долеритов хенгурского и оюского комплексов, в том числе долеритов центрального выступа Карской депрессии, существенно уточнило возраст магматических комплексов Пай-Хоя. Так, для пород центральной части хенгурского комплекса получены 3 датировки (369.8 ± 2.27 , 374.6 ± 2.0 и 381.4 ± 2.0 млн лет [5, 6]), для долеритов Карской депрессии – 375.5 ± 2.6 млн лет [7], что соответствует франскому веку позднего девона. Абсолютный возраст долеритов оюского комплекса определен как 313.2 ± 2.6 млн лет (средний карбон, московский век [8]), он ранее считался изначально синхронным хенгурскому комплексу, а позже – среднеордовикским [9]. Таким образом, находит подтверждение возможная гетерохронность интрузивных комплексов [4, 10].

Целью данной работы является уточнение петрографических, геохимических и минералогических особенностей пород и оруденения участка Маленький.

1. Методы исследования

Оптические свойства минералов в шлифах изучали с помощью микроскопа Nikon Eclipse LV100ND (Nikon Corp., Япония). Химический состав пород получен методами мокрой химии и рентгенофлуоресцентным методом на приборе HORIBA MESA-500W (HORIBA, Япония). Для определения содержания редких, рассеянных и редкоземельных элементов использовали масс-спектрометр с индуктивной связанной плазмой Agilent 7700x (Agilent Technologies, Inc., США). В качестве стандартов использованы BHVO-2 (базальт), DTS-2b (дунит), GSP-2 (гранодиорит) и SY-2 (сиенит).

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 LMH (Tescan, s.r.o., Чешская Республика) в режиме обратно рассеянных электронов. Химический состав минералов определен в режиме энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием приставки INCA X-MAX 50 мм (Oxford Instruments, Великобритания) при напряжении 20 кВ, силе тока 15 нА, вакууме 0.05 Па и диаметре пучка 2 мкм. Время экспозиции подбирали так, чтобы число зарегистрированных за это время импульсов составило 500 000.

Аналитические исследования проводили с использованием приборной базы в ЦКП «Геонаука» в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Аббревиатуры минералов приведены в соответствии с рекомендациями IMA-CNMNC [11].

2. Краткая геологическая характеристика района и объекта исследований

Хенгурский (центральнопайхойский) магматический комплекс, в пределах которого располагается изучаемый участок Маленький, представлен преимущественно силлами, реже дайками кварцевых и кварцсодержащих долеритов и их дифференциатов и локализуется в пределах Карской (сланцевой) структурно-фациальной зоны. Мощность интрузивных тел варьирует от первых метров до 150–200 м, а протяженность достигает 15–17 км.

Участок Маленький (координаты N 69°02'30", E 62°44'59", рис. 1) расположен в водоразделе рек Большая Ою и Хей-Яха, в 500 м от устья небольшого ручья, впадающего в озеро Нябыто.

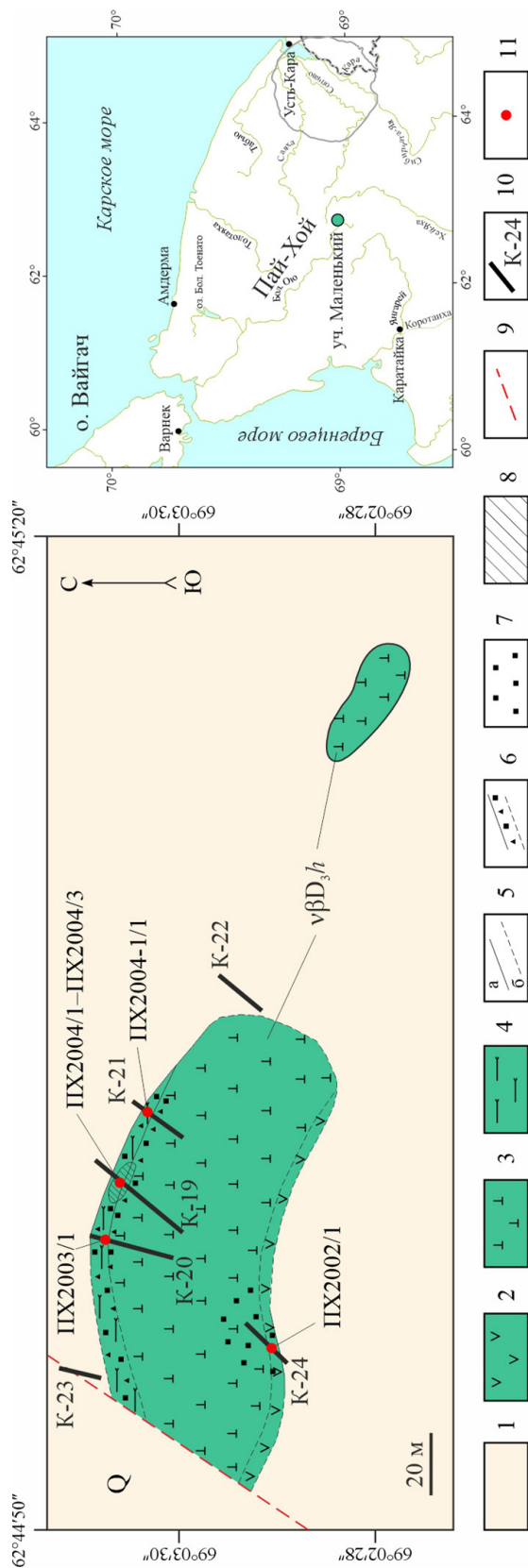


Рис. 1. Геологическая карта участка Маленький. Составлена по фоновым материалам [2] и авторским данным. Условные обозначения: 1 – суглинки темно-серые четвертичные (Q); 2–4 – хенгурский габбро-долеритовый комплекс ($v\beta D_3 h$), метагаббро-долериты: 2 – мелкокристаллические кварцевые; 3 – средне- и крупнокристаллические кварцсодержащие; 4 – средне- и крупнокристаллические граниты: а – достоверные, б – предполагаемые; 5 – зоны сфалерит-халькопирит-пирротинового гнездово-вкрапленного типа минерализации; 6 – зоны кобальтин-пирит-пентландит-пирротинового прожилково-вкрапленного типа минерализации; 7 – участки с повышенными концентрациями сульфидов (более 15 %); 8 – разрывное нарушение предполагаемое; 9 – каналы и их номера; 10 – точки и интервалы отбора образцов

Участок обнажается на площади 0.5 км² и представляет собой, по данным предыдущих исследований, лишь верхнюю часть (горизонт) гравитационно-дифференцированного интрузивного тела, сложенного среднезернистыми кварцсодержащими габбро-долеритами и крупнозернистыми кварцевыми долеритами, которые залегают с породами тальбейтивисской свиты среднего-позднего ордовика. Горизонт имеет мощность около 3.5 м, характеризуется наличием шлиров, линзообразных включений долерит-пегматитов и прослежен по поверхности и горным выработкам на 70 м. Согласно фондовым материалам [2] в кровле и подошве были выделены оливиновые габбро, однако нами эти породы не обнаружены. Непосредственно в крупнозернистых долеритах установлена халькопирит-пирротиновая минерализация прожилково-вкрапленного и гнездово-вкрапленного типа, которая вскрыта тремя из шести канав. Минерализация представлена преимущественно пирротинном (10 %), который встречается в виде зерен округлой формы размером до 1 см, гнездовых скоплений неправильной формы до 0.6 см и тонких прожилков мощностью до 0.5 см. Халькопирит (1 %) отмечен в основном в виде редкой вкрапленности по трещинам отдельности совместно с кальцитом, хлоритом, кварцем, реже в сростании с пирротинном. По результатам спектральных анализов бороздовых проб из рудных интервалов канав (рис. 1), сделанных в конце 70-х гг. прошлого столетия, содержание никеля составило 0.001–0.004 %, меди – 0.01–0.06 %, кобальта – 0.0008–0.003 %. При этом минералы-концентраторы никеля и кобальта исследователями не установлены [2].

3. Петрографо-геохимические и минералогические исследования

В пределах интрузивного тела участка Маленький выделены две разновидности метагаббро-долеритов, отличающиеся по размеру кристаллов и минеральному составу: мелкокристаллический кварцевый и средне- и крупнокристаллический кварцсодержащий метагаббро-долериты (рис. 2).



Рис. 2. Метагаббро-долериты в горных выработках. Слева – мелкокристаллические метагаббро-долериты, канава К-24, справа – зона рудной минерализации в средне- и крупнокристаллических кварцсодержащих метагаббро-долеритах, канава К-19

3.1. Мелкокристаллический кварцевый метагаббро-долерит (образец ПХ2002/1) в юго-западной части интрузии имеет массивную текстуру и гипи-

диоморфную (с элементами офитовой и графической) структуру. Первичными минералами являются плагиоклаз (~45 %), клинопироксен (~45 %), кварц (6 %), рудные минералы (5 %), акцессорным минералом – апатит (менее 1 %), вторичными – хлорит (1 %), амфибол (менее 1 %), мусковит (менее 1 %), клиноцоизит (менее 1 %), титанит (менее 1 %).

Метагаббро-долерит состоит из лейст плагиоклаза (0.1×0.25 мм) и более крупных изометричных, реже удлиненных зерен пироксена размером 0.2–1.2 мм (рис. 3, *а* и *б*). Порода подвергалась процессам метаморфизма, который проявлялся в замещении плагиоклаза соссюритом, а пироксена – тонкоигольчатым агрегатом амфибола, иногда до полных метаморфоз. По амфиболу, в свою очередь, кристаллизуется титанит в виде округлых агрегатов (0.05 мм). Изометричные агрегаты хлорита встречаются в межзерновом пространстве. Редко отмечаются призматические кристаллы апатита размером 0.2 мм. Кварц установлен в виде двух генераций. Первая генерация кварца (первичный кварц) представлена в виде редких графических сростков с плагиоклазом и угловатых зерен размером 0.2 мм. Вторая генерация (вторичный кварц) частично заполняет трещину шириной 0.2 мм. Часто во вторичном кварце наблюдаются тонкие игольчатые кристаллы амфибола (0.05–0.1 мм). В этой же трещине установлены тонкочешуйчатые агрегаты хлорита, мелкие чешуйки мусковита и волокнисто-игольчатые агрегаты клиноцоизита (рис. 3, *в* и *г*).

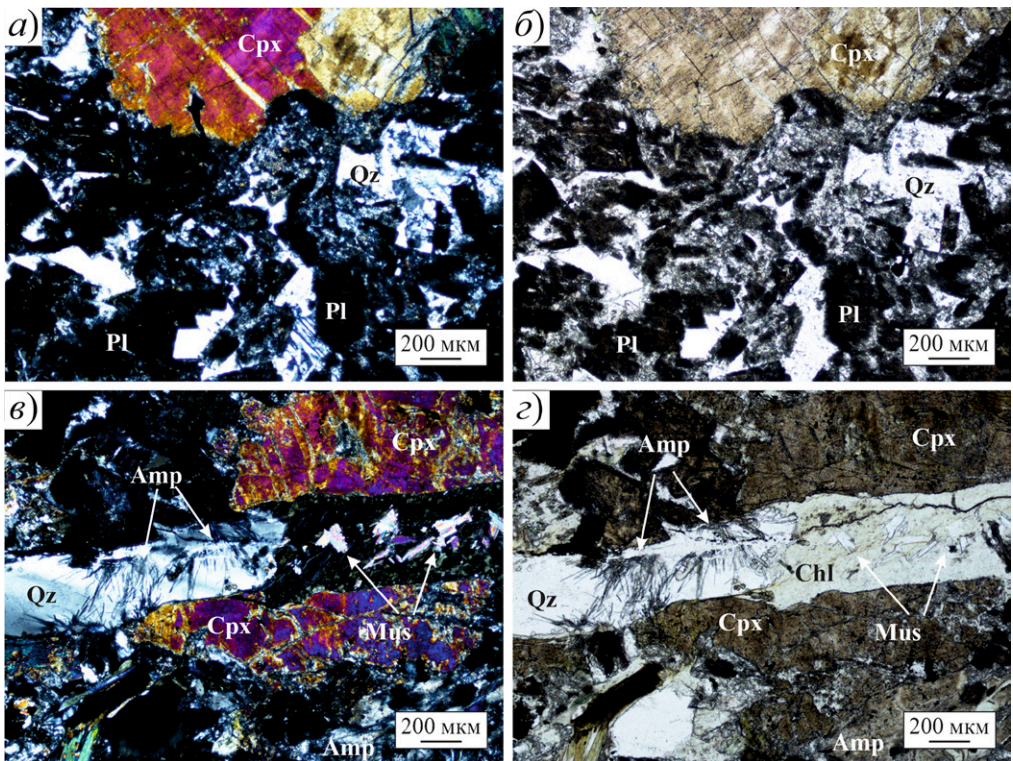


Рис. 3. Мелкокристаллический метагаббро-долерит участка Маленький: *а* и *б* – лейсты плагиоклаза и зерна пироксена; *в* и *г* – прожилок, выполненный кварцем, хлоритом и мусковитом (*а* и *в* – фото с анализатором, *б* и *г* – фото без анализатора). Pl – плагиоклаз, Cpx – клинопироксен, Chl – хлорит, Amp – амфибол, Mus – мусковит, Qz – кварц

3.2. Средне- и крупнокристаллический кварцсодержащий метагаббро-долерит составляет большую часть интрузии. Отобранные образцы различаются между собой степенью катаклазирования, а также наличием вторичных минералов.

