

# ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

---

МИНСК. БЕЛОРУССКАЯ НАУКА. 2019. ТОМ 63. № 1

---

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,  
свидетельство о регистрации № 387 от 18.05.2009.

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь  
для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных  
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Главный редактор

**Владимир Григорьевич Гусаков**

Председатель Президиума Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

**С. А. Чижик**

первый заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
(заместитель главного редактора)

**С. Я. Килин**

заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
(заместитель главного редактора)

**А. В. Кильчевский**

главный ученый секретарь Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
(заместитель главного редактора)

**Т. П. Петрович**

(ведущий редактор журнала)

**И. М. Богдевич** – Институт почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**П. А. Витязь** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**И. Д. Волотовский** – Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь

**С. В. Гапоненко** – Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Минск, Беларусь

**А. Е. Дайнеко** – Институт мясо-молочной промышленности Научно-практического центра  
Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск, Беларусь

**О. А. Ивашкевич** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**Н. А. Изобов** – Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**Н. С. Казак** – Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**А. А. Коваленя** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**Ф. Ф. Комаров** – Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

**И. В. Когляров** – Комиссия по опросам общественного мнения при Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь

**В. А. Лабунов** – Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

**А. П. Ласковнев** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

- О. Н. Левко** – Институт истории Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. И. Лесникович** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
- В. Ф. Логинов** – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. А. Махнач** – Научно-производственный центр по геологии, Минск, Беларусь
- А. А. Михалевич** – Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**М. Е. Никифоров** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. А. Орлович** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- О. Г. Пенязков** – Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- Ю. М. Плескачевский** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь  
**Н. С. Сердюченко** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- А. Ф. Смеянович** – Республиканский научно-практический центр неврологии и нейрохирургии, Минск, Беларусь  
**Л. М. Томильчик** – Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**С. А. Усанов** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- Л. В. Хотылева** – Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. А. Хрипач** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**И. П. Шейко** – Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству, Жодино, Беларусь

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т

- Ж. И. Алферов** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
**К. П. Валуцкас** – Национальный институт рака, Вильнюс, Литва  
**С. Воденичаров** – Болгарская академия наук, София, Болгария
- И. М. Дунин** – Всероссийский научно-исследовательский институт племенного дела Министерства сельского хозяйства Российской Федерации, Лесные Поляны, Россия  
**Н. Желев** – Медицинский биотехнологический центр молекулярной и клеточной технологии Абергейского университета, Данди, Шотландия
- Н. Н. Казанский** – Институт лингвистических исследований Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
**А. Карклиньш** – Институт почвоведения и растениеводства Латвийского сельскохозяйственного университета в Елгаве, Елгава, Латвия
- С. П. Карпов** – Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия  
**М. Ларссон** – Университетский центр Алба Нова Стокгольмского университета, Стокгольм, Швеция  
**А. Г. Наумовец** – Национальная академия наук Украины, Киев, Украина  
**И. Д. Рашаль** – Институт биологии Латвийского университета, Рига, Латвия
- В. А. Садовничий** – Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия  
**А. Г. Тарарико** – Национальная академия аграрных наук Украины, Киев, Украина  
**Л. Трипольская** – Литовский центр аграрных и лесных наук, Вильнюс, Литва  
**Тьяу Ван Минь** – Вьетнамская академия наук и технологий, Ханой, Вьетнам
- А. Цайлингер** – Институт квантовой оптики и квантовой информатики Австрийской академии наук, Вена, Австрия  
**В. Ф. Чехун** – Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиологии имени Р. Е. Кавецкого Национальной академии наук Украины, Киев, Украина  
**Чжао Лян** – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

*Адрес редакции:*

*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, Минск, Республика Беларусь.  
Тел.: +375 17 284-19-19; e-mail: doklady\_nanb@mail.ru  
doklady.belnauka.by*

---

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2019. Т. 63. № 1

*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

Редактор Т. П. П е т р о в и ч  
Компьютерная верстка Н. И. К а ш у б а

Сдано в набор 05.02.2019. Выпуск в свет 26.02.2019. Формат 60×84<sup>1/8</sup>. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 140 экз. Заказ 41.

Цена: индивидуальная подписка – 11,74 руб.; ведомственная подписка – 28,19 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.

© «Издательский дом «Беларуская навука».  
Доклады НАН Беларуси, 2019

# DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

---

MINSK. BELARUSKAYA NAVUKA. 2019. Vol. 63. No. 1

---

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

The journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus  
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 387.

*The journal included in the List of Journal for Publication of the Results of Dissertation Research  
in the Republic of Belarus and in the Database of Russian Science Citation Index (RSCI)*

Editor-in-Chief

**Vladimir Grigorievich Gusakov**

Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Editorial Board

**Sergey A. Chizhik**

First Vice Chairman of the Presidium of the National Academy, Minsk, Belarus  
of Sciences of Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

**Sergey Ya. Kilin**

Vice Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
(*Associate Editor-in-Chief*)

**Aleksandr V. Kilchevsky**

Chief Scientific Secretary of the National Academy  
of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

**Tatiana P. Petrovich**

(*Lead editor*)

**Iosiph M. Bogdevich** – Institute for Soil Science and Agrochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Belarus

**Alexey Ye. Daineko** – Institute for Meat and Dairy Industry of the Scientific  
and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Sergey V. Gaponenko** – Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Minsk, Belarus

**Oleg A. Ivashkevich** – Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Nikolai A. Izobov** – Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Nikolai S. Kazak** – B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Lubov V. Khotyleva** – Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vladimir A. Khripach** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Fadei F. Komarov** – A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Igor V. Kotlyarov** – Commission for opinion polls of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Aleksandr A. Kovalenya** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vladimir A. Labunov** – Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

**Aleksandr P. Laskovnev** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Anatoly I. Lesnikovich** – Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Olga N. Levko** – Institute of History of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vladimir F. Loginov** – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Anatoly A. Makhnach** – Scientific and Practical Center on Geology, Minsk, Belarus  
**Aleksandr A. Mikhalevich** – Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Mikhail Ye. Nikiforov** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Valentine A. Orlovich** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Oleg G. Penyazkov** – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Yury M. Pleskachevsky** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus  
**Nikolai S. Serduchenko** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Ivan P. Sheiko** – Scientific and Practical Center for Animal Breeding, Zhodino, Belarus  
**Arnold F. Smeyanovich** – Republican Scientific and Practical Center of Neurology and Neurosurgery, Minsk, Belarus  
**Lev M. Tomilchik** – B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Sergey A. Usanov** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Petr A. Vitiaz** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Igor D. Volotovskii** – Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

#### Editorial Council

**Zhores Alferov** – Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia  
**Chau Van Minh** – Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam  
**Vasily F. Chekhun** – Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiology of the National Academy of Sciences, Kiev, Ukraine  
**Ivan M. Dunin** – All-Russian Scientific Research Institute of Breeding of the Ministry of Agriculture Economy of the Russian Federation, Lesnye Poliany, Russia  
**Aldis Karklinsh** – Institute of Soil Science and Plant of the Latvia University of Agriculture in Elgava, Jelgava, Latvia  
**Sergey P. Karpov** – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
**Nikolai N. Kazansky** – Institute for Linguistic Studies of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia  
**Mats Larsson** – Alba Nova University Center of the University of Stockholm, Stockholm, Sweden  
**Anton G. Naumovets** – National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine  
**Isaak D. Rashal** – Institute of Biology of the University of Latvia, Riga, Latvia  
**Viktor A. Sadovnichiy** – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
**Aleksandr G. Tarariko** – National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine  
**Ludmila Tripolskaya** – Lithuanian Centre of Agricultural and Forest Sciences, Vilnius, Lithuania  
**Konstantinas P. Valuckas** – National Cancer Institute, Vilnius, Lithuania  
**Stefan Vodenicharov** – Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria  
**Anton Zeilinger** – Institute for Quantum Optics and Quantum Information of the Austrian Academy of Sciences, Vienna, Austria  
**Zhao Liang** – Henan Academy of Sciences, Henan, China  
**Nikolai Zhelev** – Medical Biotechnology Center of Molecular and Cellular Technology of the Abertay University, Dundee, Scotland

#### *Address of the Editorial Office:*

*1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.  
Phone: +375 17 284-19-19; e-mail: doklady\_nanb@mail.ru  
doklady.belnauka.by*

---

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS. 2019. Vol. 63. No. 1

*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

---

Editor T. P. Petrovich  
Computer Imposition N. I. Kashuba

Sent for press 05.02.2019. Output 26.02.2019. Format 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Offset paper.  
Digital press. Printed sheets 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 140 copies. Order 41.  
Price: individual subscription – 11,74 BYN, departmental subscription – 28,19 BYN.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka".  
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions  
no. 1/18 dated of August 2, 2013. License for press no. 02330/455 dated of December 30, 2013.  
40, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka".  
Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

- Корзюк В. И., Столярчук И. И.** Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения типа Клейна–Гордона–Фока с неоднородными условиями согласования ..... 7

### ФИЗИКА

- Толкачев Е. А.** Материальные уравнения теории аксиона: релятивизм и дуальность ..... 14
- Парфимович И. Д., Комаров Ф. Ф., Мильчанин О. В., Ткачев А. Г., Щегольков А. В.** Микроволновые характеристики композитного материала на основе эпоксидного полимера с добавлением графеновых и ферритных наноматериалов ..... 22
- Аскирка В. Ф., Мотевич И. Г., Маскевич С. А., Стрекаль Н. Д.** Резонансное усиление флуоресценции квантовых точек у поверхности плазмонных пленок ..... 29

### ХИМИЯ

- Фарина А. В., Калининченко Е. Н.** Виртуальный скрининг пиррол-содержащих структурных аналогов иматиниба методом молекулярного докинга ..... 37
- Литвинко Н. М., Скоростецкая Л. А., Герловский Д. О., Ермакович Ю. Ш., Евдокимова Г. С.** Эффект УФ-облученных жирных кислот на спектральные свойства миоглобина ..... 44
- Солдатов В. С., Ионова О. В., Езубец А. П., Косандрович С. Ю., Вонсович Н. В.** Безнитратный питательный субстрат для растений на основе клиноптилолита ..... 55

### БИОЛОГИЯ

- Кабачевская Е. М., Суховеева С. В., Волотовский И. Д.** Сахарозависимая регуляция активности фосфолипазы D в проростках овса ..... 61
- Гармаза Ю. М., Тамашевский А. В., Слобожанина Е. И.** Мембранные эффекты воздействия наностержней и наночастиц оксида цинка на лимфоциты человека ..... 72
- Носова А. Ю., Кипень В. Н., Царь А. И., Пантелей С. Н., Савченко И. А., Сенникова В. Д., Агеев В. Ю., Лемеш В. А.** Полиморфизм микросателлитных локусов у белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) и пестрого (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) толстолобиков, выращиваемых в аквакультуре в Республике Беларусь ..... 79

### НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Жук И. В., Карабанов А. К., Сафронова А. А., Леонтьева Т. Г., Суходольская А. А., Гусак К. В., Лукашевич Ж. А., Василевский Л. Л., Липницкий Л. В.** Концентрация радона в воздухе помещений Витебской, Могилевской и Гомельской областей Беларуси и оценка дозы облучения населения радоном ..... 87
- Какарека С. В.** Интерпретация наблюдаемых уровней содержания свинца в атмосферном воздухе ..... 96

### ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Шкадаревич А. П., Артюхина Н. К., Альмахмуд Шуаиб Хассан.** Методика расчета новой структурной модели трехкомпонентной системы панкреатического объектива ..... 104
- Дубовский В. А., Савченко В. В.** Концептуальная модель системы «водитель–автомобиль–дорога–среда» ..... 112
- Коваль В. Н., Строгонова С. С., Песецкий С. С.** Смеси поликарбоната с полиэтилентерефталатгликолем: совместимость компонентов, реологические и механические свойства ..... 121

**CONTENTS***MATHEMATICS*

- Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I.** Classical solution for the first mixed problem for the Klein–Gordon–Fock type equation with inhomogeneous matching conditions ..... 7

*PHYSICS*

- Tolkachev E. A.** Constitutive equations of the axion theory: relativism and duality ..... 14
- Parfimovich I. D., Komarov F. F., Milchanin O. V., Tkachev A. G., Shchegolkov A. V.** Microwave characteristics of composite material based on epoxy polymer with graphene and ferrite nanomaterials ..... 22
- Askirka V. F., Motevich I. G., Maskevich S. A., Strekal N. D.** Resonant enhancement of the nanocrystals fluorescence near the plasmonic film surface ..... 29

*CHEMISTRY*

- Farina A. V., Kalinichenko E. N.** Docking-based virtual screening of pyrrole containing imatinib structure analogs ..... 37
- Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O., Ermakovich Yu. Sh., Evdokimova G. S.** Effect of UV-irradiated fatty acids on the spectral properties of myoglobin ..... 44
- Soldatov V. S., Ionova O. V., Yezubets H. P., Kosandrovich S. Y., Vonsovich N. V.** Nitrate-free nutrient substrate for plants on the basis of clinoptilolite ..... 55

*BIOLOGY*

- Kabachevskaya E. M., Sukhaveyeva S. V., Volotovskii I. D.** Sugar-dependent regulation of the phospholipase D activity in OAT seedlings ..... 61
- Harmaza Yu. M., Tamashevskii A. V., Slobozhanina E. I.** Membrane effects of zinc oxide nanorods and nanoparticles in human lymphocytes ..... 72
- Nosova A. Yu., Kipen V. N., Tsar N. I., Pantelej S. N., Savchenko I. A., Sennikova V. D., Ageyets V. Yu., Lemesh V. A.** Polymorphism of microsatellite loci in silver (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) and bighead (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) carps grown in aquaculture in the Republic of Belarus ..... 79

*EARTH SCIENCES*

- Zhuk I. V., Karabanov A. K., Safronava A. A., Leontieva T. G., Sukhadolskaya A. A., Husak K. V., Lukashevich J. A., Vasilevskij L. L., Lipnitskij L. V.** Indoor radon concentrations in the Vitebsk, Mogilev and Gomel regions of Belarus and assessment of the radon dose for the population ..... 87
- Kakareka S. V.** Interpretation of the observed levels of the lead concentration in ambient air ..... 96

*TECHNICAL SCIENCES*

- Shkadarevich A. P., Artsiukhina N. K., Almahmoud Shoaeb Hasan.** Method of calculating a new model of the tree-components zoom system ..... 104
- Dubovsky V. A., Savchenko V. V.** Conceptual model of the driver–car–road–environment system ..... 112
- Koval V. N., Strogonova S. S., Pesetskii S. S.** Blends of polycarbonate with polyethylene terephthalate glycol: compatibility of components, rheological and mechanical properties ..... 121

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**МАТЕМАТИКА**  
**MATHEMATICS**

УДК 517.958  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-7-13>

Поступило в редакцию 10.09.2018  
Received 10.09.2018

**Академик В. И. Корзюк<sup>1</sup>, И. И. Столярчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

**КЛАССИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПЕРВОЙ СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ  
ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ТИПА КЛЕЙНА–ГОРДОНА–ФОКА  
С НЕОДНОРОДНЫМИ УСЛОВИЯМИ СОГЛАСОВАНИЯ**

**Аннотация.** Рассматривается первая смешанная задача для уравнения типа Клейна–Гордона–Фока в полуполосе в случае, когда выполняются неоднородные условия согласования. С помощью метода характеристик доказывается, что выполнение однородных условий согласования является не только достаточным, но и необходимым для существования единственного классического решения, определенного на всей полуполосе. В случае, когда выполнены неоднородные условия согласования, строится эквивалентная задача сопряжения, в которой условия сопряжения задаются на характеристиках. Построенные неоднородные условия согласования однозначно определяют величину разрывов решения или его производных на характеристиках, причем данные разрывы сохраняются с ростом аргумента по времени.

При решении данной задачи возникают эквивалентные интегральные уравнения Вольтерры второго рода. Для полученных интегральных уравнений доказано существование единственного решения в классе дважды непрерывно дифференцируемых функций при заданной гладкости данных. Названный подход позволяет строить как точные решения, так и приближенные. Точные решения могут быть найдены в том случае, если удастся разрешить эквивалентные интегральные уравнения Вольтерры. В противном случае можно найти приближенное решение задачи либо в аналитическом, либо в численном виде. При этом при построении приближенного решения существенными оказываются условия согласования, которые необходимо учитывать при использовании численных методов решения задачи.

**Ключевые слова:** уравнение Клейна–Гордона–Фока, условия сопряжения, метод характеристик

**Для цитирования.** Корзюк, В. И. Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения типа Клейна–Гордона–Фока с неоднородными условиями согласования / В. И. Корзюк, И. И. Столярчук // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 7–13. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-7-13>

**Academician Viktor I. Korzyuk<sup>1</sup>, Ivan I. Stolyarchuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

**CLASSICAL SOLUTION FOR THE FIRST MIXED PROBLEM FOR THE KLEIN–GORDON–FOCK  
TYPE EQUATION WITH INHOMOGENEOUS MATCHING CONDITIONS**

**Abstract.** The first mixed problem for the Klein–Gordon–Fock type equation in the half strip is considered in the case when inhomogeneous matching conditions are fulfilled. The method of characteristics is used to prove that the fulfillment of the homogeneous matching conditions is not only sufficient but also a necessity for the existence of a unique smooth enough classical solution defined in the whole half strip. The equivalent conjugation problem is formulated when inhomogeneous conditions are fulfilled where conjugation conditions are set on the characteristics. Constructed inhomogeneous conditions uniquely define gaps of the solution or its derivatives on characteristics and given gaps are remained while the time-argument increases.

The solution of the problem is reduced to solving the second-type Volterra-integral equations. Theorems of existence and uniqueness of the solution in the class of the twice continuously differentiable functions were proven for these equations when the initial functions are smooth enough. This approach can be used in constructing an analytical solution, when the solution of the integral equation can be found explicitly, so for the approximate solution. Moreover, approximate solutions can be constructed in

numerical and analytical form. When the numerical solution is constructed, the matching conditions are essential and they need to be considered while developing numerical methods.

**Keywords:** Klein–Gordon–Fock equation, conjugation conditions, method of characteristics

**For citation:** Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution for the first mixed problem for the Klein–Gordon–Fock type equation with inhomogeneous matching conditions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 7–13 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-7-13>

**Введение.** В работе [1] с помощью метода характеристик исследовалась первая смешанная задача для уравнения Клейна–Гордона–Фока в полуполосе. В результате было доказано, что выполнение условий согласования является достаточным для существования единственного классического решения, определенного в полуполосе. Однако в [2, с. 13–20] рассмотрен случай неоднородных условий согласования для первой смешанной задачи для волнового уравнения и приведено доказательство того, что выполнение условий согласования является не только достаточным, но и необходимым для существования единственного классического решения. Более того, в результате была поставлена корректная задача сопряжения, а также доказано существование и единственность классического решения первой смешанной задачи при выполнении неоднородных условий согласования.

В данной работе будет использован подход, описанный в [2, с. 13–20], для изучения неоднородных условий согласования в первой смешанной задаче для уравнения Клейна–Гордона–Фока. Кроме того, будет доказано, что выполнение условий согласования является не только достаточным, но и необходимым условием для существования единственного классического решения поставленной задачи.

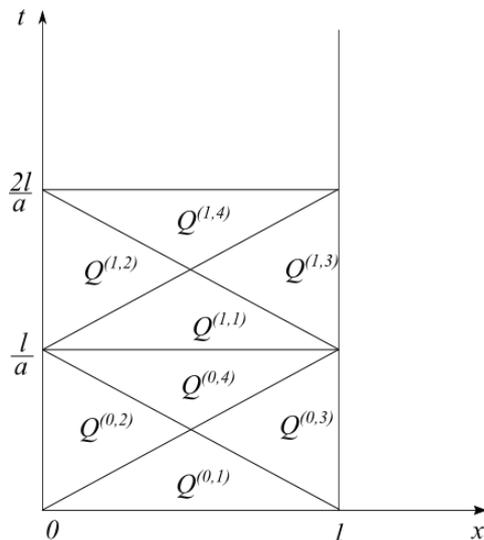
**Постановка задачи.** Задача рассматривается на плоскости двух независимых переменных  $t, x$ . На замыкании  $\bar{Q}$  области  $Q = (0; \infty) \times (0; l)$  задается одномерное уравнение Клейна–Гордона–Фока

$$Lv = L^{(0)}v - \lambda(t, x)v = \partial_t^2 v - a^2 \partial_x^2 v - \lambda(t, x)v = f(t, x), \quad (1)$$

где  $\lambda$  и  $f$  – функции, заданные на множестве  $\bar{Q} = [0; \infty) \times [0; l] \subset \mathbb{R}^2 = \mathbb{R} \times \mathbb{R}$ ,  $\mathbb{R}$  – множество действительных чисел.

Область  $Q$  изображена на рисунке. С помощью прямых  $t = \frac{kl}{a}$ ,  $k = 0, 1, \dots$ , область  $Q$  разбивается на подобласти  $Q^{(k)}$ , далее с помощью характеристик  $x - at = -kl$ ,  $x + at = (k+1)l$ ,  $k = 0, 1, \dots$ , каждая из подобластей  $Q^{(k)}$  разбивается на подмножества  $Q^{(k,j)}$ , такие, что  $\bar{Q} = \bigcup_{k=0}^{\infty} \bigcup_{j=1}^4 \bar{Q}^{(k,j)}$ .

К уравнению (1) присоединяются начальные условия



Область  $Q$   
Domain  $Q$

$$v(0, x) = \varphi(x), \quad \partial_t v(0, x) = \psi(x), \quad x \in [0; l], \quad (2)$$

$l \in \mathbb{R}$ ,  $l < \infty$ , и граничные условия

$$v(t, 0) = \widetilde{\mu}^{(0)}(t), \quad v(t, l) = \widetilde{\mu}^{(l)}(t), \quad t \in [0; \infty). \quad (3)$$

Как показано в [3; 4], задача (1)–(3) сводится к решению задачи для однородного уравнения

$$\partial_t^2 u - a^2 \partial_x^2 u - \lambda(t, x)u = 0, \quad (4)$$

$$u(0, x) = \varphi(x), \quad \partial_t u(0, x) = \psi(x), \quad x \in [0; l], \quad (5)$$

$$u(t, 0) = \mu^{(0)}(t), \quad u(t, l) = \mu^{(l)}(t), \quad (6)$$

где  $\mu^{(i)}(t) = \widetilde{\mu}^{(i)}(t) - w(t, i)$ ,  $i = 0, l$ . Здесь  $w(t, i)$  – решение следующей задачи для неоднородного уравнения

$$\partial_t^2 w - a^2 \partial_x^2 w - \lambda(t, x)w = f(t, x) \quad (7)$$

с однородными начальными условиями

$$w(0, x) = 0, \partial_t w(0, x) = 0, \quad x \in [0; l]. \quad (8)$$

Существование дважды непрерывно дифференцируемого решения задачи (7), (8) доказывается в [4].

В [1] доказана

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $\lambda \in C^1(\overline{Q})$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi \in C^2([0; l])$ ,  $\psi \in C^1([0; l])$ . Для того чтобы решение задачи (4)–(6) существовало и было единственным в классе  $C^2(\overline{Q})$ , достаточно выполнения однородных условий согласования

$$\begin{aligned} \mu^{(0)}(0) = \varphi(0), \mu^{(l)}(0) = \varphi(l), \frac{1}{a} d\mu^{(0)}(0) = \frac{1}{a} \psi(0), \frac{1}{a} d\mu^{(l)}(0) = \frac{1}{a} \psi(l), \\ \frac{1}{a^2} d^2 \mu^{(0)}(0) - d^2 \varphi(0) - \frac{1}{a^2} \varphi(0) \lambda(0, 0) = 0, \frac{1}{a^2} d^2 \mu^{(l)}(0) - d^2 \varphi(l) - \frac{1}{a^2} \varphi(l) \lambda(0, l) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

При этом решение  $u(t, x)$  задачи (4)–(6) определяется равенством  $u(t, x) = u^{(k)}(t, x)$ ,  $(t, x) \in \overline{Q^{(k)}}$ , в котором  $u^{(k)}(t, x)$  задается формулой

$$u^{(k)}(t, x) = -\frac{1}{4a^2} \int_{-kl}^{x-at} \int_{(k+1)l}^{x+at} (\lambda u^{(k)}) \left( \frac{\eta - \xi}{2a}, \frac{\eta + \xi}{2} \right) d\eta d\xi + p^{(k)}(x - at) + g^{(k)}(x + at), \quad (10)$$

где функции  $p^{(k)}(x - at)$ ,  $g^{(k)}(x + at)$  определяются в каждой из подобластей  $Q^{(k,j)}$  с помощью начальных условий (5) и граничных условий (6).

**Неоднородные условия согласования.** Рассмотрим теперь случай, когда выполняются неоднородные условия согласования в точках  $\left(\frac{kl}{a}, 0\right)$  и  $\left(\frac{kl}{a}, l\right)$ .

$$\begin{aligned} \mu^{(0)}\left(\frac{kl}{a}\right) - \varphi^{(k)}(0) = \sigma_0^{(k)}, \mu^{(l)}\left(\frac{kl}{a}\right) - \varphi^{(k)}(l) = \delta_0^{(k)}, \\ -\frac{1}{a} d\mu^{(0)}\left(\frac{kl}{a}\right) + \frac{1}{a} \psi^{(k)}(0) = \sigma_1^{(k)}, \frac{1}{a} d\mu^{(l)}\left(\frac{kl}{a}\right) - \frac{1}{a} \psi^{(k)}(l) = \delta_1^{(k)}, \\ \frac{1}{a^2} d^2 \mu^{(0)}\left(\frac{kl}{a}\right) - d^2 \varphi^{(k)}(0) - \frac{1}{a^2} \left( \lambda\left(\frac{kl}{a}, 0\right) \varphi^{(k)}(0) \right) = \sigma_2^{(k)}, \\ \frac{1}{a^2} d^2 \mu^{(l)}\left(\frac{kl}{a}\right) - d^2 \varphi^{(k)}(l) - \frac{1}{a^2} \left( \lambda\left(\frac{kl}{a}, l\right) \varphi^{(k)}(l) \right) = \delta_2^{(k)}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\varphi^{(k)} = u^{(k-1)}\left(\frac{kl}{a}, x\right)$ ,  $\psi^{(k)} = \partial_t u^{(k-1)}\left(\frac{kl}{a}, x\right)$ .

Введем следующие обозначения:  $p^{(k,j)}(z) = p^{(k)}(z)$ ,  $z \in \{x - at \mid (t, x) \in Q^{(k,j)}\}$ ,  $g^{(k,j)}(y) = g^{(k)}(y)$ ,  $y \in \{x + at \mid (t, x) \in Q^{(k,j)}\}$ ,  $u^{(k,j)}(t, x) = u^{(k)}(t, x)$ ,  $(t, x) \in Q^{(k,j)}$ . Справедлива следующая лемма

**Л е м м а 1.** Пусть в области  $Q^{(k)}$  выполняются неоднородные условия согласования (11), функции удовлетворяют следующим условиям гладкости:  $\lambda(t, x) \in C^1(Q)$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi^{(k)} \in C^2([0; l])$ ,  $\psi^{(k)} \in C^1([0; l])$ . Тогда для решения  $u^{(k,j)}(t, x)$ ,  $(t, x) \in Q^{(k,j)}$  задачи (4)–(6) справедливы следующие условия сопряжения:

$$\begin{aligned}
& u^{(k,j+1)}(t, at - kl) - u^{(k,j)}(t, at - kl) = \sigma_0^{(k)}, \\
& \partial_x u^{(k,j+1)}(t, at - kl) - \partial_x u^{(k,j)}(t, at - kl) = \sigma_1^{(k)} - \frac{\sigma_0^{(k)}}{4a^2} \int_{kl}^{-kl+2at} \lambda\left(\frac{\eta+kl}{2a}, \frac{\eta-kl}{2}\right) d\eta, \\
& \partial_x^2 u^{(k,j+1)}(t, at - kl) - \partial_x^2 u^{(k,j)}(t, at - kl) = \sigma_2^{(k)} + \frac{\sigma_1^{(k)}}{4a^2} \int_{-kl+2at}^{kl} \lambda\left(\frac{\eta+kl}{2a}, \frac{\eta-kl}{2}\right) d\eta + \\
& \quad + \frac{\sigma_0^{(k)}}{2a^2} \left( \int_{-kl+2at}^{kl} \left( \frac{1}{4} \partial_x \lambda\left(\frac{\eta+kl}{2a}, \frac{\eta-kl}{2}\right) - \frac{1}{4a} \partial_t \lambda\left(\frac{\eta+kl}{2a}, \frac{\eta-kl}{2}\right) - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{1}{8a^2} \lambda\left(\frac{\eta+kl}{2a}, \frac{\eta-kl}{2}\right) \int_{kl}^{2a\eta-kl} \lambda\left(\frac{\eta_1+kl}{2a}, \frac{\eta_1-kl}{2}\right) d\eta_1 \right) d\eta + \lambda\left(\frac{kl}{a}, 0\right) - \lambda(t, at - kl) \right), \\
& \quad j \in \{1, 3\}, t \in \left[ \frac{kl}{a}; \frac{(k+1)l}{a} \right],
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
& u^{(k,j+2)}(t, (k+1)l - at) - u^{(k,j)}(t, (k+1)l - at) = \delta_0^{(k)}, \\
& \partial_x u^{(k,j+2)}(t, (k+1)l - at) - \partial_x u^{(k,j)}(t, (k+1)l - at) = \\
& \quad = \delta_1^{(k)} + \frac{\delta_0^{(k)}}{4a^2} \int_{(k+1)l-2at}^{-(k-1)l} \lambda\left(\frac{(k+1)l-\xi}{2a}, \frac{(k+1)l+\xi}{2}\right) d\xi, \\
& \partial_x^2 u^{(k,j+2)}(t, (k+1)l - at) - \partial_x^2 u^{(k,j)}(t, (k+1)l - at) = \\
& \quad = \delta_2^{(k)} + \frac{\delta_1^{(k)}}{4a^2} \int_{(k+1)l-2at}^{-(k-1)l} \lambda\left(\frac{(k+1)l-\xi}{2a}, \frac{(k+1)l+\xi}{2}\right) d\xi + \\
& \quad + \frac{\delta_0^{(k)}}{2a^2} \left( \int_{(k+1)l-2at}^{-(k-1)l} \left( \frac{1}{4} \partial_x \lambda\left(\frac{(k+1)l-\xi}{2a}, \frac{(k+1)l+\xi}{2}\right) + \frac{1}{4a} \partial_t \lambda\left(\frac{(k+1)l-\xi}{2a}, \frac{(k+1)l+\xi}{2}\right) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{8a^2} \lambda\left(\frac{(k+1)l-\xi}{2a}, \frac{(k+1)l+\xi}{2}\right) \int_{(k+1)l-2a\xi}^{-(k-1)l} \lambda\left(\frac{(k+1)l-\xi_1}{2a}, \frac{(k+1)l+\xi_1}{2}\right) d\xi_1 \right) d\xi + \right. \\
& \quad \left. + \lambda\left(\frac{kl}{a}, l\right) - \lambda(t, (k+1)l - at) \right), j \in \{1, 2\}, t \in \left[ \frac{kl}{a}; \frac{(k+1)l}{a} \right],
\end{aligned} \tag{13}$$

где константы  $\delta_j^{(k)}, \sigma_j^{(k)}, j = \overline{0, 2}$ , определяются по формулам (11).

Для доказательства данной леммы достаточно приравнять значения решения (10) и его производных до второго порядка включительно в точках  $(t, (k+1)l - at)$  и  $(t, at - kl)$ .  $\square$

**С л е д с т в и е 1.** *Какими бы ни были гладкими функции  $\mu^{(0)}(t), \mu^{(l)}(t), \varphi^{(k)}(x), \psi^{(k)}(x)$  в задаче (4)–(6), при  $\sum_{j=0}^2 (\sigma_j^{(k)})^2 + (\delta_j^{(k)})^2 \neq 0$  не существует классического решения этой задачи, определенного на  $\overline{Q^{(k)}}$ .*

Для доказательства показывается, что скачки, определяемые (12), (13), равны нулю тогда и только тогда, когда  $\sum_{j=0}^2 (\sigma_j^{(k)})^2 + (\delta_j^{(k)})^2 = 0$ .

Рассмотрим область  $\tilde{Q} = \{(t, x) \in Q \mid x + at \neq (k+1)l \wedge x - at \neq -kl, k = 0, 1, 2, \dots\}$ , а также введем обозначения  $\mathcal{M}^{(0)} = \{(t, x) \in Q \mid x + at = (k+1)l, k = 0, 1, 2, \dots\}$ ,  $\mathcal{M}^{(1)} = \{(t, x) \in Q \mid x - at = -kl, k = 0, 1, 2, \dots\}$ . Для дальнейших рассуждений понадобятся множества  $\overline{Q^{(k)}} = \overline{Q^{(k)}} \cap \tilde{Q}$ ,  $\mathcal{M}^{(0,k)} = \overline{Q^{(k)}} \cap \mathcal{M}^{(0)}$ ,  $\mathcal{M}^{(1,k)} = \overline{Q^{(k)}} \cap \mathcal{M}^{(1)}$ .

**С л е д с т в и е 2.** Пусть в области  $Q^{(k)}$  функции  $\lambda(t, x) \in C^1(Q)$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi^{(k)} \in C^2([0; l])$ ,  $\psi^{(k)} \in C^1([0; l])$  и  $\sum_{j=0}^2 (\sigma_j^{(k)})^2 + (\delta_j^{(k)})^2 \neq 0$ . Тогда функция  $u^{(k)}(t, x)$ , определенная по (10), из класса  $C^2(\overline{Q^{(k)}})$  является единственным классическим решением задачи (4)–(6) на  $\overline{Q^{(k)}}$  тогда и только тогда, когда выполнены условия согласования (11).

**З а м е ч а н и е.** Если  $\sigma_0^{(k)} = \delta_0^{(k)} = 0$  и  $\sum_{j=1}^2 (\sigma_j^{(k)})^2 + (\delta_j^{(k)})^2 \neq 0$ , то функция  $u^{(k)}(t, x)$  из класса  $C(\overline{Q}) \cap C^2(\overline{Q^{(k)}})$ , определенная по (10), является единственным классическим решением задачи (4)–(6) на  $\overline{Q^{(k)}}$  тогда и только тогда, когда выполнены условия согласования (11).

Можно сформулировать аналогичные замечания для случая, когда  $\delta_j^{(k)} = 0, j = \overline{0, 2}$ , и  $\sum_{j=0}^2 (\sigma_j^{(k)})^2 \neq 0$ , а также при различных случаях, когда какие-либо из значений  $\sigma_j^{(k)}$  и  $\delta_j^{(k)}$  обращаются в нуль.

Выведем зависимость скачков  $\sigma_j^{(k)}, \delta_j^{(k)}$  от  $\sigma_j^{(k-1)}, \delta_j^{(k-1)}, j = \overline{0, 2}$ .

**Л е м м а 2.** Пусть в области  $Q^{(k-1)}$  выполняются неоднородные условия согласования (11). Тогда справедливы следующие выражения, определяющие зависимость  $\sigma_j^{(k)}$  от  $\delta_j^{(k-1)}, j = \overline{0, 2}$ :

$$\begin{aligned} \sigma_0^{(k)} &= -\delta_0^{(k-1)}, \quad \sigma_1^{(k)} = \delta_1^{(k-1)} + \frac{\delta_0^{(k-1)}}{4a^2} \int_{-kl}^{2l-kl} \lambda\left(\frac{kl-\xi}{2a}, \frac{kl+\xi}{2}\right) d\xi, \\ \sigma_2^{(k)} &= -\delta_2^{(k-1)} + \frac{1}{16a^4} \int_{2l-kl}^{-kl} \left(4a^2 \delta_1^{(k-1)} + \delta_0^{(k-1)} \int_{\xi}^{2l-kl} \lambda\left(\frac{kl-\tau}{2a}, \frac{kl+\tau}{2}\right) d\tau\right) \times \\ &\times \lambda\left(\frac{kl-\xi}{2a}, \frac{kl+\xi}{2}\right) d\xi + \frac{\delta_0^{(k-1)}}{8a^2} \int_{2l-kl}^{-kl} \partial_x \lambda\left(\frac{kl-\xi}{2a}, \frac{kl+\xi}{2}\right) + \frac{1}{a} \partial_t \lambda\left(\frac{kl-\xi}{2a}, \frac{kl+\xi}{2}\right) d\xi + \\ &+ \frac{\delta_0^{(k-1)}}{2a^2} \left( \lambda\left(\frac{kl}{a}, 0\right) + \lambda\left(\frac{(k-1)l}{a}, l\right) \right), \end{aligned} \tag{14}$$

а также зависимость  $\delta_j^{(k)}$  от  $\sigma_j^{(k-1)}, j = \overline{0, 2}$ ,

$$\begin{aligned} \delta_0^{(k)} &= -\sigma_0^{(k-1)}, \quad \delta_1^{(k)} = -\sigma_1^{(k-1)} + \frac{\sigma_0^{(k-1)}}{4a^2} \int_{(k+1)l}^{(k-1)l} \lambda\left(\frac{\eta+(k-1)l}{2a}, \frac{\eta-(k-1)l}{2}\right) d\eta, \\ \delta_2^{(k)} &= -\sigma_2^{(k-1)} + \frac{\sigma_0^{(k-1)}}{2a^2} \left( \lambda\left(\frac{kl}{a}, l\right) + \lambda\left(\frac{(k-1)l}{a}, 0\right) \right) + \frac{\sigma_0^{(k-1)}}{8a^2} \int_{(k+1)l}^{(k-1)l} \partial_x \lambda\left(\frac{\eta+(k-1)l}{2a}, \frac{\eta-(k-1)l}{2}\right) + \\ &+ \frac{1}{a} \partial_t \lambda\left(\frac{\eta+(k-1)l}{2a}, \frac{\eta-(k-1)l}{2}\right) d\eta + \frac{1}{16a^4} \int_{(k+1)l}^{(k-1)l} \lambda\left(\frac{\eta+(k-1)l}{2a}, \frac{\eta-(k-1)l}{2}\right) \times \\ &\times \left( -4a^2 \sigma_1^{(k-1)} + \sigma_0^{(k-1)} \int_{(k-1)l}^{\eta} \lambda\left(\frac{\tau+(k-1)l}{2a}, \frac{\tau-(k-1)l}{2}\right) d\tau \right) d\eta. \end{aligned} \tag{15}$$

Для доказательства данной леммы необходимо вычислить разности функций  $d^i p^{(k,j+1)}(-kl) - d^i p^{(k,j)}(-kl), i = \overline{0, 2}, j = 1, 3$ , а также разности функций  $d^i g^{(k,j+2)}((k+1)l) - d^i g^{(k,j)}((k+1)l), i = \overline{0, 2}, j = 1, 2, k = 1, 2, \dots$ , и подставить в полученные разности значение выражений  $\varphi^{(k)}(x) = u^{(k-1,4)}\left(\frac{kl}{a}, x\right)$  и  $\psi^{(k)}(x) = \partial_t u^{(k-1,4)}\left(\frac{kl}{a}, x\right)$ .

**С л е д с т в и е 3.** Неоднородные условия согласования (11) выполняются при некотором  $k$  тогда и только тогда, когда они выполняются для  $k - 1$ .

Данное следствие вытекает из систем линейных алгебраических уравнений (14) и (15) относительно  $\sigma_j^{(k)}, \delta_j^{(k)}$ .

Таким образом из леммы 2 и следствия 3 получаем следующую теорему.

**Т е о р е м а 2.** Пусть  $\lambda \in C^1(\overline{Q})$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi \in C^2([0; l])$ ,  $\psi \in C^1([0; l])$ . Решение задачи (4)–(6), определяемое (10) и удовлетворяющее условиям сопряжения (12) и (13), является единственным классическим в области  $\overline{Q}$  тогда и только тогда, когда выполнены неоднородные условия согласования

$$\begin{aligned} \mu^{(0)}(0) - \varphi(0) &= \sigma_0^{(0)}, \quad \mu^{(l)}(0) - \varphi(l) = \delta_0^{(0)}, \quad -\frac{1}{a}d\mu^{(0)}(0) + \frac{1}{a}\psi(0) = \sigma_1^{(0)}, \\ \frac{1}{a}d\mu^{(l)}(0) - \frac{1}{a}\psi(l) &= \delta_1^{(0)}, \quad \frac{1}{a^2}d^2\mu^{(0)}(0) - d^2\varphi(0) - \frac{1}{a^2}\lambda(0, 0)\varphi(0) = \sigma_2^{(0)}, \\ \frac{1}{a^2}d^2\mu^{(l)}(0) - d^2\varphi(l) - \frac{1}{a^2}\lambda(0, l)\varphi(l) &= \delta_2^{(0)}. \end{aligned}$$

**С л е д с т в и е 4.** Пусть  $\lambda \in C^1(\overline{Q})$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi \in C^2([0; l])$ ,  $\psi \in C^1([0; l])$ . Решение задачи (4)–(6) существует и единственно в классе  $C^2(\overline{Q})$  тогда и только тогда, когда выполняются однородные условия согласования (9), т. е.  $\sigma_j^{(0)} = \delta_j^{(0)} = 0$ ,  $j = \overline{0, 2}$ .

**Неоднородное уравнение с неоднородными условиями согласования.** Рассмотрим теперь неоднородное уравнение (1). В силу линейности общее решение данного уравнения можно представить как сумму общего решения однородного уравнения и частного решения неоднородного уравнения  $v(t, x) = u(t, x) + w(t, x)$ . В качестве задачи для неоднородного уравнения рассмотрим задачу (7), (8).

Как было показано в [4], общее решение (7) в области  $Q^{(k)}$  можно записать в виде

$$w^{(k)}(t, x) = -\frac{1}{4a^2} \int_{-kl}^{x-at} dy \int_{(k+1)l}^{x+at} (\lambda w^{(k)} + f) \left( \frac{z-y}{2a}, \frac{z+y}{2} \right) dz + h^{(1,k)}(x-at) + h^{(2,k)}(x+at), \quad (16)$$

где  $h^{(1,k)} \in C^2([- (k+1)l; - (k-1)l])$ ,  $h^{(2,k)} \in C^2([kl; (k+2)l])$  – произвольные функции и  $L^{(0)}h^{(j,k)}(x + (-1)^j at) = 0$ ,  $j = 1, 2$ . Решение интегрального уравнения (16) может быть построено с помощью метода последовательных приближений, при этом оно существует и единственно в классе  $C^2(Q^{(k)})$ , если функции  $h^{(j,k)}$ ,  $j = 1, 2$ , принадлежат классу  $C^2$  на области своего задания и  $\lambda(t, x), f(t, x) \in C^1(\overline{Q})$ .

Решение (7) в области  $\overline{Q}$  определяем с помощью функций  $w^{(k)}(t, x)$  следующим образом:  $w(t, x) = w^{(k)}(t, x)$ ,  $(t, x) \in \overline{Q^{(k)}}$ . В силу того, что решение задачи  $w(t, x)$  является дважды непрерывно дифференцируемым на множестве  $\overline{Q}$ , сформулируем следующую теорему.

**Т е о р е м а 3.** Пусть  $\lambda, f \in C^1(\overline{Q})$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi \in C^2([0; l])$ ,  $\psi \in C^1([0; l])$ . Решение задачи (1)–(3), удовлетворяющее условиям сопряжения (12) и (13), является единственным классическим в области  $\overline{Q}$  тогда и только тогда, когда выполнены неоднородные условия согласования

$$\begin{aligned} \widetilde{\mu}^{(0)}(0) - \varphi(0) &= \sigma_0^{(0)}, \quad \widetilde{\mu}^{(l)}(0) - \varphi(l) = \delta_0^{(0)}, \\ -\frac{1}{a}d\widetilde{\mu}^{(0)}(0) + \frac{1}{a}\psi(0) &= \sigma_1^{(0)}, \quad \frac{1}{a}d\widetilde{\mu}^{(l)}(0) - \frac{1}{a}\psi(l) = \delta_1^{(0)}, \\ \frac{1}{a^2}d^2\widetilde{\mu}^{(0)}(0) - d^2\varphi(0) - \frac{1}{a^2}(\lambda(0, 0)\varphi(0) + f(0, 0)) &= \sigma_2^{(0)}, \\ \frac{1}{a^2}d^2\widetilde{\mu}^{(l)}(0) - d^2\varphi(l) - \frac{1}{a^2}(\lambda(0, l)\varphi(l) + f(0, l)) &= \delta_2^{(0)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Доказательство данной теоремы сводится к тому, что решение  $w(t, x)$  задачи (7), (8) принадлежит классу  $C^2(\bar{Q})$ , а задача (1)–(3) является линейной. Аналогичные рассуждения приводят к справедливости (12) и (13) для неоднородного уравнения.

**С л е д с т в и е 5.** Пусть  $\lambda, f \in C^1(\bar{Q})$ ,  $\mu^{(0)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\mu^{(l)} \in C^2([0; +\infty))$ ,  $\varphi \in C^2([0; l])$ ,  $\psi \in C^1([0; l])$ . Решение задачи (1)–(3) существует и единственно в классе  $C^2(\bar{Q})$  тогда и только тогда, когда выполняются однородные условия согласования (17).

**Заключение.** В данном сообщении рассмотрена первая смешанная задача для уравнения типа Клейна–Гордона–Фока в случае, когда выполняются неоднородные условия согласования. Доказано, что выполнение однородных условий согласования является необходимым и достаточным условием для существования единственного классического решения поставленной задачи из класса  $C^2(\bar{Q})$ . В случае, когда выполняются неоднородные условия согласования, поставлена эквивалентная задача сопряжения, результаты которой можно применять при численном моделировании.

### Список использованных источников

1. Корзюк, В. И. Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения Клейна–Гордона–Фока в полуполосе / В. И. Корзюк, И. И. Столярчук // Дифференциальные уравнения. – 2014. – Т. 50, № 8. – С. 1105–1117.
2. Корзюк, В. И. Классические решения задач для гиперболических уравнений: курс лекций в 10 ч. / В. И. Корзюк, И. С. Козловская. – Минск, 2017. – Ч. 2. – 52 с.
3. Корзюк, В. И. Классическое решение смешанной задачи уравнения Клейна–Гордона–Фока с нелокальными условиями / В. И. Корзюк, И. И. Столярчук // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 6. – С. 20–27.
4. Корзюк, В. И. Классическое решение смешанной задачи для уравнения Клейна–Гордона–Фока с нелокальными условиями / В. И. Корзюк, И. И. Столярчук // Тр. Ин-та математики. – 2018. – Т. 26, № 1. – С. 56–72.

### References

1. Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution of the first mixed problem for the Klein–Gordon–Fock equation in a half-strip. *Differential Equations*, 2014, vol. 50, no. 8, pp. 1098–1111. <https://doi.org/10.1134/s0012266114080084>
2. Korzyuk V. I., Kozlovskaya I. S. *Classical problem solutions for hyperbolic equations: A course of lectures in 10 parts*. Minsk, 2017, part 2. 52 p. (in Russian).
3. Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution of the mixed problem for the Klein–Gordon–Fock equation with nonlocal conditions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 6, pp. 20–27 (in Russian).
4. Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution of the mixed problem for the Klein–Gordon–Fock equation with the nonlocal conditions. *Trudy Instituta matematiki = Proceedings of the Institute of Mathematics*, 2018, vol. 26, no. 1, pp. 56–72 (in Russian).

### Информация об авторах

Корзюк Виктор Иванович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: korzyuk@bsu.by.

Столярчук Иван Игоревич – магистр физ.-мат. наук, аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivan.telkontar@gmail.com.

### Information about the authors

Korzyuk Viktor Ivanovich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: korzyuk@bsu.by.

Stolyarchuk Ivan Igorevich – Master of Physics and Mathematics, Postgraduate student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivan.telkontar@gmail.com.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ФИЗИКА**  
**PHYSICS**

УДК 530.12, 535  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-14-21>

Поступило в редакцию 29.12.2018  
Received 29.12.2018

**Е. А. Толкачев**

*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

**МАТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ АКСИОНА:  
РЕЛЯТИВИЗМ И ДУАЛЬНОСТЬ**

*(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)*

**Аннотация.** На основе сравнительного анализа релятивистских уравнений связи Бокутя–Сердюкова–Федорова (БСФ) и Тамма показано, что дуальная инвариантность последних требует обратимости материального тензора Тамма, в то время как уравнения БСФ явно дуально инвариантны. Связь упомянутых подходов продемонстрирована на примере уравнений аксионной электродинамики, впервые сформулированных в формализме БСФ.

**Ключевые слова:** уравнения макроскопической электродинамики, дуальные преобразования, релятивистская инвариантность, аксион

**Для цитирования.** Толкачев, Е. А. Материальные уравнения теории аксиона: релятивизм и дуальность / Е. А. Толкачев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 14–21. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-14-21>

**Evgeny A. Tolkachev**

*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**CONSTITUTIVE EQUATIONS OF THE AXION THEORY: RELATIVISM AND DUALITY**

*(Communicated by Corresponding Member Lev M. Tomilchik)*

**Abstract.** Based on a comparative analysis of relativistic constitutive equations of the Bokut–Serdyukov–Fedorov (BSF) and Tamm, it was shown that the dual invariance of the latter requires the reversibility of the Tamm material tensor, while the BSF equations are properly dual-invariant. The connection of the mentioned approaches is demonstrated by the example of the equations of axion electrodynamics which were first formulated in the BSF formalism.

**Keywords:** equations of macroscopic electrodynamics, dual transformations, relativistic invariance, axion

**For citation:** Tolkachev E. A. Constitutive equations of the axion theory: relativism and duality. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 14–21 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-14-21>

**Введение.** Как известно, первые релятивистские материальные уравнения для анизотропных сред были предложены И. Е. Таммом [1, с. 19–61] почти век назад. Их геометрическая интерпретация в духе симметричного принципа двойственности [2], предложенная А. З. Петровым [3], рассматривала тензоры индукций и напряженностей как элементы взаимно-дуальных линейных пространств бивекторов. Это, в частности, указывало на возможность использования в материальных уравнениях максимум четырех тензоров второго ранга вместо ограниченного дополнительными условиями тензора 4-ранга [1, с. 19–61]. Впервые вопрос о редукции материального 4-тензора рассматривался И. Е. Таммом и Л. И. Мандельштамом [1, с. 62–67]. Важно подчер-

кнуть, что И. Тамм, говоря о необязательности явного использования четырехмерной скорости в материальных уравнениях, практически во всех частных случаях показывал возможность релятивистского описания отклика среды в подходе Минковского.

Последовательная релятивистская формулировка уравнений связи на основе материальных тензоров второго ранга с явной зависимостью от четырехмерной скорости среды была предложена Г. Марксом для анизотропных сред [4], а затем обобщена в [5] на частный случай бианизотропной среды. Бонусом при этом стала явная  $SO(2)$  дуальная инвариантность полученных уравнений связи, замеченная, однако, далеко не сразу. Так, в фундаментальной монографии Ф. И. Федорова [7] упоминаются только дискретные дуальные преобразования материальных уравнений (§ 18). Поскольку во всех задачах, связанных с распространением электромагнитных волн, необходимо знать корни дисперсионного уравнения, определяющие положение полюсов соответствующей функции Грина, то приходится использовать нековариантные уравнения связи, зависящие в общем случае от четырех  $3 \times 3$ -матриц. Именно такой подход реализован в [6] для покоящихся гиротропных сред. Реальную техническую возможность найти формулы перевода полученных в ней результатов на язык произвольной инерциальной системы отсчета предоставила дуально и лоренц-ковариантная формулировка материальных уравнений для произвольных линейных сред в терминах бикватернионов [7]. Это позволило найти в явном виде формулы преобразования при произвольных бустах четырех материальных 3-тензоров, связывающих в системе покоя дуальные пары из напряженностей и индукций  $(\underline{D}, \underline{B})$  и  $(\underline{E}, \underline{H})$  [8; 9].

На этом фоне довольно странным и требующим анализа выглядит утверждение нынешних адептов преметрического подхода, идущих по стопам Тамма, которое, во избежание двусмысленности, приведем в оригинале [10]: «Landau–Lifshitz [34], for example, like most of the engineers, see Sihvola and Lindell [59], take the bastard pair  $(\underline{E}, \underline{H})$  for their considerations. From a dimensional as well as from a relativistic point of view, there is no legitimacy to give birth to such a hybrid. All dimensions in relations get mixed up by such an unholy pair».

В настоящей работе на основе сравнительного анализа релятивистских уравнений связи Бокутя–Сердюкова–Федорова (БСФ) [5] и Тамма будут выяснены ограничения на материальный тензор Тамма, следующие из требования дуальной инвариантности замкнутой системы уравнений макроскопической электродинамики в терминах полей и индукций. Связь упомянутых подходов продемонстрирована на примере уравнений аксионной электродинамики, впервые сформулированных в формализме БСФ.

**Основная часть.** Очевидно, что стандартные уравнения Максвелла в отсутствие источников

$$\begin{aligned} [\nabla \underline{E}] + \partial_{ct} \underline{B} = 0, \quad (\nabla \underline{B}) = 0, \\ [\nabla \underline{H}] - \partial_{ct} \underline{D} = 0, \quad (\nabla \underline{D}) = 0, \end{aligned} \tag{1}$$

наряду с хрестоматийной релятивистской формулировкой в терминах тензоров  $F_{\mu\nu}(\underline{B}, \underline{E})$  и  $G_{\mu\nu}(\underline{H}, \underline{D})$ , переписываются в виде двух матричных уравнений относительно тех самых «bastard» и «unholy» пар

$$\left[ \nabla \begin{pmatrix} \underline{E} \\ \underline{H} \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \partial_{ct} \begin{pmatrix} \underline{D} \\ \underline{B} \end{pmatrix} \equiv \left[ \nabla \begin{pmatrix} \underline{E} \\ \underline{H} \end{pmatrix} \right] + j_- \partial_{ct} \begin{pmatrix} \underline{D} \\ \underline{B} \end{pmatrix} = 0, \quad \left( \nabla \begin{pmatrix} \underline{D} \\ \underline{B} \end{pmatrix} \right) = 0, \tag{2}$$

где  $j_-^2 = -1$ . В силу тождественности (1) и (2) разговоры о предпочтительности каких-то пар не имеют никакого положительного содержания, тем более что в отсутствие уравнений связи, (1) и (2) представляют собой недоопределенные системы из восьми уравнений относительно двенадцати переменных. Общеизвестно [11], что их группа симметрии не сводится только к преобразованиям группы Лоренца, сохраняющим вид (1), и дуальным поворотам, задаваемым умножением (2) слева на матрицу

$$O(\vartheta) = \cos \vartheta + j_- \sin \vartheta. \tag{3}$$

В частности, преметрическим уравнениям электродинамики, связывающим между собой все те же «bastard» и «unholy» пары,

$$d \left[ j_- \begin{pmatrix} H \\ E \end{pmatrix} \wedge dt + \begin{pmatrix} B \\ D \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 0 \\ J \end{pmatrix}$$

внутренне присущи три типа дуальности, которые можно представить в унифицированном виде [12]. Так, в терминах вектора Римана–Зильберштейна  $(\underline{B} - j_{\mp,0}\underline{E})$  дуальные преобразования сводятся к его умножению на  $\exp(j_{\mp,0}\vartheta)$ , где  $j_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $j_+^2 = 1$ , а дуальную единицу  $j_0$ ,  $j_0^2 = 0$  можно выбрать двумя способами  $j_0^m = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $j_0^e = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ , соответствующими двум типам галилей-инвариантных уравнений электродинамики. Тип дуальности зависит от размерности пространства  $n$  и знака детерминанта метрики  $g_{ij}$  и задается введением комплексной структуры с помощью операции звездочка (\*), двойное применение которой к кососимметричным тензорам  $T$  типа  $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$  дает  $*(T) = (-1)^{k(n-k)} \text{sgn}[\det(g_{ij})]T$ . Таким образом, в любых 4-мерных псевдоримановых пространствах имеет место  $U(1) \approx SO(2)$ -дуальная симметрия уравнений электродинамики (3) [12]. Дуальные преобразования метрических уравнений смешивают между собой обычную и твистированную 2-формы, что на языке напряженностей и индукций в пространстве Минковского соответствует смешиванию полярных и аксиальных 3-векторов [12; 13].

Очевидно, не все симметрии уравнений (1), (2) выживают при добавлении к ним шести уравнений связи между полями и индукциями, что приводит, вообще говоря, к переопределенной системе, которая для своего согласования требует введения потенциала. Сохранение дуальной инвариантности при этом влечет использование двухпотенциального подхода с обязательным доказательством разрешимости так называемых уравнений нулевого поля. В этом контексте была продемонстрирована [14] частная эквивалентность «преобразований Сердюкова–Федорова» обобщенным калибровочным сдвигам Каббиво–Феррари.

Известно, что в случае статических сред линейные уравнения связи между релятивистскими  $(\underline{E}, \underline{B})$ ,  $(\underline{D}, \underline{H})$  [1, с. 19–61] и дуальными  $(\underline{D}, \underline{B})$  и  $(\underline{E}, \underline{H})$  парами [6, с. 277] приводят к идентичным результатам, поскольку статические материальные уравнения легко преобразуются друг в друга при не обременяющих предположениях. Также очевидна релятивистская и дуальная инвариантность полевых уравнений, записанных в матрично-тензорной форме

$$\partial_\nu \begin{pmatrix} G_{\mu\nu}(\underline{H}, \underline{D}) \\ \tilde{F}_{\mu\nu}(\underline{E}, \underline{B}) \end{pmatrix} \equiv \partial_\nu \begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix} = 0,$$

здесь и далее для сокращения формул не делается различия между контра- и ковариантными тензорами, что допустимо в пространстве Минковского. Отсюда почти автоматически следует релятивистски и дуально инвариантная запись произвольных линейных уравнений связи в подходе [4; 5]

$$\begin{pmatrix} G_{\mu\rho} \\ \tilde{F}_{\mu\rho} \end{pmatrix} u_\rho = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mu\nu} & \alpha_{\mu\nu} \\ \beta_{\mu\nu} & \mu_{\mu\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\nu\sigma} \\ \tilde{G}_{\nu\sigma} \end{pmatrix} u_\sigma \equiv M_{\mu\nu} \begin{pmatrix} F_{\nu\sigma} \\ \tilde{G}_{\nu\sigma} \end{pmatrix} u_\sigma. \quad (4)$$

Столбцы в левой и правой части (4) связаны соотношением

$$\begin{pmatrix} G_{\mu\rho} \\ \tilde{F}_{\mu\rho} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\rho\nu\sigma} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\nu\sigma} \\ \tilde{G}_{\nu\sigma} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\rho\nu\sigma} j_-^* \begin{pmatrix} F_{\nu\sigma} \\ \tilde{G}_{\nu\sigma} \end{pmatrix},$$

из которого следует, что при дуальных поворотах они преобразуются одинаково, поскольку  $O(\vartheta)j_-^* = j_-^*O(\vartheta)$ . Тогда из требования дуальной инвариантности (4) получаем правило трансформации матрицы материальных параметров  $M_{\mu\nu}$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\mu\nu} & \alpha_{\mu\nu} \\ \beta_{\mu\nu} & \mu_{\mu\nu} \end{pmatrix} \rightarrow O(\vartheta) \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mu\nu} & \alpha_{\mu\nu} \\ \beta_{\mu\nu} & \mu_{\mu\nu} \end{pmatrix} O^{-1}(\vartheta),$$

сохраняющее, как и все преобразования подобия, ее определитель и след, но также и разность недиагональных компонент в силу разложения

$$M_{\mu\nu} = \frac{\varepsilon_{\mu\nu} + \mu_{\mu\nu}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\varepsilon_{\mu\nu} - \mu_{\mu\nu}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\alpha_{\mu\nu} + \beta_{\mu\nu}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\alpha_{\mu\nu} - \beta_{\mu\nu}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Антисимметрия полевых тензоров накладывает на все тензорные компоненты  $M_{\mu\nu}$  лоренц-ковариантное условие вида  $\varepsilon_{\mu\nu}u_\mu = 0$ , которому легко удовлетворить, если, следуя [4; 5], предположить, что все материальные 4-тензоры второго ранга в системе покоя имеют одинаковую структуру типа  $\varepsilon_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{00} = 0, & \varepsilon_{0n} = 0 \\ \varepsilon_{m0} = 0, & \varepsilon_{mn} \end{pmatrix}$ . В то же время очевидно, что когда какой-то из материальных 4-тензоров пропорционален  $\delta_{\mu\nu}$ , в условии  $\varepsilon_{\mu\nu}u_\mu = 0$  нет необходимости. Частный случай такой зависимости для диагональных компонент  $M_{\mu\nu}$  доставляет формула (8.4) из [6] для релятивистского выражения 3-мерных формул Минковского, описывающих движущуюся изотропную среду. Ниже будет показано, что аналогичная ситуация возникает и при описании аксиона в подходе БСФ.

Однако прежде рассмотрим проблему дуальной инвариантности явно релятивистски ковариантных материальных уравнений, впервые предложенных Таммом [1, с. 19–61],

$$F_{\mu\nu}(\underline{B}, \underline{E}) = s_{\mu\nu\rho\sigma} G_{\rho\sigma}(\underline{H}, \underline{D}), \quad (5)$$

где материальный тензор меняет знак при перестановке индексов  $\mu$  и  $\nu$ , либо  $\rho$  и  $\sigma$ . Попытка воспользоваться той же стратегией, что привела к уравнениям (4), требует обратимости (5), то есть существования 4 тензора  $s_{\mu\nu\rho\sigma}^{-1}$ , такого что

$$s_{\alpha\beta\mu\nu}^{-1} s_{\mu\nu\rho\sigma} = 2^{-1} (\delta_{\alpha\rho} \delta_{\beta\sigma} - \delta_{\alpha\sigma} \delta_{\beta\rho}). \quad (6)$$

Тогда легко находится уравнение, связывающее столбцы  $\begin{pmatrix} G \\ \tilde{F} \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} F \\ \tilde{G} \end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix} G \\ \tilde{F} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s^{-1} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} \varepsilon s \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ \tilde{G} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon$  – абсолютно антисимметричный 4-тензор и для сокращения записи опущены тензорные индексы. То, что подобное обращение уравнений связи возможно, по крайней мере, при описании анизотропной среды следует из [1, формулы (3), (3а) и (4)].

Общим свойством релятивистски и дуально инвариантных материальных уравнений (4) и (7) является их неявный характер – поля и индукции присутствуют в левых и правых частях. При этом нахождение из (7) трансформационных свойств физических параметров среды при дуальных преобразованиях представляет собой весьма нетривиальную задачу. Особенно с учетом того, что для анизотропной среды ненулевые компоненты тензора  $s_{\mu\nu\rho\sigma}$  определяются квадратной матрицей, сопровождаемой следующим комментарием Тамма: «Значений членов главной диагонали мне определить не удалось .... Члены эти выпадают из всех тех уравнений, которыми нам придется пользоваться в дальнейшем» [1, с. 35–36]. Это разительно контрастирует с уравнениями (4), в которых все материальные параметры имеют ясную физическую интерпретацию и очевидный статический предел, что делает их гораздо более удобными для прикладных расчетов. С этой точки зрения единственным преимуществом подхода Тамма является элегантное описание вклада аксионного поля в материальные уравнения, который пропорционален абсолютно антисимметричному тензору  $\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}$ .

С учетом того, что аксионная электродинамика имеет массу реальных и гипотетических приложений – от описания киральных эффектов в кварк-глюонной плазме и топологических изоляторов до моделирования темной материи, найдем формулы преобразования ее параметров

при дуальных поворотах. Ограничимся в данной работе усеченным вариантом, не предполагающим введение кинетического члена для аксионного поля. Тогда из лагранжиана  $L_{MCS} = -(1/4)F_{\mu\nu}F_{\mu\nu} + (\kappa/4)P_\mu J_{\mu CS}$ ,  $L_{MCS} = -(1/4)F_{\mu\nu}F_{\mu\nu} + (\kappa/4)P_\mu J_{\mu CS}$ , где  $F_{\mu\nu}$  – тензор напряженностей,  $J_{\mu CS} = \varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}A_\nu F_{\rho\sigma}$ ,  $J_{\mu CS} = \varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}A_\nu F_{\rho\sigma}$  – топологический ток Черна–Саймона,  $A_\mu$  – потенциал,  $P_\mu = \partial_\mu\theta = (i\partial_t\theta, \nabla\theta) = (i\partial_t\theta, \underline{P})$ ,  $P_\mu = \partial_\mu\theta = (i\partial_t\theta, \nabla\theta) = (i\partial_t\theta, \underline{P})$  – четырехмерный градиент от псевдоскалярного аксионного поля  $\theta$ ,  $\kappa$  – действительная константа,  $\tilde{F}_{\mu\nu} = (1/2)\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}F_{\rho\sigma}$ , следуют уравнения  $\partial_\nu F_{\mu\nu} = \kappa P_\nu \tilde{F}_{\mu\nu}$ ,  $\partial_\nu \tilde{F}_{\mu\nu} = 0$ , эквивалентные системе уравнений макроскопической электродинамики [15]

$$\partial_\nu G_{\mu\nu} = 0, \quad \partial_\nu \tilde{F}_{\mu\nu} = 0, \quad G_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} - \kappa\theta \tilde{F}_{\mu\nu}. \quad (8)$$

Уравнения связи из (8) легко переписываются в виде обратном (5)

$$G_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} - \kappa\theta \tilde{F}_{\mu\nu} = (1/2)[(\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\sigma} - \delta_{\mu\sigma}\delta_{\nu\rho}) - \kappa\theta\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}]F_{\rho\sigma} \equiv s_{\mu\nu\rho\sigma}^{-1}F_{\rho\sigma}. \quad (9)$$

Отсюда и из (6) имеем материальный тензор аксионной электродинамики

$$s_{\rho\sigma\alpha\beta} = \{2[1 + (\kappa\theta)^2]\}^{-1}[(\delta_{\rho\alpha}\delta_{\sigma\beta} - \delta_{\rho\beta}\delta_{\sigma\alpha}) + \kappa\theta\varepsilon_{\rho\sigma\alpha\beta}]. \quad (10)$$

Подстановка материальных тензоров (9), (10) в (7) с последующим дуальным поворотом в принципе позволяет найти трансформационные свойства материальных параметров, один из которых аксионное поле, а второй – дилатонное поле, значение которого в выделенной системе отсчета выбрано равным единице – «невидимом» коэффициенте при  $F_{\mu\nu}$  в уравнениях связи в (8). Чтобы убедиться в этом, визуализируем этот коэффициент, заменив (8) на материальные уравнения дилатон-аксионной среды

$$G_{\mu\nu} = aF_{\mu\nu} - b\tilde{F}_{\mu\nu} \rightarrow \tilde{G}_{\mu\nu} = a\tilde{F}_{\mu\nu} + bF_{\mu\nu} \rightarrow \tilde{F}_{\mu\nu} = (a^2 + b^2)^{-1}(a\tilde{G}_{\mu\nu} - bG_{\mu\nu}) \rightarrow F_{\mu\nu} = (a^2 + b^2)^{-1}(aG_{\mu\nu} + b\tilde{G}_{\mu\nu}), \quad (11)$$

где  $a$  и  $b$  – некоторые скалярные функции. Заметим, что дуальная инвариантность такой среды хорошо известна [16]. Нашей задачей является нахождение явного вида конечных дуальных преобразований. Представим (8) и (11) в виде матричных уравнений

$$\partial_\nu \begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix} = 0, \quad \begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (a^2 + b^2)^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\mu\nu} \\ \tilde{G}_{\mu\nu} \end{pmatrix} - b \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ (a^2 + b^2)^{-1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix} \equiv \equiv a\hat{M}_1 \begin{pmatrix} F_{\mu\nu} \\ \tilde{G}_{\mu\nu} \end{pmatrix} - b\hat{M}_2 \begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

тогда при дуальных преобразованиях (3) имеем  $\hat{M}'_{1,2} = O(\vartheta)\hat{M}_{1,2}O^{-1}(\vartheta)$ . Разбивая матрицы  $\hat{M}_{1,2}$  на коммутирующие и антикоммутирующие с «мнимой единицей» из (3) части

$$\hat{M}_1 = \frac{1 + (a^2 + b^2)^{-1}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1 - (a^2 + b^2)^{-1}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = A_+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + A_- \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{M}_2 = \frac{1 + (a^2 + b^2)^{-1}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{1 - (a^2 + b^2)^{-1}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = A_+ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - A_- \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

находим вид этих матриц после дуального поворота

$$\hat{M}'_1 = A_+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + A_- \begin{pmatrix} \cos 2\vartheta & \sin 2\vartheta \\ \sin 2\vartheta & -\cos 2\vartheta \end{pmatrix}, \quad \hat{M}'_2 = A_- \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - A_+ \begin{pmatrix} -\sin 2\vartheta & \cos 2\vartheta \\ \cos 2\vartheta & \sin 2\vartheta \end{pmatrix}.$$

Отсюда следуют законы преобразования различных форм матричных уравнений дилатон-аксионной среды.

$$\begin{aligned}
 G'_{\mu\nu} &= aNF'_{\mu\nu} - bN\tilde{F}'_{\mu\nu} + (aA_-\tilde{G}'_{\mu\nu} + bA_+G'_{\mu\nu})\sin 2\vartheta, \\
 \tilde{G}'_{\mu\nu} &= aN\tilde{F}'_{\mu\nu} + bF'N_{\mu\nu} - (aA_-G'_{\mu\nu} - bA_+\tilde{G}'_{\mu\nu})\sin 2\vartheta, \\
 \tilde{F}'_{\mu\nu} &= aK_1\tilde{G}'_{\mu\nu} + bK_2G'_{\mu\nu} + (aA_-F'_{\mu\nu} - bA_+\tilde{F}'_{\mu\nu})\sin 2\vartheta, \\
 F'_{\mu\nu} &= aK_1G'_{\mu\nu} - bK_2\tilde{G}'_{\mu\nu} - (aA_-\tilde{F}'_{\mu\nu} + bA_+F'_{\mu\nu})\sin 2\vartheta,
 \end{aligned} \tag{13}$$

где

$$\begin{aligned}
 N &= A_+ + A_- \cos 2\vartheta = \cos^2 \vartheta + (a^2 + b^2)^{-1} \sin^2 \vartheta, \\
 K_1 &= (A_+ - A_- \cos 2\vartheta) = \sin^2 \vartheta + (a^2 + b^2)^{-1} \cos^2 \vartheta, \\
 K_2 &= (A_- - A_+ \cos 2\vartheta) = \sin^2 \vartheta - (a^2 + b^2)^{-1} \cos^2 \vartheta.
 \end{aligned}$$

Комбинируя два последних уравнения из (13)

$$\begin{aligned}
 &aK_1F'_{\mu\nu} + bK_2\tilde{F}'_{\mu\nu} = \\
 &= [(aK_1)^2 + (bK_2)^2]G'_{\mu\nu} - (a^2K_1A_- + b^2K_2A_+)\tilde{F}'_{\mu\nu} \sin 2\vartheta - ab(K_1A_+ - K_2A_-)F'_{\mu\nu} \sin 2\vartheta,
 \end{aligned}$$

получаем в явном виде искомые преобразования коэффициентов материальных уравнений Тамма

$$\begin{aligned}
 G'_{\mu\nu} &= a'F'_{\mu\nu} - b'\tilde{F}'_{\mu\nu} = \\
 &= \frac{aK_1 + ab(K_1A_+ - K_2A_-)\sin 2\vartheta}{(aK_1)^2 + (bK_2)^2} F'_{\mu\nu} + \frac{bK_2 + (a^2K_1A_- + b^2K_2A_+)\sin 2\vartheta}{(aK_1)^2 + (bK_2)^2} \tilde{F}'_{\mu\nu} = \\
 &= a \frac{\cos^2 \vartheta + (a^2 + b^2)\sin^2 \vartheta + b \sin 2\vartheta}{\cos^4 \vartheta + (a^2 + b^2)^2 \sin^4 \vartheta + 2^{-1} \sin^2 2\vartheta} F'_{\mu\nu} - \\
 &\quad - \left\{ b \frac{\cos^2 \vartheta - (a^2 + b^2)\sin^2 \vartheta}{[(a^2 + b^2)^2 \sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta + 2^{-1}(a^2 - b^2)\sin^2 2\vartheta]} - \right. \\
 &\quad \left. \frac{[(a^2 + b^2)^2 - (a^2 - b^2)]\sin^2 \vartheta + (a^2 - b^2 - 1)\cos^2 \vartheta}{2[(a^2 + b^2)^2 \sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta + 2^{-1}(a^2 - b^2)\sin^2 2\vartheta]} \sin 2\vartheta \right\} \tilde{F}'_{\mu\nu}.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Очевидно, что при  $\vartheta = 0$  и  $a = 1$  из (14) следует (8). Важным свойством является то, что выбор начальных значений  $a_0 = 1$ ,  $b_0 = 0$  является дуально инвариантным. Однако при исходном значении  $a_0 = 1$ ,  $b_0 = k\theta(\vec{x}, t)$  после дуального поворота этот коэффициент становится функцией пространственно-временных координат, выражающейся через значение аксионного поля.