В образце ПХ2003/1 порода обладает массивной текстурой и гипидиоморфной (с элементами офитовой) структурой. Из первичных минералов установлены плагиоклаз (~50 %), клинопироксен (~35 %) и рудные минералы (5 %). Аксессуарным минералом является апатит (менее 1 %), вторичными минералами – хлорит (5 %), клиноцоизит (5 %), кварц (1 %), амфибол (менее 1 %), мусковит (единичные зерна). Порода представлена лейстами (от 0.2×1.8 до 1.4×3.2 мм, максимальный размер 1.8×5.4 мм), реже изометричными зернами плагиоклаза (от 0.8×1.2 до 1.2×2 мм) и удлинёнными зернами пироксена (от 0.6×1.8 до 1×3.4 мм, максимальный размер 1×5 мм) (рис. 4, а и б). Плагиоклаз замещён соссюритом и альбитом. Также у него отмечается регенерационная кайма. Элементы катаклазирования выражены в виде пластического излома пироксена, некоторые зерна разбиты трещинами, по которым развивается хлорит. В породе наблюдаются редкие участки, где сохранилась кварц-плагиоклазовая графическая структура. Межзерновое пространство породы заполнено чешуйчатыми агрегатами хлорита (рис. 4, в и г). Часто совместно с хлоритом формируются скопления мелких агрегатов клиноцоизита. Редко встречаются призматические кристаллы апатита (до 0.2 мм) и чешуйки мусковита (до 1.2 мм). Зерна кварца изометричной формы (до 1 мм) встречаются редко. Минерал часто перекристаллизован, также в нём развиваются тонкие игольчатые кристаллы амфибола (до 0.2 мм).

Метагаббро-долериты в образцах ПХ2004/1, ПХ2004/2, ПХ2004/3, ПХ2004-1/1 имеют массивную текстуру и гипидиоморфную (с элементами офитовой) структуру. По сравнению с породой в образце ПХ2003/1 здесь отсутствуют катакластические деформации и меньше вторичных минералов. Также отмечаются небольшие различия в соотношении минералов, их размерности и степени замещения. В образцах ПХ2004/1 и ПХ2004-1/1 к первичным минералам относятся плагиоклаз (~45 %), клинопироксен (~45 %) и рудные минералы (5 %). Порода представлена преимущественно лейстами сильно соссюритизированного плагиоклаза с размерами от 0.6×1.8 мм до 1×5.2 мм (рис. 4, д и е) и удлинёнными зернами неизменённого пироксена с размерами от 0.6×4 мм до 0.6×6 мм (рис. 4, ж). В образце ПХ2004/2 содержание пироксена ниже (~30 %) и преобладает плагиоклаз (~50 %). Содержание рудного минерала составляет 5 %. Плагиоклаз представлен широкими лейстами (от 0.8×1.4 до 2.4×3.6 мм) и подвержен незначительным процессам замещения. Пироксен кристаллизуется в виде удлинённых зерен с размерами от 0.8×3 до 1.6×4.8 мм.

В образце ПХ2004/3 содержание плагиоклаза и пироксена практически одинаковое и составляет ~45 %, содержание рудного минерала – 5 %. Плагиоклаз представлен удлинёнными сильно соссюритизированными зернами с размерами от 0.4×2 до 0.8×3.6 мм. Пироксен также отмечается в виде удлинённых зерен с размерами от 0.8×2.4 до 0.8×3.6 мм. Вторичными минералами являются кварц (1–3 %), хлорит (1–3 %), амфибол (менее 1 %). Хлорит кристаллизуется в виде чешуйчатых агрегатов. Кварц в породе представлен двумя генерациями: первая – зерна неправильной изометричной формы с размером до 2 мм, которые так же, как и в мелкокристаллической разновидности, образуют совместно с плагиоклазом графические структуры (рис. 4, з). Вторая генерация представлена изометричными зернами кварца без следов замещения, иногда с включениями тонких игольчатых кристаллов амфибола.

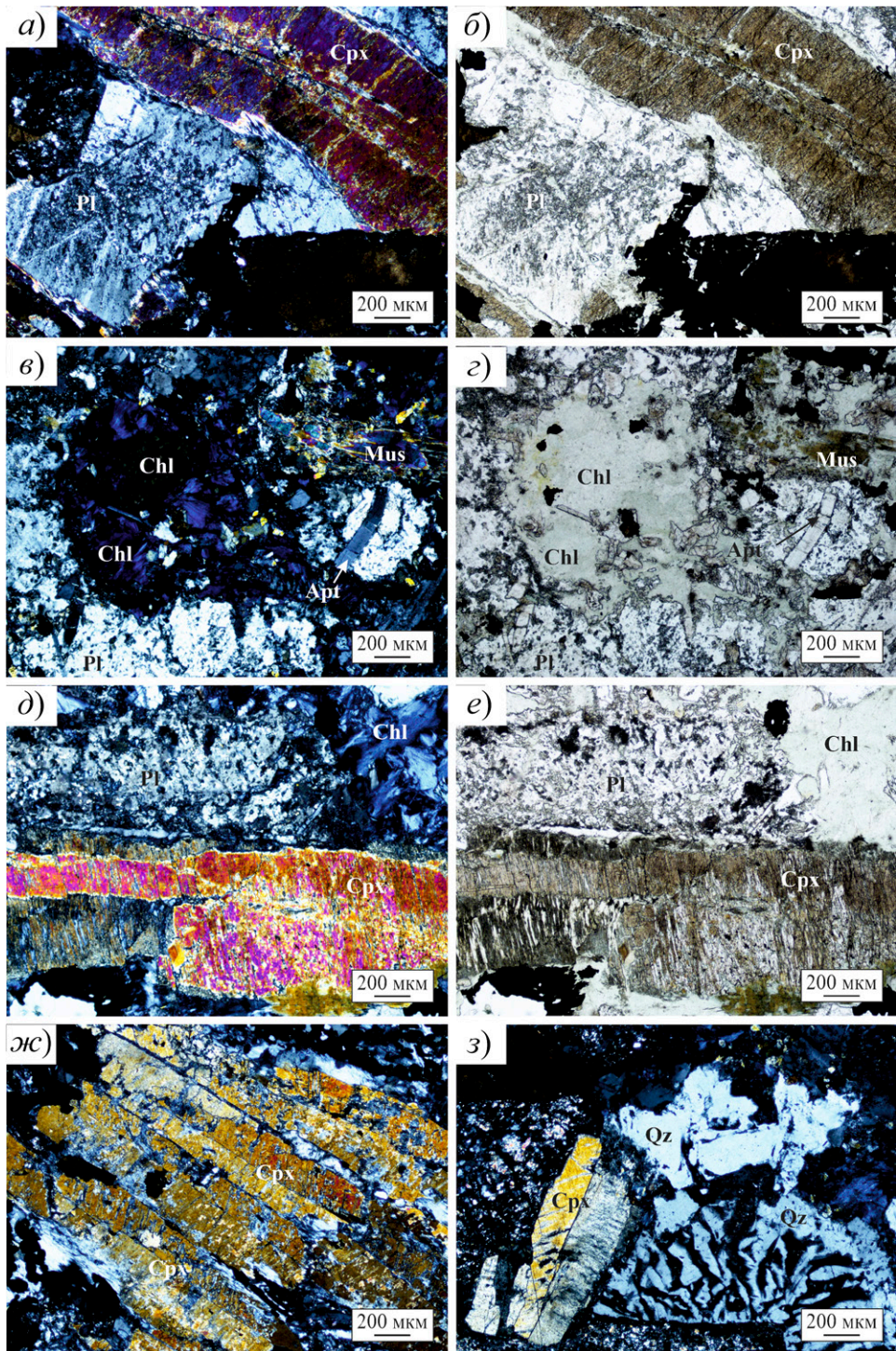


Рис. 4. Средне- и крупнокристаллический кварцсодержащий метагаббро-долерит участка Маленький: *a* и *б* – лейсты плагиоклаза и зерна пироксена в образце ПХ2003/1; *в* и *г* – два типа агрегатов хлорита в образце ПХ2003/1; *д* и *е* – лейсты плагиоклаза и зерна пироксена в образце ПХ2004/1; *ж* – скопления пироксенов в образце ПХ2004/1; *з* – кварц, замещенный плагиоклазом в образце ПХ2004/3 (*a*, *в*, *д*–*з* – фото с анализатором, *б* и *г* – фото без анализатора)

Габбро-долериты участка Маленький по содержанию главных породообразующих элементов соответствуют высокожелезистым толеитам. Содержание SiO_2 варьирует от 43.79 до 49.1 масс. % (табл. 1, рис. 5). По типу щелочности породы относятся преимущественно к натриевому типу, за исключением образца ПХ2004/3, который согласно [12] соответствует калиево-натриевому типу (табл. 1).

Табл. 1

Химический состав пород

Компонент	Содержание компонентов, масс. %					
	ПХ2002/1	ПХ2003/1	ПХ2004/1	ПХ2004/2	ПХ2004/3	ПХ2004-1/1
	Мелкокристаллический кварцевый метагаббро-долерит	Средне- и крупнокристаллические кварцсодержащие метагаббро-долериты				
SiO_2	49.10	43.79	44.12	44.32	44.24	46.09
TiO_2	1.04	2.66	2.92	3.03	2.53	2.57
Al_2O_3	15.25	15.85	14.92	15.12	15.56	14.16
Fe_2O_3	4.01	2.47	2.48	4.36	3.93	3.91
FeO	6.49	14.69	14.55	11.30	9.78	14.52
MnO	0.17	0.18	0.20	0.20	0.17	0.24
MgO	6.32	3.59	3.34	4.28	4.33	3.77
CaO	12.16	7.58	8.41	8.38	11.71	7.14
Na_2O	1.94	3.29	3.43	3.53	2.26	2.66
K_2O	0.12	0.38	0.29	0.07	0.76	0.34
P_2O_5	0.08	0.21	0.24	0.22	0.18	0.15
п.п.п.	3.31	5.30	5.10	5.18	4.56	4.46
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$	11.15	18.63	18.49	16.79	14.69	19.88
H_2O	0.22	0.14	0.18	0.32	0.24	0.18
CO_2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.14	<0.1
FeO^*	10.10	16.91	16.78	15.22	13.32	18.04
FeO^*/MgO	1.60	4.71	5.02	3.56	3.08	4.78
al'	0.91	0.76	0.73	0.76	0.86	0.64

Примечание: $\text{FeO}^* = \text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}} = 1.1 \times \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
 $\text{al}' = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$.

В целом долериты являются породами нормальной щелочности. За счет повышенного содержания натрия, обусловленного большим количеством альбита в породе, некоторые габбро-долериты соответствуют субщелочным разновидностям. По соотношениям содержаний K_2O и SiO_2 магматиты относятся к низко- и умеренно-калиевым породам. Метагаббро-долериты в большинстве своем умеренно-глиноземистые ($\text{al}' = 0.76\text{--}0.91$), за исключением образцов ПХ2004/1 и ПХ2004-1/1, для которых это значение ниже (0.73 и 0.64 соответственно). Почти все породы являются высокотитанистыми, кроме образца ПХ2002/1, который относится к умеренно-низкотитанистому типу [13]. В целом по содержанию основных породообразующих элементов больше всего выделяется мелкокристаллическая разновидность (образец ПХ2002/1). В данной пробе выше содержание

SiO_2 , MgO , CaO и меньше TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$, Na_2O , K_2O , P_2O_5 . Средне- и крупнокристаллические разновидности выделяются повышенными концентрациями $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$. На диаграмме AFM (рис. 5, б) породы участка Маленький соответствуют толеитовому тренду.

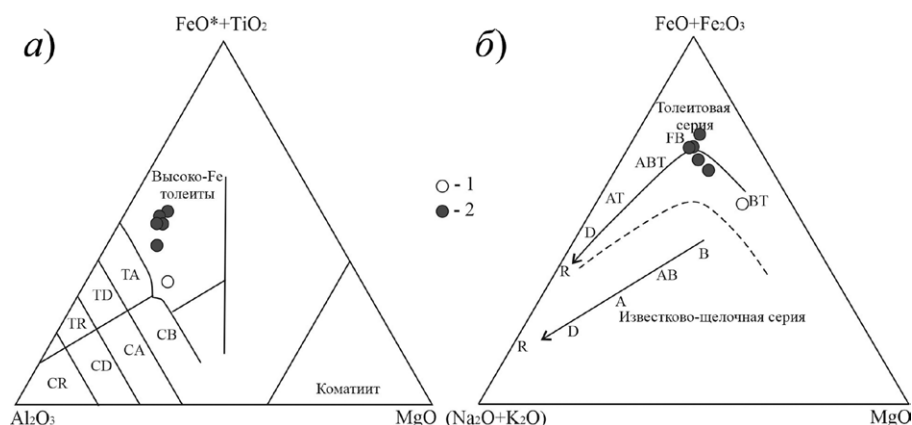


Рис. 5. Классификационные диаграммы для метагаббро-долеритов уч. Маленький: а – диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}^* + \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ [14] (толеитовая серия: ТА – андезит, TD – дацит, TR – риолит, известково-щелочная серия: CB – базальт, CA – андезит, CD – дацит, CR – риолит); б – тройная дискриминационная диаграмма AFM [15]. Условные обозначения: 1 – мелкокристаллический кварцевый метагаббро-долерит, 2 – средне- и крупнокристаллический кварцсодержащий метагаббро-долерит

Содержание редкоземельных элементов в породах варьирует от 39.5 до 98.5 г/т (табл. 2).