Установим, в заключение, частную связь между материальными уравнениями Тамма (11) и Федорова (4) для дилатон-аксионной среды. Для этого представим второе уравнение из (12) в виде

$$\begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix} = a^{-1} \begin{pmatrix} a^2 + b^2 & -b \\ -b & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\mu\nu} \\ \tilde{G}_{\mu\nu} \end{pmatrix}. \tag{15}$$

В силу скалярности материальных параметров во всех инерциальных системах отсчета будут справедливы следующие из (11) и (15) соотношения между лоренцевыми и дуальными парами

$$\begin{pmatrix} \underline{D} \\ \underline{H} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & -b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{E} \\ \underline{B} \end{pmatrix} \leftrightarrow \begin{pmatrix} \underline{D} \\ \underline{B} \end{pmatrix} = a^{-1} \begin{pmatrix} a^2 + b^2 & -b \\ -b & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{E} \\ \underline{H} \end{pmatrix}. \tag{16}$$

Сворачивая уравнение (15) с четырехмерной скоростью, приводим его к виду (4)

$$\begin{pmatrix} G_{\mu\nu} \\ \tilde{F}_{\mu\nu} \end{pmatrix} u_\nu = a^{-1} \begin{pmatrix} a^2 + b^2 & -b \\ -b & 1 \end{pmatrix} \delta_{\mu\rho} \begin{pmatrix} F_{\rho\nu} \\ \tilde{G}_{\rho\nu} \end{pmatrix} u_\nu \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mu\rho}^A & \alpha_{\mu\rho}^A \\ \alpha_{\mu\rho}^A & \mu_{\mu\rho}^A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\rho\nu} \\ \tilde{G}_{\rho\nu} \end{pmatrix} u_\nu,$$

откуда в системе покоя следует второе из уравнений (16), а значит и первое.

**Заключение.** Представляет интерес развитие полученных результатов с учетом возможной динамики аксионного поля [15] и установлением их связи с двухпотенциальными моделями дуально заряженных черных дыр, использующими, как правило, два типа потенциалов [17].

**Благодарности.** Выражаю благодарность Л. М. Томильчику и Ю. А. Курочкину за полезные комментарии. Работа выполнена при частичной поддержке БФФИ (грант № Ф16Д-003).

**Acknowledgements.** The author is thankful to L. M. Tomilchik and Yu. A. Kurochkin for valuable comments. The work is partially sponsored by BFFR (grant No. Ф16Д-003).

### Список использованных источников

1. Тамм, И. Е. Собрание научных трудов / И. Е. Тамм. – Москва, 1975. – Т. 1. – С. 19–67.
2. Левашов, А. Е. Движение и двойственность в релятивистской электродинамике / А. Е. Левашов. – Минск, 1979. – 320 с.
3. Петров, А. З. Новые методы в общей теории относительности / А. З. Петров. – Москва, 1966. – 495 с.
4. Marx, G. Das Elektromagnetische Feld in Bewegten Anisotropen Medien / G. Marx // Acta Phys. Acad. Sci. Hung. – 1953. – Vol. 3, N 2. – P. 75–94. <https://doi.org/10.1007/bf03155909>
5. Бокуть, Б. В. К электродинамике оптически активных сред / Б. В. Бокуть, А. М. Сердюков, Ф. И. Федоров. – Минск, 1970. – 36 с.
6. Федоров, Ф. И. Теория гиротропии / Ф. И. Федоров. – Минск, 1976. – 456 с.
7. Березин, А. В. Дуальноинвариантные уравнения связи для покоящихся гиротропных сред / А. В. Березин, Е. А. Толкачев, Ф. И. Федоров // Докл. Акад. наук БССР. – 1985. – Т. 29, № 7. – С. 595–597.
8. Кватернионные уравнения связи для движущихся гиротропных сред / А. В. Березин [и др.] // Журн. прикладной спектроскопии. – 1987. – Т. 47, № 1. – С. 113–118.
9. Трегубович, А. Я. Алгебраические методы в электродинамике истинных и индуцированных монополей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. Я. Трегубович. – Минск, 1992. – 13 с.
10. Magnetolectric  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and relativity theory / F. Hehl [et al.] // Eur. Phys. J. B. – 2009. – Vol. 71, N 3. – P. 321–329. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00203-7>
11. Фушич, В. И. Симметрия уравнений Максвелла / В. И. Фушич, А. Г. Никитин. – Киев, 1983. – 200 с.
12. Дудко, И. Г. Три типа дуальности преметрических уравнений электродинамики: геометрический аспект / И. Г. Дудко, Е. А. Толкачев // Pr. 9<sup>th</sup> Int. Conf. «Boyai–Gauss–Lobachevsky Methods of Non-Euclidian Geometry in Modern Physics». – Минск, 2015. – P. 449–454.
13. On the theory of the skewon field: From electrodynamics to gravity / F. W. Hehl [et al.] // arXiv: gr-qc. 2005. – 0506042 v1. – P. 1–15.
14. Толкачев, Е. А. Калибровочная свобода уравнений макроскопической электродинамики: двухпотенциальный подход / Е. А. Толкачев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 6. – С. 47–51.
15. Nikitin, A. G. Symmetries of field equations of axion electrodynamics / A. G. Nikitin, O. Kuriksha // arXiv: hep-th. 2012. – 1201.4935v1. – P. 1–24.
16. Gaillard, M. K. Self-Duality in Nonlinear Electromagnetism / M. K. Gaillard, B. Zumino // arXiv: hep-th. 1997. – 9705226 v1. – P. 1–12.
17. Frolov, V. P. Duality and  $\mu$ -separability of Maxwell equations in Kerr-NUT-(A)dS spacetime / V. P. Frolov, P. Krtous // arXiv: hep-th. 2018. – 1812.08697v1. – P. 1–7.

### References

1. Tamm I. E. *Collection of scientific papers*. Moscow, 1975, vol. 1, pp. 19–67 (in Russian).
2. Levashov A. E. *Motion and duality in relativistic electrodynamics*. Minsk, 1979. 320 p. (in Russian).
3. Petrov A. Z. *New methods in general theory of relativity*. Moscow, 1966. 495 p. (in Russian).
4. Marx G. Das Elektromagnetische Feld in Bewegten Anisotropen Medien. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1953, vol. 3, no. 2, pp. 75–94. <https://doi.org/10.1007/bf03155909>
5. Bokut B. V., Serduykov A. M., Fedorov F. I. *To electrodynamics of optically active media*. Minsk, 1970. 36 p. (in Russian).
6. Fedorov F. I. *Theory of gyrotropy*. Minsk, 1976. 456 p. (in Russian).
7. Berezin A. V., Tolkachev E. A., Fedorov F. I. Dual-invariance of constrain equations for motionless gyrotropic media. *Doklady Akademii nauk BSSR = Doklady of the Academy of Sciences of the BSSR*, 1985, vol. 29, no. 7, pp. 595–597 (in Russian).
8. Berezin A. V., Tregubovich A. Ya., Tolkachev E. A., Fedorov F. I. Quaternion coupling equations for moving gyrotropic media. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1987, vol. 47, no. 1, pp. 747–751. <https://doi.org/10.1007/bf00657146>
9. Tregubovich A. Ya. *Algebraic methods in electrodynamics of true and induced monopoles*. Minsk, 1992. 13 p. (in Russian).
10. Hehl F., Obukhov Y., Rivera J. P., Schmid H. Magnetolectric  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and relativity theory. *European Physical Journal B*, 2009, vol. 71, no. 3, pp. 321–329. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00203-7>
11. Fuschich V. I., Nikitin A. G. *Symmetry of the Maxwell equations*. Kiev, 1983. 200 p. (in Russian).
12. Dudko I. G., Tolkachev E. A. Three types of duality of premetric equations of electrodynamics: geometric aspect. *Proceedings 9<sup>th</sup> International Conference “Boyai–Gauss–Lobachevsky Methods of Non-Euclidian Geometry in Modern Physics”*. Minsk, 2015, pp. 449–454 (in Russian).
13. Hehl F. W., Obukhov Yu. N., Rubilar G. F., Blagojevic M. *On the theory of the skewon field: From electrodynamics to gravity*. arXiv: gr-qc. 2005, 0506042 v1, pp. 1–15.

14. Tolkachev E. A. Gauge freedom of the macroscopic electrodynamics equations: the two-potential approach. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2015, vol. 59, no. 6, pp. 47–51 (in Russian).
15. Nikitin A. G., Kuriksha O. *Symmetries of field equations of axion electrodynamics*. arXiv: hep-th. 2012, 1201.4935v1, pp. 1–24.
16. Gaillard M. K., Zumino B. *Self-Duality in Nonlinear Electromagnetism*. arXiv: hep-th. 1997, 9705226 v1, pp. 1–12.
17. Frolov V. P., Krtous P. *Duality and  $\mu$ -separability of Maxwell equations in Kerr-NUT-(A)dS spacetime*. arXiv: hep-th. 2018, 1812.08697v1, pp. 1–7.

### Информация об авторе

Толкачев Евгений Аркадьевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tea@dragon.bas-net.by.

### Information about the author

Tolkachev Evgeny Arkadievich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Science of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tea@dragon.bas-net.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 535.34:621.315.5

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-22-28>

Поступило в редакцию 20.11.2018

Received 20.11.2018

**И. Д. Парфимович<sup>1</sup>, член-корреспондент Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>,  
О. В. Мильчанин<sup>1</sup>, А. Г. Ткачев<sup>2</sup>, А. В. Щегольков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Российская Федерация*

## **МИКРОВОЛНОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГРАФЕНОВЫХ И ФЕРРИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Аннотация.** Проведены исследования взаимодействия электромагнитного излучения микроволнового диапазона с полимерными радиопоглощающими композитными материалами, содержащими наноразмерные ферритные и графеновые добавки. Установлено, что преимущественно слоистые графеновые структуры оказывают существенное влияние на способность композитных материалов к экранированию электромагнитного излучения данного спектрального диапазона.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, графеновые нанопластинки, электромагнитное излучение, композитный материал, экранирование

**Для цитирования.** Микроволновые характеристики композитного материала на основе эпоксидного полимера с добавлением графеновых и ферритных наноматериалов / И. Д. Парфимович [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 22–28. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-22-28>

**Ivan D. Parfimovich<sup>1</sup>, Corresponding Member Fadei F. Komarov<sup>1</sup>, Oleg V. Milchanin<sup>1</sup>,  
Alexey G. Tkachev<sup>2</sup>, Alexander V. Shchegolkov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation*

## **MICROWAVE CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON EPOXY POLYMER WITH GRAPHENE AND FERRITE NANOMATERIALS**

**Abstract.** The radio absorption properties of polymer composite materials with ferrite and graphene additives in the microwave frequency range (26–38 GHz) were studied. It was shown that graphene-like structures have a significant effect on the ability of composite materials to shield from electromagnetic radiation.

**Keywords:** multiwalled carbon nanotubes, graphene nanoplatelets, electromagnetic radiation, composite material, shielding

**For citation:** Parfimovich I. D., Komarov F. F., Milchanin O. V., Tkachev A. G., Shchegolkov A. V. Microwave characteristics of composite material based on epoxy polymer with graphene and ferrite nanomaterials. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 22–28 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-22-28>

**Введение.** В настоящее время развитие электронной техники связано с повышением рабочей частоты электронных приборов, что способствует миниатюризации аппаратуры, снижению энергозатрат, повышению быстродействия, а также увеличению надежности продукции в целом. Но широкое применение высокочастотной аппаратуры приводит и к электромагнитному загрязнению окружающего пространства, что может оказывать негативное воздействие как на работу электронных устройств, так и на здоровье человека [1]. В связи с этим проблема экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ) является весьма актуальной.

Известно, что в качестве эффективных экранов от ЭМИ могут выступать любые металлические покрытия, но использование легких композитных материалов на основе полимеров, обладающих высокой проводимостью за счет добавок углеродных наноматериалов, может быть более привлекательным для многих возможных применений их в качестве защитных экранов, в частности в системе космической электроники. В настоящее время быстро растущее производство

дешевых углеродных наноматериалов (например, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графеновых нанопластинок (ГНП) [2]) сильно стимулирует интерес к созданию новых композитов, обладающих уникальными характеристиками, которые присущи самим углеродным наноматериалам: высокая прочность, уникальные механические свойства, высокая проводимость, стойкость к агрессивным средам и т. д.

Авторами работы ранее получен положительный опыт по созданию эффективно-поглощающих микроволновое излучение композитов на основе эпоксидных полимеров, где в качестве проводящих добавок выступали многостенные углеродные нанотрубки различных модификаций [3]. В настоящей работе в качестве добавки в полимер использовались графеновые нанопластины и наноразмерные ферритовые частицы. С одной стороны, ожидалось, что графеновые слоистые структуры должны обеспечить проводимость композита, а с другой – предполагалось, что использование в качестве добавок материалов, характеризующихся сильными магнитными потерями (например, составных ферритов [4]), позволит добиться еще большей эффективности экранирования за счет взаимодействия ферритных магнитных моментов с магнитной составляющей ЭМИ.

**Материалы и методы исследования.** Образцы композитных материалов были изготовлены путем ультразвукового диспергирования в эпоксидной смоле добавок углеродного наноматериала и частиц никель-кобальт-цинкового феррита с последующей стандартной процедурой полимеризации полимера. Компоненты диспергировались при помощи ультразвукового гомогенизатора UP400St в течение 30 мин при температуре, не превышающей 60 °С. Мощность ультразвука в течение всего процесса диспергирования постепенно повышалась до 80 Вт. В качестве углеродного наноматериала использовались графеновые нанопластины двух типов: малослойные и многослойные [2]. Для сравнения результатов исследований также были изготовлены образцы композитов, в которых в качестве активных включений выступали углеродные нанотрубки марки «Таунит-М», близкой к графеновым добавкам концентрации и при аналогичных условиях приготовления композитов. Образцы, подобные последним, были нами ранее исследованы и проявляли сильную поглощающую способность в Ка-диапазоне СВЧ-излучения [3].

Для определения оптических характеристик композитных материалов в Ка-диапазоне (эффектов пропускания, отражения и поглощения микроволнового электромагнитного излучения) использовался скалярный анализатор цепей R2-408R, построенный на основе генератора качающейся частоты, волноводного измерительного тракта, блока анализатора и системы обработки сигналов. В качестве выходных данных выступали  $S$ -параметры пропускания ( $S_{21}$ ) и отражения ( $S_{11}$ ). Подробное описание установки представлено в [5]. Следует отметить, что конструкция волноводного измерительного тракта позволяла исследовать экспериментальные образцы с толщинами не более 1,5 мм, что составляло всего лишь 0,13–0,19 частей длин волн в Ка-диапазоне на частотах 26–38 ГГц соответственно.

Электрофизические характеристики композитных материалов регистрировались на установке для частотной диэлектрической спектроскопии, использующей метод характеристики на переменном токе [6] на основе измерителей импеданса HIOKI 3532 LCR HiTESTER с границами измерительных частот в диапазоне 50 Гц – 1 МГц. Исследования проводились при комнатной температуре.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены типичные для изучаемых композитных материалов зависимости коэффициентов отражения, пропускания и поглощения в Ка-диапазоне СВЧ-излучения, которые рассчитывались по измеряемым  $S$ -параметрам в соответствии с формулами

$$K_{\text{прох}} = (S_{21})^2,$$

$$K_{\text{отр}} = (S_{11})^2,$$

$$K_{\text{погл}} = 1 - (S_{21})^2 - (S_{11})^2.$$

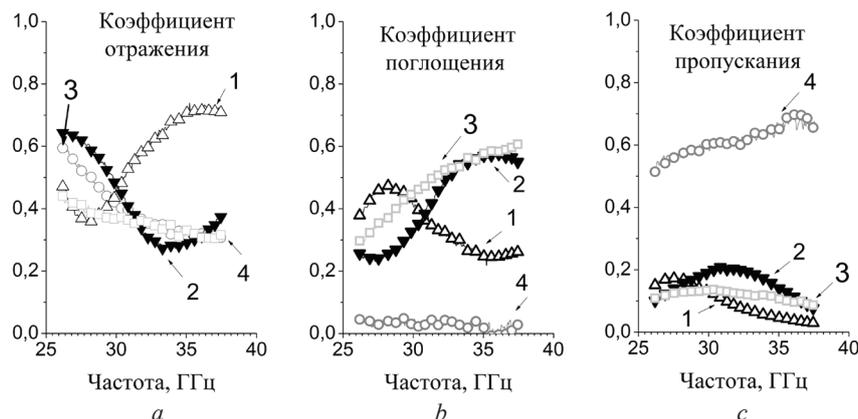


Рис. 1. Коэффициенты отражения (а), поглощения (б) и пропускания (с) электромагнитного излучения композитными материалами с добавками наноматериала: 1 – 35,7 вес. % феррит + 7,1 вес. % графен многослойный; 2 – 35,7 вес. % феррит + 7,1 вес. % графен малослойный; 3 – 8 вес. % УНТ «Таунит-М» [2]; 4 – эпоксидный полимер

Fig. 1. Reflection (a), absorption (b) and transmission (c) coefficients of electromagnetic radiation across/by the composite materials with the nanomaterial additives: 1 – 35.7 wt. % ferrite + 7.1 wt. % multi nanoplatelets graphene; 2 – 35.7 wt. % ferrite + 7.1 wt. % mono nanoplatelets graphene; 3 – 8 wt. % “Taunit-M” MWCNTs [2]; 4 – epoxy polymer

Исходный эпоксидный полимер (рис. 1, кривые 4) практически не поглощает излучения в Ка-диапазоне – значения коэффициента поглощения находятся в пределах погрешности измерений, составляющей несколько процентов величины. При этом, коэффициент отражения от границы «композит–воздух» монотонно убывает от 45 до 30 % с увеличением частоты излучения в данном СВЧ-диапазоне, что в свою очередь обуславливает и симметричный монотонный рост коэффициента пропускания от 55 до 70 % в этой области излучения.

Анализ результатов измерений параметров от композитов, содержащих ГНП и сравнимые количества ферритных наночастиц, показывает, что количество графеновых слоев оказывает существенное влияние на частотную зависимость коэффициентов отражения, поглощения и пропускания. В графен-ферритном композите с многослойными ГНП (образец № 1 – рис. 1, кривые 1) наблюдается снижение коэффициента отражения от 50 до 37 % на частотах 26–28 ГГц и дальнейший рост до 74 % на частотах 28–38 ГГц. Значение коэффициента пропускания монотонно меняется в исследуемом диапазоне частот от 17 до 3 %. Вследствие этих факторов, расчетное значение коэффициента поглощения на частотах 26–28 ГГц возрастает от 33 до 50 % и убывает от 50 до 26 % на частотах 28–38 ГГц. В графен-ферритном композите с малослойными ГНП (образец № 2 – рис. 1, кривые 2) наблюдается обратная к образцу № 1 зависимость коэффициентов отражения и поглощения от частоты. Коэффициент отражения монотонно убывает от 65 до 25 % в диапазоне частот 26–33 ГГц и возрастает до 40 % на частотах 33–38 ГГц. Для коэффициента поглощения наблюдается монотонное возрастание значений от 25 до 60 % на частотах 26–34 ГГц и убывание до 55 % на частоте 38 ГГц. Коэффициент пропускания монотонно возрастает от 10 до 20 % на частотах 26–32 ГГц и далее убывает до 5 % на частоте 38 ГГц.

На рис. 1 (кривая 3) представлены и результаты исследований по определению характеристик отражения, поглощения и пропускания от композитных материалов на основе эпоксидного полимера, содержащего в качестве добавок многостенные углеродные нанотрубки сравнимой с ГНП концентрации. У образца композитного материала с близкой концентрацией углеродной добавки – 8 вес. % МУНТ «Таунит-М» также отмечалось убывание функции (коэффициента) отражения от 60 % (26 ГГц) до 30 % (38 ГГц), рост функции поглощения от 30 % (26 ГГц) до 60 % (38 ГГц) и слабая зависимость от частоты функции пропускания (порядка 10 % по всему диапазону частот). Стоит отметить, что у образцов композитных материалов с 8 вес. % МУНТ «Таунит-М» и 8 вес. % малослойных ГНП, обладающих близкими характеристиками коэффициентов отражения, поглощения и пропускания, наблюдается схожесть структурных характеристик наполнителей. Во-первых, продольные размеры обоих типов добавки колеблются в диапазоне от 2 до 10 мкм. Во-вторых, толщина малослойных ГНП составляет 2–3 нм, а при

внешнем диаметре УНТ «Таунит-М», равном 8–15 нм, и внутреннем диаметре, равном 4–8 нм, толщина графеновых слоев в нанотрубке также составляет ~2–3 нм.

В случае композитного материала с 8 вес. % многослойных ГНП, обладающего обратной частотной зависимостью коэффициентов отражения и поглощения, толщина и соответственно количество графеновых слоев увеличивается в два-три раза – ~6–8 нм. Учитывая, что для образцов композитных материалов с тремя разными типами углеродных добавок наблюдаются как близкие числовые значения, так и подобный характер частотной зависимости коэффициента пропускания, количество и толщина графеновых слоев являются одним из ключевых факторов, определяющих поведение коэффициента отражения.

С целью исследования влияния ферритной составляющей графен-ферритного композитного материала на характер взаимодействия с ЭМИ, была изготовлена партия образцов с 35, 50 и 60 вес. % ферритной добавки. В ходе исследования было установлено, во всех ферритных композитных материалах наблюдается схожая с исходным полимером частотная зависимость коэффициентов отражения, пропускания и поглощения (рис. 2). При этом с увеличением концентрации ферритной добавки наблюдается пропорциональное возрастание коэффициента отражения и убывание коэффициента пропускания. Изменения коэффициента поглощения в зависимости от концентрации добавки обнаружено не было. Таким образом, существенное влияние на характер взаимодействия графен-ферритных композитных материалов с ЭМИ оказывают углеродные наноматериалы графеноподобных структур.

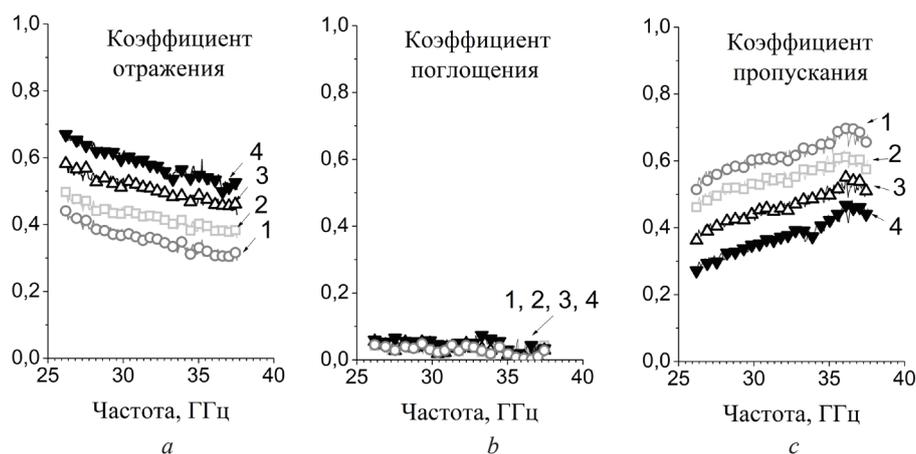


Рис. 2. Коэффициенты отражения (а), поглощения (b) и пропускания (c) электромагнитного излучения композитными материалами с добавлением никель-кобальт-цинкового феррита: 1 – эпоксидный полимер; 2 – 35,7 вес. % феррит; 3 – 50 вес. % феррит; 4 – 60 вес. % феррит

Fig. 2. Reflection (a), absorption (b) and transmission (c) coefficients of electromagnetic radiation across/by the composite materials with the ferrite additives: 1 – epoxy polymer; 2 – 35.7 wt. % ferrite; 3 – 50 wt. % ferrite; 4 – 60 wt. % ferrite

Мы предполагаем, что в графен-ферритном композитном материале, как и в случае нашей предыдущей работы с наполнителем из МУНТ [4], формируется трехмерная проводящая сетка за счет перекрытий сгустков и кластеров графеновых нанопластинок. На рис. 3, а представлены результаты ПЭМ исследований композитного материала, содержащего 4 вес. % материала «Таунит-М» [2]. На тонких участках образцов регистрируются сгустки МУНТ размерами до нескольких мкм (рис. 3, а, стрелки 2). Между этими сгустками обнаружены отдельные связующие нанотрубки (рис. 3, а, стрелки 1), которые плотно сплетены в узлы. На рис. 3, b представлена ПЭМ-микротография структуры композитного материала с добавками тонкослойных ГНП и феррита (%). После утонения образца и регистрации в нем малослойных ГНП хорошо видно, что нанопластины имеют геометрически плавильную вытянутую форму и их размеры превышают несколько микрон. На рис. 3, c представлено ПЭМ изображение от образца с кластерами ферритовых наночастиц, которые имеют размеры от сотен нанометров до нескольких микрон. Следует отметить, что при формировании композитного материала происходит «сби-

вание» металлических наночастиц в массивные группы, что приводит к нарушению однородности заполнения композитного материала. При этом в композитах с углеродными нанотрубками, благодаря нитевидной форме наполнителя, возможно формирование проводящих каналов между отдельными кластерами. В случае же композитного материала с ферритными наночастицами, обладающими более компактной формой, образование проводящих каналов не происходит.

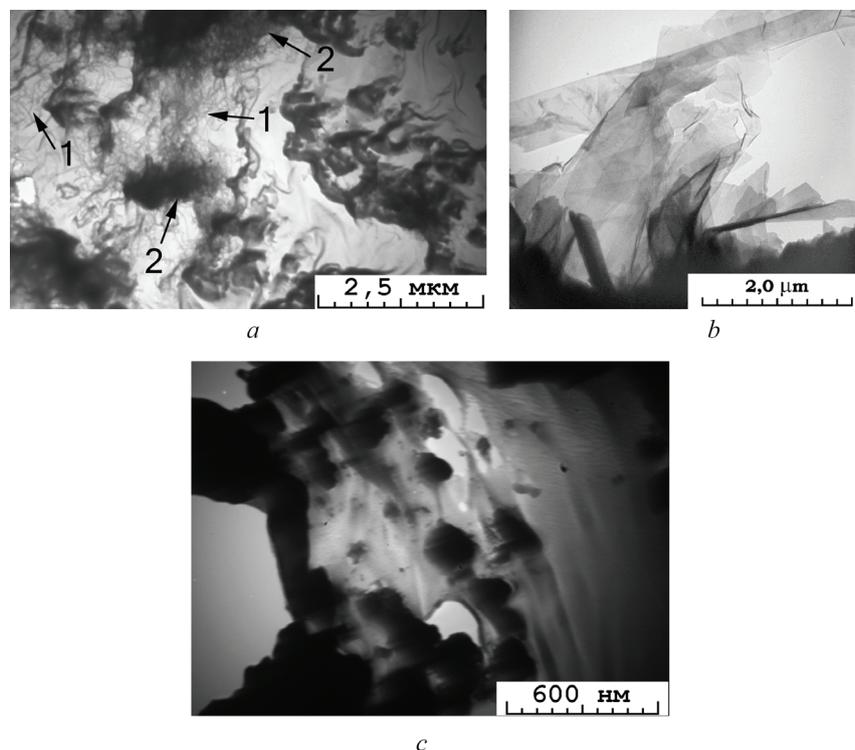


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-микрофотографии структуры композита на основе эпоксидного полимера с добавками МУНТ – Таунит-М (4 вес. %) (а); с добавкой 35,7 вес. % феррита и 7,1 вес. % графена малослойного (b); с добавкой 50 вес. % феррита (с)

Fig. 3. Bright-field TEM microphotographs of the nanocomposites based on epoxy polymer with the addition of 4 wt. % “Tounit-M” MWCNTs (a); with the addition of 35.7 wt. % ferrite and 7.1 wt. % mono nanoplatelets graphene (b); with the addition of 50 wt. % ferrite (c)

Формирование проводящей сетки в структуре композита приводит к появлению неоднородных локальных областей с различными проводящими характеристиками материала, на границах раздела между которыми происходит многократное преломление и отражение падающего излучения, т. е. подобная решетчатая структура композита может существенно препятствовать пропусканию через него микроволнового электромагнитного излучения.

Благодаря образованию проводящей сетки становится возможным процесс переноса заряда в объеме композита и придание ему проводящих свойств, сравнимых с проводящими свойствами самих ГНП, которые обладают металлической либо полупроводниковой проводимостью. Поэтому в качестве дополнительного метода исследования формирования проводящей структуры в композите были проведены измерения проводимости композитных материалов. Результаты представлены на рис. 4.

Добавление даже значительного количества ферритного наполнителя к эпоксидному полимеру не приводит к существенному изменению величины электропроводности. Проводимость композитных образцов с 35 и 60 вес. % феррита практически не отличаются (образцы № 1 и № 6). Также для данных образцов наблюдается такая же зависимость проводимости от частоты, как и для исходного полимера – монотонный рост проводимости с увеличением частоты. В образце с 8 вес. % материала «Таунит-М» на частотах до 10 кГц значение проводимости имеет постоянное значение порядка  $10^{-7}$  См/см (образец № 4). В композитных образцах, содержащих ГНП

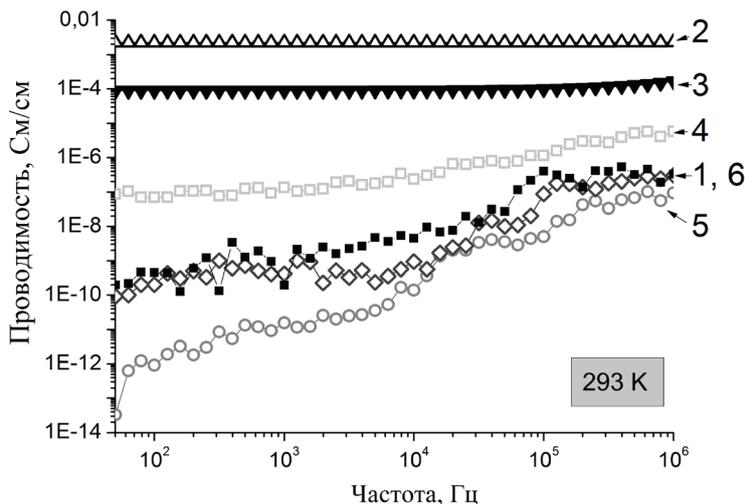


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости эпоксидных композитов с различными типами добавок: 1 – 35,7 вес. % феррит; 2 – 35,7 вес. % феррит + 7,1 вес. % графен многослойный; 3 – 35,7 вес. % феррит + 7,1 вес. % графен малослойный; 4 – 8 вес. % УНТ «Таунит-М»; 5 – эпоксидный полимер; 6 – 60 вес. % феррит

Fig. 4. Frequency dependence of the conductivity of epoxy composite with different types of additives: 1 – 35.7 wt. % ferrite; 2 – 35.7 wt. % ferrite + 7.1 wt. % multi nanoplatelets graphene; 3 – 35.7 wt. % ferrite + 7.1 wt. % mono nanoplatelets graphene; 4 – 8 wt. % MWCNTs “Taunit-M”; 5 – epoxy polymer; 6 – 60 wt. % ferrite

и ферритные добавки, значение проводимости и вовсе остается постоянным во всем измеряемом частотном диапазоне (образцы № 2, № 3). Появление на графике частотной зависимости участка с постоянным значением проводимости связано с образованием в структуре композита проводящей структуры.