Табл. 2

Содержание редких, рассеянных и редкоземельных элементов в метагаббро-долеритах участка Маленький

Элемент	Содержание элементов, г/т					
	ПХ2002/1	ПХ2003/1	ПХ2004/1	ПХ2004/2	ПХ2004/3	ПХ2004-1/1
	Мелкокристаллический кварцевый метагаббро-долерит	Средне- и крупнокристаллические кварцсодержащие метагаббро-долериты				
1	2	3	4	5	6	7
Li	24	25	24	32	25	25
Be	0.48	0.63	0.81	0.68	0.48	0.68
Sc	37	46	47	49	50	51
V	283	483	668	555	653	747
Cr	58	8.9	5.5	9.2	12	15
Mn	1192	1604	1608	1523	1414	2104
Co	46	73	83	97	75	69
Ni	86	8.9	12	16	46	26
Cu	167	455	341	462	198	117
Zn	70	113	99	112	96	138
Ga	17	20	16	18	20	18
Ge	4.1	8.3	8	8	6.7	8.4
Rb	6.2	14	12	5.3	29	15
Sr	246	261	181	249	304	243

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
Zr	45	107	119	126	94	108
Nb	3.3	14	13	13	11	7.6
Mo	2.7	1.5	1.1	1.4	1.5	1.5
Ag	0.27	0.55	0.57	0.72	0.49	0.52
Cd	1.3	4	4.3	4	3.1	2.9
Cs	0.58	0.69	0.47	0.29	0.76	1.1
Ba	43	79	54	35	96	76
Hf	1.1	1.8	2	1.8	1.6	1.6
Ta	0.19	0.47	0.46	0.37	0.34	0.25
W	0.64	1.1	1.3	1.2	1.4	0.19
Pb	0.44	< ПрО	< ПрО	< ПрО	< ПрО	< ПрО
Th	< ПрО	0.36	0.91	< ПрО	0.02	< ПрО
U	0.18	0.23	0.29	0.22	0.2	0.16
La	4.9	11	14	13	12	9.1
Ce	12	27	33	31	28	22
Pr	1.7	3.9	4.6	4.3	4	3.1
Nd	8	17	21	19	17	14
Sm	2.2	4.8	5.5	5.1	4.7	3.9
Eu	0.9	1.7	1.6	1.3	1.4	1.1
Gd	3.1	5.2	6	5.4	5	4.1
Tb	0.47	0.87	1	0.89	0.81	0.68
Dy	2.6	4.6	5.3	4.4	4.2	3.6
Ho	0.53	0.88	0.99	0.84	0.8	0.67
Er	1.5	2.6	2.8	2.4	2.3	2
Tm	0.2	0.33	0.34	0.3	0.3	0.27
Yb	1.2	2.5	2.1	1.8	1.7	1.5
Lu	0.19	0.26	0.28	0.22	0.23	0.22
Y	14	37	40	40	35	30
Σ REE	39.49	82.64	98.51	89.95	82.44	66.24
Σ LREE	29.7	65.4	79.7	73.7	67.1	53.2
Σ HREE	9.79	17.24	18.81	16.25	15.34	13.04
Eu/Eu*	1.05	1.04	0.85	0.76	0.88	0.84
Ce/Ce*	1.01	1	0.99	1	0.98	1
Lu_N/La_N	0.37	0.23	0.19	0.16	0.18	0.23
Nd_N/La_N	0.85	0.8	0.78	0.76	0.73	0.8
Lu_N/Gd_N	0.5	0.4	0.38	0.33	0.37	0.43
Ce/Yb	10	10.8	15.71	17.22	16.47	14.67
Gd/Yb	2.58	2.08	2.86	3	2.94	2.73
La/Lu	25.79	42.31	50	59.09	52.17	41.36
Sm/Nd	0.28	0.28	0.26	0.27	0.28	0.28
La_N/Yb_N	2.75	2.97	4.49	4.87	4.76	4.09
Nb/Y	0.24	0.38	0.32	0.32	0.31	0.25
La_N/Sm_N	1.4	1.44	1.6	1.6	1.6	1.46
Nb/La	0.67	1.27	0.93	1	0.92	0.83

Примечание: < ПрО – ниже предела обнаружения ($ПрО_{Th}=0.00006$ г/т, $ПрО_{Pb}=0.000057$ г/т); Σ REE – общее содержание редкоземельных элементов; Σ LREE – общее содержание легких редкоземельных элементов; Σ HREE – общее содержание тяжелых редкоземельных элементов.

Самое низкое содержание установлено для мелкокристаллической разновидности породы. На диаграмме распределения редкоземельных элементов пород участка Маленький отмечается сильно фракционированный спектр их распределения с преобладанием легких лантаноидов над тяжелыми (рис. 6). Величина соотношения La_N/Yb_N , которая является показателем этого обогащения, варьирует от 2.75 до 4.87. По сравнению с базальтами СОХ нормального типа, на спайдер-диаграмме в габбро-долеритах наблюдаются относительно высокие содержания крупноионных элементов (Cs, Ba, Rb) и низкие концентрации высокозарядных элементов (Zr, Y, Nb, U).

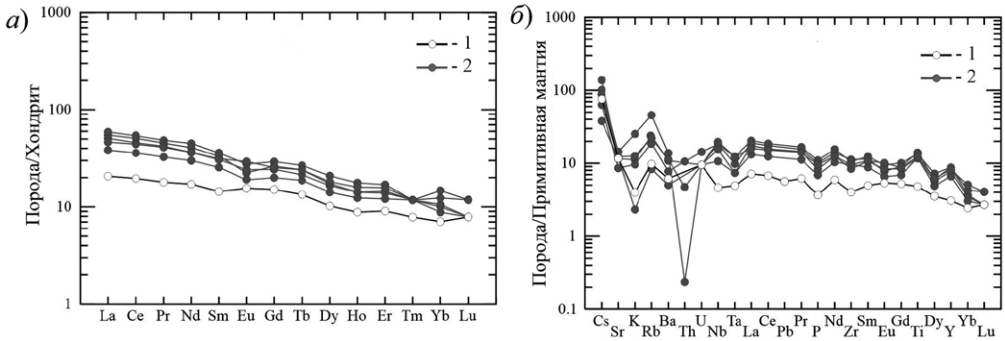


Рис. 6. Графики распределения редкоземельных элементов, нормированных на хондрит CI [16] (а), и элементов-примесей, нормированных на состав примитивной мантии [16] (б), для метагаббро-долеритов участка Маленький. Условные обозначения: 1 – мелкокристаллический кварцевый метагаббро-долерит, 2 – средне- и крупнокристаллический кварцосодержащий метагаббро-долерит

Торий является наименее подвижным элементом при наложенных геологических процессах и часто применяется для характеристики пород. Однако из-за его низких концентраций для установления состава магматических источников авторы используют диаграммы, основанные на содержании малоподвижных высокозарядных элементов Y, Zr, Nb.

На диаграмме $La/10-Y/15-Nb/8$ точки составов метагаббро-долеритов располагаются в поле континентальных базальтов (рис. 7, а). На дискриминационной диаграмме $Zr-Ti/100-Y*3$ точки составов соответствуют границе полей внутриплитных базальтов и толеитов островных дуг (рис. 7, б). Согласно графику $Nb/Y-Zr/Y$ источник пород участка Маленький имеет мантийно-плюмовую природу (рис. 7, в).

По данным диаграммы вариаций $Nb-Nb/Yb$, используемых для определения условий выплавления магмы, наблюдается тяготение точек составов метагаббро-долеритов к тренду плавления гранатового перидотита (рис. 7, г). Это подтверждается высокими отношениями $(Gd/Yb)_n$ у большинства образцов участка Маленький (2.08–2.42), кроме образца ПХ2003/1, для которого это отношение равно 1.68, что соответствует шпинелевой фации [22].

Величина отношения La_N/Yb_N , равная 2.75–4.87, является показателем обогащения пород редкоземельными элементами. Полученное значение соотношения довольно высокое и характерно для базальтов, формирующихся из неистощенных или обогащенных источников. Этот вывод подтверждается соотношением $Nb/Y = 0.24-0.38$, которое превышает значение для примитивной

мантии 0.16 [23]. Высокие содержания Fe_2O_3^* и TiO_2 (табл. 1), отсутствие отрицательной аномалии по ниобию, а также низкие концентрации тория могут быть свидетельством отсутствия влияния коровой составляющей на мантийный расплав [24, 25]. Однако низкое значение отношения Nb/La, равное 0.67–1, в метагббро-долеритах, за исключением образца ПХ2003/1 ($\text{Nb/La} = 1.27$), может указывать на небольшое влияние древней континентальной коры на источник расплава [26].

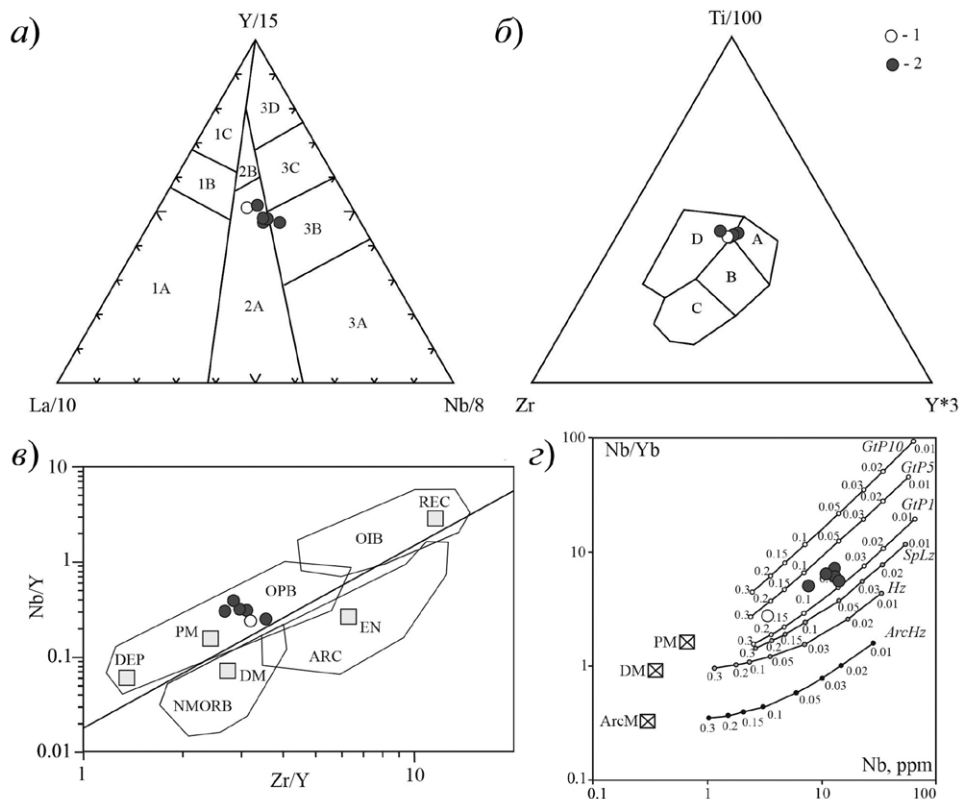


Рис. 7. Классификационные диаграммы для метагббро-долеритов уч. Маленький: а – диаграмма La10–Y15–Nb/8 [17] (1А – известково-щелочные базальты, 1В – промежуточная зона, 1С – толеиты вулканических дуг, 2А – континентальные базальты, 2В – базальты задуговых бассейнов, 3А – щелочные базальты, 3В,С – E-MORB, 3D – N-MORB); б – тройная дискриминационная диаграмма Zr–Ti/100–Y*3 [18] (А – IAT (толеиты островных дуг), В – MORB (базальты COX), IAT и CAB (известково-щелочные базальты), С – CAB, D – WPB (внутриплитные базальты)); в – диаграмма Nb/Y–Zr/Y [19, 20] (PM – примитивная мантия, DM – верхняя деплетированная мантия, DEP – деплетированная глубинная мантия, EN – обогащенный источник, REC – рециклированный компонент); з – составы метагббро-долеритов в сопоставлении с результатами численного моделирования частичного плавления разных мантийных источников в системе Nb–Nb/Yb [21]. Кривые показывают вычисленные соотношения при плавлении пород гранатового перидотита с содержанием граната 1, 5, 10 % (*GtP1*, *GtP5*, *GtP10*), шпинелевого лерцолита (*SpLz*) примитивной мантии (PM), умеренно деплетированного гарцбургита (*Hz*) деплетированной мантии (DM) и островодужного гарцбургита (*ArcHz*) поддуговой сильно деплетированной мантии (ArcM). Условные обозначения: 1 – мелкокристаллический кварцевый метагббро-долерит, 2 – средне- и крупнокристаллический кварцсодержащий метагббро-долерит

3.2. Оруденение. В результате последовательного изучения аншлифов, отобранных из 4 канав, вскрывших коренные породы, и локализованных в мелко-, средне- и крупнозернистых долеритах, выделены два типа рудной минерализации – сфалерит-халькопирит-пирротиновый гнездово- и прожилково-вкрапленный и кобальтин-пентландит-халькопирит-пирротиновый прожилково-вкрапленный (рис. 8).

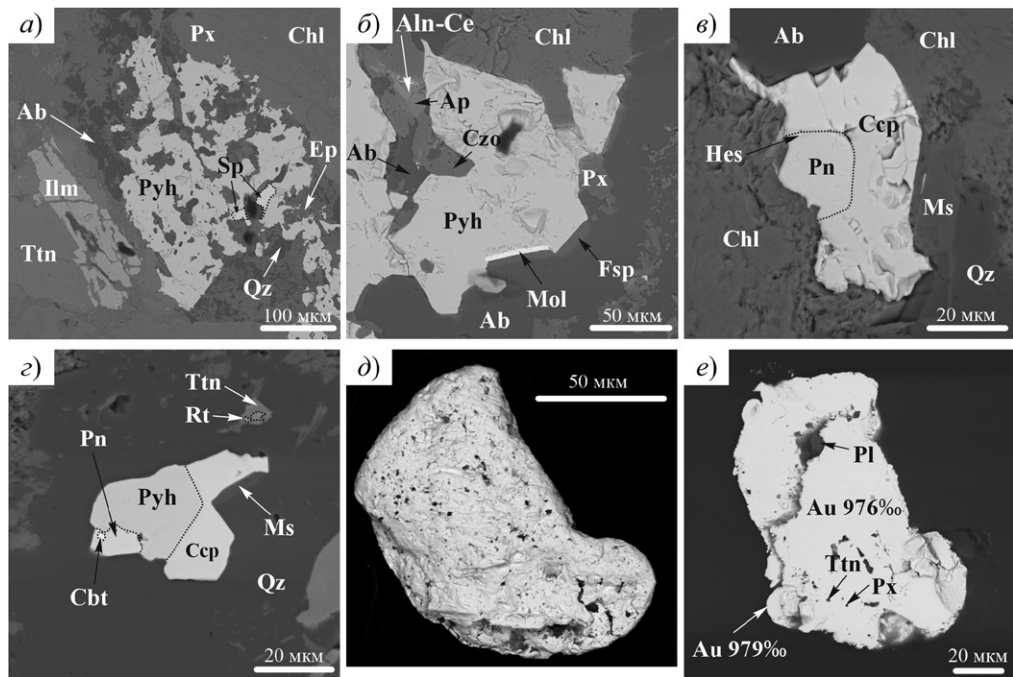


Рис. 8. Типы рудной минерализации: *а* и *б* – сфалерит-халькопирит-пирротиновый (I тип) (*а* – сросток пирротина (табл. 3, изм. 5) и сфалерита (табл. 3, изм. 9), *б* – сросток пирротина (табл. 3, изм. 4) и молибденита (табл. 3, изм. 11)); *в* и *г* – кобальтин-пентландит-халькопирит-пирротиновый (II тип) (*в* – сросток кобальтсодержащего пентландита (табл. 4, изм. 13) и халькопирита (табл. 4, изм. 8); *г* – сросток пирротина (табл. 4, изм. 4), халькопирита (табл. 4, изм. 9) и кобальтсодержащего пентландита (табл. 4, изм. 14) с включением кобальтина (табл. 4, изм. 17)); *д* и *ж* – самородное золото (*д* – поверхность; *ж* – срез). Pyh – пирротин, Ccp – халькопирит, Pn – пентландит, Cbt – кобальтин, Sf – сфалерит, Ilm – ильменит, Ttn – титанит, Rt – рутил, Mol – молибденит, Px – пироксен, Ab – альбит, Chl – хлорит, Qz – кварц, Ms – мусковит, Fsp – калиевый полевой шпат, Czo – клиноцоизит, Ep – эпидот, Aln-Ce – алланит-(Ce), Hes – гессит, Au – золото, Pl – плагиоклаз

I тип – сфалерит-халькопирит-пирротиновый гнездово- и прожилково-вкрапленный (рис. 8, *а* и *б*) – наиболее распространенный тип, который преимущественно приурочен к границе средне- и крупнозернистых долеритов. В геологическом плане наибольшая концентрация рудной минерализации тяготеет к ядрам малоамплитудных складок и достигает 25–30 % в канаве К-19, постепенно уменьшаясь к крыльям в канаве К-20 до 15–20 % и в канаве К-21 до 10 %. При этом в ядре складки минерализация отличается значительным увеличением халькопиритовой (1/2 всего объема) составляющей, тогда как в крыльях в основном присутствует пирротин (более 90 %). Сульфидные гнезда в породах,

достигающие в размерах 0.6 мм (редко до 1 см), часто находятся в сростании с кварц-полевошпатовыми, кварц-плагиоклазовыми агрегатами и вместе с ними заполняют интерстиции между породообразующими минералами. Гнезда и прожилки в большинстве случаев состоят из пирротина, находящегося в сростках с халькопиритом и сфалеритом, причем последний локализуется лишь в пирротине, не образуя отдельных зерен. Состав сульфидных минералов близок к стехиометричному. Лишь в одном зерне пирротина установлена примесь кобальта 0.37 масс. % (табл. 3). Помимо сульфидов, но всегда в ассоциации с ними, присутствуют множественные включения ильменита (нередко распадающегося на титанит и рутил), бадделеита и циркона, молибденита в сростках с пирротином, пирита, галенита, монацита, алланита, апатита, торита, барита, редкие включения алтаита (Pb – 62.01 масс. %, Te – 37.40 масс. %).

Табл. 3

Химический состав рудных минералов I типа (сфалерит-халькопирит-пирротинный)

№ изме- рения	Содержание элемента, масс. %						
	S	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	Сумма
Пирротин							
1	39.64	59.69	—	—	—	—	99.33
2	40.05	59.75	—	—	—	—	99.8
3	39.84	59.68	—	—	—	—	99.52
4	40.27	60.13	—	—	—	—	100.4
5	39.63	59.98	0.37	—	—	—	99.99
Халькопирит							
6	35.24	30.64	—	33.52	—	—	99.4
7	35.51	30.99	—	33.44	—	—	99.94
Сфалерит							
8	33.87	8.65	—	—	57.33	—	99.85
9	33.55	7.73	—	—	58.56	—	99.84
Пирит							
10	52.37	47.44	—	—	—	—	99.81
Молибденит							
11	40.50	1.54	—	—	—	57.91	99.95

Примечание: — не обнаружено.

II тип рудной минерализации (ранее не выделявшийся) – кобальтин-пентландит-халькопирит-пирротинный прожилково-вкрапленный (рис. 8, в и г), локализующийся в мелкозернистых кварцсодержащих габбро-долеритах. Данный тип минерализации фиксируется в канаве К-24 в виде мелких прожилков и вкрапленников в пределах 2–3 об. % и не дает возможности оценить его площадное распространение. Как и в I типе, основным минералом здесь является пирротин, в меньшей степени халькопирит. Изучение рудных минералов показало довольно разнообразный их состав (табл. 4).

Табл. 4

Химический состав рудных минералов II типа (кобальтин-пентландит-халькопирит-пирротиновый)

№ измерения	Содержание элемента, масс. %							
	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Сумма
Пирротин								
1	39.82	58.46	—	0.94	—	—	—	99.22
2	40.61	58.67	—	0.98	—	—	—	100.27
3	40.1	59.00	—	0.98	—	—	—	100.08
4	40.19	59.05	—	0.66	—	—	—	99.91
5	40.28	59.48	—	—	—	—	—	99.76
6	39.99	59.05	—	0.58	—	—	—	99.62
7	39.85	59.93	—	0.28	—	—	—	100.06
Халькопирит								
8	35.26	30.87	—	—	33.11	—	—	99.24
9	35.49	30.54	—	—	33.4	—	—	99.42
10	35.51	30.98	—	—	33.31	—	—	99.8
11	35.37	30.75	—	—	33.78	—	—	99.9
12	35.35	31.72	—	—	32.8	—	—	99.87
Пентландит								
13	44.26	20.79	7.12	27.72	—	—	—	99.89
14	33.33	24.89	10.40	31.33	—	—	—	99.92
15	43.32	19.30	7.11	30.19	—	—	—	99.93
16	53.41	45.67	0.38	0.83	—	—	—	100.3
Кобальтин								
17	22.41	4.73	29.5	3	—	—	41.63	101.23
Сфалерит								
18	34.31	6.55	—	—	—	58.62	—	99.49

Примечание: — не обнаружено.

Пирротин является наиболее распространенным минералом II типа и характеризуется стабильной примесью никеля на уровне 0.28–0.98 масс. %. В сростках с ним встречаются халькопирит, отличающийся устойчивым химическим составом, и пентландит, содержащий постоянную примесь кобальта (0.38–10.4 масс. %). Кроме того, в сростках с пирротином, халькопиритом и пентландитом отмечены пирит с примесями кобальта (0.38 масс. %) и никеля (0.83 масс. %) и кобальтин с примесями никеля (3.00 масс. %) и железа (4.73 масс. %). Среди других минералов, ассоциирующих с сульфидами, встречены ильменит, сфалерит, титанит, бадделейт, гессит, монацит, циркон, апатит, отмечены редкие включения котульскита (по результатам двух измерений среднее содержание Pd, Te и Bi составило 28.05, 51.55 и 19.65 масс. % соответственно).

В одной протолочной пробе средне- и крупнозернистых габбро-долеритов выявлено зерно самородного золота (рис. 8, *д* и *е*). Оно представлено относительно крупным зерном (около 0.1 мм) рудного облика с соотношением сторон, близким к 2 : 1, и характеризуется довольно постоянным химическим составом с незначительной примесью серебра, что позволяет считать его высокопробным. Морфология, химический состав, а также минералы-включения (плагиоклаз, титанит, пироксен (рис. 8, *е*)) в зерне золота позволяют считать его коренным и связанным с габбро-долеритами.

Содержание цветных металлов в пробах пород по данным атомно-абсорбционной спектроскопии согласуется с опубликованным ранее в работе [2]. Новые данные получены для канавы К-24 (табл. 5). Результаты химического анализа проб из канав К-19, К-20, К-21 показывают неравномерность распределения кобальта в породах. Кроме того, в канаве К-24 содержание никеля значительно выше, что связано с присутствием пентландита. По оригинальным данным атомно-абсорбционной спектроскопии на участке Маленький фиксируется кобальтовая специфика рудной минерализации (содержания Со преобладают над содержаниями Ni), что подтверждается минералогическими данными.

Заключение

Детальные петрографические, геохимические и минералогические исследования пород и руд показали, что для участка Маленький характерен полный набор дифференциатов, включающий мелко-, средне-, крупнозернистые габбро-долериты и долерит-пегматиты. Отмечено, что на породы наложены вторичные изменения, выражающиеся в сосюритизации, амфиболизации, хлоритизации и окварцевании. Обе разновидности пород отличаются по содержанию как основных петрогенных компонентов, так и редких земель. Если в первом случае в мелкозернистых разностях концентрации порообразующих элементов заметно выше, то содержание редкоземельных элементов характеризуется более низкими значениями. Установлено, что метагаббро-долериты являются производными толеитовой магмы и формировались во внутриплитной обстановке из обогащенных мантийных источников при плавлении гранатового перидотита с небольшим вкладом в источник расплава древней континентальной коры.

Выделенные в пределах участка Маленький два типа рудной минерализации (сфалерит-халькопирит-пирротиновый (I тип) и кобальтин-пентландит-халькопирит-пирротиновый (II тип)) характеризуются общим, преимущественно прожилково-вкрапленным характером распространения. Их минеральный состав довольно выдержанный и в основном представлен пирротинном, в меньшей мере халькопиритом. I тип минерализации тяготеет к границе средне- и крупнозернистых разностей с максимальными концентрациями в ядрах малоамплитутных складок и переменным соотношением основных рудных минералов пирротина и халькопирита. II тип имеет более равномерное распределение, но характеризуется присутствием как высокотемпературных кобальт- и никельсодержащих сульфидов, так и низкотемпературных палладистых (котульскит) и серебристых (гессит) теллуридов. В целом для участка Маленький отмечается кобальтовая специфика оруденения, что полностью согласуется с минеральным составом руд данного участка.

Полученные данные позволяют предполагать возможность обнаружения на участке Маленький более значимых рудных горизонтов, связанных с мелкозернистыми габбро-долеритами, которые согласно [2] контактируют с оливинсодержащими габбро в южной части этого участка.