**Заключение.** В результате выполненных исследований было установлено, что существенное влияние на характер взаимодействия графен-ферритных композитных материалов с ЭМИ оказывают как углеродные наноматериалы графеноподобных структур, так и их геометрические и структурные параметры. При использовании графеновых нанопластинок с толщиной слоев равной толщине слоев многостенных нанотрубок в композитных материалах на их основе наблюдаются схожие частотные характеристики коэффициентов отражения, поглощения и пропускания.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ–БРФФИ № T18P-249.

**Acknowledgements.** The work is supported by the Russian Foundation for Basic Research and Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants № T18P-249).

#### Список использованных источников

1. Recent advances in research on radiofrequency fields and health / D. Krewski [et al.] // *J. Toxicology and Environmental Health. Part B.* – 2001. – Vol. 4, N 1. – P. 145–159. <https://doi.org/10.1080/109374001459467>
2. Официальный сайт компании ООО «НаноТехЦентр» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: nanotc.ru. – Дата доступа: 17.10.2018.
3. A composite based on epoxy polymer and carbon nanotubes: structure, optical properties and interaction with microwave radiation / F. F. Komarov [et al.] // *Advanced Materials & Technologies.* – 2017. – N 2. – P. 19–25. <https://doi.org/10.17277/amt.2017.02.pp.019-025>
4. Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites / B. W. Li [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, N 13. – P. 132504 (1–3). <https://doi.org/10.1063/1.2357565>
5. Exploring carbon nanotubes/BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites as microwave absorbers / D. Bychanok [et al.] // *Progress In Electromagnetics Research C.* – 2016. – Vol. 66. – P. 77–85. <https://doi.org/10.2528/pier16051106>
6. Koltunowicz, T. N. Test Station for Frequency-Domain Dielectric Spectroscopy of Nanocomposites and Semiconductors / T. N. Koltunowicz // *J. Appl. Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 82, N 4. – P. 653–658. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0158-0>

#### References

1. Krewski D., Byus C. V., Glickman B. W., Lotz W. G., Mandeville R., McBride M. L., Prato F. S., Weaver D. F. Recent advances on radiofrequency fields and health. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part. B*, 2001, vol. 4, no. 1, pp. 145–159. <https://doi.org/10.1080/109374001459467>

2. NanoTechCenter (2018). Available at: nanotc.ru (accessed 17 October 2018).
3. Komarov F. F., Tkachev A. G., Milchanin O. V., Parfimovich I. D., Grinchenko M. V., Parkhomenko I. N., Bychanok D. S. A composite based on epoxy polymer and carbon nanotubes: structure, optical properties and interaction with microwave radiation. *Advanced Materials & Technologies*, 2017, no. 2, pp. 19–25. <https://doi.org/10.17277/amt.2017.02.pp.019-025>
4. Li B. W., Shen Y., Yue Z. X., Nan C.-W. Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, no. 13, pp. 132594(1–3). <https://doi.org/10.1063/1.2357565>
5. Bychanok D., Gorokhov G., Meisak D., Plyushch A., Kuzhir P., Sokal A., Lapko K., Sanchez-Sanchez A., Fierro V., Celzard A., Gallagher C., Hibbins A. P., Ogrin F. Y., Brosseau C. Exploring carbon nanotubes/BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites as microwave absorbers. *Progress In Electromagnetics Research C*, 2016, vol. 66, pp. 77–85. <https://doi.org/10.2528/PIERC16051106>
6. Koltunowicz T. N. Test Station for Frequency-Domain Dielectric Spectroscopy of Nanocomposites and Semiconductors. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 82, no. 4, pp. 653–658. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0158-0>

### Информация об авторах

*Парфимович Иван Дмитриевич* – мл. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [parfimovich@bsu.by](mailto:parfimovich@bsu.by).

*Комаров Фадей Фадеевич* – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [komarovF@bsu.by](mailto:komarovF@bsu.by).

*Мильчанин Олег Владимирович* – ст. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [milchanin@bsu.by](mailto:milchanin@bsu.by).

*Ткачев Алексей Григорьевич* – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой. Тамбовский государственный технический университет (ул. Советская, 106, 392000, Тамбов, Российская Федерация). E-mail: [postmaster@kma.tstu.ru](mailto:postmaster@kma.tstu.ru).

*Щегольков Александр Викторович* – канд. техн. наук, доцент. Тамбовский государственный технический университет (ул. Советская, 106, 392000, Тамбов, Российская Федерация). E-mail: [energynano@yandex.ru](mailto:energynano@yandex.ru).

### Information about the authors

*Parfimovich Ivan Dmitrievich* – Junior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [parfimovich@bsu.by](mailto:parfimovich@bsu.by).

*Komarov Fadey Fadeevich* – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [komarovF@bsu.by](mailto:komarovF@bsu.by).

*Milchanin Oleg Vladimirovich* – Senior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [milchanin@bsu.by](mailto:milchanin@bsu.by).

*Tkachev Alexey Grigorievich* – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department. Tambov State Technical University (106, Sovetskaya Str., 392000, Tambov, Russian Federation). E-mail: [postmaster@kma.tstu.ru](mailto:postmaster@kma.tstu.ru).

*Shchegolkov Alexander Viktorovich* – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor. Tambov State Technical University (106, Sovetskaya Str., 392000, Tambov, Russian Federation). E-mail: [energynano@yandex.ru](mailto:energynano@yandex.ru).

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 535.016  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-29-36>

Поступило в редакцию 13.06.2018  
Received 13.06.2018

**В. Ф. Аскирка<sup>1</sup>, И. Г. Мотевич<sup>1</sup>, С. А. Маскевич<sup>2</sup>, Н. Д. Стрекаль<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова  
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

## **РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК У ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ПЛЕНОК**

*(Представлено академиком С. В. Гапоненко)*

**Аннотация.** Эффективное усиление сигнала флуоресценции хромофоров, адсорбированных непосредственно на плазмонные пленки (ПП), можно наблюдать в условиях сильного спектрального резонанса между плазмонным поглощением и поглощением хромофора. Указанный эффект, на первый взгляд, противоречит установленным механизмам полного тушения флуоресценции хромофоров при их адсорбции непосредственно на поверхность металла. Однако при определенных условиях усиление сигнала флуоресценции наблюдается как для неорганических, так и органических хромофоров. Для понимания эффекта и условий, при которых он может наблюдаться, мы предлагаем исходить из двух основополагающих факторов, определяющих вероятности квантовых переходов, – матричного элемента перехода, ответственного за наблюдаемое излучение, и плотности конечных состояний. Однако при определении матричного элемента перехода необходимо учитывать наличие нескольких хромофорных систем (адсорбированные хромофоры и локализованные плазмоны), способных поглощать возбуждающее излучение и еще одной плазмон-поляритонной системы, имеющей светоподобную природу и способной к излучению световых квантов, а также взаимодействие между ними, которое может быть описано в рамках обмена виртуальными фотонами. Учитывая, что расстояния между наночастицами намного меньше длины волны света и дипольное приближение не работает, мы предлагаем использовать квантовую концепцию обмена виртуальными фотонами в ближнем оптическом поле – «одетыми» фотонами. Эта концепция заимствована из физики элементарных частиц и уже хорошо адаптирована к проблемам нанопотоники М. Отсу. Второй фактор, который также может давать значительный вклад в усиление, – это модификация плотности как электронных, так и фотонных состояний – эффект, который предложен С. В. Гапоненко в качестве модели, ответственной за усиление гигантского комбинационного рассеяния света хромофоров в стоксовой и антистоксовой области вблизи наночастиц с плазмонными свойствами. В данной работе обсуждаются такие ключевые факторы, ответственные за усиление флуоресценции наночастиц CdSe/ZnS и эффективный обмен виртуальными фотонами, как размер наночастиц, расстояния между ними и наличие спектрального перекрытия, указывающего на возможность резонансных взаимодействий между плазмонами и хромофорами.

**Ключевые слова:** CdSe/ZnS наночастицы, плазмонный квантовый излучатель, взаимодействие в ближнем поле, усиление флуоресценции, «одетый» фотон

**Для цитирования.** Резонансное усиление флуоресценции квантовых точек у поверхности плазмонных пленок / В. Ф. Аскирка [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 29–36. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-29-36>

**Valiantsin F. Askirka<sup>1</sup>, Inna G. Motevich<sup>1</sup>, Sergei A. Maskevich<sup>2</sup>, Natallia D. Strekal<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

## **RESONANT ENHANCEMENT OF THE NANOCRYSTALS FLUORESCENCE NEAR THE PLASMONIC FILM SURFACE**

*(Communicated by Academician Sergei V. Gaponenko)*

**Abstract.** Effective enhancement of the fluorescence signal of chromophores adsorbed directly onto plasmonic films can be observed under conditions of strong spectral resonance between plasmon and chromophore absorptions. This effect seems to contradict the established mechanisms of complete quenching of the fluorescence of chromophores under their adsorption directly onto the metal surface. However, under certain conditions, enhancement of the fluorescence signal is observed for both inorganic and organic chromophores. To understand the effect and conditions of its observation, we propose to use the quantum concept of virtual photon exchange in the near optical field – dressed photons. This concept is borrowed from the physics of elementary particles and is already well adapted to the problems of nanophotonics by M. Otsu. In this paper, we discuss exclusively the key factors responsible for enhancement of fluorescence of CdSe/ZnS nanocrystals and the effective dressed photons exchange: the size of nanoparticles, the distance between them, and the presence of spectral overlap indicating the possibility of resonant interactions between plasmons and chromophores.

**Keywords:** CdSe/ZnS nanocrystals, plasmon quantum emitter, near-field coupling, fluorescence enhancement, dressed photon

**For citation:** Askirka V. F., Motevich I. G., Maskevich S. A., Strekal N. D. Resonant enhancement of the nanocrystals fluorescence near the plasmonic film surface. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 29–36 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-29-36>

**Введение.** Конструкции современных и будущих нанотехнологических систем коммуникации должны быть реализованы с учетом того, что размеры отдельных фотонных устройств составляют сотни и десятки нанометров, что в пределах миниатюризации намного меньше длины волны света. Нанопотонные устройства для модуляции, передачи детектирования и записи сигнала должны быть оптимизированы для условий низкой мощности, высокой чувствительности (вплоть до одиночных фотонов), высокой плотности записи информации и скорости передачи сигнала. Скорость передачи сигнала в устройствах нанопотоники может быть сравнима со скоростью света. При этом наличие дифракционного предела при его распространении сильно ограничивает практическую реализацию нанопотонных устройств. Свет из дальнего поля должен быть предварительно «упакован» в экстремальные субдлинноволновые объемы ближнего поля за порогом дифракционного предела.

Исследования в этой области, в области нанопотоники и плазмоники открывают новые типы флуорофоров: плазмофоры и плекситоны. Данные типы флуорофоров, состоящие из металлических плазмонных частиц и хромофоров, будем называть плазмонными квантовыми излучателями (ПКИ). ПКИ – связанные системы металлических наночастиц и хромофоров, свойства которых нельзя в полной мере описать в рамках классической электродинамики и для которых применение классического дипольного приближения имеет существенные ограничения. Речь идет об ограничениях дипольного приближения на расстояниях намного меньших длины волны излучения в так называемом ближнем оптическом поле. ПКИ обеспечивают более эффективное взаимодействие с падающим излучением и, следовательно, позволяют получить более быстрый отклик на воздействие в сравнении с молекулами или квантовыми точками (КТ).

На самом деле до недавнего времени с использованием подходов классической электродинамики установлено, что усиление/тушение сигнала флуорофоров вблизи плазмонных субстратов включают два конкурирующих процесса: усиление локального поля и нерадиационный перенос энергии [1]. Эффективность этих двух процессов по-разному зависит от расстояния между флуорофором и плазмонными частицами [2; 3], что приводит к известным немонотонным зависимостям усиления/тушения оптического сигнала от расстояния между ними. Согласно этим представлениям при непосредственном контакте флуорофоров с плазмонными структурами их сигнал должен быть полностью потушен [4].

Нами получены экспериментальные данные, демонстрирующие возможность усиления флуоресценции КТ при их адсорбции на металлическую плазмонную пленку (ПП). Эти данные на первый взгляд противоречат более ранним наблюдениям и не могут найти своего объяснения в рамках подходов классической электродинамики. Однако наблюдаемое нами усиление флуоресценции хорошо согласуется с квантовыми представлениями о переносе энергии возбуждения в ближнем оптическом поле посредством обмена виртуальными фотонами – «одетыми» фотонами (ОФ). Концепция «одетого» фотона, перенесенная из физики элементарных частиц, уже хорошо описана М. Отсу [5] для прикладной нанопотоники. В рамках концепции «одетого» фотона ключевую роль играют размеры наночастиц и расстояния между ними, которые должны быть равны между собой и не превышать 100 нм.

**Материалы и методы исследования.** Плазмонные пленки серебра были приготовлены методом вакуумного напыления (описанным ранее [2]) на подложку в виде пластинки слюды. Растворы CdSe/ZnS КТ типа ядро/оболочка в толуоле приобретены у NanoBest Corp. (Evident technologies – [www.nanobest.co.kr](http://www.nanobest.co.kr)) и впоследствии сольубилизированы с использованием цистеина<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Способ модификации поверхности наночастиц CdSe/ZnS: пат. 17735 ВУ, МПК6 C09K11/88, В82В3/00, МПК11 В82У 15/00 / Н. Д. Стрекаль, С. А. Маскевич; заяв. ГрГУ им. Я. Купалы; заявл. 04.05.2011; опубл. 30.12.2013 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтра інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 6. – С. 107.

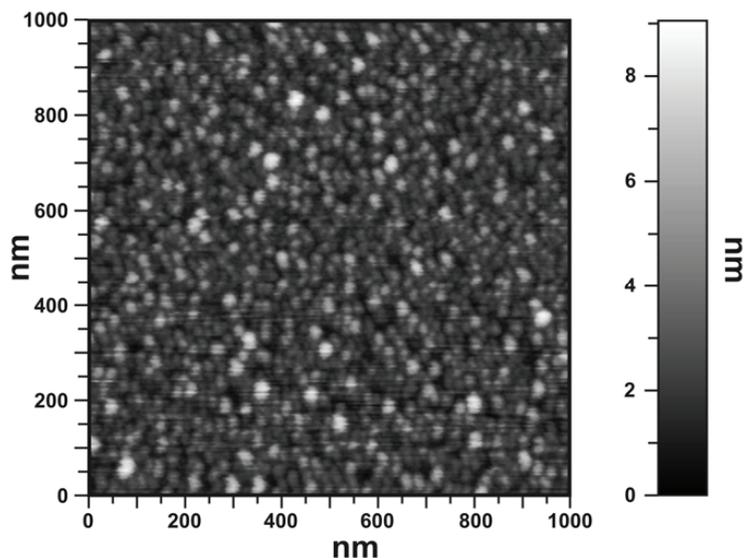


Рис. 1. Изображение АСМ-поверхности ПП серебра

Fig. 1. AFM image of the plasmonic silver film

Спектры экстинкции и зеркального отражения были зарегистрированы спектрофотометром Specord-200 UV-VIS (Carl Zeiss, Германия). Спектры фотолюминесценции КТ регистрировались КР спектрометром ДФС-52 (ЛОМО, С.-Петербург, Россия), оснащенный аргоновым лазером (Omnichrome, США). Мощность лазерного излучения на образце составляла 4 мВт (длина волны возбуждающего света 488 нм). При проведении экспериментов фотодеструкции и фотодесорбции образцов не наблюдалось. АСМ-изображения были зарегистрированы на воздухе с использованием микроскопа Nanotechnology P4 AFM/STM. Используемые кантилеверы ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) имели коэффициент жесткости 0,4 Н/м и зонды пирамидальной формы с радиусом 10 нм.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлено АСМ-изображение поверхности ПП серебра. Средний диаметр в латеральной плоскости (около 20 нм) больше, чем средняя высота серебряных частиц (около 3,2 нм). ПП серебра была напылена на половину слюдяной пластины, вторая половина поверхности пластины использовалась в качестве образца сравнения.

Статистический анализ размеров частиц и расстояний между ними на АСМ-изображении показывает, что ПП серебра являются сплошными с наличием нерегулярных наноразмерных дефектов в виде разрывов и выступов, распределенных в широком диапазоне размеров и форм. Эти данные согласуются с результатами анализа спектров поглощения ПП серебра света при различных поляризациях. Нами было показано [6; 7], что в ПП под действием падающей световой волны возбуждаются локализованные поверхностные плазмоны (ЛПП), а при определенных углах падения  $p$ -поляризованного света – поверхностные плазмон-поляритоны (ППП). ЛПП могут затухать путем возбуждения ППП [8]. Этот факт приводит к значительному усилению рассеяния света пленкой, если частота ППП и резонансная частота ЛПП близки друг другу [8].

Сопоставление АСМ-изображений ПП серебра и соответствующих им спектров поглощения позволяет утверждать, что достаточно различные полосы плазмонных резонансов формируются статистически похожими наборами частиц, и, наоборот, статистически отличающимися наборами частиц могут формироваться практически одинаковые спектры поглощения. Известно, что максимум плазмонного резонанса смещается в коротковолновую область с уменьшением размеров наночастиц. Однако серебряные наночастицы размером меньше 12 нм вплоть до размеров 2 нм [9] демонстрируют сильный сдвиг плазмонного резонанса в длинноволновую область. В нашем случае среднестатистические размеры зерен серебра по высоте на ПП оказываются сравнимы с размерами КТ, для которых реализована нулевая спектральная отстройка (рис. 2).

Рисунок 2 представляет значение относительной интенсивности флуоресценции как отношение интенсивностей для КТ, адсорбированных на поверхность ПП серебра  $I_{\text{ППС}}$  и на чистую

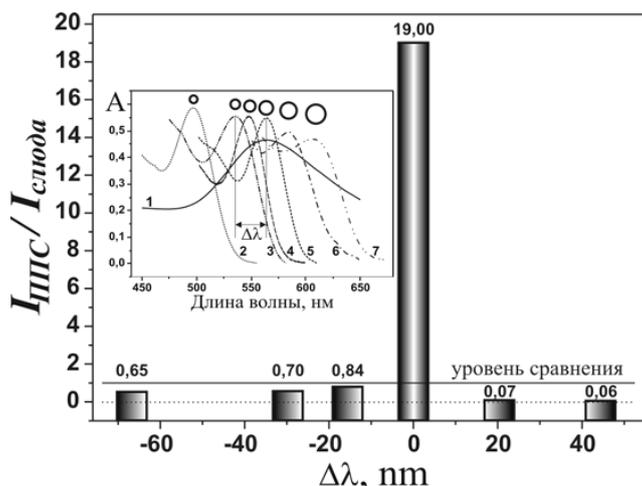


Рис. 2. Отношение интенсивностей флуоресценции КТ, нанесенных на ПП серебра и слюда при различных значениях величины спектральной отстройки  $\Delta\lambda$  (длина волны лазерного возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 488$  нм). На вставке – спектры экстинкции ПП серебра и КТ различных размеров (см. пояснения в тексте)

Fig. 2. Fluorescence intensity ratio of nanocrystals deposited on plasmonic films of silver and mica at different spectral detuning  $\Delta\lambda$  (laser excitation wavelength  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm). The insert shows the extinction spectra of plasmonic silver films and the different-size nanocrystals (see the explanations in the text)

поверхность слюды (образца сравнения)  $I_{\text{сл}}$  для различных значений параметра спектральной отстройки  $\Delta\lambda$ . В представленном наборе КТ имеются такие, для которых параметр спектральной отстройки  $\Delta\lambda = 0$  (вставка на рис. 2). Только для этих КТ наблюдается усиление сигнала флуоресценции (по отношению к образцу сравнения) в 19 раз.

На вставке к рис. 2 изображены спектры экстинкции ПП серебра (спектр 1) и серии гидрофильных CdSe/ZnS КТ различных размеров (спектры 2–7) в водных растворах. Согласно паспортным данным, предоставленным фирмой NanoBest Corp., наночастицы CdSe/ZnS характеризуются следующими значениями среднестатистических размеров: 2,1 нм (рис. 2, спектр 2 на вставке), 2,4 нм (рис. 2, спектр 3 на вставке), 2,6 нм (рис. 2, спектр 4 на вставке), 3,2 нм (рис. 2, спектр 5 на вставке), 4,0 нм (рис. 2, спектр 6 на вставке) и 5,2 нм (рис. 2, спектр 7 на вставке).

В качестве характеристического параметра спектральной отстройки выбрана величина  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ЛПП}} - \lambda_{\text{ex}}$ , обозначенная на вставке к рис. 2. Длина волны  $\lambda_{\text{ex}}$  соответствует полосе первого экситонного перехода  $1S_e - 1S_{3/2h}$  в ядре CdSe на длинноволновом краю спектра экстинкции КТ. Длина волны  $\lambda_{\text{ЛПП}}$  соответствует положению максимума полосы резонансного возбуждения ЛПП для ПП серебра. ПП серебра имеет широкую плазмонную полосу, которая формируется коллективным откликом металлических частиц, распределенных по размерам и формам в широком диапазоне. Нанометровая шероховатость пленки представлена в виде системы более мелких частиц (или их частей). По этой причине кроме спектральной отстройки (интегрального параметра), определяющего условия резонанса, необходимо учитывать соотношение между размерами частиц и расстояний между ними (дифференциальный параметр).

Наблюдаемый на рис. 2 эффект является, на первый взгляд, весьма неожиданным, так как во многих публикациях сообщается, что при адсорбции на металлических субстратах имеет место значительное тушение флуоресценции хромофоров. Однако ни в одной из опубликованных ранее работ не был достигнут результат равенства нулю введенной нами спектральной отстройки при том или ином спектральном перекрытии для полос возбуждения ЛПП и поглощения хромофоров. Значительное (но не полное) тушение действительно наблюдается для всех наборов КТ, контактирующих с поверхностью ПП при ненулевом значении  $\Delta\lambda$  (вставка на рис. 2). В исключительном случае равенство нулю параметра спектральной отстройки ПП серебра можно рассматривать как флуоресцентно-активные по отношению к данным оранжевым CdSe/ZnS КТ выбранного размера (диаметром 3,2 нм как указано в спецификации NanoBest Corp.). Для КТ других различных размеров с параметром спектральной отстройки не равной нулю сигнал флуоресценции частично потушен (рис. 2).

С другой стороны, наблюдаемый нами эффект не противоречит известному факту о том, что наиболее эффективное усиление флуоресценции вблизи плазмонных структур достигается для молекул с низким квантовым выходом [10]. Действительно, процесс сольюбилизации и переноса КТ в водные растворы сопровождается значительным падением квантового выхода флуоресценции, но в равной степени для КТ всех размеров, в то время как значительное усиление флуоресценции наблюдается лишь для КТ, характеризующихся нулевой спектральной отстройкой (рис. 2). Ранее нами аналогичное явление усиления флуоресценции при осаждении на поверхность плазмонной пленки [2] наблюдалось для синтетического производного антрахинона – митоксантрона, являющегося органическим хромофором с низким квантовым выходом (около 0,1 %) также при нулевом значении спектральной отстройки. Таким образом, нулевая спектральная отстройка и низкий квантовый выход флуоресценции являются необходимым условием в усилении флуоресценции как для молекул, так и для КТ при их адсорбции на поверхность плазмонных субстратов.

Флуоресцентные изображения КТ (в нашем случае составляющие около 60 нм и соответствующие размеру апертуры зонда), адсорбированных на ПП, полученных с использованием СБОМ [11], позволяют обнаружить их излучение в ближнем поле. СБОМ изображения КТ на образце сравнения (сланяной подложке) и на других флуоресцентно неактивных ПП (с ненулевым значением параметра спектральной отстройки) флуоресценции КТ не фиксируют.

Обзор наиболее подходящих физических приближений в нанопотонике привел нас к квантовой концепции «одетого» фотона, разработанной [5] и успешно примененной к нанопотонным технологиям [12; 13] М. Отсу. Физическая модель обмена виртуальными («одетыми») фотонами между наночастицами, находящимися в тесном контакте, может быть рассчитана с помощью соответствующих лагранжианов [14] методом диаграмм Фейнмана [14]. Виртуальный фотон в области ближнего поля, освещаемой КТ, может быть перенесен на плазмонную наночастицу приблизительно таких же размеров в течение очень короткого промежутка времени. Взаимодействие между двумя наночастицами обусловлено потенциалом Юкавы  $\exp(-r/a)r^{-1}$ , который математически представляет локализацию оптического ближнего поля вокруг наноразмерной частицы. Его длина затухания  $a$  имеет смысл размера частиц, что означает, что степень локализации оптического ближнего поля приблизительно равна размеру частиц, а «одетый» фотон локализован на поверхности наночастицы (рис. 3).

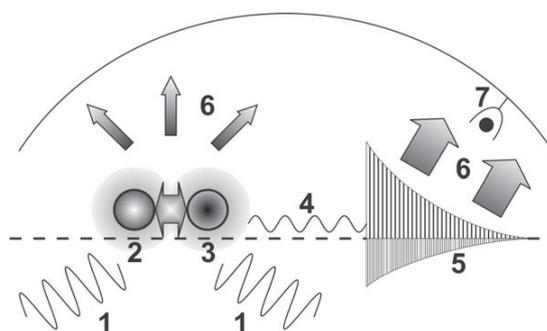


Рис. 3. Модель взаимодействия света (1) с КТ (2) и плазмонной частицей (3) на поверхности плазмонной пленки серебра в ближнем поле посредством обмена виртуальным фотоном, возбуждения (4) поверхностных плазмон-поляритонов (5) и переизлучения света в дальнее поле (6), регистрируемое фотодетектором (7)

Fig. 3. Model of interaction of light (1) with nanocrystals (2) and plasmonic particle (3) on the surface of the plasmonic film silver in the near field through the virtual photon exchange, excitation (4) of surface plasmon-polaritons (5) and light re-radiation into the far field (6), registered by photodetector (7)

Энергия «одетого» фотона больше, чем у свободного фотона из-за вклада материальной энергии возбуждения. Кажущееся нарушение закона сохранения энергии в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга можно объяснить флуктуацией энергии  $\Delta E$  оптического ближнего поля в течение ультракороткого времени  $\Delta t$ . Вследствие этого в плазмонной пленке могут возбуждаться распространяющиеся плазмон-поляритоны, возбуждение которых непосредственно полем падающей световой волны невозможно из-за недостаточной величины ее мо-

мента импульса. Плазмон-поляритоны имеют светоподобную природу и могут быть зарегистрированы как рассеянный свет детектором в дальнем поле (рис. 3). Схема регистрации излучения в дальнем поле предполагает, таким образом, наличие второй, а именно плазмонной наночастицы с большим эффективным сечением рассеяния вблизи КТ (рис. 3) и может быть реализовано с использованием плазмонных пленок серебра.

Концепция «одетого» фотона теоретически была развита в предположении, что конечная наносистема описывается многополярным гамильтонианом квантовой электродинамики в кулоновской калибровке [13]. Операторы рождения и уничтожения ОФ выражаются в виде суммы операторов реального фотона и пары электрон–дырка в КТ. После некоторого унитарного преобразования и простых вычислений операторы уничтожения и рождения соответственно выражаются как

$$\begin{aligned}\tilde{a}_{\vec{k}\lambda} &= a_{\vec{k}\lambda} - iN_{\vec{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} \{ \rho_{\beta\alpha\lambda}^*(\vec{k}) A_{\alpha\beta}^* + \rho_{\alpha\beta\lambda}(\vec{k}) A_{\alpha\beta} \}, \\ \tilde{a}_{\vec{k}\lambda}^* &= a_{\vec{k}\lambda}^* + iN_{\vec{k}} \sum_{\substack{\alpha > F \\ \beta < F}} \{ \rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{k}) A_{\alpha\beta}^* + \rho_{\alpha\beta\lambda}(\vec{k}) A_{\alpha\beta} \},\end{aligned}$$

где  $\vec{k}$  – это волновое число свободного фотона;  $\lambda$  – поляризация свободного фотона;  $N_{\vec{k}}$  – постоянная нормировки,  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой электронные энергетические состояния выше и ниже уровня энергии Ферми  $F$ ;  $(a_{\vec{k}\lambda}, \tilde{a}_{\vec{k}\lambda}^*)$  и  $(A_{\alpha\beta}, A_{\alpha\beta}^*)$  являются операторами уничтожения и рождения свободного фотона и пары электрон–дырка соответственно, и  $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{k})$  является преобразованием Фурье пространственного распределения матричного элемента перехода;  $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{r})$  – то же для нанометровой частицы. На основании модели «одетого» фотона, взаимодействие между частицами нанометрового диапазона может быть просто описано эмиссией, поглощением и рассеянием ОФ, что удовлетворяет интуитивной физической картине оптического взаимодействия в ближней зоне между двумя наночастицами. Если взаимодействие носит резонансный характер, то распространение света в дальнее поле описывается сферической волновой функцией вида  $\exp(-ir/a)r^{-1}$ , которая соответствует свободному фотону или обычному, распространяющемуся полю.

Таким образом, «одетые» фотоны выступают посредниками взаимодействия между наночастицами, расположенными вблизи друг от друга. Весьма специфической особенностью такого ближнего поля является то, что размеры его локализации равны размерам частиц и не зависят от длины волны падающего распространяющегося света. Взаимодействие наночастиц посредством «одетых» фотонов приводит к рассеянию свободных фотонов в дальнее поле.

Концепция «одетого» фотона требует не только одинаковых размеров частиц, но и расстояний между ними, сравнимых с этими размерами. Только при указанных условиях свободный фотон эффективно «одевается» в энергию вещества (материи). Как и в случае гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), число ПКИ значительно меньше количества КТ по данным СБОМ [11]. Из-за распределения расстояний между частицами только для некоторых из них выполняется условие соответствия размеров и расстояний, они являются флуоресцентно активными или активными в формировании ПКИ. Несмотря на малое количество флуоресцирующих ПКИ, может быть получено значительное усиление излучения. Кроме того, фурье-преобразование  $\rho_{\beta\alpha\lambda}(\vec{k})$  матричного элемента перехода может содержать информацию о частотах фотонных состояний в КТ или спектре колебательных состояний для органического хромофора, что по всей видимости, можно использовать для известного эффекта модуляции спектра ГКР набором колебательных частот хромофора.

**Заключение.** Технология вакуумного напыления позволяет получить плазмонные пленки с распределением плазмонных частиц по размерам, которое обеспечивает подстройку плазмонных резонансов. При иммобилизации квантовых точек на таких пленках с учетом набора требований, перечисленных ниже, можно получить весьма тонкий эффект локализации и усиления электромагнитного поля в определенных точках на плазмонных квантовых излучателях. Набор требований к технологии получения подобных излучателей, таким образом, можно сформулировать следующим образом:

наличие металлических частиц или дефектов (шероховатостей) на их поверхности того же размера, что и квантовые точки;

расстояния между двумя типами частиц должно быть не больше, чем их размеры, что обеспечивается иммобилизацией хромофоров непосредственно на плазмонную пленку;

совпадение длины волны электронного возбуждения плазмонных систем с длиной волны поглощения, характеризующей адсорбированную систему (нулевое значение параметра спектральной отстройки);

релаксация энергии «одетых» фотонов из плазмонных квантовых излучателей в дальнее поле осуществляется посредством излучающих поверхностных плазмон-поляритонов.

В рамках этой концепции ключевую роль играют размеры наночастиц, а эффективный обмен виртуальными фотонами может происходить только на расстояниях, сравнимых с их размерами и не превышающих 100 нм. Флуоресцентно-активные центры на поверхности плазмонных пленок формируются наночастицами размерами в несколько нанометров в диаметре и малыми металлическими частицами таких же размеров. Каналы переноса излучения из ближнего в дальнее оптическое поле включают как плазмонные частицы серебра больших размеров, которые характеризуются более высоким сечением рассеяния, так и рассеяние плазмон-поляритонов.

Выполнение всех четырех упомянутых условий необходимо для регистрации усиления флуоресценции плазмонных квантовых излучателей в дальнем поле, но только первые три определяют их детектирование в ближнем поле. Ближайшая перспектива развития нанопотонных элементов связана с технологиями получения квантовых точек и плазмонных субстратов с требуемыми свойствами.

Помимо учета взаимодействия света с наночастицами в ближнем поле, которое должно определять матричный элемент перехода, необходимо также учитывать возможную модификацию плотности конечных состояний, как это следует из золотого правила Ферми для вероятности квантовых процессов. Кроме того, необходимо учитывать эффект модификации плотности фотонных состояний [15]. Последовательное построение квантовой модели «одетого» фотона с учетом локальной плотности состояний является предметом наших дальнейших исследований.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь («Электроника и фотоника» 1.2.02; «Конвергенция» 3.2.08) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф18Р-314). Авторы признательны Д. С. Филимоненко за проведение экспериментов с использованием СБОМ и И. Ф. Свекло за поддержку исследований методом АСМ.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (“Electronics and Photonics” 1.2.02; “Convergence” 3.2.08) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant Ф18Р-314). The authors are grateful to D. S. Filimonenko for conducting experiments using SNOM and I. F. Sveklo for supporting research using the AFM method.

### Список использованных источников

1. Competition between Local Field Enhancement and Nonradiative Resonant Energy Transfer in the Linear Absorption of a Semiconductor Quantum Dot Coupled to a Metal Nanoparticle / X. Liu [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120, N 32. – P. 18220–18227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03637>
2. Selective enhancement of Raman or fluorescence spectra of biomolecules using specifically annealed thick gold films / N. Strekal [et al.] // *Biopolymers*. – 2000. – Vol. 57, N 6. – P. 325–328. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7)
3. Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids / O. Kulakovich [et al.] // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2, N 12. – P. 1449–1452. <https://doi.org/10.1021/nl025819k>
4. Geddes, C. D. *Reviews in Plasmonics* / C. D. Geddes. – New York: Springer-Verlag, 2010. – 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0884-0>
5. Ohtsu, M. *Progress in Nanophotonics 1* / M. Ohtsu // *Nano-Optics and Nanophotonics*. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 238 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17481-0>
6. Features of the Secondary Emission Enhancement Near Plasmonic Gold Film / N. D. Strekal [et al.] // *Plasmonics*. – 2008. – Vol. 4, N 1. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9063-1>
7. Стрекаль, Н. Д. Размерный эффект в формировании спектров вторичного свечения хромофоров вблизи поверхности с плазмонными свойствами / Н. Д. Стрекаль // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2014. – Т. 58, № 2. – С. 50–53.
8. Shchegrov, A. V. Scattering of Surface Plasmon Polaritons by a Circularly Symmetric Surface Defect / A. V. Shchegrov, I. V. Novikov, A. A. Maradudin // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78, N 22. – P. 4269–4272. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4269>
9. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances / S. Peng [et al.] // *PNAS*. – 2010. – Vol. 107, N 33. – P. 14530–14534. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>
10. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface / D. A. Weitz [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 78, N 9. – P. 5324–5338. <https://doi.org/10.1063/1.445486>
11. Formation of the hot spots by CdSe/ZnS nanocrystals and metal nanoparticles and their detection by near-field optical microscopy and far-field fluorescence / V. F. Askirka [et al.] // *XV International Conference on Quantum Optics and Quantum Information: Book of abstracts*. – Minsk, 2017. – P. 80–81.

12. Ohtsu M. *Dressed Photons: Concepts of Light-Matter Fusion Technology*. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. – 324 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39569-7>
13. Near-field optical potential for a neutral atom / K. Kobayashi [et al.] // *Phys. Rev. A*. – 2001. – Vol. 63, N 1. P. 013806. <https://doi.org/10.1103/physreva.63.013806>
14. Nguyen, V. H. Quantum field theory of interacting plasmon–photon system / V. H. Nguyen, B. H. Nguyen // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 6, N 2. – P. 025010. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025010>
15. Gaponenko, S. V. Effects of Photon Density of States on Raman Scattering in Mesoscopic Structures / S. V. Gaponenko // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65, N 14. – P. 140303(R). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.140303>

## References

1. Liu X., Yue Q., Yan T., Li J., Yan W., Ma J., Zhao C., Zhang X. Competition between Local Field Enhancement and Non-radiative Resonant Energy Transfer in the Linear Absorption of a Semiconductor Quantum Dot Coupled to a Metal Nanoparticle. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 32, pp. 18220–18227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03637>
2. Strekal N., Maskevich A., Maskevich S., Jardillier J.-C., Nabiev I. Selective enhancement of Raman or fluorescence spectra of biomolecules using specifically annealed thick gold films. *Biopolymers*, 2000, vol. 57, no. 6, pp. 325–328. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)57:6%3C325::aid-bip10%3E3.0.co;2-7)
3. Kulakovich O., Strekal N., Yaroshevich A., Maskevich S., Gaponenko S., Nabiev I., Woggon U., Artemyev M. Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano Letters*, 2002, vol. 2, no. 12, pp. 1449–1452. <https://doi.org/10.1021/nl025819k>
4. Geddes C. D. *Reviews in Plasmonics*. New York, Springer-Verlag, 2010. 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0884-0>
5. Ohtsu M. *Progress in Nanophotonics 1. Nano-Optics and Nanophotonics*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011. 238 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17481-0>
6. Strekal N. D., Kulakovich O. S., Askirka V. F., Sveklo I., Maskevich S. Features of the Secondary Emission Enhancement Near Plasmonic Gold Film. *Plasmonics*, 2008, vol. 4, no. 1, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9063-1>
7. Strekal N. D. Dimensional effect in the formation of secondary chromophore fluorescence spectra near the surface with plasmonic properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 2, pp. 50–53 (in Russian).
8. Shchegrov A. V., Novikov I. V., Maradudin A. A. Scattering of Surface Plasmon Polaritons by a Circularly Symmetric Surface Defect. *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, no. 22, pp. 4269–4272. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4269>
9. Peng S., McMahon J. M., Schatz G. C., Gray S. K., Sun Y. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, vol. 107, no. 33, pp. 14530–14534. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>
10. Weitz D. A., Garoff S., Gersten J. I., Nitzan A. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface. *Journal of Chemical Physics*, 1983, vol. 78, no. 9, pp. 5324–5338. <https://doi.org/10.1063/1.445486>
11. Askirka V. F., Motevich I. G., Filimonenko D. S., Maskevich S., Strekal N. D. Formation of the hot spots by CdSe/ZnS nanocrystals and metal nanoparticles and their detection by near-field optical microscopy and far-field fluorescence *XV International Conference on Quantum Optics and Quantum Information, Book of abstracts*. Minsk, 2017, pp. 80–81.
12. Ohtsu M. *Dressed Photons: Concepts of Light-Matter Fusion Technology*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2014. 324 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39569-7>
13. Kobayashi K., Sangu S., Ito H., Ohtsu M. Near-field optical potential for a neutral atom. *Physical Review A*, 2001, vol. 63, no. 1, pp. 013806. <https://doi.org/10.1103/physreva.63.013806>
14. Nguyen V. H., Nguyen B. H. Quantum field theory of interacting plasmon–photon system. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 025010. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025010>
15. Gaponenko S. V. Effects of Photon Density of States on Raman Scattering in Mesoscopic Structures. *Physical Review B*, 2002, vol. 65, no. 14, pp. 140303(R). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.140303>

## Информация об авторах

*Аскирка Валентин Федорович* – магистр естественных наук, ст. преподаватель. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: vaskirka@grsu.by.

*Мотевич Инна Григорьевна* – канд. физ.-мат. наук, доцент. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: i.motevich@grsu.by.

*Маскевич Сергей Александрович* – д-р физ.-мат. наук, профессор, директор. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergei.maskevich@gmail.com.

*Стрекаль Наталья Дмитриевна* – д-р физ.-мат. наук, профессор. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: nat@grsu.by.

## Information about the authors

*Askirka Valiantsin Fedarovich* – Master of natural sciences, Senior lecturer. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: vaskirka@grsu.by.

*Motevich Inna Grigorjevna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate professor. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: i.motevich@grsu.by.

*Maskevich Sergei Aleksandrovich* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director. International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University (23/1, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergei.maskevich@gmail.com.

*Strekal Natalia Dmitrievna* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: nat@grsu.by.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**

УДК 577.151.42:004.94  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-37-43>

Поступило в редакцию 01.08.2018  
Received 01.08.2018

**А. В. Фарина, член-корреспондент Е. Н. Калиниченко**

*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**ВИРТУАЛЬНЫЙ СКРИНИНГ ПИРРОЛ-СОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУРНЫХ  
АНАЛОГОВ ИМАТИНИБА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА**

**Аннотация.** Ингибиторы тирозинкиназ стали общепринятым стандартом в лечении хронического миелоидного лейкоза. Однако вторичная резистентность пациентов, часто развивающаяся с течением заболевания, обуславливает необходимость поиска новых эффективных киназных ингибиторов. В данной работе с помощью программного обеспечения Autodock Vina был осуществлен молекулярный докинг комбинаторной библиотеки структур, сконструированных *de novo*. При этом основной подход к дизайну заключался в замене бензольного линкера в структуре иматиниба на пиррольный фрагмент. В качестве рецепторов использовались структуры киназ C-ABL, Human ABL и T315I-мутантная ABL. Подготовка лигандов проводилась средствами пакета MGL Tools. Подготовка рецепторов, определение размеров и положения активного центра фермента, анализ и визуализация результатов осуществлялись в программе Chimera 1.10. Для параметра интенсивности поиска (exhaustiveness) Autodock Vina было установлено значение 24. На основании сравнения с результатами докинга известных ингибиторов иматиниба и нилотиниба исследуемые структуры были отфильтрованы. Выбраны две наиболее перспективные структуры, для которых оценка энергии связывания Autodock Vina score составила –13,6 и –13,1 соответственно.

**Ключевые слова:** ингибитор тирозинкиназы, иматиниб, молекулярный докинг, хронический миелоидный лейкоз, таргетная терапия

**Для цитирования.** Фарина, А. В. Виртуальный скрининг пиррол-содержащих структурных аналогов иматиниба методом молекулярного докинга / А. В. Фарина, Е. Н. Калиниченко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 37–43. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-37-43>

**Alexander V. Farina, Corresponding Member Elena N. Kalinichenko**

*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**DOCKING-BASED VIRTUAL SCREENING OF PYRROLE CONTAINING IMATINIB  
STRUCTURE ANALOGS**

**Abstract.** Tyrosine kinase inhibitors became a common treatment option for chronic myelogenous leukemia (CML). Still secondary resistance of patients connected with disease progression remains a major challenge. More effective kinase inhibitors are of great need. In this study, design and molecular docking of combinatory library of *de novo* imatinib-like structures was performed using Autodock Vina. The main design approach was to replace a benzene linker in the structure of imatinib with a pyrrole ring. Crystal structures of CML-related C-ABL, Human ABL and T315I mutant ABL were used as receptors. Ligands were prepared in MGL Tools. Chimera 1.10 was used for receptor preparation, binding site parametrization and visualization of results. Vina's exhaustiveness of search was set to 24. All docked structures were filtered based on the known inhibitors results. Two structures showed the promising predicted binding affinities (Autodock Vina's score –13.6 and –13.1 respectively) comparable with those of approved kinase inhibitors imatinib and nilotinib.

**Keywords:** tyrosine kinase inhibitor, imatinib, molecular docking, chronic myeloid leukemia, targeted therapy

**For citation:** Farina A. V., Kalinichenko E. N. Docking-based virtual screening of pyrrole containing imatinib structure analogs. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 37–43 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-37-43>

**Введение.** Эффективность лечения хронического миелоидного лейкоза существенно повысилась после введения в клиническую практику препаратов иматиниб, нилотиниб и понатиниб, являющихся специфическими ингибиторами тирозинкиназ. Данные соединения селективно связываются с активным центром BCR-ABL тирозинкиназы – белком, ответственным за развитие заболевания, что приводит к подавлению роста опухолевых клеток, не влияя на функцию здоровых клеток. Тем не менее, использование препаратов часто ограничено невосприимчивостью пациентов, а также развитием серьезных побочных эффектов или резистентности вследствие появления мутантных форм BCR-ABL [1]. Таким образом, разработка новых ингибиторов тирозинкиназ, активных в отношении хронического миелолейкоза, является актуальной научной задачей.

Одним из методов выявления соединений-кандидатов, потенциально обладающих биологической активностью, является компьютерное моделирование комплексов белок–лиганд. В данной работе для поиска потенциальных ингибиторов тирозинкиназ проведен виртуальный скрининг созданной нами библиотеки соединений с использованием метода молекулярного докинга.

**Материалы и методы исследования.** Требования к структуре соединений-кандидатов для проведения скрининга были обусловлены особенностями связывания иматиниба, первого успешного ингибитора BCR-ABL тирозинкиназы, в активном центре фермента. Принципиально, в структуре иматиниба можно выделить три фрагмента: участок связывания в адениновом кармане, участок связывания в DFG-out (аллостерическом) кармане и линкер. Поскольку наиболее устойчивая мутация BCR-ABL киназы характеризуется заменой в 315-м положении аминокислотной последовательности треонина на изолейцин, основным препятствием для расположения иматиниба в активном центре является стерический фактор, обусловленный более объемным остатком изолейцина по сравнению с гидроксильной группой треонина. Исходя из этого, был выбран подход к дизайну новых соединений, заключающийся в замене бензольного линкера в структуре иматиниба на менее объемный пиррольный фрагмент. При этом суммарная пространственная протяженность линкера была увеличена путем введения в пиррольное кольцо различных заместителей. Поскольку замена линкера может привести к существенному изменению пространственной ориентации пиридин-пиримидиновой системы, ответственной за связывание иматиниба в адениновом кармане, были предложены различные модификации этого структурного фрагмента. Конечная библиотека соединений была создана комбинаторным методом и включает 5 вариантов структурных фрагментов для аденинового кармана, 5 вариантов линкера и 2 фрагмента для DFG-out кармана, аналогичных фрагментам известных ингибиторов нилотиниба и понатиниба (рис. 1). Для подтверждения адекватности предложенной процедуры докинга структуры известных ингибиторов BCR-ABL тирозинкиназы (иматиниба, нилотиниба и понатиниба) были также внесены в библиотеку соединений.

Трехмерные структуры соединений были получены при помощи онлайн сервиса Molview.org [2] и предварительно минимизированы с использованием силовых полей Merck Molecular Force Field (MMFF94s) и General Amber Force Field (GAFF) средствами программного пакета OpenBabel [3]. Таким образом, для каждой исследуемой двухмерной структуры было получено три трехмерные структуры (неминимизированная, MMFF94s и GAFF), каждая из которых анализировалась отдельно.

Трехмерные структуры белков были взяты из базы данных RSCB PDB [4]. Для проведения исследования использовались экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа трех киназ: C-ABL в комплексе с иматинибом (PDB запись 1IEP), Human ABL в комплексе с нилотинибом (PDB запись 3CS9) и ABL-киназа с T315I мутацией в комплексе с AP24589 (PDB запись 3OY3) [5–7]. Молекулы воды были предварительно удалены из структуры комплексов.

Для проведения докинга использовалось программное обеспечение Autodock Vina [8]. При этом были модифицированы следующие параметры докинга: интенсивность поиска (exhaustiveness) увеличена с 8 до 24, для числа ориентаций лиганда установлено значение 5. Подготовка лигандов проводилась средствами пакета MGL Tools [9]. Подготовка рецепторов, определение размеров и положения активного центра фермента, анализ и визуализация результатов осуществлялись в программе Chimera 1.10.2 [10].

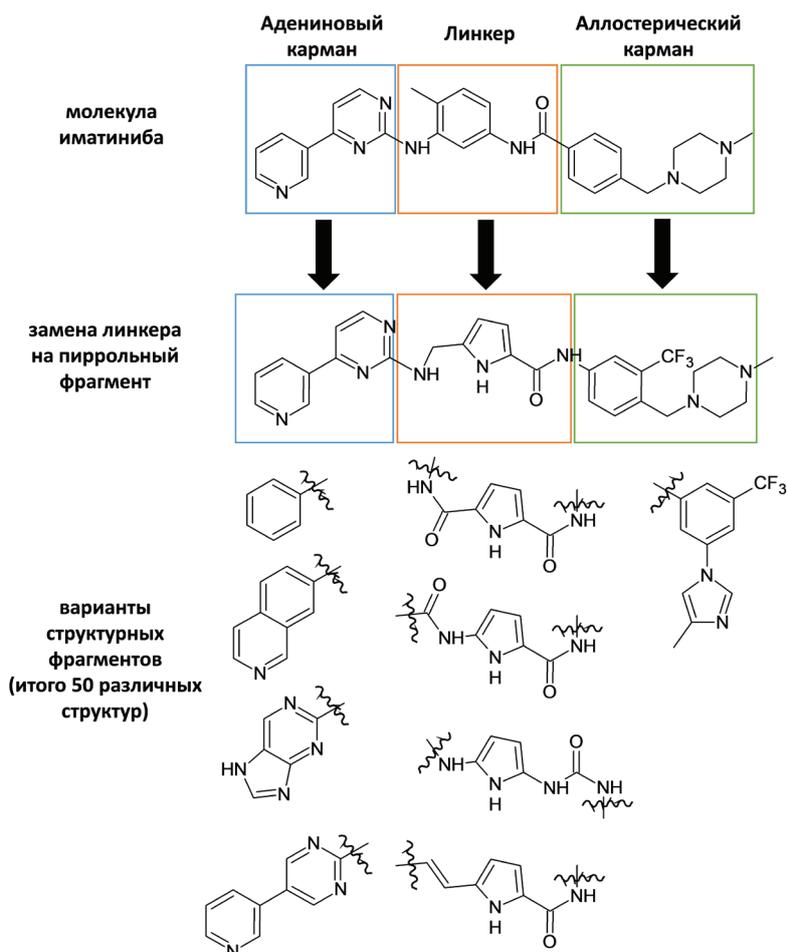


Рис. 1. Дизайн новых соединений для проведения виртуального скрининга  
Fig. 1. Design of new structures for virtual screening

Полученные в результате проведения виртуального скрининга оценки эффективности связывания и варианты расположения лиганда в активном центре фермента использовались для валидации методики докинга, выявления и фильтрации потенциальных соединений-кандидатов.

**Результаты и их обсуждение.** После проведения скрининга для каждого соединения были получены по 5 вариантов связывания лиганда в активном центре и соответствующие им значения оценки эффективности связывания – «Autodock Vina Score».

В первую очередь, нами были проанализированы результаты докинга известных ингибиторов. При этом полученные с помощью Autodock Vina варианты расположения лигандов в активном центре, обладающие наилучшей оценкой, оказались идентичны опубликованным экспериментальным данным для соответствующих ферментов (рис. 2), что может служить косвенным подтверждением правильности выбранной методики докинга.

В случае немутированных тирозинкиназ (C-ABL и Human ABL) нилотиниб *in silico* оказался более активен, чем иматиниб, что согласуется с экспериментальными данными по ингибирующей активности данных соединений [11]. Понатиниб получил наименьшую оценку, хотя на практике более эффективно ингибирует BCR-ABL тирозинкиназы, по сравнению с нилотинибом. Это может быть связано с тем, что реальная пространственная структура белка в комплексе с понатинибом отличается от таковой в случае нилотиниба и иматиниба. Кроме того, комплекс понатиниба с белком может быть более устойчив вследствие более жесткой молекулярной структуры понатиниба.

Тем не менее, по отношению к T315I мутантной форме ABL тирозинкиназы понатиниб показал наиболее высокие результаты. При этом размещение иматиниба (для всех вариантов сило-

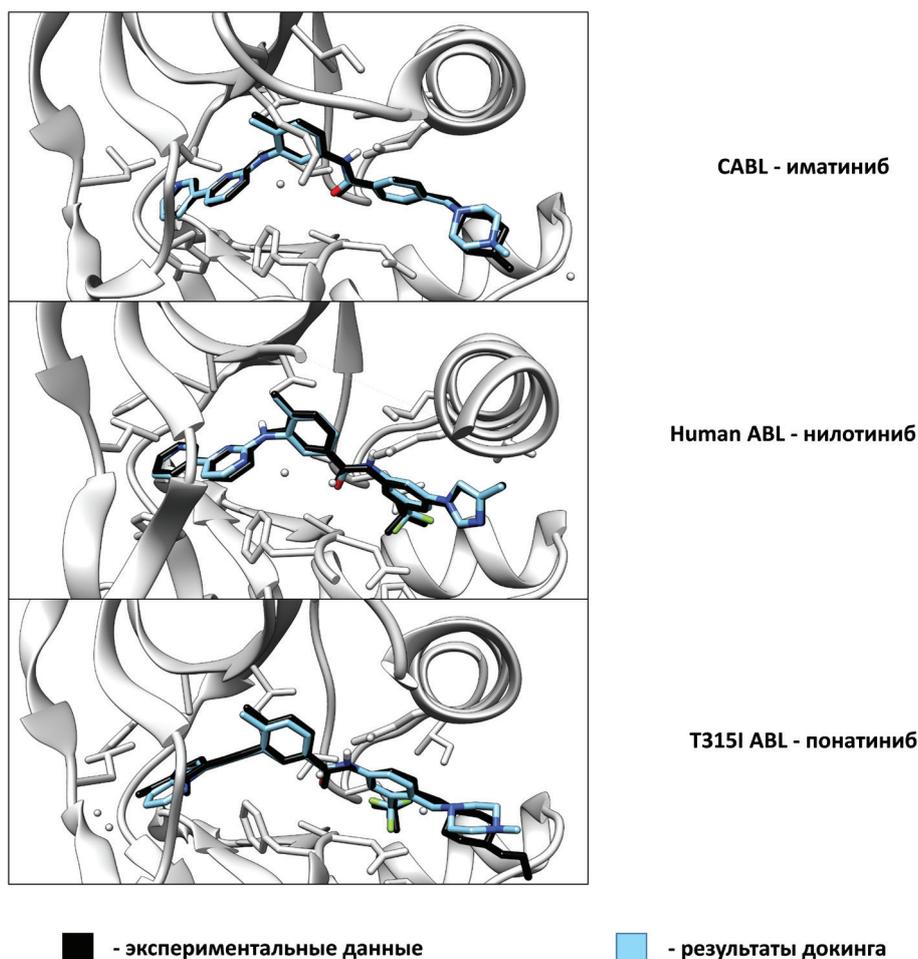


Рис. 2. Структура полученных докингом комплексов белок–лиганд для известных ингибиторов в сравнении с экспериментальными данными

Fig. 2. Structure of the protein–ligand complexes obtained by docking for the known inhibitors in comparison to the experimental data

вых полей) и нилотиниба (для MMFF94s минимизированной структуры) в активном центре мутантного белка оказалось невозможным. Эти данные соответствуют тому факту, что на сегодняшний день понатиниб является единственным зарегистрированным препаратом, активным в отношении T315I-мутации [12].

На основании анализа полученных результатов докинга известных ингибиторов нами были сформированы критерии для фильтрации соединений-кандидатов: для каждого соединения наличие хотя бы одной ориентации лиганда с оценкой лучше, чем  $-13$ , при этом значения по остальным вариантам структуры должны быть не хуже, чем  $-12,5$ .

Среди изученных лигандов структура А удовлетворяла выбранным критериям в отношении C-ABL и Human ABL; структура В – только в отношении C-ABL. В отношении мутантной T315I ABL-киназы таких соединений не оказалось. Оценки эффективности связывания выбранных структур и известных ингибиторов представлены в таблице.

Результаты докинга для выбранных структур А и В были визуализированы и проанализированы на предмет наличия водородных связей и конформационных ошибок рассчитанного расположения лиганда. Следует отметить, что в моделях комплексов с наиболее высокой оценкой для структур А и В положение линкера, а также аденинового и DFG-out карманов соответствовали изначальной логике дизайна этих структур. При этом существенных конформационных проблем для таких ориентаций выявить не удалось.

**Оценка эффективности связывания с тирозинкиназами известных ингибиторов и лучших исследуемых структур, полученных в результате докинга**  
**Estimation of the efficiency of binding with tyrosine kinases of the known inhibitors and the best tested structures obtained as a result of docking**

Соединение Compound	C-ABL			Human ABL			T315 ABL		
	н/м*	MMFF94s	GAFF	н/м	MMFF94s	GAFF	н/м	MMFF94s	GAFF
Иматиниб	-12,9**	-12,7	-13,2	-11,9	-11,9	-12,0	-9,4	-8,8	-9,9
Нилотиниб	-13,9	-13,8	-13,7	-14,0	-13,9	-14,0	-12,4	-9,9	-12,3
Понатиниб	-12,5	-12,8	-12,7	-11,3	-11,4	-11,4	-13,1	-13,7	-13,2
A	-13,6	-13,4	-13,6	-12,9	-13,1	-12,9	-12,2	-11,6	-12,0
B	-12,7	-13	-13,1	-12,5	-12,7	-12,7	-12,4	-12,2	-11,8

Примечания: \* – исходная неминимизированная структура, полученная при помощи сервиса Molview; \*\* – приведены значения для модели связывания с наиболее высокой оценкой. Оценка «Autodock Vina Score» является аппроксимацией энергии связывания (ккал/моль). Меньшее значение говорит о более высоком средстве лиганда к ферменту.

Notes: \* – initial deminimized structure obtained by Molview; \*\* – are given for poses with the best score. The “Autodock Vina Score” is the approximation of the binding energy (kcal/mole). The smaller value points to the higher, affinity.

Для комплексов А с белками C-ABL и Human ABL, а также В с C-ABL был произведен поиск водородных связей средствами программного обеспечения Chimera. Результаты поиска показали теоретическую возможность образования водородных связей с аминокислотными остатками Glu-286, Met-318, Asp-281. Визуализированные пространственные структуры комплексов с наиболее высокой оценкой Autodock Vina приведены на рис. 3. Особенно перспективным, на наш

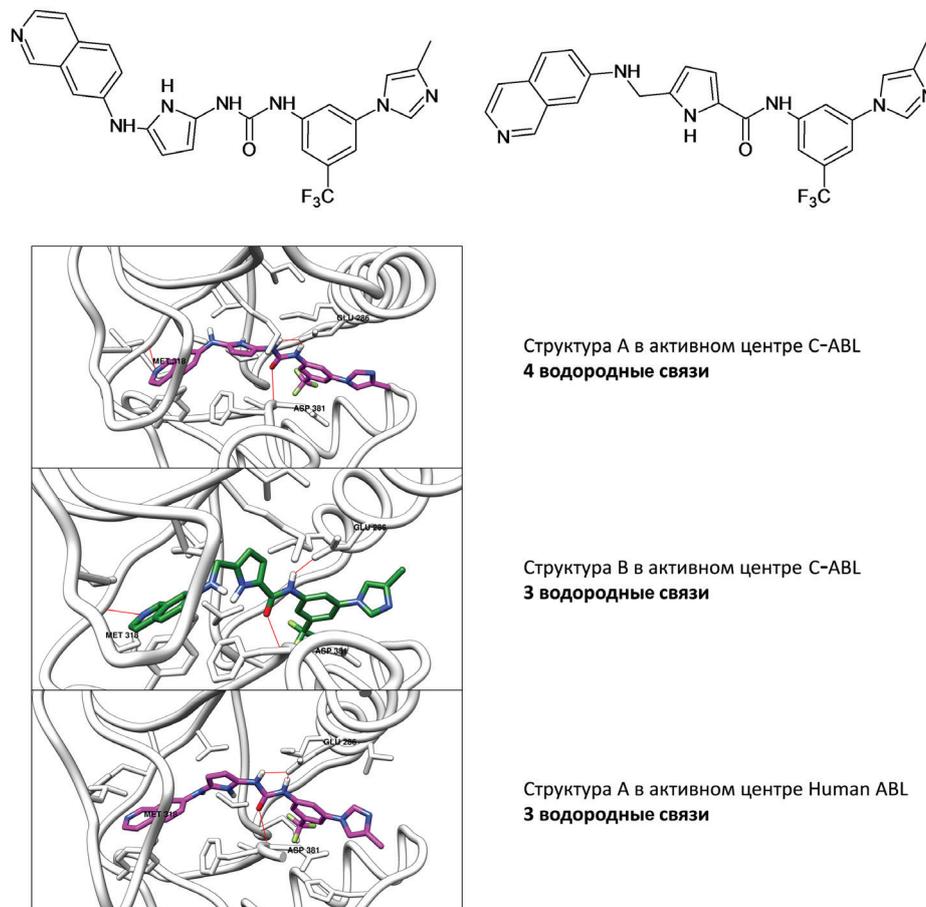


Рис. 3. Структуры А и В в комплексе с C-ABL и Human ABL. Водородные связи отмечены красной линией  
 Fig. 3. Structures A and B in the complex with C-ABL and Human ABL. The red line shows the hydrogen bonds

взгляд, выглядит взаимодействие мочевинового фрагмента в структуре А с активным центром фермента с образованием двух водородных связей с аминокислотным остатком Glu-286 и одной – с Asp-281.

**Заключение.** Выбранный подход к дизайну новых соединений заключался в замене бензольного линкера в структуре иматиниба на менее объемный пиррольный фрагмент при увеличении общей пространственной протяженности линкера в результате введения в пиррольное кольцо различных заместителей. Конечная библиотека соединений была создана комбинаторным методом и включала 5 вариантов структурных фрагментов для аденинового кармана, 5 вариантов линкера и 2 фрагмента для DFG-out кармана, аналогичных фрагментам известных ингибиторов нилотиниба и понатиниба. Молекулярный докинг с применением программного обеспечения Autodock Vina при модификации следующих параметров докинга: увеличения до 24 интенсивности поиска (exhaustiveness) и установления значения 5 для числа ориентаций лиганда, является удобным средством анализа комплексов белок–лиганд и поиска потенциальных ингибиторов тирозинкиназ. На основании проведенного нами скрининга были выбраны два перспективных соединения для последующих исследований методом молекулярной динамики и химического синтеза.

### Список использованных источников

1. Milojkovic, D. Mechanisms of Resistance to Imatinib and Second-Generation Tyrosine Inhibitors in Chronic Myeloid Leukemia / D. Milojkovic, J. Apperley // *Clinical Cancer Research*. – 2009. – Vol. 15, N 24. – P. 7519–7527. <https://doi.org/10.1158/1078-0432.ccr-09-1068>
2. MolView [Electronic resource]. – Mode of access: <http://molview.org>. – Date of access: 25.10.2017.
3. Open Babel: An open chemical toolbox / N. M. O'Boyle [et al.] // *Journal of Cheminformatics*. – 2011. – Vol. 3, N 1. – P. 33. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-3-33>
4. The Protein Data Bank / H. M. Bergman [et al.] // *Nucleic Acids Research*. – 2000. – Vol. 28, N 1. – P. 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>
5. Crystal structures of the kinase domain of c-Abl in complex with the small molecule inhibitors PD173955 and imatinib (STI-571) / B. Nagar [et al.] // *Cancer Research*. – 2002. – Vol. 62, N 15. – P. 4236–4243.
6. Characterization of AMN107, a selective inhibitor of native and mutant Bcr-Abl / E. Weisberg [et al.] // *Cancer Cell*. – 2005. – Vol. 7, N 2. – P. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.007>
7. Structural Mechanism of the Pan-BCR-ABL Inhibitor Ponatinib (AP24534): Lessons for Overcoming Kinase Inhibitor Resistance / T. Zhou [et al.] // *Chemical Biology & Drug Design*. – 2011. – Vol. 77, N 1. – P. 1–11. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2010.01054.x>
8. Trott, O. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading / O. Trott, A. J. Olson // *J. Comput. Chem.* – 2010. – Vol. 31, N 2. – P. 455–461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>
9. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility / G. Morris [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 2009. – Vol. 30, N 16. – P. 2785–2791. <https://doi.org/10.1002/jcc.21256>
10. UCSF Chimera. A visualization system for exploratory research and analysis / E. Pettersen [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 2004. – Vol. 25, N 13. – P. 1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
11. Comprehensive Analysis of the *in vitro* Potency of Ponatinib, and all other Approved BCR-ABL Tyrosine Kinase Inhibitors (TKIs), Against a Panel of Single and Compound BCR-ABL Mutants / J. M. Gozgit [et al.] // *Blood*. – 2013. – Vol. 122, N 21. – P. 3992.
12. FDA [Electronic resource]: FDA Drug Safety Communication: FDA requires multiple new safety measures for leukemia drug Iclusig; company expected to resume marketing. United States Food and Drug Administration. – Mode of access: <http://www.fda.gov/Drugs/DrugSafety/ucm379554.htm>. – Date of access: 05.10.2017.

### References

1. Milojkovic D., Apperley J. Mechanisms of Resistance to Imatinib and Second-Generation Tyrosine Inhibitors in Chronic Myeloid Leukemia. *Clinical Cancer Research*, 2009, vol. 15, no. 24, pp. 7519–7527. <https://doi.org/10.1158/1078-0432.ccr-09-1068>
2. MolView, 2017. Available at: <http://molview.org> (accessed 25 October 2017).
3. O'Boyle N. M., Banck M., James C. A., Morley C., Vandermeersch T., Hutchison G. R. Open Babel: An open chemical toolbox. *Journal of Cheminformatics*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 33. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-3-33>
4. Berman H. M., Westbrook J., Zukang F., Gilliland G., Bhat T. N., Weissig H., Shindyalov I. N., Bourne P. E. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research*, 2000, vol. 28, no. 1, pp. 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>
5. Nagar B., Bornmann W. G., Pellicena P., Schindler T., Yeach D. R., Miller W. T., Clarkson B., Kuriyan J. Crystal structures of the kinase domain of c-Abl in complex with the small molecule inhibitors PD173955 and imatinib (STI-571). *Cancer Research*, 2002, vol. 62, no. 15, pp. 4236–4243.

6. Weisberg E., Manley P. W., Breitenstein W., Brügger J., Cowan-Jacob S. W., Ray A., Huntly B., Fabbro D., Fendrich G., Hall-Meyers E., Kung A. L., Mestan J., Daley G. Q., Callahan L., Catley L., Cavazza C., Mohammed A., Neuberg D., Wright R. D., Gilliland D. G., Griffin J. D. Characterization of AMN107, a selective inhibitor of native and mutant Bcr-Abl. *Cancer Cell*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.007>
7. Zhou T., Commodore L., Huang W.-S., Wang Y., Thomas M., Keats J., Xu Q., Rivera V. M., Shakespeare W. C., Clackson T., Dalgarno D. C., Zhu X. Structural Mechanism of the Pan-BCR-ABL Inhibitor Ponatinib (AP24534): Lessons for Overcoming Kinase Inhibitor Resistance. *Chemical Biology & Drug Design*, 2011, vol. 77, no. 1, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2010.01054.x>
8. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, vol. 31, no. 2, pp. 455–461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>
9. Morris G., Huey R., Lindstrom W., Sanner M. F., Belew R. K., Goodsell D. S., Olson A. J. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, vol. 30, no. 16, pp. 2785–2791. <https://doi.org/10.1002/jcc.21256>
10. Pettersen E., Goddard T. D., Huang C. C., Couch G. S., Greenblatt D. M., Meng E. C., Ferrin T. E. UCSF Chimera. A visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 2004, vol. 25, no. 13, pp. 1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
11. Gozgit J. M., Schrock A., Chen T.-H., Clackson T., Rivera V. M. Comprehensive Analysis of the *in vitro* Potency of Ponatinib, and all other Approved BCR-ABL Tyrosine Kinase Inhibitors (TKIs), Against a Panel of Single and Compound BCR-ABL Mutants. *Blood*, 2013, vol. 122, no. 21, pp. 3992.
12. *FDA Drug Safety Communication: FDA requires multiple new safety measures for leukemia drug Iclusig; company expected to resume marketing.* United States Food and Drug Administration. Available at: <http://www.fda.gov/Drugs/DrugSafety/ucm379554.htm> (accessed 5 October 2017).

### Информация об авторах

Фарина Александр Васильевич – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: farina@iboch.by.

Калиниченко Елена Николаевна – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, заместитель директора. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kalinichenko@iboch.bas-net.by.

### Information about the authors

Farina Alexander Vasilievich – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: farina@iboch.by.

Kalinichenko Elena Nikolaevna – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Deputy Director. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kalinichenko@iboch.bas-net.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 577.115.3+577.112.854

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-44-54>

Поступило в редакцию 11.09.2018

Received 11.09.2018

**Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский,  
Ю. Ш. Ермакович, Г. С. Евдокимова**

*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

## **ЭФФЕКТ УФ-ОБЛУЧЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МИОГЛОБИНА**

*(Представлено членом-корреспондентом С. А. Усановым)*

**Аннотация.** Изучена эффективность свободнорадикального окисления высших жирных кислот (пальмитиновой, олеиновой, линолевой, линоленовой, комплекса непредельных жирных кислот ряда Омега-3 и Омега-6 растительного происхождения) под воздействием УФ-облучения ( $\lambda = 180\text{--}400$  нм) как возможного маркера перекисного окисления липидной фазы. Мицеллы жирных кислот в этиловом спирте были использованы в качестве модели липидной фазы. Эффект УФ-облучения на жирные кислоты определяли по спектральным изменениям миоглобина в области полосы Соре. Уровень перекисного окисления липидной фазы в то же время оценивали по накоплению малонового диальдегида как хорошо известного продукта облучения фосфолипидов. Получена прямо пропорциональная зависимость интенсивности разностного спектра Мб ( $\Delta D$ ) от числа двойных связей в молекуле окисленных жирных кислот, а также от времени их УФ-облучения и накопления вторичных продуктов перекисного окисления липидов. Это показывает, что спектральные изменения Мб под действием пула окисленных форм жирных кислот хорошо коррелируют с уровнем перекисного окисления липидной фазы и могут охарактеризовать антиоксидантный потенциал крови при совместном использовании с известным антиоксидантом Тролоксом в качестве ингибитора-калибратора.