Табл. 5

Содержание цветных металлов в породах участка Маленький

№ канавы	Содержание цветных металлов в породах, масс. %					
	Данные из [2]			Авторские данные		
	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu
K-19	$\frac{0.0008-0.0039}{0.0019}$ (6)	$\frac{0.0008-0.0027}{0.0017}$ (6)	$\frac{0.012-0.4}{0.026}$ (6)	$\frac{0.0007-0.0039}{0.0019}$ (3)	$\frac{0.0061-0.0079}{0.0072}$ (3)	$\frac{0.017-0.039}{0.029}$ (3)
K-20	$\frac{0.002-0.0027}{0.0024}$ (2)	$\frac{0.002-0.0027}{0.0024}$ (2)	$\frac{0.012-0.06}{0.036}$ (2)	0.0007	0.0065	0.042
K-21	0.002	0.001	0.02	0.0027	0.0059	0.0099
K-24	—	—	—	0.0061	0.0041	0.016

Примечание: в числителе – минимальное и максимальное содержание, в знаменателе – среднее содержание, в скобках – число проб, — нет данных.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории химии минерального сырья Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Т.В. Осиновой, Т.А. Прудовой, С.Т. Неверову за помощь в аналитических исследованиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Заборин О.В. Диабазовая формация Пай-Хоя // Магматизм, метаморфизм и металлогения севера Урала и Пай-Хоя / под ред. М.В. Фишмана. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1972. С. 41–42.
2. Заборин О.В., Золотарева Н.И., Короткова Г.А. Производство групповых поисково-съёмочных работ масштаба 1:50000 на листах R-41-88-A (в, г), Б (в, г) В, Г; R-41-89-B (в, г); R-41-99-A (а, б), Б; R-41-100-A, Б, Г (а, б); R-41-101-A, Б, В (а, б), Г; R-41-102-A (в, г), В, Г; R-41-103-B (а, б); R-41-114-B (а, б) Отчет Пайхойской ГСП о работе за 1971-1976 гг. Воркута: ГГП «Полярноуралгеология», 1977. Т. 1, 2, 3, 4.
3. Юшкин Н.П., Давыдов В.П., Остащенко Б.А. Магматические образования Центрального Пай-Хоя и их металлогенические особенности // Вопросы петрографии Северного Урала и Тимана. (Труды Института геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 17). Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1972. С. 3–34.
4. Остащенко Б.А. Петрология и оруденение центральнопайхойского базальтоидного комплекса. Л.: Наука, 1979. 113 с.
5. Шишкин М.А., Шкарубо С.И., Маркина Н.М., Молчанова Е.В., Калаус С.В. Основные итоги создания комплексной Государственной геологической карты масштаба 1:1000000 (3-е поколение) листа R-41 (Амдерма) // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. Т. II. С. 183–185.
6. Шайбеков Р.И. Новые данные о возрасте пород габбро-долеритового комплекса Пайхойского антиклинория (Россия, Ненецкий автономный округ) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 4. С. 67–73.
7. Шайбеков Р.И., Уляшева Н.С., Хубанов В.Б., Исаенко С.И., Тропников Е.М., Игнатьев Г.В. Метагаббро-долериты центральной части Карской депрессии (Ненецкий автономный округ, Россия): влияние импактного события и U-Pb (LA-ICP-MS) возраст // Геохимия. 2023. Т. 68, № 4. С. 379–394. <https://doi.org/10.31857/S0016752523040118>.
8. Жегунов П.С., Старикова Е.В., Петров Д.А., Львов П.А. Новые данные о составе и возрасте долеритов оюского комплекса хр. Ямб-Пэ, Северо-Западный Пай-Хой // Литосфера. 2019. Т. 19, № 3. С. 436–450. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-3-436-450>.
9. Давыдов К.В., Микляев А.С., Давыдова Э.И. Субвулканические тела плагиоклазовых порфиров возвышенности Ямб-Пэ (Пай-Хой) // Магматизм, метаморфизм и металлогения севера Урала и Пай-Хоя / под ред. М.В. Фишмана. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1972. С. 42–44.
10. Шайбеков Р.И. Минералогия платинометалльного оруденения в базальтоидах Пайхойского антиклинория: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 2011. 19 с.
11. Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. 2021. V. 85, No 3. P. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>.
12. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования / гл. ред.: О.А. Богатилов, О.В. Петров, А.Ф. Морозов. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 160 с.

13. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. Геохимия титана. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2018. 432 с.
14. Jensen L.S. A New Cation Plot for Classifying Subalkalic Volcanic Rocks. Ontario Division of Mines. Miscellaneous Paper 66. Toronto: Minist. Nat. Resour., 1976. 22 p.
15. Irvine T.N., Baragar W.R.A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks // Can. J. Earth Sci. 1971. V. 8, No 5. P. 523–548. <https://doi.org/10.1139/e71-055>.
16. Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: Implications for mantle composition and process // Saunders A.D., Norrey M.J. (Eds.) Magmatism in the Ocean Basins. Geol. Soc. Spec. Publ. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1989. No. 42. P. 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>.
17. Cabanis B., Lecomte M. Le diagramme La/10–Y/15–Nb/8: Un outil pour la discrimination des series volcaniques et en evidence des melange et/ot de contamination crustale // C. R. Acad. Sci., Ser. 2: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers. 1989. T. 309, No 20. P. 2023–2029.
18. Pearce J.A., Cann J.R. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses // Earth Planet. Sci. Lett. 1973. V. 19, No 2. P. 290–300. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90129-5).
19. Fitton J.G., Saunders A.D., Norry M.J., Hardarson B.S., Taylor R.N. Thermal and chemical structure of the Iceland plume // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 153, No 3–4. P. 197–208. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00170-2).
20. Condie K.C. High field strength element ratios in Archean basalts: A window to evolving sources of mantle plumes? // Lithos. 2005. V. 79, No 3–4. P. 491–504. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.09.014>.
21. Yang G., Li Y., Safonova I., Yi S., Tong L., Seltnann R. Early Carboniferous volcanic rocks of West Junggar in the western Central Asian Orogenic Belt: Implications for a supra-subduction system // Int. Geol. Rev. 2014. V. 56, No 7. P. 823–844. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.902757>.
22. Hirschmann M.M., Stolper E.M. A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the “garnet signature” in MORB // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 124, No 2. P. 185–208. <https://doi.org/10.1007/S004100050184>.
23. Туркина О.М., Изох А.Э. Палеопротерозойские дайки юга Сибирского кратона как индикаторы обогащенной субконтинентальной литосферы // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): материалы совещания. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2021. Вып. 19. С. 236–238.
24. Сафонова И.Ю., Симонов В.А., Буслов М.М., Ота Ц., Маруяма Ш. Неопротерозойские базальты Палеоазиатского океана из Курайского аккреционного клина (Горный Алтай): геохимия, петрогенезис, геодинамические обстановки формирования // Геология и геофизика. 2008. Т. 49, № 4. С. 335–356.
25. Шоханова М.Н., Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М., Падерин И.П. Палеопротерозойские базальтоиды Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса Сибирского Кратона: возраст и петрогенезис // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 8. С. 1049–1072.
26. Lightfoot P.C., Hawkesworth C.J., Hergt J., Naldrett A.J., Gorbachev N.S., Fedorenko V.A., Doherty W. Remobilisation of the continental lithosphere by a mantle plume: Major-, trace-element, and Sr-, Nd-, and Pb-isotopic evidence from picritic and tholeiitic lavas of the Noril'sk District, Siberian Trap, Russia // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 114, No 2. P. 171–188. <https://doi.org/10.1007/BF00307754>.

Поступила в редакцию 15.03.2024

Принята к публикации 14.06.2024

Шайбеков Ренат Ирекович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории минералогии

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Республика Коми, Россия

E-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

Шмакова Александра Михайловна, младший научный сотрудник лаборатории минерально-сырьевых ресурсов

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Республика Коми, Россия

E-mail: alex.sch92@yandex.ru

Тропников Евгений Михайлович, ведущий инженер-технолог лаборатории экспериментальной минералогии

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Республика Коми, Россия

E-mail: tropnikov.83@mail.ru

Игнатьев Григорий Владимирович, младший научный сотрудник лаборатории комплексной оценки и инжиниринга георесурсов

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Республика Коми, Россия

E-mail: ignatiev.grigoriy@gmail.com

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

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

2024, vol. 166, no. 3, pp. 525–547

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.525-547

New Insights into the Petrography and Mineralogy of the Malenkiy Site (Pay-Khoy, Nenets Autonomous District)

R.I. Shaibekov^{*}, A.M. Shmakova^{**}, E.M. Tropnikov^{***}, G.V. Ignatiev^{****}

*Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Syktывkar, 167000 Russia*

E-mail: ^{*}shaybekov@geo.komisc.ru, ^{**}alex.sch92@yandex.ru, ^{***}tropnikov.83@mail.ru, ^{****}ignatiev.grigoriy@gmail.com

Received March 15, 2024; Accepted June 14, 2024

Abstract

The rock composition and ore mineralization of the Malenkiy site located within the Khengur gabbro-dolerite complex of the Pay-Khoy were examined. Petrogeochemical analysis revealed two varieties of the studied rocks: fine-crystalline quartz and medium- and coarse-crystalline quartz containing metagabbro-dolerite. The Y, Zr, and Nb contents suggest that metagabbro-dolerites formed in an intraplate setting from enriched mantle sources during the melting of garnet peridotite, with a small contribution from the melt source of ancient continental crust. Two types of ore mineralization were distinguished: nest- and veinlet-disseminated sphalerite-chalcopyrite-pyrrhotite (type I) and veinlet-disseminated cobaltite-pentlandite-chalcopyrite-pyrrhotite (type II). The most efficient ore mineralization was type II, which is characterized by the presence of both high-temperature cobalt-

and nickel-bearing sulfide minerals, as well as low-temperature tellurides of palladium (kotulskite) and silver (hessite).

Keywords: petrography, petrochemistry, mineralogy, metagabbro, sulfides, copper-nickel mineralization, Malenkiy site, Pay-Khoy

Acknowledgments. We thank T.V. Osipova, T.A. Prudova, and S.T. Neverova from the Laboratory of Mineral Chemistry (Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences) for their assistance in analytical research.

This study was performed as part of the state assignment to the Institute of Geology (FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

- Fig. 1. Geological map of the Malenkiy site. Compiled from stock materials [2] and own data. Legend: 1 – Quaternary dark gray loams (Q); 2–4 – Khengur gabbro-dolerite complex ($v\beta D_3h$), metagabbro-dolerites: 2 – fine-crystalline quartz, 3 – medium- and coarse-crystalline quartz-bearing, 4 – medium- and coarse-crystalline quartz-bearing with lenses and interlayers of dolerite-pegmatites; 5 – geological boundaries: a – proved, b – inferred; 6 – zones of nest-disseminated sphalerite-chalcopyrite-pyrrhotite mineralization; 7 – zones of veinlet-disseminated cobaltine-pyrite-pentlandite-pyrrhotite mineralization; 8 – area with high concentrations of sulfides (higher than 15 %); 9 – inferred discontinuity; 10 – ditches and their numbers; 11 – sampling points and intervals.
- Fig. 2. Metagabbro-dolerites in mine workings. On the left: fine-crystalline metagabbro-dolerites, ditch K–24; on the right: a zone of ore mineralization in medium- and coarse-crystalline quartz-bearing metagabbro-dolerites, ditch K–19.
- Fig. 3. Fine-crystalline metagabbro-dolerite of the Malenkiy site: *a* and *b* – plagioclase laths and pyroxene grains; *c* and *d* – veins of quartz, chlorite, and muscovite (*a* and *c* – photos with an analyzer, *b* and *d* – photos without an analyzer). Pl – plagioclase, Cpx – clinopyroxene, Chl – chlorite, Amp – amphibole, Mus – muscovite, Qz – quartz.
- Fig. 4. Medium- and coarse-crystalline quartz-bearing metagabbro-dolerites of the Malenkiy site: *a* and *b* – plagioclase laths and pyroxene grains in the sample PKh2003/1; *c* and *d* – two types of chlorite aggregates in the sample PKh2003/1; *e* and *f* – plagioclase laths and pyroxene grains in the sample PKh2004/1; *g* – pyroxene clusters in the sample PKh2004/1; *h* – quartz replaced by plagioclase in the sample PKh2004/3 (*a*, *c*, *e*–*h* – photos with an analyzer, *b* and *d* – photos without an analyzer).
- Fig. 5. Classification diagrams for metagabbro-dolerites of the Malenkiy site: *a* – Al_2O_3 – $FeO^* + TiO_2$ – MgO diagram [14] (tholeiitic series: TA – andesite, TD – dacite, TR – rhyolite; calc-alkaline series: CB – basalt, CA – andesite, CD – dacite, CR – rhyolite); *b* – AFM ternary discrimination diagram [15]. Legend: 1 – fine-crystalline quartz metagabbro-dolerite, 2 – medium- and coarse-crystalline quartz-bearing metagabbro-dolerite.
- Fig. 6. Chondrite (Cl)-normalized REE distribution graphs [16] (*a*) and primitive mantle-normalized trace element graph [16] (*b*) for metagabbro-dolerites of the Malenkiy site. Legend: 1 – fine-crystalline quartz metagabbro-dolerite, 2 – medium- and coarse-crystalline quartz-bearing metagabbro-dolerite.
- Fig. 7. Classification diagrams for metagabbro-dolerites of the Malenkiy site: *a* – $La/10-Y/15-Nb/8$ diagram [17] (1A – calc-alkaline basalts, 1B – intermediate zone, 1C – tholeiites of volcanic arcs, 2A – continental basalts, 2B – basalts of back-arc basins, 3A – alkaline basalts, 3B,C – E-MORB, 3D – N-MORB); *b* – $Zr-Ti/100-Y^*3$ ternary discrimination diagram [18] (A – IAT (island-arc tholeiites), B – MORB (MOR basalts), IAT, and CAB (calc-alkaline basalts), C – CAB, D – WPB (within-plate basalts)); *c* – $Nb/Y-Zr/Y$ diagram [19, 20] (PM – primitive mantle, DM – upper depleted mantle, DEP – depleted deep mantle, EN – enriched source, REC – recycled component); *d* – compositions of metagabbro-dolerites in comparison with the results of numerical modeling of partial melting of various mantle sources in the Nb–Nb/Yb system [21]. The curves show the calculated ratios for the melting of garnet peridotite rocks containing 1, 5, 10 % of garnet (*GtP1*, *GtP5*, *GtP10*), spinel lherzolite (*SpLz*) primitive mantle (PM), moderately depleted harzburgite (*Hz*) of depleted mantle (DM), and island-arc harzburgite (*ArcHz*) of strongly depleted subarc mantle (ArcM). Legend: 1 – fine-crystalline quartz metagabbro-dolerite, 2 – medium- and coarse-crystalline quartz-bearing metagabbro-dolerite.

Fig. 8. Ore mineralization types: *a* and *b* – sphalerite-chalcopyrite-pyrrhotite (type I) (*a* – intergrowth of pyrrhotite (table 3, no. 5,) and sphalerite (table 3, no. 9), *b* – intergrowth of pyrrhotite (table 3, no. 4) and molybdenite (table 3, no. 11)); *c* and *d* – cobaltine-pentlandite-chalcopyrite-pyrrhotite (type II) (*c* – intergrowth of cobalt-bearing pentlandite (table 4, no. 13) and chalcopyrite (table 4, no. 8); *d* – intergrowth of pyrrhotite (table 4, no. 4), chalcopyrite (table 4, no. 9), and cobalt-bearing pentlandite (table 4, no. 14) with cobaltine inclusion (table 4, no. 17)); *e* and *f* – native gold (*e* – surface, *f* – section). Pyh – pyrrhotite, Ccp – chalcopyrite, Pn – pentlandite, Cbt – cobaltine, Sf – sphalerite, Ilm – ilmenite, Ttn – titanite, Rt – rutile, Mol – molybdenite, Px – pyroxene, Ab – albite, Chl – chlorite, Qz – quartz, Ms – muscovite, Fsp – potassium feldspar, Czo – clinozoisite, Ep – epidote, Aln-Ce – allanite-(Ce), Hes – hessite, Au – gold, Pl – plagioclase.

References

1. Zaborin O.V. Diabase formation of the Pay-Khoy. In: Fishman M.V. (Ed.) *Magmatizm, metamorfizm i metallogeniya severa Urala i Pai-Khoya* [Magmatism, Metamorphism, and Metallogeny of the Northern Urals and Pay-Khoy]. Syktyvkar, Komi Fil. Akad. Nauk SSSR, 1972, pp. 41–42. (In Russian)
2. Zaborin O.V., Zolotareva N.I., Korotkova G.A. Conducting group prospecting and mapping work at a scale of 1:50000 on sheets R-41-88-A (c, d), B (c, d) C, D; R-41-89-B (c, d); R-41-99-A (a, b), B; R-41-100-A, B, D (a, b); R-41-101-A, B, C (a, b), D; R-41-102-A (c, d), C, D; R-41-103-B (a, b); R-41-114-B (a, b). Report of the Pay-Khoy GSP on the work in 1971–1976. Vols. 1, 2, 3, 4. Vorkuta, GGP “Polyamouralgeologiya”, 1977. (In Russian)
3. Yushkin N.P., Davydov V.P., Ostashchenko B.A. Igneous formations of the Central Pay-Khoy and their metallogenic features. *Vopr. Petrogr. Sev. Urala Timana* (Tr. Inst. Geol. Komi Fil. Akad. Nauk SSSR, vol. 17). Syktyvkar, Komi Fil. Akad. Nauk SSSR, 1972, pp. 3–34. (In Russian)
4. Ostaschenko B.A. *Petrologiya i orudenenie tsentral'nopaikhoiskogo bazal'toidnogo kompleksa* [Petrology and Mineralization of the Central Pay-Khoy Basaltoid Complex]. Leningrad, Nauka, 1979. 113 p. (In Russian)
5. Shishkin M.A., Shkarubo S.I., Markina N.M., Molchanova E.V., Kalas S.V. The main outcomes of developing a comprehensive state geological map at scale 1:1000000 (3rd generation), sheet R-41 (Amderma). *Geologiya i mineral'nye resursy Evropeiskogo Severo-Vostoka Rossii: materialy XV Geologicheskogo s'ezda Respubliki Komi* [Geology and Mineral Resources of the European Northeast of Russia: Proc. XV Geol. Congr. of the Komi Republic]. Vol. II. Syktyvkar, Inst. Geol. Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2009, pp. 183–185. (In Russian)
6. Shaybekov R.I. New data on the age of rocks of the gabbro-dolerite complex of the Pai-Khoy anticlinorium (Russia, Nenets Autonomous Okrug). *Izv. Komi Nauchn. Tsentra Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk*, 2012, no. 4, pp. 67–73. (In Russian)
7. Shaibekov R.I., Ulyasheva N.S., Khubanov V.B., Isaenko S.I., Tropnikov E.M., Ignatiev G.V. Metagabbro-dolerites of the central part of the Kara Depression, Nenets Autonomous District, Russia: Influence of an impact event and the U–Pb (LA–ICP–MS) age. *Geochem. Int.*, 2023, vol. 61, no. 4, pp. 359–373. <https://doi.org/10.1134/S0016702923040110>.
8. Zhegunov P.S., Starikova E.V., Petrov D.A., Lvov P.A. New data on the composition and age of gabbro-dolerites of the Oyu complex of the Yamb-Pe Ridge, northwestern Pay-Khoy. *Lithosphere*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 436–450. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-3-436-450>. (In Russian)
9. Davydov K.V., Miklyaev A.S., Davydova E.I. Subvolcanic bodies of plagioclase porphyrites of the Yamb-Pe upland (Pay-Khoy) In: Fishman M.V. (Ed.) *Magmatizm, metamorfizm i metallogeniya severa Urala i Pai-Khoya* [Magmatism, Metamorphism, and Metallogeny of the Northern Urals and Pay-Khoy]. Syktyvkar, Komi Fil. Akad. Nauk SSSR, 1972, pp. 42–44. (In Russian)
10. Shaibekov R.I. Mineralogy of platinum-group element mineralization in basaltoids of the Pay-Khoy anticlinorium. *Extended Abstract of Cand. Geol.-Mineral. Sci. Diss.* Syktyvkar, 2011. 19 p. (In Russian)
11. Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols *Mineral. Mag.*, 2021, vol. 85, no. 3, pp. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>.
12. Bogatikov O.A., Petrov O.V., Morozov A.F. (Eds.) *Petrograficheskij kodeks Rossii. Magmaticheskie, metamorficheskie, metasomaticheskie, impaktnye obrazovaniya* [Petrographic Code of Russia. Igneous, Metamorphic, Metasomatic, and Impact Formations]. St. Petersburg, Izd. VSEGEI, 2009. 160 p. (In Russian)

13. Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. *Geohimiya titana* [Geochemistry of Titanium]. Syktyvkar, Inst. Geol. Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2018. 432 p. (In Russian)
14. Jensen L.S. *A New Cation Plot for Classifying Subalkalic Volcanic Rocks*. Ontario Division of Mines. Miscellaneous Paper 66. Toronto, Minist. Nat. Resour., 1976. 22 p.
15. Irvine T.N., Baragar W.R.A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, 1971, vol. 8, no. 5, pp. 523–548. <https://doi.org/10.1139/e71-055>.
16. Sun S.-s., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: Implications for mantle composition and process. In: Saunders A.D., Norrey M.J. (Eds.) *Magmatism in the Ocean Basins*. Geol. Soc. Spec. Publ. No. 42. Oxford, Blackwell Sci. Publ., 1989. pp. 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>.
17. Cabanis B., Lecolle M. Le diagramme La/10–Y/15–Nb/8: Un outil pour la discrimination des series volcaniques et en evidence des melange et/ot de vontamination crustale. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers*, 1989, t. 309, no. 20, pp. 2023–2029. (In French)
18. Pearce J.A., Cann J.R. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 19, no. 2, pp. 290–300. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(73\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90129-5).
19. Fitton J.G., Saunders A.D., Norry M.J., Hardarson B.S., Taylor R.N. Thermal and chemical structure of the Iceland plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, vol. 153, nos. 3–4, pp. 197–208. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00170-2).
20. Condie K.C. High field strength element ratios in Archean basalts: A window to evolving sources of mantle plumes? *Lithos*, 2005, vol. 79, nos. 3–4, pp. 491–504. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.09.014>.
21. Yang G., Li Y., Safonova I., Yi S., Tong L., Seltmann R. Early Carboniferous volcanic rocks of West Junggar in the western Central Asian Orogenic Belt: Implications for a supra-subduction system. *Int. Geol. Rev.*, 2014, vol. 56, no. 7, pp. 823–844. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.902757>.
22. Hirschmann M.M., Stolper E.M. A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the “garnet signature” in MORB. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1996, vol. 124, no. 2, pp. 185–208. <https://doi.org/10.1007/S004100050184>.
23. Turkina O.M., Izokh A.E. Paleoproterozoic dikes of the southern Siberian craton as indicators of an enriched subcontinental lithosphere. *Geodinamicheskaya evolyutsiya litosfery Tsentral'no-Aziatskogo podvizhnogo poyasa (ot okeana k kontinentu): Materialy soveshchaniya* [Proc. Conf.: Geodynamic Evolution of the Lithosphere of the Central Asian Mobile Belt (From Ocean to Continent)]. Vol. 19. Irkutsk, Inst. Zemnoi Kory Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2021, pp. 236–238. (In Russian)
24. Safonova I.Yu., Simonov V.A., Buslov M.M., Ota T., Maruyama Sh. Neoproterozoic basalts of the Paleo-Asian Ocean (Kurai accretionary zone, Gorny Altai, Russia): Geochemistry, petrogenesis, and geodynamics. *Russ. Geol. Geophys.*, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 254–271. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.09.011>.
25. Shokhonova M.N., Donskaya T.V., Gladkochub D.P., Mazukabzov A.M., Paderin I.P. Paleoproterozoic basaltoids of the North Baikal volcanoplutonic belt of the Siberian craton: Age and petrogenesis. *Russ. Geol. Geophys.*, 2010, vol. 51, no. 8, pp. 815–832. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.07.001>.
26. Lightfoot P.C., Hawkesworth C.J., Hergt J., Naldrett A.J., Gorbachev N.S., Fedorenko V.A., Doherty W. Remobilisation of the continental lithosphere by a mantle plume: Major-, trace-element, and Sr-, Nd-, and Pb-isotopic evidence from picritic and tholeiitic lavas of the Noril'sk District, Siberian Trap, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1993, vol. 114, no. 2, pp. 171–188. <https://doi.org/10.1007/BF00307754>.

⟨ **Для цитирования:** Шайбеков Р.И., Шмакова А.М., Тропников Е.М., Игнатьев Г.В. Новые петрографические и минералого-геохимические данные для участка Маленький (Пай-Хой, Ненецкий автономный округ) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 525–547. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.525-547>. ⟩

⟨ **For citation:** Shaibekov R.I., Shmakova A.M., Tropnikov E.M., Ignatiev G.V. New insights into the petrography and mineralogy of the Malenkiy site (Pay-Khoy, Nenets Autonomous District). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 525–547. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.525-547>. (In Russian) ⟩

ORIGINAL ARTICLE

UDC 567:551.734

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.548-556

**Fish Assemblage from the Givetian (Middle Devonian)
of the Kuznetsk Basin, Russia**

A.O. Ivanov^{a,b}, N.G. Izokh^c

^a*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

^c*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract

A diverse fish assemblage was reported from the Mazalovskiy Kitat and Alchedat beds (Givetian, Middle Devonian) of the Kuznetsk Basin (Siberia, Russia). Ptyctodontid and acanthothoracid placoderms; chondrichthyans such as the phoedodontiforms *Phoebodus fastigatus* and *Ph. sophiae*, the omalodontiform *Omalodus grabau*, the cladodontomorph *Cladodoides*, euselachian *Protacrodus*, “*Ohiolepis*”, and “*Cladolepis*”; *Cheiracanthoides* and acanthodiform acanthodians; actinopterygian *Moythomasia*; and struniiform sarcopterygians occur in the assemblage. The teeth of phoebodontiforms and omalodontiform are dominant among the fish microremains. The assemblage contains widely distributed taxa. The occurrences of *Cladodoides* and *Protacrodus* in the Givetian of Kuznetsk Basin are the oldest in the world.

Keywords: fishes, Middle Devonian, Kuznetsk Basin, Siberia

Introduction

The fish microremains earlier have been recorded in the Givetian Mazalovskiy Kitat and Alchedat formations of Kuznetsk Basin, Siberia [1]. The placoderm “*Ptyctodus*” sp.; the chondrichthyans *Phoebodus floweri* Wells, 1944, *Ph.?* *bryanti* Wells, 1944, *Protacrodus* sp., *Cladodus* sp., and *Ohiolepis* sp.; the acanthodians *Devononchus* cf. *laevis* Gross and *Nostolepis?* sp. A.; the sarcopterygians *Laccognathus* sp. and *Glyptolepis* sp.; actinopterygians *Moythomasia durgaringa* Gardiner et Bartram, 1977, “*M.*” *antiqua* (Williams, 1886), and *Kentuckia hlavini* Dunkle, 1964 were reported from three sections of these formations. Subsequently, *Phoebodus floweri* was redescribed as *Ph. fastigatus* Ginter et Ivanov, 1992, and *Ph.?* *bryanti* – as *Omalodus bryanti* Wells, 1944 [2], but *O. bryanti* now is a junior synonym of *O. grabau* (Hussakof et Bryant, 1918) [3].

In this article, the collection of new and known specimens from the Mazalovskiy Kitat (*Icriodus brevis* conodont Zone (CZ) or *Polygnathus timorensis* standard CZ) and Alchedat (*Icriodus difficiis* CZ or *Polygnathus varcus* – “*Ozarkodina*” *semialternans* standard CZ) beds (Mazalovskokitatian Regional Stage, Givetian) was studied.

1. Material and Methods

Fish microremains were collected from the terrigenous-carbonate deposits of three sections (1/89, E8211, and E8212) near Anzhero-Sudzhensk, in the (Mazalovskiy) Kitat River basin (Kemerovo Region, Western Siberia) (Fig. 1).