**Ключевые слова:** жирные кислоты, миоглобин, УФ-облучение, общая антиоксидантная способность, антиоксидантный потенциал

**Для цитирования.** Эффект УФ-облученных жирных кислот на спектральные свойства миоглобина / Н. М. Литвинко [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 44–54. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-44-54>

**Natalia M. Litvinko, Lydia A. Skorostetskaya, Denis O. Gerlovsky, Yulia Sh. Ermakovich, Grazhina S. Evdokimova**

*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## **EFFECT OF UV-IRRADIATED FATTY ACIDS ON THE SPECTRAL PROPERTIES OF MYOGLOBIN**

*(Communicated by Corresponding Member Sergei A. Usanov)*

**Abstract.** The efficiency of free radical oxidation of higher fatty acids (palmitic, oleic, linoleic, linolenic acids, complex of unsaturated fatty acids of omega-3 and omega-6 plant origin) under the influence of UV irradiation ( $\lambda = 180\text{--}400$  nm) as a possible marker of lipid peroxidation is studied. Micelles of fatty acids (FA) in ethyl alcohol were used as a model of the lipid phase. The effect of UV irradiation on fatty acids was determined from the spectral changes of myoglobin in the region of the Soret band. The level of peroxide oxidation of the lipid phase at the same time was estimated from the accumulation of malonic dialdehyde as a well-known product of irradiation of phospholipids. The direct proportional dependence of the intensity of the difference spectrum of Mb ( $\Delta D$ ) on the number of double bonds in the molecule of oxidized fatty acids, as well as on the time of their UV irradiation and the accumulation of secondary LPO products is obtained. This shows that the spectral changes of Mb under the action of the pool of oxidized forms of fatty acids correlate well with the level of lipid phase peroxidation and can characterize the antioxidant potential of the blood when combined with the known antioxidant Trolox as a calibrator-inhibitor.

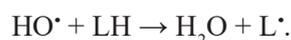
**Keywords:** fatty acids, myoglobin, UV irradiation, general antioxidant capacity, antioxidant potential

**For citation:** Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O., Ermakovich Yu. Sh., Evdokimova G. S. Effect of UV-irradiated fatty acids on the spectral properties of myoglobin. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 44–54 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-44-54>

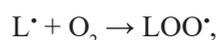
**Введение.** Важным патогенетическим фактором развития многих заболеваний человека, в том числе сердечно-сосудистых, бронхолегочных, онкологических, ревматических, нейродегенеративных и т. д., являются активные формы кислорода (АФК), образующиеся в клетке в фер-

ментативных и ферментативных процессах под действием внешних и внутренних факторов и инициирующие окислительный стресс [1].

Наиболее предрасположены к реакциям окисления под действием АФК фосфолипиды (ФЛ) клеточных мембран с образованием гидроперекисей по остаткам ненасыщенных жирных кислот (ЖК), входящих в их состав. Механизм перекисного окисления липидов (ПОЛ) хорошо изучен [2]: в липидном слое биологических мембран образуются липидные радикалы



Липидный радикал (L) вступает в реакцию с растворенным в среде молекулярным кислородом; при этом образуется новый свободный радикал – радикал липоперекиси (LOO<sup>•</sup>):

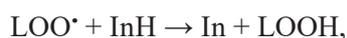
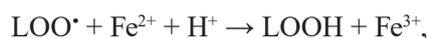


который атакует одну из соседних молекул фосфолипида с образованием гидроперекиси липида LOOH (окисленных фосфолипидов – Ок-ФЛ) и нового радикала L<sup>•</sup>:



Чередование двух последних реакций как раз и представляет собой цепную реакцию ПОЛ.

Цепь обрывается в результате взаимодействия свободных радикалов с антиоксидантами (InH), ионами металлов переменной валентности (например, Fe<sup>2+</sup>) или друг с другом:



Регуляция продукции АФК в тканях и органах человека осуществляется с помощью антиоксидантной системы, поэтому в нормальном состоянии их концентрации в тканях незначительны: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 10<sup>-8</sup>–10<sup>-11</sup> М, HO<sup>•</sup> < 10<sup>-11</sup> М [3]. Однако при нарушении баланса между окислительно-восстановительными реакциями и антиоксидантной защитой клетки образование избытка АФК, например, в результате радиационного или ультрафиолетового (УФ) излучения, оказывает негативное действие на организм. В этом случае жизненно важные функции ДНК, белков, липидов, низкомолекулярных биорегуляторов нарушаются за счет образования органических гидропероксидов, которые модулируют дальнейшее свободно-радикальное окисление этих биоструктур [4]. В связи с этим большое внимание уделяется разработке способов определения антиоксидантного потенциала организма человека для характеристики его функциональных возможностей [5].

Ранее мы показали, что системы «фосфолипаза А<sub>2</sub>–гемоглобин–Ок-ФЛ» [6; 7] и «гемоглобин–Ок-ФЛ»<sup>1</sup> [8] за счет спектральных изменений гемопротейна под действием Ок-ФЛ могут служить индикаторами про-антиоксидантного статуса организма и способности к противодействию УФ-облучению как фактору инициации окислительного стресса.

На практике широко используется метод оценки общей антиоксидантной активности (ОАА) биологических жидкостей человека и животных, предложенный фирмой Randox (Великобритания) на основе системы «метмиоглобин–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–ABTS–Тролокс», в которой при каталитическом разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> метмиоглобин инициирует активные радикалы, окисляющие хромогенный субстрат ABTS, а водорастворимый аналог токоферола тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоксикислота) замедляет этот процесс [9]. Создана с использованием миоглобина аналогичная отечественная тест-система «ОксиСтат», применение которой для оценки антиоксидантного потенциала черного и зеленого чая показало сравнимые результаты с предложенной нами системой «гемоглобин–Ок-ФЛ» [10].

<sup>1</sup> Способ определения общей антиоксидантной способности биологической жидкости с использованием липидной фазы: Патент ВУ № 19670 / Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский. Дата публ.: 30.12.2015.

Имеются сведения о влиянии окисленных производных миоглобина на скорость начального перекисного окисления линолевой кислоты в гетерогенной модельной системе. Обнаружено, что при связывании с линолеатом в присутствии перекиси водорода наблюдается переход миоглобина Mb в низко-спиновую форму (гемихром), который сопровождается изменениями его поглощения в области полосы Soret (410 или 424 нм), а также при 502 и 630 нм [11].

Цель работы – исследование взаимодействия УФ-облученных жирных кислот (Ок-ЖК) с миоглобином (Mb) как маркера ПОЛ методом дифференциальной спектроскопии в области полосы Soret и последующим его использованием для оценки антиоксидантного потенциала крови.

Выбор миоглобина обусловлен тем, что это – мономерный белок, который в отличие от тетрамерного гемоглобина имеет только один сайт связывания кислорода, а также лишен аллостерических эффектов биополимеров, состоящих из нескольких субъединиц.

**Материалы и методы исследования.** В работе использовали олеиновую (Купавнареактив, Россия), линолевую, линоленовую (Sigma), пальмитиновую (Реахим, Россия) кислоты, миоглобин (Mb, Sigma, мет-форма  $\geq 95\%$ ), остальные реактивы отечественного производства. Все органические растворители перед использованием очищались перегонкой. Коммерческая смесь, содержащая полиненасыщенные жирные кислоты ряда Омега-3 и Омега-6 (Польша).

*Облучение субстрата* осуществляли с помощью облучателя медицинского назначения ОКУФ 5М, имеющего в качестве источника УФ ртутно-кварцевую лампу ПРК-4, диапазон излучения 180–400 нм. Под источник УФ на расстоянии 4 см от края облучателя помещали во флаконах раствор ЖК в этаноле и такие же образцы, но содержащие антиоксидант – биологическую жидкость и стандартный эталон сравнения – Тролокс в разных концентрациях.

*Определение спектральных свойств Mb.* Реакционная смесь, содержащая 0,05М трис-НСI-буферный раствор, рН 8,0 помещалась в две односантиметровые кюветы и прописывалась нулевая линия, затем добавляли от 15 до 200 нмоль ОК, ПК, ЛК-2, ЛК до и после УФ-облучения либо коммерческую смесь ЖК на мл 5 мкМ (по гемму) Mb.

Дифференциальные спектры записывали в области полосы Soret: от 380 до 430 нм.

По истечении выбранного периода времени аликвота облученных УФ мицелл ЖК в этаноле добавлялась к опытной кювете с одновременным внесением такого же количества буферного раствора к контрольной кювете и сразу же регистрировались дифференциальные спектры в термостатируемых при 20 °С ячейках в режиме пропускания T75–125 %.

*Интенсивность перекисного окисления липидов* контролировали по количеству образующегося малонового диальдегида (МДА) с помощью тиобарбитуровой кислоты. Для этого к 0,3 мл раствора Ок-ЖК (в этаноле) добавляли 1,5 мл 20 %-ного раствора трихлоруксусной кислоты, 1 мл 0,9 %-ной тиобарбитуровой кислоты (ТБК) и 0,6 мл дистиллированной воды. Полученную смесь помещали в кипящую водяную баню на 60 мин. После охлаждения пробы центрифугировали 5 мин при 1500 об/мин. Затем измеряли оптическую плотность надосадочной жидкости на спектрофотометре SOLAR ( $\lambda = 532$  нм). В качестве контроля использовали дистиллированную воду. Концентрация МДА вычислялась в ходе построения калибровочной кривой, исходя из известных концентраций МДА.

*Определение общей антиоксидантной способности крови.* Количественную характеристику общей антиоксидантной способности (ОАС) крови человека с помощью Ок-ЖК проводили по калибровочным кривым, построенным с использованием стандартного антиоксиданта Тролокса. Для этого использовали 1 мМ раствор, приготовленный в тот же день. Исходный раствор готовили по навеске с учетом коэффициента молярной экстинкции Тролокса в этаноле  $E_M = 3260$ ,  $\lambda = 292$  нм [12].

**Результаты и их обсуждение.** Анализ радикальных продуктов липидов, образовавшихся под действием АФК, достаточно сложен из-за нестабильности этих соединений. Поэтому широкое распространение получили методы изучения молекулярных продуктов ПОЛ, которые условно можно разделить на первичные (гидроперекиси липидов, диеновые конъюгаты и др.), вторичные (малоновый диальдегид, триеновые конъюгаты и др.) и конечные (шиффовы основания и газообразные соединения). В основном, методы определения Ок-ФЛ основываются на измерении содержания вторичного продукта ПОЛ – МДА. Для секвенирования полярных и УФ-Ок-ФЛ

используется также микрокапиллярная жидкостная хроматография в тандеме с масс-спектрометрией (LC / MS / MS) [12].

В качестве источника АФК нами выбрано УФ-облучение, чтобы исключить внесение в систему дополнительных суперактивных реагентов, таких, например, как перекись водорода, используемую в других работах [13].

Основной мишенью для АФК при УФ-облучении служила олеиновая кислота (ОК, С18:1) – самый простой представитель класса непредельных липидов, содержащий неразветвленную углеводородную цепь и одну непредельную связь. Для сравнения изучили действие на Мб пула других УФ-облученных жирных кислот: пальмитиновой (ПК, С16:0), линолевой (ЛК-2, С18:2) и линоленовой кислоты (ЛК, С18:3), а также смеси растительных масел и непредельных жирных кислот ряда Омега-3 и Омега-6.

Молекулярный кислород, необходимый для биологического окисления, как известно, поступает в клетки органов и тканей организма с помощью двух родственных гемопротеинов – гемоглобина (Hb) и миоглобина (Mb) [14].

Известно, что взаимодействие Hb с ЖК, а также с другими минорными липидами (лизолфосфатидилхолин, фактор активации тромбоцитов, глутароил- и азелоилфосфатидилхолин) приводит к образованию низко-спиновой окисленной формы гемопротеина – обратимого гемихрома [15].

Оба гемопротеина – Hb и Mb – имеют общее эволюционное происхождение, сходную конформацию отдельных полипептидных цепей и одинаковую функцию, но Mb является мономерным белком, состоящим из гема и белка апомиоглобина, а Hb – тетрамерным, состоящим из гема и белка глобина [14].

Подобно гемоглобину, Mb обратимо связывает кислород и может образовывать оксимиоглобин, карбокси-миоглобин или метмиоглобин и проявлять пероксидазную активность, которая использовалась как индикатор для установления антиоксидантных свойств пептидного ингибитора комплемента C1 в тестах на общую антиоксидантную способность, при анализе антиоксидантной способности гидроксильного радикала, анализе кислородной радикальной антиокислительной способности, а также анализе ТБК-зависимых продуктов [16]. Mb часто применяется для определения антиоксидантной активности различных соединений [17] или служит эталоном сравнения при определении протекторных свойств других глобинов в клетке от действия АФК [18]. Таким образом, эти данные указывают на то, что оба гемопротеина можно использовать в качестве индикаторов перекисного окисления липидов.

Для оценки глубины превращения Mb в гемихром под действием Ок-ЖК мы использовали метод разностной спектрофотометрии. В его основе лежит увеличение амплитуды разностного спектра Mb в области полосы Core (связанной с гемом) и сдвиг максимума в длинноволновую область при образовании гемихрома.

В процессе опыта с использованием спектрофотометра Specord UV-VIS (Германия) были получены дифференциальные спектры миоглобина (в опытной кювете по сравнению с контрольной) после добавления в опытную кювету с гемопротеином мицелл Ок-ЖК после воздействия УФ в течение определенного промежутка времени. Каждый дифференциальный спектр гемопротеина характеризовался максимумом (423 нм), минимумом (403 нм) и расстоянием между ними ( $\Delta T$ ). Единицы пропускания  $\Delta T$  переводили в единицы поглощения  $\Delta D$  по формуле  $\Delta D = 2 - \lg(100 - T / 3)$ .

На рис. 1 представлена схема взаимодействия Mb с ЛК до и после УФ-облучения и показано изменение интенсивности дифференциального спектра гемопротеина. Под действием УФ-окисленной ЛК амплитуда дифференциального спектра Mb ( $\Delta D$ ) более чем в 10 раз превышает аналогичный параметр в присутствии не окисленной жирной кислоты.

На рис. 2, а показана величина  $\Delta D$  в разностном спектре Mb в присутствии ЖК разной степени насыщенности до и после воздействия УФ-облучения, откуда следует, что увеличение числа двойных связей в молекуле ЖК приводит к росту интенсивности дифференциальных спектров миоглобина в области полосы Core под действием УФ-облученных ЖК.

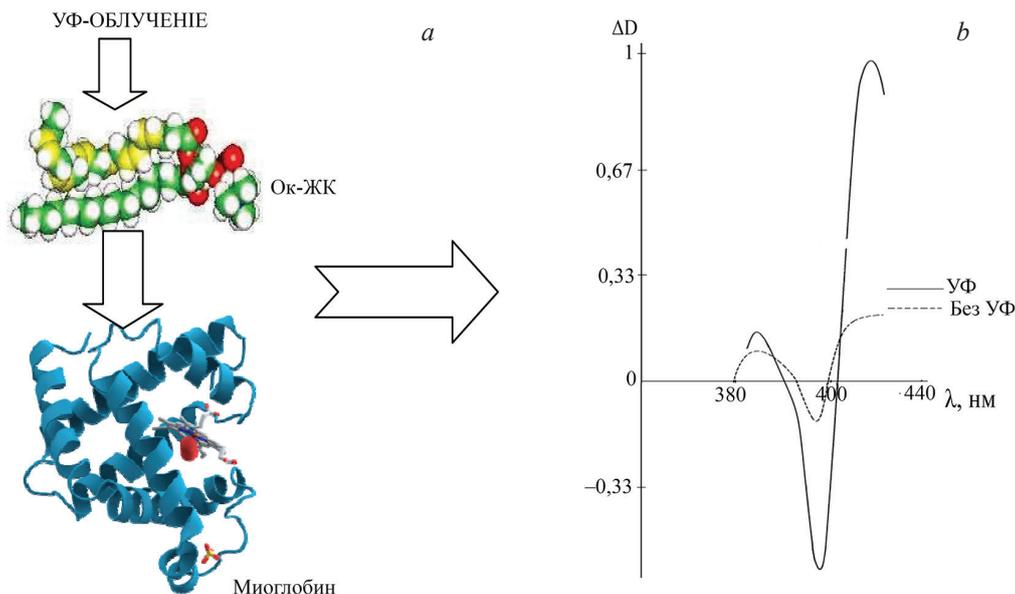


Рис. 1. Схема взаимодействия миоглобина с линоленовой кислотой: *a* – пространственная структура миоглобина построена на основе PDB 1MBO; *b* – дифференциальный спектр, отражающий процесс взаимодействия миоглобина с УФ-облученной (сплошная линия на дифференциальном спектре Mb) и не облученной (пунктирная линия) ЛК

Fig. 1. Scheme of interaction of myoglobin with linolenic acid: *a* – spatial structure of myoglobin is constructed on the basis of PDB 1MBO; *b* – differential structure showing the process of interaction of myoglobin with UV-irradiated (solid line on the differential spectrum of Mb) and non-irradiated (dotted line) of LA

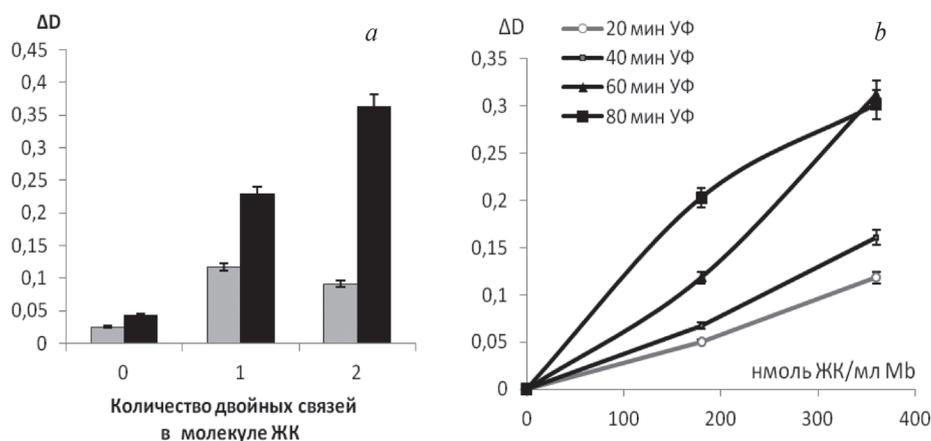


Рис. 2. Изменения в разностном спектре Mb в присутствии ЖК разной степени насыщенности до и после воздействия УФ-облучения: *a* – зависимость  $\Delta D$  в разностном спектре Mb от числа двойных связей в ЖК: 0 – пальмитиновая (нет двойных связей), 1 – олеиновая, 2 – линолевая кислоты до облучения (серые столбики) и после воздействия УФ-облучения в течение 80 мин (черные столбики); *b* – зависимость  $\Delta D$  в разностном спектре Mb от концентрации смеси полиненасыщенных эйкозапентаеновой и докозогексаеновой кислот с маслом огуречника и льна при разном времени облучения

Fig. 2. Changes in the difference spectrum of Mb in the presence of different saturation degree of FA before and after UV irradiation: *a* – dependence of  $\Delta D$  in the difference spectrum of Mb on the number of double bonds in FA: 0 – palmitic (no double bonds), 1 – oleic, 2 – linoleic acids before irradiation (grey columns) and after UV irradiation during 80 min (black column); *b* – dependence of  $\Delta D$  in the difference spectrum of Mb on the concentration of the mixture of non-saturated eicosopentanoic and docosopentanoic acids and the oil of borage and flax at different irradiation time

С целью подтверждения полученного эффекта спектрального отклика гемопротейна на окисление ненасыщенных связей в ЖК в процессе УФ-облучения, нами изучена зависимость интенсивности дифференциального спектра Mb от концентрации коммерческого препарата, содержащего смесь эйкозапентаеновой и докозогексаеновой кислот с растительными маслами огуречника и льна, также богатыми незаменимыми полиненасыщенными жирными кислотами

ряда Омега-3 и Омега-6, в условиях различной продолжительности облучения (рис. 2, *b*). Как видно из данных, представленных на рис. 2, *b*, эффект УФ-облученной смеси на спектральные свойства Mb носит выраженный дозозависимый характер и определяется временем УФ-облучения смеси, т. е. от полученной дозы УФ или степени его окисления. Таким образом, показано, что спектральные изменения Mb в области полосы Сорэ являются адекватным индикатором для оценки степени окисления ЖК.

Для выяснения механизма действия УФ-облученной ЖК на Mb изучили изменения в спектрах гемопротейна под влиянием ОК, как более стабильной по сравнению с ЛК, до и после (Ок-ОК) УФ-облучения при длинах волн, соответствующих максимуму (423 нм) и минимуму (405 нм) в дифференциальном спектре, развивающемся при их взаимодействии. Полагают, что выбор длины волны, близкой к 423 нм, обеспечивает точное измерение концентрации лиганд-гемопротейн [19], как это было продемонстрировано в случае определения гликированного гемоглобина [20].

На рис. 3, *a* показан уровень изменений в интенсивности поглощения Mb при 405 и 423 нм до и после облучения ОК.

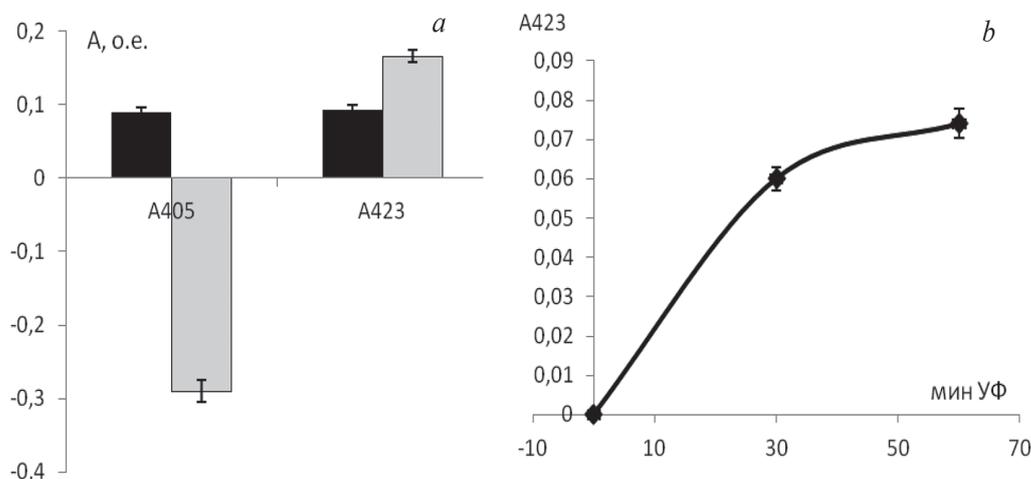


Рис. 3. Эффект УФ-облученных жирных кислот на спектральные свойства Mb при длинах волн, соответствующих максимуму (423 нм) и минимуму (405 нм) в разностном спектре этого гемопротейна: *a* – изменения поглощения Mb при 405 нм (слева) и 423 нм (справа) при добавлении к раствору Mb спиртового раствора ОК до (черные столбики) и после УФ-облучения в течение 60 мин (5 мкМ раствор Mb в 0,05 М Трис-НСl-буферном растворе, pH 8,0; 30 нмоль ОК/мл Mb); *b* – зависимость поглощения Mb при  $A_{423}$  от длительности УФ-облучения ОК. 0,05 М Трис-НСl-буферный раствор, pH 8,0, 60 нмоль ОК/мл Mb

Fig. 3. Effect of the UV-irradiated fatty acids on the spectral properties of Mb at the wavelengths corresponding to a maximum (423 nm) and a minimum (405 nm) in the difference spectrum of this hemoprotein: *a* – changes in Mb at 405 nm (left) and 423 nm (right) when the Mb solution is added with the OA alcohol solution before (black columns) and after UV irradiation during 60 min (5  $\mu$ M Mb solution Mb in 0.05 M Tris-HCl-buffer solution, pH 8.0; 30 nmole OA/ml Mb); *b* – dependence of Mb absorption at  $A_{423}$  on the time of UV irradiation of OA. 0.05 M Tris-HCl-buffer solution, pH 8.0, 60 nmole OA/ml Mb

Из приведенных на рис. 3, *a* диаграмм следует, что Ок-ОК вызывает разнонаправленные изменения спектра Mb в области максимума (423 нм) и минимума (405 нм). Изменения  $A_{423}$  Mb под действием ОК до и после воздействия ультрафиолета, как и  $\Delta D$  (рис. 2), обнаруживают четкий дозозависимый эффект от продолжительности облучения (рис. 3, *b*) и по профилю изменений в интенсивности  $A_{423}$  Mb находятся в полном соответствии с действием на этот гемопротейн УФ-облученного фосфатидилхолина (рис. 4, *a*).

На графике 4, *a* видно, что максимум накопления первичных продуктов ПОЛ наблюдается к 50 мин УФ-облучения фосфатидилхолина. В качестве контроля протекания ПОЛ проведено определение МДА с использованием ТБК-зависимых продуктов (рис. 4, *b*).

Известно, что такие реактивные молекулы, как глиоксаль и метилглиоксаль реагируют с гем-содержащими белками с образованием гликированных конечных продуктов по реакции,

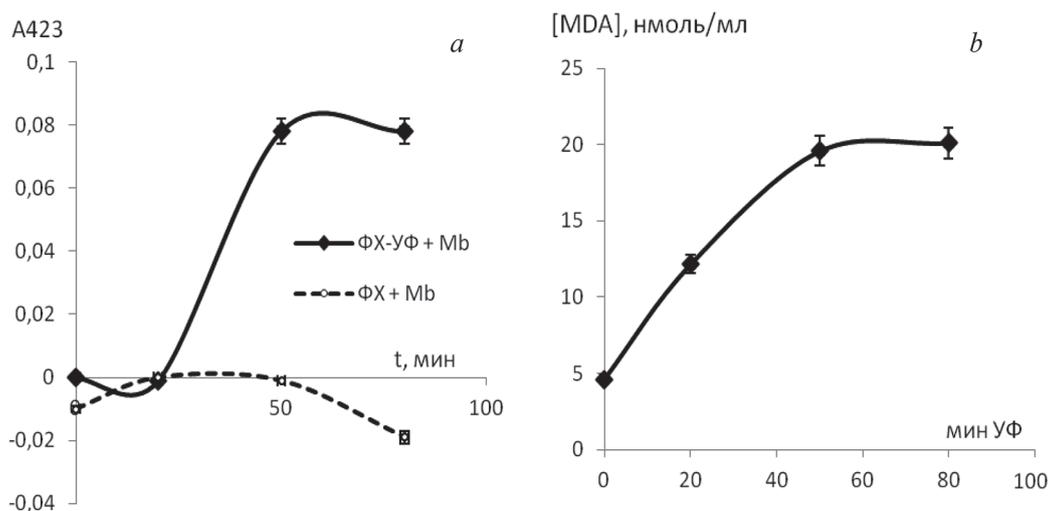


Рис. 4. Динамика накопления первичных (а) и вторичных (б) продуктов окисления фосфатидилхолина после УФ-облучения: а – зависимость поглощения Мб при длине волны 423 нм от времени УФ-облучения ФХ (ФХ – фосфатидилхолин (контроль); ФХ-УФ – облученный фосфатидилхолин; Мб – миоглобин); б – образование МДА в ходе ПОЛ

Fig. 4. Dynamics of accumulation of primary (a) and secondary (b) oxidation products of phosphatidylcholine after UV irradiation: a – dependence of Mb absorption at a wavelength of 423 nm on the UV irradiation time of PhCh (PhCh – phosphatidylcholine (control); PhCh-UV – UV-irradiated phosphatidylcholine; Mb – myoglobin); b – formation of MDA in the course of LPO

описанной Maillard [21]. При этом наличие максимума при 423 нм в дифференциальном спектре гемопротеинов при взаимодействии с лигандами соотносят с образованием шестикоординированных производных [19].

Метилглиоксальная модификация усиливает структурную стабильность гемоглобина, но уменьшает реакции окисления, связанные с участием железа гема [22]. Глиоксаль и метилглиоксаль, как полагают, действуют как внешние лиганды, связывающиеся с внешним сайтом белка, вызывая образование шестикоординированных видов бис-гистидил-гемихрома. Бис-гистидил-аддукты, по мнению А. Ioannou и С. Varotsis [19], образуются не только у тетрамерного гемоглобина, но также и в мономерном белке, таком как миоглобин. Вероятно, что увеличение поглощения Мб при 423 нм, наблюдаемое под действием окисленных жирных кислот в наших исследованиях, также указывает на сходный механизм действия. Переход в неактивный гемихром под действием окисленных ЖК, по-видимому, снижает «токсичность» гемопротеидов по отношению к липидам и защищает, таким образом, клетку от развития цепной реакции ПОЛ.

Наши предварительные исследования показали, что при совместном облучении липидной фазы, сформированной фосфатидилхолином (ФХ) и дезоксихолатом натрия с черным и зеленым чаем, эти биологические жидкости значительно снижают степень окисления липидов за счет своего антиоксидантного потенциала и могут использоваться для определения интегрального показателя антиоксидантного потенциала биологического материала – ОАС, не зависящей от активности отдельных антиоксидантов к отдельным реакционноспособным частицам [10], по которым рассчитывают ОАА. В связи с этим представляет интерес изучение системы «УФ-облученная-ЖК-миоглобин» для определения ОАС сыворотки крови.

На рис. 5, а показаны результаты спектральных изменений Мб под действием ОК до и после УФ-облучения в отсутствие и в присутствии сыворотки крови здорового донора, больного острым панкреатитом и больного с панкреонекрозом.

Хорошо видно (рис. 5, а), что образование гемихрома под действием УФ-облученной ОК подавляется в присутствии сыворотки крови человека, причем степень этого подавления находится в обратной зависимости от тяжести заболевания поджелудочной железы.

Чтобы сравнить между собой различные биологические жидкости (сыворотка крови и другие биологические жидкости, природные и синтетические антиоксидантные агенты, вина, соки,

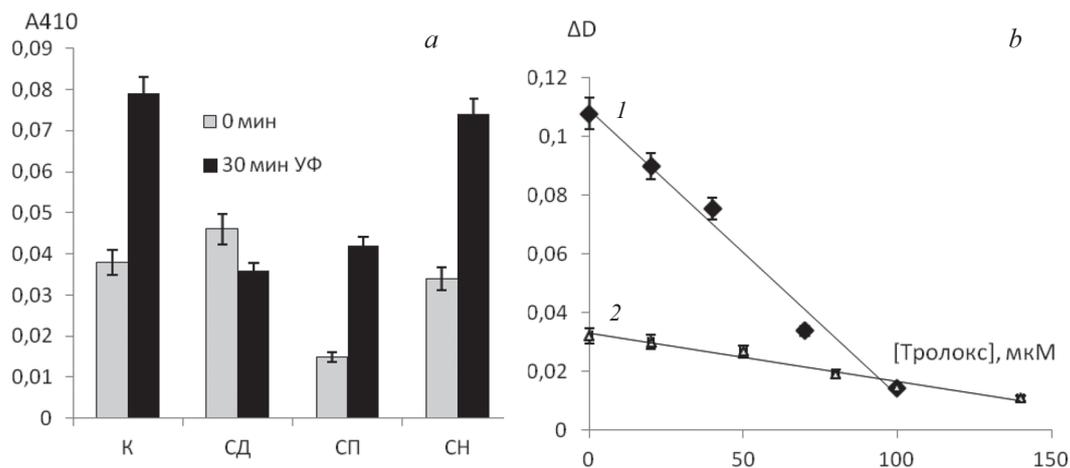


Рис. 5. Протекторное действие сыворотки крови (а) и стандартного антиоксиданта Тролокса (b) по отношению к эффекту УФ-облучения олеиновой кислоты, определяемое с участием гемопротеинов: а – изменения поглощения Mb при A410 под действием ОК до УФ-облучения (серые столбики) и после (черные столбики) УФ-облучения: К – не содержащей сыворотки крови человека, а также в присутствии сыворотки крови здорового донора (СД), больных острым панкреатитом (СП) и панкреонекрозом (СН) (3 мкл сыворотки добавляли к 200 мкл спиртового раствора ОК и облучали под УФ в течение 30 мин, после чего к 5 мкМ Mb в 0,05 М Трис-НСl-буферном растворе, рН 8,0 добавляли ок-ОК из расчета 25 нмоль ОК/мл Mb); b – калибровочные кривые, построенные с использованием стандарта Тролокса в системе Mb-ОК (кривая 1) и Hb-ОК (кривая 2). 0,05 М Трис-НСl-буферный раствор, рН 8,0, 100 нмоль ОК/мл гемопротеина

Fig. 5. Protective action of blood serum (a) and standard antioxidant Trolox (b) with respect to the effect of oleic acid UV irradiation defined with the participation of hemoproteins: a – changes in Mb absorption at A410 when acted upon by OA before UV irradiation (gray columns) and after UV irradiation (black columns): K – non-containing human blood serum of a healthy donor (СД), acute pancreatitis patient (СП) and pancreotonecrosis patient (СН) (3 μl serum added to 200 μl OA alcohol solution and UV-irradiated during 30 min, after then 5 μM Mb in 0.05 M Tris-HCl-buffer, pH 8.0 was added with ок-OA in terms of 25 nmole OA/ml Mb); b – calibration curved plotted using standard Trolox in the Mb-OA system (curve 1) and the Hb-OA system (curve 2). 0.05 M Tris-HCl-buffer solution, pH 8.0, 100 nmole OA/ml hemoprotein

продукты и пр.), широко применяется стандарт Тролокс – 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоксикислота – водорастворимый аналог витамина Е, что позволяет выражать их общую антиоксидантную активность в виде эквивалентной концентрации этого ингибитор-калибратора.

На рис. 5, b представлена калибровочная кривая, отражающая зависимость от концентрации Тролокса ΔD дифференциальных спектров Mb (кривая 1) и Hb (кривая 2) в присутствии Ок-ОК, что позволяет выражать ОАС сыворотки крови в виде эквивалентной концентрации ингибитор-калибратора Тролокса. Приведенные на рис. 5, b данные показывают, что спектральные свойства Mb как индикатора степени окисления ЖК намного превышают таковые у Hb.

**Заключение.** До настоящего времени первичные продукты ПОЛ, в частности пул окисленных форм жирных кислот, полученный при действии УФ-облучения в диапазоне 180–320 нм, не использовались совместно с миоглобином в качестве маркера степени перекисного окисления липидной фазы и общей антиоксидантной способности биологических жидкостей.

В данном исследовании показано, что увеличение интенсивности между максимумом и минимумом (ΔD) дифференциального спектра Mb под действием пула Ок-ЖК пропорционально количеству непредельных связей в молекулах ЖК, т. е. степени их окисления. При этом Ок-ЖК вызывают разнонаправленные изменения спектра Mb: в области максимума (423 нм) – увеличение, в области минимума (405 нм) – снижение. Сходный профиль изменений в интенсивности A<sub>423</sub> Mb под влиянием Ок-ЖК и действием на этот гемопроtein УФ-облученного фосфатидилхолина указывает на важную роль ЖК в механизме действия окисленных фосфолипидов на спектральные свойства этого гемопротеина.