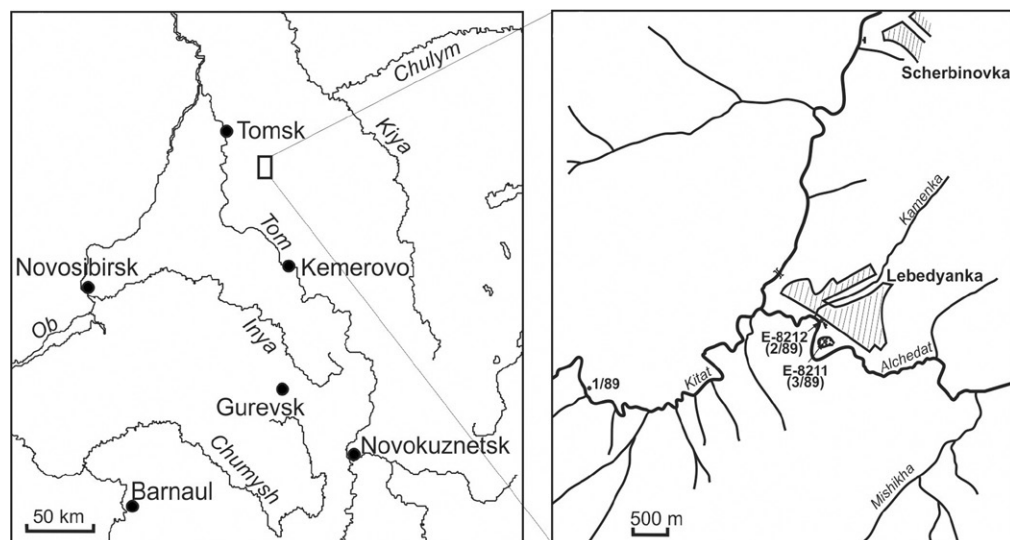


Fig. 1. Maps showing the localities studied for the Givetian fishes

Section 1/89, located about 3 km upstream from the village of Lebedyanka, is an outcrop on the left bank of the Kitat River. Here, the fish microremains were found in one sample (1/89-1-1) from the limestones of the Mazalovskiy Kitat beds, which also contained abundant stromatoporoids, corals, trilobites, ostracods, brachiopods, crinoids, and conodonts [1]. Sections E8211 (3/89) and E8212 (2/89) are situated on the right bank of the Alchedat River, at the southern margin of the village of Lebedyanka [1, 4]. Section E8211 is a small abandoned quarry exposing the deposits of the Mazalovskiy Kitat beds and the lower part of the Alchedat beds (Fig. 2). The fish microremains were collected from five samples of the Alchedat beds. Section E8212 exposes the deposits of the upper part of the Alchedat beds, with the fish microremains found in four samples (Fig. 2).

The fish microremains were obtained from the processed conodont samples and photomicrographed using scanning electron microscopy (S-3400N (Hitachi, Japan), Cambridge CamScan-4 (Cambridge Instruments, UK), and VEGA-II XMU (Tescan, Czech Republic)). The described specimens are housed at the Paleontological Museum of St. Petersburg State University (PMSPU).

2. Fish Assemblage

The fish microremains under study include placoderm plate fragments; chondrichthyan teeth and scales; acanthodian jaw fragment and scales; actinopterygian teeth, tooth plates, jaw fragments, and scales; and sarcopterygian teeth and scale fragments.

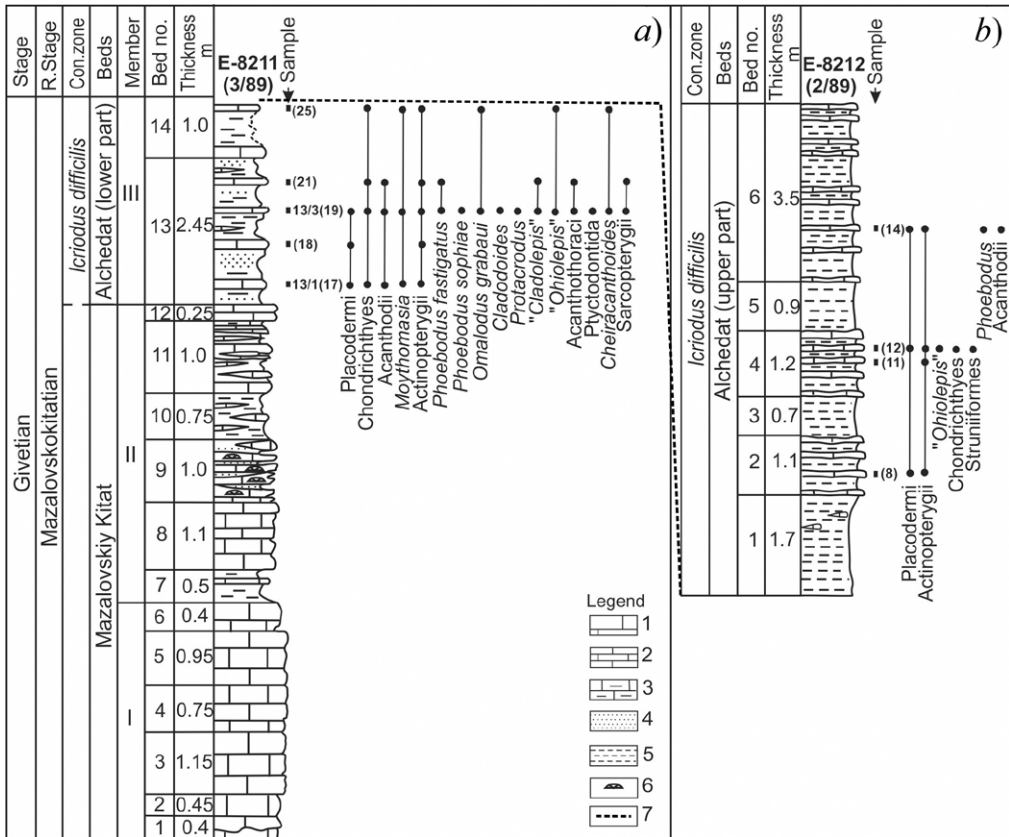


Fig. 2. Distribution of fish taxa in sections E8211 (3/89) (a) and E8212 (2/89) (b). Stratigraphic columns according to [9]. Abbreviations: Bed no. – bed number, Con. zone – conodont zone, R. Stage – regional stage. Legend: 1 – massive limestones, 2 – bedded limestones, 3 – clayey limestones 4 – sandstones, 5 – mudstones, 6 – tabulat corals, 7 – correlation lines

The placoderm remains are represented by the plate fragments of *Ptyctodontida* indet. and the tesserae of *Acanthothoraci* indet. (Fig. 3.1), which resemble the tesserae of *Ohioaspis* [5]. The chondrichthyan microremains are the teeth of the phoeodontiforms *Phoeodus fastigatus* (Figs. 4.5–7) and *Ph. sophiae* (Figs. 4.1–4); the omalodontiform *Omalodus grabau* (Figs. 4.8–12); the cladodontomorph *Cladodoides* sp. (Fig. 4.13); and the euselachian *Protacodus* sp. (Fig. 4.14). They are also the scales of “*Ohiolepis*” (Figs. 4.18, 19), “*Cladolepis*”, ctenacanthid (Figs. 4.15, 16), and protacodontid types (Fig. 4.17), as well as unidentified tessera-like scales (Fig. 4.20). The acanthodian scales belong to *Acanthodiformes* indet. (Fig. 3.3) and *Cheiracanthoides* sp. (Fig. 3.4), resembling the scales of *Cheiracanthoides comptus* Wells, 1944 [6]. The acanthodian jaw fragment (Fig. 3.2) is similar to the dentigerous jaws of some ischnacanthiforms [7, 8]. The actinopterygian scales (Figs. 3.5, 6) were attributed to *Moythomasia* sp., other remains (Figs. 3.7, 8) are undetermined. The sarcopterygian microremains are represented by struniiform teeth and unidentified scale fragments. Among fish microremains, the teeth of phoeodontiforms and omalodontiform are dominant.

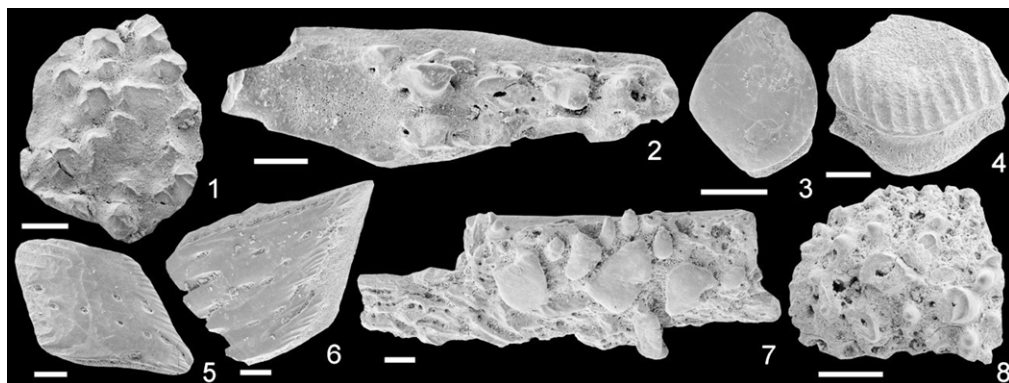


Fig. 3. Fish microremains from the Givetian (Alchedat beds, *Icriodus difficilis* CZ) of the Kuznetsk Basin: 1 – sample 3/89-3-21, 2–5– sample 3/89-3-191, 6 – sample 3/89-3-17, 7, 8 – sample 2/89-5-12. 1 – Placoderm Acanthothoraci indet. (cf. *Ohioaspis*), tessera, crown view, PMSPU 112-18. 2 – 4 – acanthodian remains: 2 – dentigerous jaw fragment, occlusal view, PMSPU 112-19; 3 – acanthodiform scale, crown view, PMSPU 112-20; 4 – *Cheiracanthoides* sp., scale, oblique crown view, PMSPU 112-21. Actinopterygian remains: 5, 6 – *Moythomasia* sp., flank scales, external views, 5 – PMSPU 112-22, 6 – PMSPU 112-23; 7 – jaw fragment, labial view, PMSPU 112-24; 8 – tooth plate, occlusal view, PMSPU 112-25. Scale bars: 200 μ m

The results obtained demonstrate that the fish assemblage from section 1/89 of the Lower Givetian Mazalovskiy Kitat beds comprises *Phoebodus fastigatus*, *Ph. sp.*, “*Ohiolepis*”, “*Cladolepis*”, Acanthodiform indet., and *Moythomasia* sp. The fishes from the lower part of the Middle Givetian Alchedat beds of section E8211 were assigned to Ptyctodontidae indet., Acanthothoraci indet. (cf. *Ohioaspis*), Placodermi indet., *Phoebodus fastigatus*, *Ph. sophiae*, *Omalodus grabaui*, *Cladodoides* sp., *Protacrodus* sp., “*Ohiolepis*”, “*Cladolepis*”, Chondrichthyes indet., *Cheiracanthoides* sp., Acanthodiformes indet., Acanthodii indet., *Moythomasia* sp., Actinopterygii indet., and Sarcopterygii indet. (Fig. 2, a). The upper part of the Alchedat beds of section E8212 contains Placodermi indet., *Phoebodus* sp., “*Ohiolepis*”, Chondrichthyes indet., Acanthodii indet., Actinopterygii indet., and Struniiformes indet. (Fig. 2, b).

Considering the above, the diverse fish assemblage from the Givetian of the Kuznetsk Basin includes widely distributed taxa. Besides the described assemblage, the Givetian species *Phoebodus sophiae* is known from the Middle *varcus*–*disparilis* CZ of northeastern Australia; central Iran; Southern Mauritania; the Holy Cross Mountains of Poland; the Rhenish Slate Mountains of Germany; Spain; Portugal; the US states of Iowa, Indiana, and New York [10]; as well as from the Upper *varcus*–Upper *disparilis* CZ of the Middle Urals in Russia. *Ph. fastigatus* has been reported from the Givetian–Frasnian (interval of *varcus*–*rhenana* CZ) of the Kuznetsk Basin and the Middle and Southern Urals of Russia; Poland; Spain; the US states of Iowa, Indiana, New York, and Utah; Western Australia; China; Mauritania; Morocco [10]; and possibly from the *hemiansatus* CZ of the Lower Givetian [11, 12]. The phoedodontiform chondrichthyans first appeared in the Givetian and became very diverse in the Late Devonian.