Сыворотка крови человека, так же как и стандартный антиоксидант Тролокс, уменьшает наблюдаемое увеличение под действием Ок-ЖК амплитуды спектральных изменений Mb, что свидетельствует о реальной возможности использования супрамолекулярного комплекса «Ок-ЖК–Mb» для оценки антиоксидантного потенциала биологических жидкостей с использованием стандартного ингибитора-калибратора Тролокса.

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о перспективности применения модельных систем предложенного типа как для изучения конкретных реакций свободнорадикального окисления (СРО) ЖК, так и для определения ОАС в крови и других биологических жидкостях *in vitro*: (источник СРО – УФ-облучение) → (ок-ФХ – первичная мишень АФК) → (супрамолекулярный комплекс Ок-ЖК–гемопротеины как индикатор ПОЛ с учетом первичных процессов).

### Список использованных источников

1. Thomas, C. E. Oxygen Radicals and the Disease Process / C. E. Thomas, B. Kalyanaraman. – Harwood Academic Publishers, 1998. – 296 p.
2. Halliwell, B. Free Radicals in Biology and Medicine / B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge. 4th ed. – New York: Oxford University Press, 2007. – 851 p.
3. Pisoschi, A. M. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review / A. M. Pisoschi, A. Pop // *Europ. J. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 97. – P. 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.040>
4. Свободные радикалы в живых системах / Ю. А. Владимиров [и др.]. – Москва, 1991. – Т. 29. – 249 с.
5. Определение антиоксидантной активности плазмы крови в экспериментальных и клинических исследованиях / И. В. Бабенкова [и др.] // *Евразийский Союз Ученых № 13. Сер. Биол. науки.* – 2015. – № 4. – С. 7–16.
6. Литвинко, Н. М. Фосфолипаза A<sub>2</sub> IB – новый индикатор для оценки про-антиоксидантного статуса организма / Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 60–68.
7. Litvinko, N. M. The interaction of phospholipase A<sub>2</sub> with oxidized phospholipids at the lipid-water surface with different structural organization / N. M. Litvinko, L. A. Skorostetskaya, D. O. Gerlovsky // *Chemistry and Physics of Lipids.* – 2017. – Vol. 211. – P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2017.10.010>
8. Литвинко, Н. М. Взаимодействие фосфолипазы A<sub>2</sub> с фосфатидилхолином в условиях УФ-облучения / Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский // *Тр. XIX Менделеевского съезда.* – Волгоград, 2011. – Т. 1. – С. 268.
9. Rice-Evans, C. Total antioxidant status in plasma and body fluids / C. Rice-Evans, N. Miller // *Meth. Enzymol.* – 1994. – Vol. 234, N 2. – P. 279–293. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(94\)34095-1](https://doi.org/10.1016/0076-6879(94)34095-1)
10. Система «окисленные фосфолипиды–гемоглобин» как мера протекторного действия природных антиоксидантов против окислительного стресса / Л. А. Скоростецкая [и др.] // *Свободные радикалы в химии и жизни.* – Минск, 2017. – С. 124–126.
11. Baron, C. P. Peroxidation of linoleate at physiological pH: hemichrome formation by substrate binding protect against metmyoglobin activation by hydrogen peroxide / C. P. Baron, L. H. Skibsted, H. J. Andersen // *Free Radical Biology & Medicine.* – 2000. – Vol. 28, N 4. – P. 549–558. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(99\)00240-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(99)00240-3)
12. A simplified procedure for semitargeted lipidomic analysis of oxidized phosphatidylcholines induced by UVA irradiation / F. Gruber [et al.] // *J. Lipid. Res.* – 2012. – Vol. 53, N 6. – P. 1232–1242. <https://doi.org/10.1194/jlr.D025270>
13. Метелица, Д. И. Иницирование и ингибирование радикальных процессов в биохимических пероксидных системах (обзор) / Д. И. Метелица, Е. И. Карасева // *Прикладная биохимия и микробиология.* – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 537–564.
14. Хромопротеины: структура, свойства и функции. Обмен гемоглобина и его нарушения / Е. В. Александрова [и др.]. – Запорожье, 2015. – 75 с.
15. Андреюк, Г. М. Образование гемихрома при взаимодействии с полярными производными фосфатидилхолина / Г. М. Андреюк, М. А. Кисель // *Биоорг. химия.* – 1997. – Т. 23, № 4. – С. 290–293.
16. Peptide Inhibitor of Complement C1 (PIC1) demonstrates antioxidant activity via single electron transport (SET) and hydrogen atom transfer (HAT) / M. G. Rivera [et al.] // *PLoS One.* – 2018. – Vol. 13, N 3. – e0193931. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193931>
17. Antioxidant activity of flavonoids evaluated with myoglobin method / M. Terashima [et al.] // *Plant Cell Rep.* – 2012. – Vol. 31, N 2. – P. 291–298. <https://doi.org/10.1007/s00299-011-1163-2>
18. Koch, J. Membrane-bound globin X protects the cell from reactive oxygen species / J. Koch, T. Burmester // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2016. – Vol. 469, N 2. – P. 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.11.105>
19. Ioannou, A. Modifications of hemoglobin and myoglobin by Maillard reaction products (MRPs) / A. Ioannou, C. Vartotsis // *PLoS One.* – 2017. – Vol. 12, N 11. – e0188095. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0188095>
20. Banerjee, S. Structural alterations of hemoglobin and myoglobin by glyoxal: a comparative study / S. Banerjee, A. S. Chakraborti // *Int. J. Biol. Macromolec.* – 2014. – Vol. 66. – P. 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.034>

21. Banerjee, S. Methylglyoxal modification enhances the stability of hemoglobin and lowers its iron-mediated oxidation reactions: An *in vitro* study / S. Banerjee, A. S. Chakraborti // *Int. J. Biol. Macromolec.* – 2017. – Vol. 95. – P. 1159–1168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.006>

22. Иницирование и ингибирование радикальных процессов в системах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-метмиоглобин/метгемоглобин / Д. И. Метелица [и др.] // *Биохимия.* – 2001. – Т. 66, № 5. – С. 628–639.

## References

1. Thomas C. E., Kalyanaraman B. *Oxygen Radicals and the Disease Process*. Harwood Academic Publ., 1998. 296 p.
2. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*. 4th ed. New York, Oxford University Press, 2007. 851 p.
3. Pisoschi A. M., Pop A. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 97, pp. 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.040>
4. Vladimirov Yu. A., Azizova O. A., Deev A. I., Kozlov A. V., Osipov A. N., Poshchupkin D. I. *Free radicals in living systems*. Moscow, 1991, vol. 29. 249 p. (in Russian).
5. Babenkova I. V., Buravlev E. A., Buravleva K. V., Teselkin Yu. O. Definition of the antioxidant activity of blood plasma in experimental and clinic investigations. *Evrasiiskii Soyuz Uchenykh N 13. Seriya Biologicheskie nauki = Eurasian Union of Scientists No. 13. Series: Biological Sciences*, 2015, no. 4, pp. 7–16 (in Russian).
6. Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O. Phospholipase A<sub>2</sub> IB – a new indicator for estimations of the pro-antioxidant status of the organism. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 60–68 (in Russian).
7. Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O. The interaction of phospholipase A<sub>2</sub> with oxidized phospholipids at the lipid-water surface with different structural organization. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2018, vol. 211, pp. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2017.10.010>
8. Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O. Interaction of phospholipase A<sub>2</sub> with phosphatidylcholine in the UV irradiation conditions. *Trudy XIX Mendeleevskogo s'ezda = Proceedings of XIX Mendeleev Congress*. Volgograd, 2011, vol. 1, pp. 268 (in Russian).
9. Rice-Evans C., Miller N. Total antioxidant status in plasma and body fluids. *Methods in Enzymology*, 1994, vol. 234, no. 2, pp. 279–293. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(94\)34095-1](https://doi.org/10.1016/0076-6879(94)34095-1)
10. Skorostetskaya L. A., Pavluchenko N. I., Ermakovich Yu. Sh., Konopelko S. P., Litvinko N. M. Oxidized phospholipid–hemoglobin system as a measure of the protective action of natural oxidants vs. oxidative stress. *Svobodnye radikaly v khimii i zhizni = Free Radicals in Chemistry and Life*, Minsk, 2017, pp. 124–126 (in Russian).
11. Baron C. P., Skibsted L. H., Andersen H. J. Peroxidation of linoleate at physiological pH: hemichrome formation by substrate binding protect against metmyoglobin activation by hydrogen peroxide. *Free Radical Biology & Medicine*, 2000, vol. 28, no. 4, pp. 549–558. [https://doi.org/10.1016/s0891-5849\(99\)00240-3](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(99)00240-3)
12. Gruber F., Bicker W., Oskolkova O. V., Tschachler E., Bochkov V. N. A simplified procedure for semitargeted lipidomic analysis of oxidized phosphatidylcholines induced by UVA irradiation. *Journal of Lipid Research*, 2012, vol. 53, no. 6, pp. 1232–1242. <https://doi.org/10.1194/jlr.d025270>
13. Metelitz D. I., Karasyova E. I. Initiation and inhibition of free-radical processes in biochemical peroxide systems: A review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2007, vol. 43, no. 5, pp. 481–505. <https://doi.org/10.1134/s000368380705002x>
14. Aleksandrova E. V., Belenkii S. A., Shvets V. N., Krisanova N. V., Makoed O. B., Shkoda A. S. *Chromoproteins: structure, properties and functions. Exchange of hemoglobin and its disturbances*. Zaporozh'ye, 2015. 75 p. (in Russian).
15. Andreyuk G. M., Kisel' M. A. The formation of hemichrome upon interaction of hemoglobin with polar phosphatidylcholine derivatives. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 1997, vol. 23, no. 4, pp. 268–271 (in Russian).
16. Rivera M. G., Hair P. S., Cunnion K. M., Krishna N. K. Peptide Inhibitor of Complement C1 (PIC1) demonstrates antioxidant activity via single electron transport (SET) and hydrogen atom transfer (HAT). *PLoS One*, 2018, vol. 13, no. 3, e0193931. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193931>
17. Terashima M., Kakuno Y., Kitano N., Matsuoka C., Murase M., Togo N., Watanabe R., Matsumura S. Antioxidant activity of flavonoids evaluated with myoglobin method. *Plant Cell Reports*, 2012, vol. 31, no. 2, pp. 291–298. <https://doi.org/10.1007/s00299-011-1163-2>
18. Koch J., Burmester T. Membrane-bound globin X protects the cell from reactive oxygen species. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2016, vol. 469, no. 2, pp. 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.11.105>
19. Ioannou A., Varotsis C. Modifications of hemoglobin and myoglobin by Maillard reaction products (MRPs), *PLoS One*, 2017, vol. 12, no. 11, e0188095. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0188095>
20. Banerjee S., Chakraborti A. S. Structural alterations of hemoglobin and myoglobin by glyoxal: a comparative study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, vol. 66, pp. 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.034>
21. Banerjee S., Chakraborti A. S. Methylglyoxal modification enhances the stability of hemoglobin and lowers its iron-mediated oxidation reactions: An *in vitro* study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 95, pp. 1159–1168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.006>
22. Metelitz D. I., Eryomin A. N., Sviridov D. O., Kamyshnikov V. S. Initiation and Inhibition of Free Radical Processes in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Metmyoglobin (Methemoglobin)-2,2"-Azino-bis-(3-Ethylbenzthiazoline-6-Sulfonic Acid) Systems. *Biochemistry*, 2001, vol. 66, no. 5, pp. 505–514. <https://doi.org/10.1023/a:1010202717442>

**Информация об авторах**

*Литвинко Наталья Михайловна* – д-р хим наук, доцент, заведующая лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: al\_h@mail.ru.

*Скоростецкая Лидия Адамовна* – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lydiask@gmail.com.

*Герловский Денис Олегович* – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: denis2904-83@mail.ru.

*Ермакович Юлия Ширалиевна* – мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ha-gal@mail.ru.

*Евдокимова Гражина Станиславовна* – мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grazhinaiv@mail.ru.

**Information about the authors**

*Litvinko Natalia Mikhailovna* – D. Sc. (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: al\_h@mail.ru.

*Skorostetskaya Lydia Adamovna* – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lydiask@gmail.com.

*Gerlovsky Denis Olegovich* – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: denis2904-83@mail.ru.

*Ermakovich Yulia Shiraliyevna* – Junior researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ha-gal@mail.ru.

*Evdokimova Grazhina Stanislavovna* – Junior researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grazhinaiv@mail.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.341.2+581.133.8  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-55-60>

Поступило в редакцию 12.09.2018  
Received 12.09.2018

**Академик В. С. Солдатов, О. В. ИONOVA, А. П. ЕЗУБЕЦ,  
С. Ю. КОСАНДРОВИЧ, Н. В. ВОНСОВИЧ**

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

## **БЕЗНИТРАТНЫЙ ПИТАТЕЛЬНЫЙ СУБСТРАТ ДЛЯ РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА**

**Аннотация.** Разработана рецептура питательного гранульного субстрата для растений (рабочее название «Цион»), содержащего в высокой концентрации в химически связанном виде все необходимые растению питательные элементы и не содержащего органических веществ. Субстрат не содержит нитратов, весь азот находится в форме иона аммония. Не требует дополнительного удобрения во время всего периода вегетации растения. Субстрат испытан в лабораторных вазонных экспериментах на плодородие и содержание нитратов в двух культурах, накапливающих в биомассе большое количество нитратов – листового салата (*Lactuca sativa* L.) сорта Афицион и кормовой злак райграс пастбищный (*Lolium perenne* L.). Растения выращивались на 100 %-ном субстрате и его смесях с бесплодными компонентами – кварцевый песок, торф, вермикулит. Во всех случаях при использовании смесей субстрата Цион с бесплодными грунтами максимальное содержание нитратов было 209 мг/кг, минимальное – менее 50 мг/кг, что на порядок ниже предельно допустимых санитарных норм для изученных растений.

**Ключевые слова:** питательный субстрат для растений, нитраты, клиноптилолит, салат, райграс

**Для цитирования.** Безнитратный питательный субстрат для растений на основе клиноптилолита / В. С. Солдатов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 55–60. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-55-60>

**Academician Vladimir S. Soldatov, Olga V. Ionova, Hanna P. Yezubets, Svetlana Y. Kosandrovich, Natalia V. Vonsovich**

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## **NITRATE-FREE NUTRIENT SUBSTRATE FOR PLANTS ON THE BASIS OF CLINOPTILOLITE**

**Abstract.** A recipe for the nutrient granular substrate for growing plants (the working name is “Zion”) has been developed. The substrate contains all necessary for plant nutrient elements in the chemically bound state in high concentration; it does not contain any organic matter and nitrates, and does not need additional fertilization during the plant vegetation. All nitrogen in the substrate is contained in ammonium form. The substrate has been tested in the laboratory conditions in pot experiments for fertility and nitrates concentration in the biomass of the two cultures accumulating a large amount of nitrates that is leaf salad (*Lactuca sativa* L.) cultivar Afficion and ryegrass (*Lolium perenne* L.). The plants were grown on a 100 % substrate as well as on its mixtures (3–10 %) with different fruitless media – quartz sand, peat, and vermiculite. It appeared that in all the cases, when Zion has been used, the maximal content of nitrates in the plant biomass was 209 mg/kg dry, the minimal one was less than 50 mg/kg dry, which is lower by an order of magnitude than the admitted sanitary norm for the plants used in the study.

**Keywords:** nutrient substrate for plants, nitrates, clinoptilolite, salad, ryegrass

**For citation:** Soldatov V. S., Ionova O. V., Yezubets H. P., Kosandrovich S. Y., Vonsovich N. V. Nitrate-free nutrient substrate for plants on the basis of clinoptilolite. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 55–60 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-55-60>

Все известные питательные среды для растений, включая природные почвы, питательные грунты и гидропонные растворы, содержат нитраты в качестве основного источника азотного питания. Нитраты могут накапливаться в растениях, достигая опасного для здоровья человека уровня. Несмотря на то что их содержание в растительной продукции можно несколько уменьшить за счет изменения соотношения биогенных ионов в питательной среде и условий выращивания растений, надежного и практически приемлемого способа контроля их содержания нет.

В настоящем сообщении приводится рецептура полноценного безнитратного субстрата на основе природного минерала клиноптилолита из группы цеолитов<sup>1</sup> и продемонстрирована его

<sup>1</sup> Питательные субстраты для выращивания растений: пат. RU № 2662772 / Д. А. Ефремов, Е. Г. Косандрович, И. А. Мельников, А. Н. Печкуров, Е. М. Полховский, В. С. Солдатов, В. В. Сапрыкин. – Оpubл.: 30.06.2018.

применимость для получения высоких урожаев малонитратной биомассы двух растений, накапливающих особенно большое количество нитратов в биомассе, при культивации на естественных почвах или на гидропонных растворах. В качестве примеров выбраны салат листовой (*Lactuca sativa* L.) сорта Афицион и кормовой злак райграсс пастбищный (*Lolium perenne* L.). Предельно допустимая концентрация нитратов в сырой биомассе этих культур равна 2000 и 500 мг/кг соответственно<sup>1</sup>.

Субстрат имеет условное название «Цион» – Цеолит Ионообменный (Zion). Он состоит из гидрофильных частиц неправильной формы с размером 1–3 мм с насыпной плотностью 1,1 кг/дм<sup>3</sup>. Его максимальное водопоглощение составляет 0,1 г воды на грамм сухого вещества. Содержит все необходимые растениям элементы питания в химически связанном виде. Весь азот содержится в виде иона аммония; нитрат в субстрате отсутствует. Соотношение ионов в субстрате и рН равновесного с ним раствора может произвольно изменяться в соответствии с требованиями пользователя. Состав по подвижным ионам одного из вариантов субстрата, который использовался при выращивании растений, представлен в табл. 1. Концентрации катионов в субстрате определялись полным вытеснением всех ионов из субстрата 0,3 М HCl с последующим анализом экстракта методом капиллярного электрофореза (прибор Капель 104-Т). Фосфаты определялись в соответствии с рекомендациями в [1]. Концентрации в водных вытяжках получены в результате контакта 10 г субстрата с 45 мл воды в равновесных растворах.

Т а б л и ц а 1. Содержание подвижных ионов в субстрате Цион рН 7,0 и их концентрация в водных вытяжках

Table 1. Content of exchangeable ions in the substrate Zion pH 7.0 and their concentration in the equilibrium water solution

Параметр Parametr	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Содержание в субстрате, мэкв/100 г	37	25	12	1,8	29				7,6*
Содержание в субстрате, мг/100 г	666	975	276	21,6	580				722
Конц. в вытяжке дист. водой, мэкв/л	4,92	1,50	3,33	0,31	0,83	0,85	0,16	0	5,98**
Конц. в вытяжке водопр. водой, мэкв/л	5,35	1,62	3,97	0,48	1,06	1,59	0,65	0,10	4,73**
Конц. в водопр. воде, мэкв/л	0	0	0,50	1,34	3,19	0,76	0,54	0,18	0

П р и м е ч а н и я: \* – концентрации в ммоль/100 г, \*\* – концентрации в ммоль/л.

Notes: \* concentration in mmol/100 g, \*\* – concentration in mmol/l.

Из данных табл. 1, 2 видно, что субстрат Цион содержит все необходимые растению макроэлементы в значительно больших концентрациях, чем в почве и других используемых в практике питательных средах. В нем не указаны содержания микроэлементов, так как они вносятся в субстрат в виде сухих солей в соответствии с общепринятыми рекомендациями [2] и потребностями выращиваемых на субстрате культур и/или технологией их выращивания. Кроме того, природный клиноптилолит содержит значительное количество микроэлементов, что во многих случаях делает их дополнительное внесение необязательным.

<sup>1</sup> Об утверждении Ветеринарно-санитарных правил обеспечения безопасности кормов, кормовых добавок и сырья для производства комбикормов: постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Респ. Беларусь, 5 февр. 2018 г., № 9 // Нац. правовой Интернет-портал Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pravo.newsby.org/belarus/postanov4/pst623.htm>. – Дата доступа: 28.06.2018; Об утверждении Санитарных норм, правил и гигиенических нормативов «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов» и признании утратившими силу некоторых постановлений Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь и постановлений Министерства здравоохранения Республики Беларусь: постановление Министерства здравоохранения Респ. Беларусь, 9 июня 2009 г., № 63 // Нац. правовой Интернет-портал Респ. Беларусь. – Режим доступа: <http://pravo.levonevsky.org/bazaby11/republic10/text318/index5.htm>. – Дата доступа: 08.08.2018.

Т а б л и ц а 2. Сравнение содержания основных питательных элементов для растений в различных питательных средах

T a b l e 2. Comparison of the content of the main nutrients elements for plants in the different nutrient media

Питательная среда Nutrient media	N		K <sub>2</sub> O		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	мг/дм <sup>3</sup>	мг/кг	мг/дм <sup>3</sup>	мг/кг	мг/дм <sup>3</sup>	мг/кг
Цион	5698	5180	12925	11750	6560	5964
Питательный раствор [3]	238	238	710	710	400	400
Чернозем [4]					700	500
Питательный торфогрунт «Флорабел»*	241	1000	289	1200	241	1000

П р и м е ч а н и е. \* – производство Республики Беларусь, ООО «Флорабел», ТУ BY100348359.007–2013.

N o t e. \* – production of the Republic of Belarus, LLC “Florabel”, TU BY100348359.007–2013.

В то же время он образует при контакте с водой питательный раствор с концентрацией и соотношением ионов, близкими к оптимальным [3], что исключает возможность передозировки удобрений в субстратном растворе и допускает возможность прямого контакта частиц субстрата с корнем растения.

Тот факт, что весь азот в субстрате Цион входит в состав иона аммония может рассматриваться как фактор, облегчающий его усвоение растением, так как он принимает непосредственное участие в синтезе аминокислот, предшествующем образованию белков [4]. Нитраты, поглощаемые растением из нитратных удобрений, непосредственного участия в этом процессе не принимают. Они должны быть восстановлены до иона аммония, что требует большой затраты энергии. При использовании аммония в качестве источника азота этот многостадийный процесс исключается. Применение нитратов в качестве азотных удобрений не связано с физиологической потребностью растений и обусловлено доступностью и относительной стабильностью нитратов в почвах по сравнению с аммонием, который быстро окисляется за счет микробиологических и ферментативных процессов. С агрохимической точки зрения нитрификация (превращение  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_3^-$ ), происходящая в почвах, нежелательна, так как она приводит к потерям азота за счет вымывания ее продуктов из почвы и загрязнения ими природных вод, а также денитрификации с образованием газообразных соединений азота.

Аммонийные удобрения не имеют этих недостатков, но они вызывают закисление почв и требуют дополнительного внесения карбонатов кальция и/или магния. Это, в свою очередь, может подавить поглощение калия. Эту цепь процессов трудно контролировать, что является одной из причин, по которым на практике отдается предпочтение нитратным удобрениям [5]. Однако закисление питательной среды растений, в которой ион аммония входит в ионообменном виде, не происходит. Считается, что причиной уменьшения рН является поглощение корневой системой растения иона аммония из нейтральной соли, используемой в качестве удобрения (например  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) с освобождением аниона, образующего свободную кислоту. В нашем случае этого не происходит, так как роль аниона выполняет кристаллическая решетка клиноптилолита, имеющая некомпенсированный отрицательный заряд. Ион аммония поглощается корнем растения только в обмен на ион корневого метаболита, среди которых преобладают ионы водорода. Последние не могут покинуть частицу клиноптилолита, и рН субстратного раствора остается практически постоянным. Некоторый сдвиг рН может происходить за счет гидролиза образующейся  $\text{H}^+$ -формы клиноптилолита, однако буферная емкость субстрата велика и, как оказалось, позволяет поддерживать его кислотность на физиологически приемлемом уровне до практически полного истощения. Ниже приводятся экспериментальные данные по выращиванию салата листового (*Lactuca sativa* L.) сорта Афицион и кормового злака райграса пастбищного (*Lolium perenne* L.).

В качестве питательной среды для растений испытывался субстрат Цион и его смеси со следующими практически бесплодными средами: 1) кварцевый песок, обработанный 2 М соляной кислотой для удаления карбонатов, оксидов и гидроксидов металлов; 2) практически бесплодный раскисленный верховой торф; 3) вермикулит. Эти среды были проверены на наличие вымы-

ваемых водой ионов. Во всех случаях нитраты в компонентах питательных сред для растений отсутствовали в измеряемых концентрациях. Условия экспериментов по выращиванию растений приводятся ниже.

Черные пластиковые вазоны высотой 8,0 см и площадью 49 см<sup>2</sup> (7 × 7 см) объемом 250 см<sup>3</sup> заполнялись 220 см<sup>3</sup> питательной среды. В них высаживались по трафарету 36 пророщенных семян райграса; 6 семян салата, их которых на 7-й день оставлялось одно растение. Продолжительность выращивания – 30 суток, после чего растения срезались на высоте 4 см и определялась сырая и сухая (сушка при 90 °С) биомасса их надземной части. Освещение – светодиодные лампы ДНБО1-4х9-001 У4.1 «Светодар» с отношением интенсивности излучения в красной и синей областях 4 : 1; фотопериод 18 ч (6.00–24.00). Общая освещенность была 10000 Лк. Поддерживалась температура на уровне 20–22 °С. Трехкратная повторность. Полив водопроводной водой (состав в табл. 1). Содержание нитратов в сырой биомассе определялось потенциометрически с помощью нитрат-селективного электрода. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 3 и 4.

Т а б л и ц а 3. Влияние концентрации субстрата Цион в смеси с бесплодным песком на урожай райграса в двух последовательных вегетациях

T a b l e 3. Influence of the concentration of Zion substrate with a quartz sand mixture on the plant biomass of ryegrass in two consecutive vegetations

Объемный процент Циона Volume percent of Zion	Биомасса сырая, г/вазон Biomass raw, g/pot		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг сырой биомассы NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/kg of raw biomass	
	I вегетация I vegetation	II вегетация II vegetation	I вегетация I vegetation	II вегетация II vegetation
3	5,02	2,18	189	25
5	7,79	7,11	29	25
10	7,04	8,39	40	40

Т а б л и ц а 4. Масса надземной части и содержание нитратов в растениях, выросших на смесях 10 % субстрата Цион с различными бесплодными грунтами

T a b l e 4. The mass of the leaves and the content of nitrates in it, which were grown on the mixtures of 10 % Zion with the various inert media

Состав питательной среды Composition of the nutrient medium	Биомасса сырая, г/вазон Biomass raw, g/pot		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг сырой биомассы NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/kg of raw biomass	
	салат salad	райграсс ryegrass	салат salad	райграсс ryegrass
1. Цион 10 % + песок 90 %	3,03	8,02	51	50
2. Цион 10 % + песок 60 % + 30 % вермикулит	4,19	10,06	52	36
3. Цион 10 % + песок 60 % + 30 % вермикулит*	3,61	–	25	–
4. Торф 100 %	0,33	0,85	209	44
5. Цион 10 % + торф 90 %	7,06	10,63	64	39
6. Цион 10 % + торф 60 % + 30 % вермикулит	12,71	10,42	48	70

П р и м е ч а н и е. \* – субстрат обрабатывался торфяным экстрактом.

N o t e. \* – the substrate was treated with a commercial peat extract.

Влияние на урожай салата и содержания в нем нитратов, величины рН, соотношения N : K и количества Циона в смеси с бесплодным песком выяснялось в эксперименте с вазонами объемом 50 см<sup>3</sup>. Четырехкратная повторность, остальные условия эксперимента были такими же, как описано выше.

Известно, что накопление нитратов в биомассе растений сильно зависит не только от вида, но и от условий выращивания: интенсивности и спектрального состава света, режима полива и водоудерживающих свойств почвы, обеспеченности корневого питания, температуры и других факторов. Некоторые из них были изучены в настоящей работе и могут быть суммированы следующим образом.

Во всех случаях содержание нитратов в биомассе растений было в 10–20 раз ниже их предельной санитарной нормы для употребления в пищу человеком и животными.

Не наблюдалось существенной разницы в концентрации нитратов в растениях салата и райграса, выросших в одинаковых условиях (табл. 4).

При выращивании салата и райграса на смесях песка с 5 и 10 % Циона получено практически одинаковое количество надземной биомассы (табл. 3, 5). Растения не испытывали недостатка питательных веществ в более бедной смеси. Это означает, что в смеси с 10 % Циона остался не использованным их большой запас. Это подтверждается и тем фактом, что биомасса растений райграса, полученная во второй вегетации, практически такая же, как и в первой для 5-процентной смеси и заметно выше для 10-процентной. Для среды с 3 % Циона очевидно снижение урожая во второй вегетации, что вызвано истощением среды. Более высокий урожай массы во второй вегетации, чем в первой на 10-процентной смеси обусловлен тем, что растения росли на хорошо развитой в первой вегетации корневой системе.

Т а б л и ц а 5. Влияние рН, соотношения N : K и содержания Циона в смеси с бесплодным песком на урожай салата и содержание в нем нитратов

Table 5. The influence of pH, ratio of N : K and content of Zion in a mixture with quartz sand on the biomass production and nitrate content in the salad plant

рН	N : K = 2		N : K = 3		N : K = 4		N : K = 6	
	Масса растений Mass of plants	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	Масса растений Mass of plants	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	Масса растений Mass of plants	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	Масса растений Mass of plants	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг
<i>5 объемных % Циона</i>								
7	3,98	130	4,66	209	–	–	–	–
6	3,53	180	4,82	100	–	–	–	–
<i>10 объемных % Циона</i>								
7	4,42	–	4,07	–	4,09	110	4,69	140
5	3,03	100	3,79	180	–	–	–	–
<i>100 % Цион</i>								
7	7,89	70	8,52	90	–	–	–	–
6	5,21	70	4,30	120	–	–	–	–

Данные по выращиванию салата в вазонах, сильно различающегося размера (50 и 250 см<sup>3</sup>), согласуются с этим выводом (табл. 4, 5). Биомассы растений оказались почти одинаковыми.

Растения салата существенно лучше росли на смесях Циона с бесплодным торфом, чем с песком, несмотря на то что запас корневого питания в обоих случаях был одинаковым (табл. 4). Контрольный опыт показал, что урожай салата на чистом торфе был пренебрежимо мал. Мы рассмотрели возможность того, что из торфа могут экстрагироваться поливной водой какие-то вещества, ускоряющие рост растений. Для проверки этого полив салата, росшего на смеси Циона с песком, осуществлялся водой, настоянной в течение ночи на торфе (табл. 4, строки 2 и 3). Полив экстрактом не вызывал улучшения роста растений. Поэтому мы считаем, что существенно лучший рост растений салата на смесях с торфом и вермикулитом вызван лучшими, чем у песчаной смеси водно-воздушными свойствами этой питательной среды. Замена песка на торф и вермикулит не привела к увеличению содержания нитратов в биомассе растений. Растения райграса оказались менее чувствительны к замене песка на торф.

Изменение рН субстрата в пределах 5–7 и отношения N : K в пределах 2–6 практически не повлияли на содержание нитратов в растениях салата, которое не превышало 209 мг/кг (табл. 5).

Несмотря на то что нитрат ионы отсутствовали в питательных средах, их небольшое количество обнаруживается в биомассе растений во всех случаях. Это может быть связано с тем, что наши эксперименты по выращиванию растений проводились в нестерильных условиях и в прикорневой зоне могли развиваться колонии бактерий нитрификаторов, конвертирующих часть свободных ионов аммония в нитраты. Известно, что присутствие цеолитов и некоторых других минеральных сорбентов в водных средах и почвах способствует развитию нитрифицирующих

бактерий [6]. В литературе обсуждается также возможность синтеза некоторого количества нитратов растением по пока еще неизвестным механизмам [6]. В любом случае, содержание нитратов в культурах, выращенных с применением 100-процентного субстрата Цион или его комбинаций с бесплодными грунтами, многократно ниже, чем на обычных питательных средах, применяющихся на практике для выращивания зеленых культур. Например, содержание нитратов в семи образцах салата Афицион (живые растения в пластиковых вазонах с торфосмесью), выращенных в крупном агрокомбинате и купленных в нескольких супермаркетах Минска, оказалось равным в среднем 1474 мг/кг, что соответствует официальной санитарной норме. При использовании смесей субстрата Цион максимальное содержание нитратов было 209 мг/кг, минимальное – менее 50 мг/кг. Результаты этой работы показывают, что применение субстратов Цион открывает возможность получения малонитратной растительной продукции, отвечающей существенно более высоким санитарным требованиям, чем принятые в настоящее время.

### Список использованных источников

1. Кидин, В. В. Практикум по агрохимии / В. В. Кидин, И. П. Дерюгин. – М., 2008. – 599 с.
2. Солдатов, В. С. Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. – Минск, 1978. – 270 с.
3. Чесноков, В. А. Выращивание растений без почвы / В. А. Чесноков, Е. Н. Барызина. – Ленинград, 1960. – 170 с.
4. Кидин, В. В. Агрохимия / В. В. Кидин, С. П. Торшин. – М., 2016. – 608 с.
5. Вильдфлуш, И. Р. Агрохимия / И. Р. Вильдфлуш, А. А. Каменский, С. М. Камасин. – Минск, 2013. – 704 с.
6. Greig, L. A. The enhancement of ammonium ion removal onto columns of clinoptilolite in the presence of nitrifying bacteria, In *Ion exchange at the millennium* / L. A. Greig. – London, 2000. – 141 p.

### References

1. Kidin V. V., Deriugin I. P. *Practical work on agricultural chemistry*. Moscow, 2008. 599 p. (in Russian).
2. Soldatov V. S., Perishkina N. G., Khoroshko R. P. *Ion exchange soils*. Minsk, 1978. 270 p. (in Russian).
3. Chesnokov V. A., Baryzina E. N. *Cultivation plants without soil*. Leningrad, 1960. 170 p. (in Russian).
4. Kidin V. V., Torshin S. P. *Agricultural chemistry*. Moscow, 2016. 608 p. (in Russian).
5. Vildflush I. R., Kamensky A. A., Kamasin S. M. *Agricultural chemistry*. Minsk, 2013. 704 p. (in Russian).
6. Greig L. A. *The enhancement of ammonium ion removal onto columns of clinoptilolite in the presence of nitrifying bacteria*, In *Ion exchange at the millennium*. London, 2000. 141 p.

### Информация об авторах

*Солдатов Владимир Сергеевич* – академик, д-р хим. наук, профессор. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

*Ионова Ольга Владимировна* – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.ionova@tut.by.

*Езубец Анна Павловна* – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna.ezubets@gmail.com.

*Косандрович Светлана Юрьевна* – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanakos79@yandex.ru.

*Вонсович Наталья Васильевна* – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nataha-ya-vonsovich@tut.by.

### Information about the authors

*Soldatov Vladimir Sergeevich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

*Ionova Olga Vladimirovna* – Researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.ionova@tut.by.