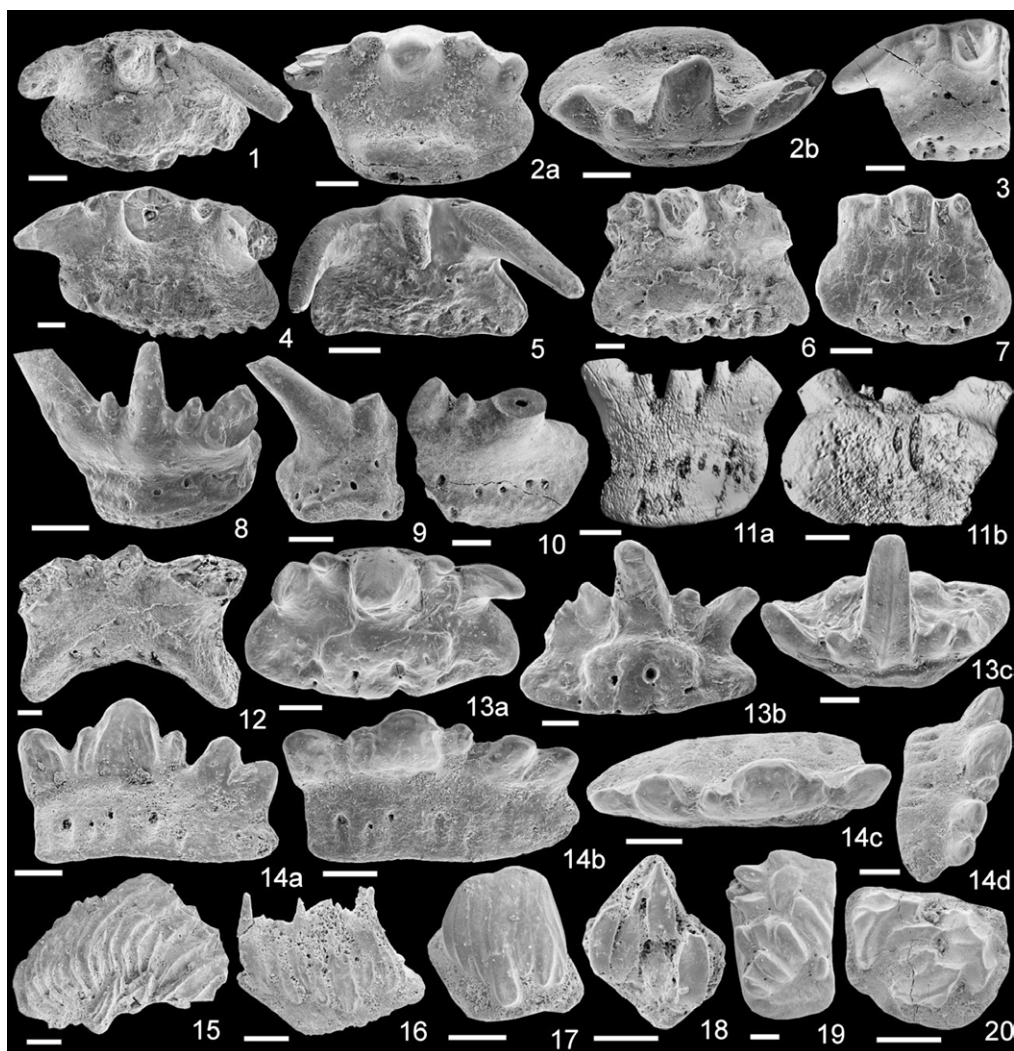


Fig. 4. Chondrichthyan microremains (1–14 – teeth and 15–20 – scales) from the Givetian of the Kuznetsk Basin: 1–4, 6–15, 17–20 – Alchedat beds, *Icriodus difficilis* CZ: 1, 4, 6, 12 – sample E8211-13/3; 2, 3, 7–9, 11, 13, 14, 17, 19, 20 – sample 3/89-3-19; 10, 15 – sample 3/89-3-25; 18 – sample 2/89-5-12; 5, 16 – Mazalovskiy Kitat beds, *Icriodus brevis* CZ, sample 1/89-1-1. 1–4 – *Phoebodus sophiae* St. John et Worthen, 1875, occlusal (1, 2a, 3, 4) and oblique labial (2b) views, 1 – PMSPU 112-1, 2 – PMSPU 112-2, 3 – PMSPU 112-3, 4 – PMSPU 112-4. 5–7 – *Ph. fastigatus* Ginter et Ivanov, 1992, occlusal views, 5 – holotype, PMSPU 5-1, 6 – PMSPU 112-5, 7 – PMSPU 112-6. 8–12 – *Omalodus grabau* (Hussakof et Btyant, 1918), labial (8–10) and lingual (11, 12) views, 8 – PMSPU 7-4, 9 – PMSPU 112-7, 10 – PMSPU 112-8, 11 – PMSPU 7-3, 12 – PMSPU 112-9. 13 – *Cladodoides* sp., occlusal (13a), lingual (13b), and oblique labial (13c) views, PMSPU 112-10. 14 – *Protacrodus* sp., lingual (14a), occlusal (14b), oblique labial (14c), and oblique lateral (14d) views, PMSPU 112-11. 15, 16 – ctenacanthid type, crown views, 15 – PMSPU 112-12, 16 – PMSPU 112-13. 17 – protacrodontid type, crown view, PMSPU 112-14. 18, 19 – “*Ohiolepis*” type, crown views, 18 – PMSPU 112-15, 19 – PMSPU 112-16. 20 – tessera-like scale, crown view, PMSPU 112-17. Scale bars: 200 μm

Omalodus grabau was recorded in the Middle Givetian–Lower Frasnian of Poland; Spain; the Kuznetsk Basin of Russia; Morocco; the US states of New York,

Iowa, Indiana, Kentucky, and Ohio [3]. *Cladodoides* has been recorded from the Upper Frasnian of Germany; the Upper Frasnian–Middle Famennian of Poland, Moravia, Morocco, and the South Urals of Russia; the Lower Famennian of France and Armenia; the Upper Frasnian–Middle Famennian of Iran; the Lower Famennian and Tournaisian of Western Australia; possibly from the Lower Carboniferous of Yakutia in Russia; and New Mexico in the USA [3]. This taxon has been also found in the Frasnian–Famennian of the Kuznetsk Basin. *Protacodus* is known from the Upper Devonian–Pennsylvanian of various regions. The occurrences of the cladodontomorph *Cladodoides* and the euselachian *Protacodus* in the Givetian of the Kuznetsk Basin are the oldest in the world.

Conclusions

The fish assemblage from the Givetian of the Kuznetsk Basin contains the microremains of ptyctodontid and acanthothoracid placoderms; chondrichthyans such as the phoedodontiforms *Phoebodus fastigatus* and *Ph. Sophiae*, the omalodontiform *Omalodus grabaui*, the cladodontomorph *Cladodoides*, the euselachian *Protacrodus*, “*Ohiolepis*,” and “*Cladolepis*”; *Cheiracanthoides* and acanthodiform acanthodians; the actinopterygian *Moythomasia*; and struniiform sarcopterygians. This fish assemblage includes widely distributed taxa such as *Phoebodus fastigatus*, *Ph. sophiae*, *Omalodus grabaui*, *Cladodoides*, *Protacrodus*, and *Moythomasia*. The occurrences of the cladodontomorph *Cladodoides* and the euselachian *Protacrodus* in the Middle Givetian of the Kuznetsk Basin are the earliest records in the world.

Acknowledgments. We are grateful to N.S. Vlasenko (Engineer, St. Petersburg State University) and R.A. Rakitov (PhD in Biology, Senior Research Fellow, Borissiak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences) for their assistance with SEM imaging. The scientific research was performed at the Center for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL), the Center for X-ray Diffraction Studies, and the Centre for Microscopy and Microanalysis (Research Park of St. Petersburg State University).

This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030) and performed as part of the state assignment to the Russian Academy of Sciences (project no. FWZZ-2022-0003).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Type sections of boundary deposits of the Middle and Upper Devonian, Frasnian, and Famennian Stages of the Kuznetsk Basin margins. *Mater. V vyeznoi sessii komissii MSK po devonskoi sisteme, Kuzbass, 16–29 iyulya 1991* [Proc. V Field Sess. ISC Comm. on the Devonian System, Kuzbass, July 16–29, 1991]. Novosibirsk, SNIIGGiMS, 1992, 136 p. (In Russian)
2. Ginter M., Ivanov A. Devonian phoebodont shark teeth. *Acta Palaeontol. Pol.*, 1992, vol. 37, no. 1, pp. 55–75.
3. Ginter M., Hampe O., Duffin C.J. Vol 3D – Chondrichthyes: Paleozoic Elasmobranchii: Teeth. In: Schultze H.-P. (Ed.) *Handbook of Palaeoichthyology*. Munich, Verlag Dr. Friedrich Pfeil, 2010. 168 p.

4. Bakharev N.K., Izokh N.G., Yazikov A.Yu., Shcherbanenko T.A., Anastasieva S.A., Obut O.T., Saraev S.V., Peregoedov L.G., Khromykh V.G., Rodina O.A., Timokhina I.G., Kipriyanova T.P. *Middle-Upper Devonian and Lower Carboniferous Biostratigraphy of Kuznetsk Basin: Field Excursion Guidebook*. Bakharev N.K., Izokh N.G., Obut O.T., Talent J.A. (Eds.). Proc. Int. Conf. "Biostratigraphy, Paleogeography and Events in Devonian and Lower Carboniferous" (SDS/IGCP 596 Joint Field Meeting). Novosibirsk, Izd. Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2011. 98 p.
5. Wells J.W. Fish remains from the Middle Devonian bone beds of the Cincinnati Arch region. *Palaeontogr. Am.*, 1944, vol. 3, no. 16, pl. 7–14, pp. 99–160.
6. Gross W. Kleinschuppen, Flossenstacheln und Zähne von Fischen aus europäischen und nordamerikanischen Bonebeds des Devons. *Palaeontographica. Abt. A*, 1973, Bd. 142, Lfg. 4–6, S. 51–155.
7. Burrow C.J., Acanthodian dental elements from the Trundle beds (Lower Devonian) of New South Wales. *Rec. West. Aust. Mus.*, 1995, vol. 17, pp. 331–341.
8. Burrow C.J. Microvertebrate assemblages from the Lower Devonian (*pesavis/sulcatus* zones) of central New South Wales, Australia. *Mod. Geol.*, 1997, vol. 21, pp. 43–77.
9. Izokh N.G. New Givetian conodonts of the genus *Icriodus* from the Kolyvan-Tom Folded Area (South of West Siberia). *Paleontol. J.*, 2023, vol. 57, no. 5, pp. 553–559. <https://doi.org/10.1134/S0031030123050027>.
10. Ivanov A.O. A new phoebodontid shark from the Devonian of the Urals and the distribution of *Phoebodus* species. *Paleontol. J.*, 2021, vol. 55, no. 3, pp. 301–310. <https://doi.org/10.1134/S0031030121030096>.
11. Liao J.-C., Ginter M., Valenzuela-Rios J.I. Chondrichthyan microremains from the Givetian of the Aragonian Pyrenees (Spain). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2007, vol. 178, no. 3, pp. 171–178. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.178.3.171>.
12. Derycke C. Paléobiodiversité des gnathostomes (chondrichthyens, acanthodiens et actinoptérygiens) du Dévonien du Maroc (NW Gondwana). In: Zouhri S. (Ed.) *Paléontologie des vertébrés du Maroc: état des connaissances*. Mémoires de la Société géologique de France, 2014, no. 180, pp. 44–77. (In French)

Received February 28, 2024

Accepted April 11, 2024

Ivanov Alexandr Olegovich, PhD in Geology and Mineralogy, Associated Professor, Department of Sedimentary Geology, Institute of Earth Sciences; Senior Research Fellow, Laboratory of Stratigraphy of Oil and Gas Bearing Reservoirs, Institute of Geology and Petroleum Technologies

St. Petersburg University

Universitetskaya nab., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia

Kazan Federal University

ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 Russia

E-mail: IvanovA-Paleo@yandex.ru

Izokh Nadezhda Georgievna, PhD in Geology and Mineralogy, Senior Research Fellow, Laboratory of Paleozoic Paleontology and Stratigraphy

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

pr. Akademika Koptuyugina, 3, Novosibirsk, 630090 Russia

E-mail: IzokhNG@ipgg.sbras.ru

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 567:551.734

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.548-556

Комплекс рыб из живетских отложений (средний девон) Кузнецкого бассейнаА.О. Иванов^{1,2}, Н.Г. Изох³¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, 199034, Россия²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия³Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, 630090, Россия**Аннотация**

В статье рассмотрен комплекс разнообразных рыб из живетских мазаловско-китатских и алчедатских слоев Кузнецкого бассейна Сибири. В комплексе встречены тиктодонтидные и акантоторацидные плакодермы, хрящевые такие как фебодонтиды *Phoebodus fastigatus* и *Ph. sophiae*, омалодонтид *Omalodus grabaui*, кладодонтоморф *Cladodoides*, эвселяхий *Protacrodus*, “*Ohiolepis*”, “*Cladolepis*”; акантоды *Cheiracanthoides* и акантодиформ; лучеперая *Moythomasia* и струниформный лопастеперый. Зубы фебодонтид и омалодонтид преобладают в комплексе среди других микроостатков рыб. Комплекс содержит широко распространенные таксоны. Находки *Cladodoides* и *Protacrodus* в живете Кузбасса – древнейшие в мире.

Ключевые слова: рыбы, средний девон, Кузнецкий бассейн, Сибирь.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Н.С. Власенко (инженер, СПбГУ) и Р.А. Ракитову (канд. биол. наук, с.н.с. ПИН РАН) за помощь при работе на сканирующих электронных микроскопах. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров «Геомодель», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Микроскопии и микроанализа» Научного парка СПбГУ.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) и в рамках госзадания РАН (проект FWZZ-2022-0003).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 28.02.2024

Принята к публикации 11.04.2024

Иванов Александр Олегович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент кафедры осадочной геологии Института наук о Земле; старший научный сотрудник лаборатории стратиграфии нефтегазоносных резервуаров Института геологии и нефтегазовых технологий

Санкт-Петербургский государственный университет

Университетская наб., д. 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034, Россия

Казанский федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: IvanovA-Paleo@yandex.ru

Изох Надежда Георгиевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории палеонтологии и стратиграфии палеозоя

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

просп. Академика Коптюга, д. 3, г. Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: izokhng@ipgg.sbras.ru

⟨ **For citation:** Ivanov A.O., Izokh N.G. Fish assemblage from the Givetian (Middle Devonian) of the Kuznetsk Basin, Russia. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 548–556. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.548-556>. ⟩

⟨ **Для цитирования:** *Ivanov A.O., Izokh N.G.* Fish assemblage from the Givetian (Middle Devonian) of the Kuznetsk Basin, Russia // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 548–556. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.548-556>. ⟩