*Yezubets Hanna Pavlovna* – Junior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna.ezubets@gmail.com.

*Kasandrovich Svetlana Yurievna* – Researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanakos79@yandex.ru.

*Vonsovich Natalia Vasilevna* – Junior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nataha-ya-vonsovich@tut.by.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**БИОЛОГИЯ**  
**BIOLOGY**

УДК 581.1  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-61-71>

Поступило в редакцию 27.08.2018  
Received 27.08.2018

**Е. М. Кабачевская, С. В. Суховеева, академик И. Д. Волотовский**

*Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

**САХАРОЗАВИСИМАЯ РЕГУЛЯЦИЯ АКТИВНОСТИ ФОСФОЛИПАЗЫ D  
В ПРОРОСТКАХ ОВСА**

**Аннотация.** Исследовали зависимость активности фосфолипазы D (ФлD), катализирующей катаболизм глицерофосфолипидов, от действия экзогенных растворимых сахаров в условиях сахарного голодания растений, вызванного затемнением. Обнаружено, что активность ФлD в этилированных проростках овса (*Avena sativa* L.) подавляется обработкой растений моно- и дисахаридами: глюкозой, сахарозой и маннозой. Эти же сахара нивелируют активирующее действие затемнения на активность фермента в зеленых проростках овса. Обработка проростков неорганическим фосфатом также приводит к модуляции активности данного фермента, сходной с действием сахаров. При этом действие протестируемых сахаров имитирует световую модуляцию активности ФлD. Секвенирование частичной последовательности мРНК гена *ФлD* овса показывает более чем 80 %-ное сходство с последовательностями *ФлD* других видов злаковых. Облучение этилированных проростков овса красным светом и затемнение зеленых проростков ингибируют или индуцируют экспрессию выявленного гена *ФлD* соответственно. Таким образом, экспрессия гена *ФлD* овса и ферментативная активность продукта его экспрессии (ФлD) проявляют чувствительность к изменениям световых условий роста растений. Следовательно, эти данные указывают на то, что ФлD играет важную роль в адаптации растений к действию затемнения и связанного с ним сахарного голодания.

**Ключевые слова:** проростки овса (*Avena sativa* L.), фосфолипаза D, сахарное голодание, *din*-гены

**Для цитирования:** Кабачевская, Е. М. Сахарозависимая регуляция активности фосфолипазы D в проростках овса / Е. М. Кабачевская, С. В. Суховеева, И. Д. Волотовский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 61–71. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-61-71>

**Alena M. Kabachevskaya, Sviatlana V. Sukhaveyeva, Academician Igor D. Volotovskii**

*Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**SUGAR-DEPENDENT REGULATION OF THE PHOSPHOLIPASE D ACTIVITY IN OAT SEEDLINGS**

**Abstract.** The dependence of the phospholipase D (PLD) activity, catalyzing the catabolism of glycerophospholipids, on exogenous soluble sugars under the conditions of sugar starvation caused by darkening of plants was studied in oat (*Avena sativa* L.) seedlings. It was found that the PLD activity in etiolated oat seedlings was suppressed by the treatment of plants with mono- and disaccharides: glucose, sucrose and mannose. These sugars neutralized the activating effect of darkening on the activity of PLD in green oat seedlings. The treatment of oat seedlings with inorganic phosphate also led to the modulation of the PLD activity similar to that with sugars. In this case, the action of the tested sugars mimicked the light modulation of the PLD activity. Sequencing the partial mRNA sequence of oat PLD gene showed more than 80 % homology with the sequences of PLD $\alpha$  of other cereal species. Illumination of etiolated oat seedlings with red light and darkening of green seedlings in darkness inhibited or induced the PLD expression, respectively. Thus, the expression of PLD and the enzymatic activity of PLD showed the sensitivity to changes in the light conditions of a plant growth. Consequently, these data indicate that PLD plays an important role in adaptation of oat plants to darkening and sugar starvation.

**Keywords:** oat seedlings (*Avena sativa* L.), phospholipase D, sugar starvation, *din*-genes

**For citation:** Kabachevskaya E. M., Sukhaveyeva S. V., Volotovskii I. D. Sugar-dependent regulation of the phospholipase D activity in oat seedlings. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 61–71 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-61-71>

**Введение.** Развитие растения под действием света (фотоморфогенез) и в темноте (скотоморфогенез, или этиоляция) заметно отличается по параметрам клеточного метаболизма, генной экспрессии, морфологии органов и пр. Известно, что перенос растений, выращенных на свету, в темноту является сигналом для модуляции многочисленных клеточных характеристик, отражающих адаптацию развития растения в условиях, неблагоприятных для процесса фотосинтеза [1; 2]. В частности, при экспонировании растений в темноте клеточные запасы углеводов быстро истощаются, а возникающее при этом сахарное голодание активирует работу различных катаболических ферментов, катализирующих деградацию липидов, белков, жирных кислот, аминокислот, что необходимо для компенсации недостатка сахаров как источника углерода в клетке [3; 4]. В научной литературе описана большая группа так называемых *din* (dark-inducible)-генов, общим свойством которых является увеличение накопления транскриптов в темноте и снижение экспрессии при облучении видимым светом или при обработке растворимыми сахарами, такими как глюкоза (Глю), сахароза (Сах) или манноза (Ман) [5; 6]. Предполагается, что большая часть *din*-генов кодирует ферменты с катаболическими функциями.

Принято считать, что ключевую роль в различных внутри- и межклеточных процессах в растениях играет катаболизм липидов [7; 8]. Среди растительных ферментов, катализирующих гидролиз липидов, центральное место занимает фосфолипаза D (ЕС 3.1.1.4., ФлD) [9; 10]. ФлD выполняет ряд метаболических и сигнальных функций и участвует в контроле роста и развития растений: прорастании семян, старении клетки, адаптации растений к действию различных стрессовых факторов внешней среды. Известно, что активность ФлD в этиолированных проростках (ЭП) овса выше, чем в зеленых проростках (ЗП), выращенных на свету, а освещение ЭП белым или красным светом (КС) приводит к ингибированию активности ФлD, что свидетельствует о фитохромной зависимости данного процесса [11]. Несмотря на очевидную важность этих событий для жизни растений, об их функциональной значимости до сих пор известно мало. Механизмы наблюдаемого эффекта модуляции активности ФлD под действием света/темноты остаются до конца неясными. Между тем, в условиях затемнения растительные ткани начинают испытывать недостаток углеводов (сахарное голодание), являющихся в клетке основным источником углерода, который необходим для поддержания биосинтетических реакций и энергетического баланса клетки. Остается неясным, имеется ли связь между адаптивной реакцией растения на индуцированное темнотой сахарное голодание и активностью ФлD, изменяющейся при затемнении растения и восстановлении нормальных условий роста. Для того чтобы проверить эту гипотезу, в данной работе проводились эксперименты по оценке возможной сахарозависимости активности ФлD, а также по оценке того, может ли ген *ФлD* быть отнесен к группе *din*-генов.

**Материалы и методы исследования.** Проростки овса (*Avena sativa* L.) выращивали на двух слоях мокрой фильтровальной бумаги в полной темноте или на белом свету (12 ч фотопериод при 150 мкмоль/м<sup>2</sup>с). Все манипуляции с ЭП проводили на тусклом зеленом свету (вольфрамовая лампа, 15 Вт, стеклянный фильтр с коробкой передач при 470–650 нм, 0,45 мкмоль/м<sup>2</sup>с). Для КС-облучения ЭП использовали вольфрамовую лампу 100 Вт (40 мкмоль/м<sup>2</sup>с) с соответствующим интерференционным фильтром (660 нм). Интенсивность света измеряли с помощью РМА 2140 фотометра (Solar Light Company, США).

В экспериментах с тестируемыми сахарами и неорганическим ортофосфатом (Pi) корни интактных проростков овса погружали в рабочие растворы и инкубировали в течение указанного времени: ЭП – 1 ч и 20 мин; ЗП – 48 ч соответственно. Для обработки растений использовались 3 %-ный раствор Глю, 3 %-ный раствор Сах, 0,3 %-ный Ман, 6,25 М раствор Pi. Ингибитор протеинкиназ Н7 (Sigma, Германия) использовался в концентрации 10 мкМ.

Общую РНК выделяли из замороженных в жидком азоте листьев проростков овса (100 мг на образец) с помощью TRI Reagent (Sigma, Германия) в соответствии с протоколом производителя. Образцы РНК (2 мкг) обрабатывали свободной от РНКаз ДНКазой (Thermo Fisher Scientific), а затем проводили обратную транскрипцию. Реакционная смесь для синтеза кДНК содержала 200 ед. обратной транскриптазы RevertAidTM M-MuLV (Fermentas), случайные (random) гексамерные праймеры (0,2 мкг), 0,1 мМ дНТФ, 20 ед. ингибитора рибонуклеаз RiboLock (Thermo Fisher Scientific) в общем объеме реакционной смеси 20 мкл. Ген-специфические ПЦР-праймеры для

генов *ФлD* и *18S рPHK* (использовался как референсный ген) были разработаны при помощи программного обеспечения Vector NT110 (Invitrogen). Последовательности праймеров были следующими: ФлD(F), 5'-CAAGGGCGCCACCAAGATAT-3'; ФлD(R), 5'-TGTGGAAGGACTCGTACCAACG-3' (ожидаемый размер продукта – 113 пар оснований); 18S рPHK(F), 5'-CATGTGTCGTGACCCTGACCAAAA-3'; 18S рPHK(R), 5'-TGCCGCGCACTCAGCAGGAATA-3' (64 п. н. продукт). ПЦР-праймеры были синтезированы фосфорамидитным методом с использованием ДНК-синтезатора MerMade-4 (Bioautomation, США). ПЦР в реальном времени проводили с помощью системы MiniOpticon (MJ Research) в течение 40 циклов (95 °С – 45 с, 57 °С – 30 с и 72 °С – 30 с). Реакционная смесь для ПЦР в реальном времени состояла из 1×SYBR Green I (Invitrogen), 1 ед. Taq ДНК-полимеразы (Thermo Fisher Scientific), 10×Taq буфер с KCl, по 8 пмоль каждого праймера, 0,2 мМ смесь дНТФ, 5 мкл кДНК (50 нг) в общем объеме 20 мкл. Изменения уровня экспрессии генов определяли с использованием сравнительного  $C_T$ -метода с *18S рPHK* в качестве референсного гена. Для секвенирования продукты ПЦР клонировали в векторе pUC19 DNA/Smal (Thermo Fisher Scientific) и секвенировали с использованием Big Dye Terminator v. 3.1. Sequencing kit (Applied Biosystems, США). Анализ фрагментов после реакции секвенирования проводили на ABI PRISM 310 Genetic Analyzer (США).

Проростки овса измельчали и гомогенизировали в фарфоровой ступке с пестиком в 0,1 М ацетатном буфере (рН 5,6), содержащем 40 мМ CaCl<sub>2</sub> и 8 % Сах. Соотношение массы навески растительной ткани к объему гомогенизационного буфера составляло 1 : 1. Гомогенат фильтровали через капроновую мелкоячеистую ткань и полученные фильтраты центрифугировали при 3000g в течение 20 мин. Осадок отбрасывали, а супернатанты использовали для измерения активности ФлD. Для оценки активности ФлD использовали набор Two-Step Amplex® Red Phospholipase D Assay Kit (Molecular Probes). Данный набор позволяет определять активность ФлD в фермент-связанном анализе с использованием 10-ацетил-3,7-дигидроксибензоксазина (Amplex Red реагента), флуорогенного зонда для H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Смысл анализа состоит в том, что первоначально ФлD расщепляет фосфатидилхолин с образованием холина и фосфатидной кислоты. Затем холин окисляется до бетаина и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии пероксидазы хрена взаимодействует с Amplex Red реагентом с образованием флуоресцентного продукта резорурфина. Для анализа активности ФлD овса использовался двухступенчатый вариант коммерческого протокола Amplex® Red Phospholipase D Assay Kit, в которой катализируемая ФлD реакция гидролиза фосфатидилхолина проводилась при рН 5,6. Дальнейшие операции проводили при рН 7,0, оптимальной для активностей холиноксидазы и пероксидазы хрена, что позволяло провести детекцию образования резорурфина из Amplex Red реагента.

Инкубационная смесь для проведения реакции гидролиза, катализируемой ФлD, содержала исследуемый гомогенат (10 мкг белка) в ацетатном буфере (рН 5,6) и 5 мкл 100 мМ фосфатидилхолина. Смесь инкубировалась при 37 °С в течение 30 мин. Общий объем смеси составлял 100 мкл. По истечении этого времени к реакционной смеси добавляли 100 мкл раствора холиноксидазы (2 ед/мл), пероксидазы (0,2 ед/мл) и 100 мкМ Amplex Red реагента в 50 мМ Трис-НСl буфере (рН 8,0), содержащем 25 мМ CaCl<sub>2</sub>. Смесь инкубировали в течение 30 мин при 37 °С для образования резорурфина. Интенсивность флуоресценции образовавшихся продуктов измеряли на флуориметре фирмы Solar. Флуоресценция возбуждалась светом с длиной волны 530 нм и измерялась при 590 нм. Интенсивность флуоресценции резорурфина использовалась в качестве показателя активности ФлD, на графиках она представлена в относительных единицах.

Представленные в сообщении данные являются средними из трех биологических и трех аналитических повторностей. Повторность в пределах одного варианта для разных измерений составляла 15–20 растений. На рисунках приведены средние значения и их стандартные ошибки. Достоверность различий оценивали с помощью *t*-критерия Стьюдента при  $p \leq 0,05$ .

**Результаты и их обсуждение.** Изучали зависимость активности ФлD в клетках проростков овса от действия сахаров и Рi. Первоначально оценивали влияние экзогенных растворимых сахаров (Сах, Глю и Ман) на активность ФлD в ЭП и ЗП овса (рис. 1, а). Обработка ЭП сахарами снижала активность ФлD аналогично облучению КС. Кроме того, все исследованные сахара оказались эффективными в блокировании действия темноты на активность ФлD в ЗП (рис. 1, б).

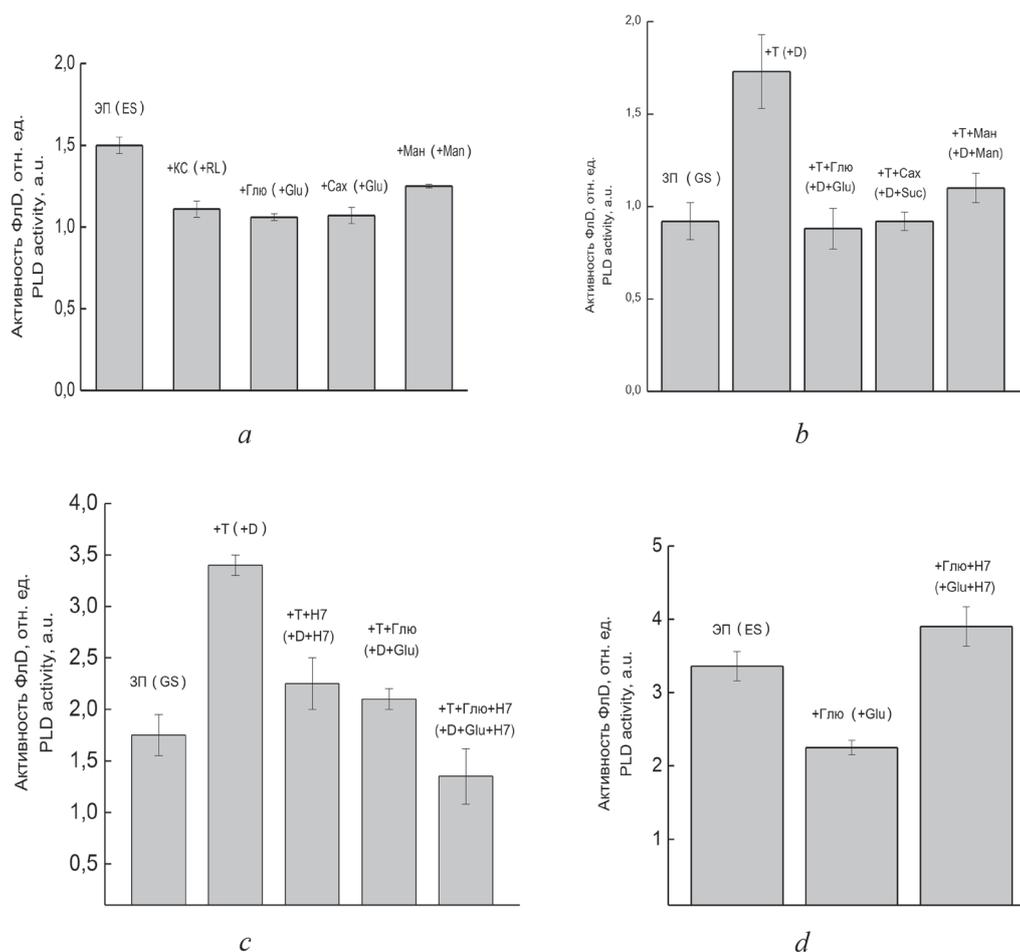


Рис. 1. Зависимость активности ФлД от обработки проростков овса растворимыми сахарами: влияние Глю, Сах, Ман и КС на активность ФлД в ЭП (а); влияние Глю, Сах, Ман и затемнения на активность ФлД в ЗП (b); влияние Н7 на модуляцию активности ФлД, индуцированную Глю в ЗП на фоне затемнения (с); влияние Н7 на модуляцию активности ФлД, индуцированную Глю в ЭП в темноте (d). Т – затемнение

Fig. 1. The influence of soluble sugar on oat seedlings: glucose (Glc), sucrose (Suc), mannose (Man), and red light (RL) on phospholipase D (PLD) activity in etiolated seedlings (ES) (a); Glc, Suc, Man, and dark treatment (D) on PLD activity in green seedlings (GS) (b); influence of protein kinase inhibitor H7 on Glc-induced PLD activity in GS under D (c); influence of protein kinase inhibitor H7 on Glc-induced PLD activity in ES in D (d). D – dark treatment

Как оказалось, влияние сахара и темновой обработки зависело от процессов фосфорилирования. Ингибитор протеинкиназ Н7 обращал эффект темновой обработки на активность ФлД в ЗП и усиливал эффект Глю в ходе темновой обработки растений (рис. 1, c). В то же время Н7 блокировал ингибирующее действие Глю в ЭП (рис. 1, d).

Принимая во внимание данные о взаимосвязи между сигнальными цепями, индуцированными сахарами и неорганическим фосфатом [12; 13], были проведены эксперименты для проверки их возможного взаимодействия при регуляции активности ФлД. Установлено, что экзогенный Рi обращал активирующее действие темноты на активность ФлД в ЗП и не влиял на активность фермента в ЗП на свету (рис. 2, a). Рi в темноте подавлял активность ФлД в ЭП в меньшей степени, чем КС-облучение (рис. 2, b). Если ЗП обрабатывали Ман и Рi, активность ФлД повышалась без какого-либо темнового воздействия (рис. 2, c). Одновременное действие Ман и Рi на ЭП в темноте не снижало активность ФлД по сравнению с их одиночными эффектами (рис. 2, d). Сравнительный анализ совместных эффектов Глю, Ман, Рi и темновой обработки на активность ФлД показал, что одновременная обработка ЗП Рi и Ман на фоне переноса растений в темноту не влияла на ее ФлД-активирующий эффект (рис. 2, e), в то время как обработка Глю + Рi блокировала действие темновой обработки (рис. 2, f).

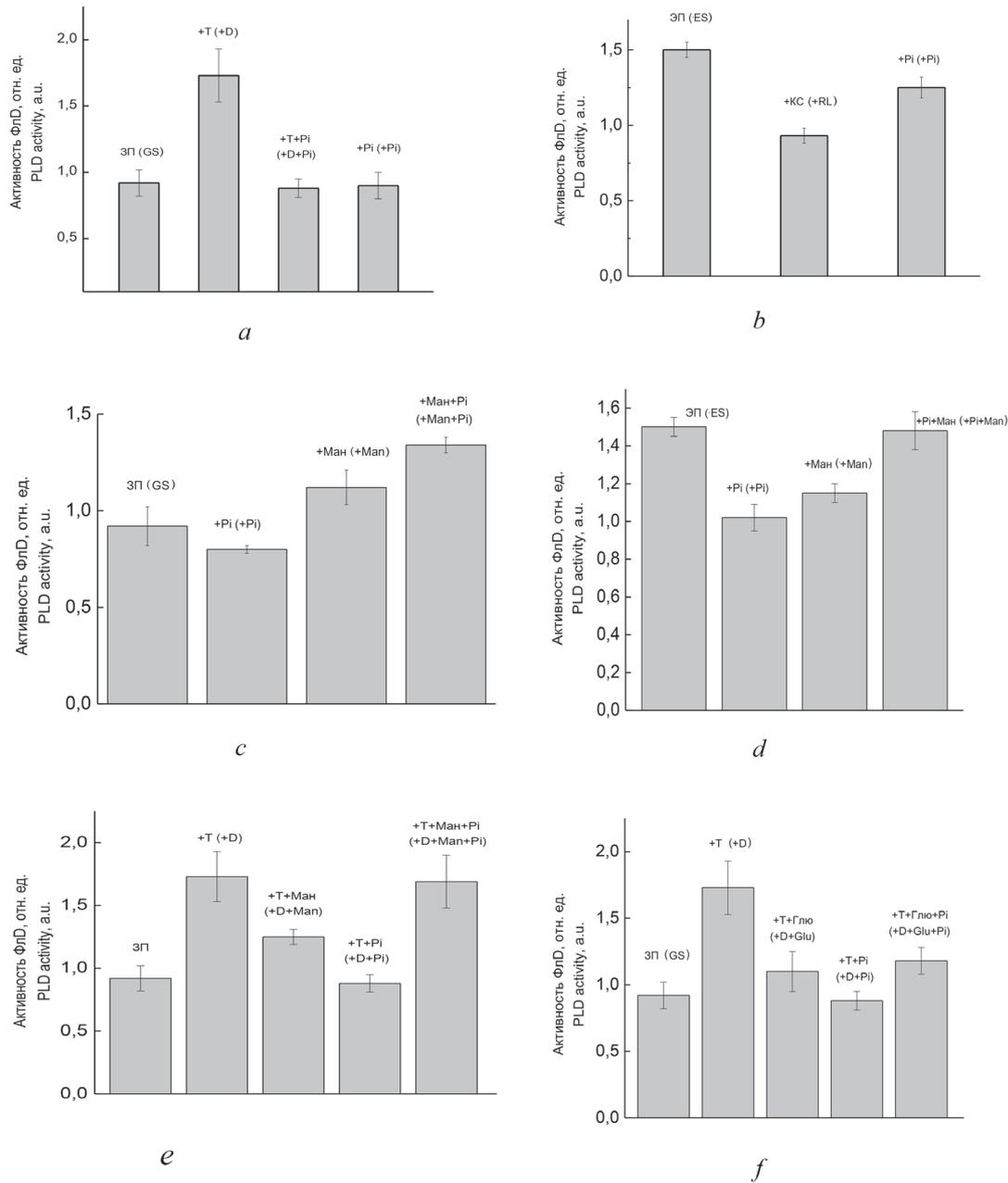


Рис. 2. Влияние Pi на активность ФлD в проростках овса: в ЗП (a); в ЭП (b); отдельные и комбинированные эффекты Pi и Ман на активность ФлD в ЗП (c); отдельные и комбинированные эффекты Pi и Ман на активность ФлD в ЭП (d); отдельные и комбинированные эффекты Pi и Ман на активность ФлD в ЭП при 48-часовом затемнении (e); отдельные и комбинированные эффекты Pi и Глю на активность ФлD в ЭП при 48-часовом затемнении (f). Т – затемнение

Fig. 2. The influence of inorganic phosphate (Pi) on phospholipase D (PLD) activity in oat seedlings: in green seedlings (GS) (a); in etiolated seedlings (ES) (b); separate and combined effects of Pi and mannose (Man) on PLD activity in GS (c); separate and combined effects of Pi and Man in ES (d); separate and combined effects of Pi and Man in ES under 48 h dark treatment (e); separate and combined effects of Pi and Glc in ES under 48 h dark treatment (f). D – dark treatment

Чтобы оценить возможный механизм светозависимой регуляции активности ФлD овса, была проанализирована экспрессия гена *ФлD* по критерию транскрипции с использованием метода ОТ-ПЦР в реальном времени. Из-за отсутствия опубликованных нуклеотидных последовательностей гена *ФлD* для *Avena sativa* L., известные последовательности мРНК для *ФлDa* риса, кукурузы, ячменя (GenBank, Numbers – D73411.1, D73410.1, AJ495780.1, AB001920, AF271356.1) были использованы для дизайна пар праймеров, пригодных для идентификации и анализа экспрессии предполагаемого гена *ФлD* овса в ходе ОТ-ПЦР в реальном времени.

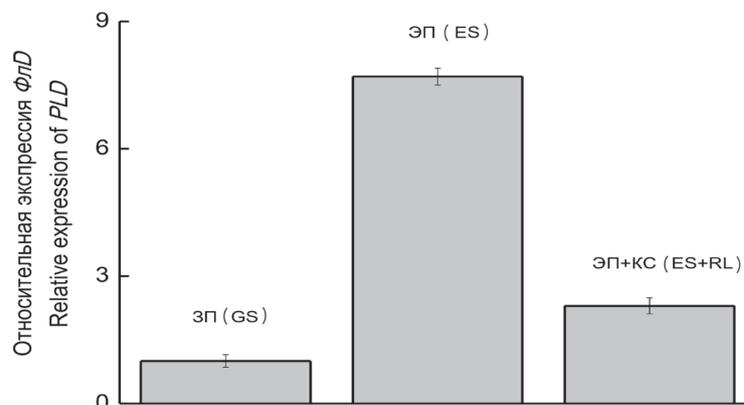
Среди протестированного набора пар праймеров была выбрана одна, наиболее эффективная для амплификации нуклеотидной последовательности целевого гена в образцах РНК, полученных из клеток проростков овса. В ходе ОТ-ПЦР образовывался продукт ожидаемого размера (113 п. о.). Секвенирование показало, что нуклеотидная последовательность данного ПЦР-продукта проявляет 87-, 84-, 81-процентную гомологию с эквивалентными последовательностями генов *ФлD* кукурузы, плевела опьяняющего (*Lolium temulentum* L.) и риса соответственно (рис. 3, а). Анализ секвенированной последовательности позволил предположить, что этот ПЦР-продукт представляет собой фрагмент гена *ФлDa* овса.

```

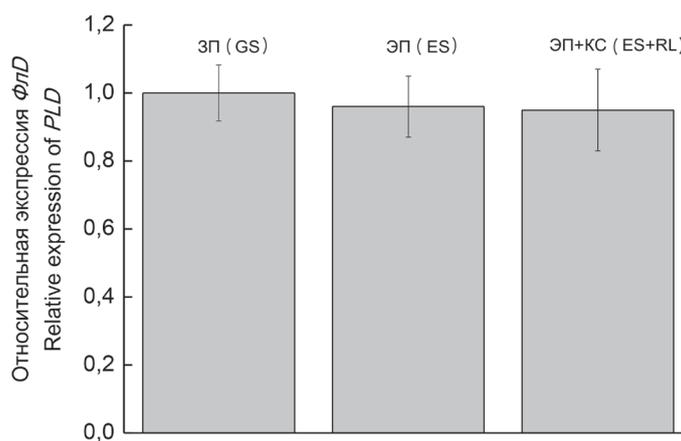
(1) 1      10      20      30      40      50      60      70      80
1 (1) TGTGGAGG--CTCGTACCCAACGAGGGTTCAAGGGCTCGTTGGACAACATCCTGGTACGCCCGACACCGAGCTTTCTCCGAGA
2 (1) TGTGGAAGGACTCGTACCCAACGAGGGTTCAAGGGCTCGTTGGAGATCATCCGGGTCCGCCCGACACGGGCSTTCTCCGAGA
3 (1) TGTGGAACGACTCATACCAAGCGAGGGTTGATGGGCTCATTGGTTATCATCCTAGTTCGCCCTACACCGAGCTTTCTCCGAGA
4 (1) TGTGGAATGACTCGTACCAAGCGAGGGTCACTGGGCTCGTTAGCCCAACATCCTGGTACGCCCAACCGGAGCCSTTCTCCAGG

```

а



b



c

Рис 3. Экспрессия гена *PLD* в проростках овса: сравнение нуклеотидных последовательностей ДНК-фрагмента предполагаемого гена *ФлD* овса (1) и *ФлD* других видов злаковых (а): 2 – *Zea mays* L., 3 – *Lolium temulentum* L., 4 – *Oryza sativa* L.; относительный уровень экспрессии *ФлD* в базальной зоне листьев ЗП, ЭП, ЭП, облученных КС в течение 1 ч (b); относительный уровень экспрессии *ФлD* в апикальной зоне листа ЗП, ЭП и ЭП, облученных КС в течение 1 часа (c)

Fig. 3. Expression of phospholipase D (*PLD*) gene in oat seedlings: multiple alignment of nucleotide sequences of the DNA-fragment containing a part *PLD* in oat genome (1) and *PLDs* in other grain species: 2 – *Zea mays* L., 3 – *Lolium temulentum* L., 4 – *Oryza sativa* L., Japonica Group (a); relative expression level of *PLD* in basal zone of green seedlings (GS), etiolated seedlings (ES), and ES irradiated by red light (RL) for 1 h (b); relative expression level of *PLD* in apical zone of GS, ES, and ES irradiated by RL for 1 h (c)

Относительный уровень его экспрессии в базальной зоне ЭП овса оказался значительно более высоким, чем в базальной зоне ЗП (рис. 3, *b*). Освещение ЭП КС в течение 1 ч приводило к снижению уровня экспрессии гена *ФлD* в базальной части проростка (рис. 3, *b*), в то время как влияние светового облучения на экспрессию *ФлD* в апикальной части ЭП обнаружено не было (рис. 3, *c*). Перенос ЗП в темноту на длительное время вызывал повышение уровня экспрессии гена *ФлD* в базальной зоне проростков (рис. 4, *a*). В то же время в ходе инкубации растений в темноте в апикальной части ЗП изменение в уровне экспрессии было значительно менее выраженным (рис. 4, *b*).

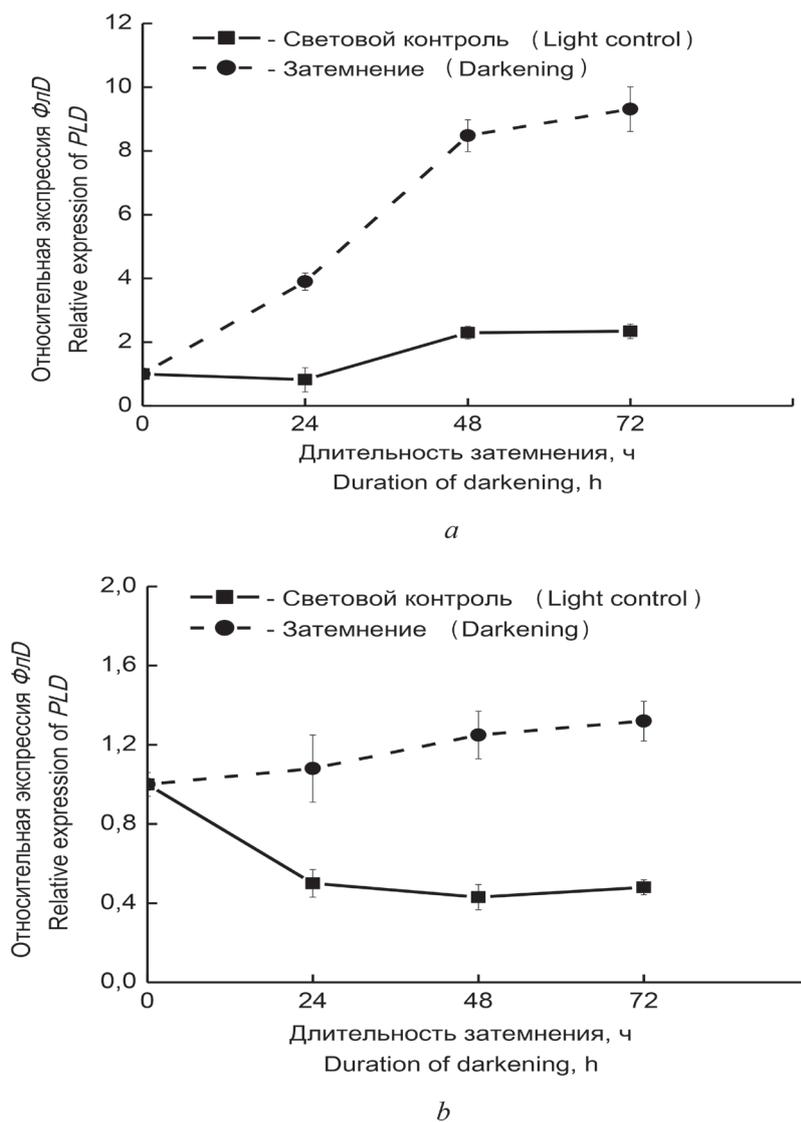


Рис. 4. Модуляция относительного уровня экспрессии *ФлD* при длительном затемнении: в базальной зоне ЗП (*a*); в апикальной зоне ЗП (*b*)

Fig. 4. Modulation of relative expression level of *PLD* under extended darkness: in the basal zone of green seedlings (GS) (*a*); in the apical zone of GS (*b*)

Повышенный уровень активности ФлD в ЭП и увеличение активности фермента в ЗП после их переноса в условия длительного затемнения указывают на важную роль данного фермента в адаптации растений к темноте. Катализируемый ФлD гидролиз мембранных фосфолипидов может быть для растительной клетки одним из возможных способов замещения Глю как источника углерода в условиях, неблагоприятных для фотосинтеза и возникающего при этом недостатка углеводов. Действительно, активность ФлD в ЭП овса ингибировалась не только КС-осве-

щением, но и инкубацией растений в растворах ряда моно- или дисахаридов. Принимая во внимание, что ингибитор фотосинтеза диурон увеличивал активность ФлД в ЗП на свету аналогично эффекту затемнения [9], можно предполагать связь активности ФлД с фотосинтетическими процессами.

Сахарозависимые ответы растений принято подразделять на три типа: зависимые от гексокиназы, независимые от гексокиназы и зависимые от сахарозы (инвертазозависимые) [5; 14]. Чтобы лучше понять характер опосредованной сахарами регуляции активности ФлД, были протестированы и сопоставлены эффекты Глю, Сах и Ман на активность данного фермента в проростках овса. Все три исследованных сахара показали способность блокировать эффект затемнения на активность ФлД в ЗП и уменьшать активность ФлД в ЭП аналогично действию КС. Тот факт, что не только Глю, но и Ман была эффективна при модуляции активности ФлД, указывает на то, что действие сахаров в данном случае протекало по гексокиназозависимому пути [3; 4]. На основании того, что и Глю, и Сах модулировали активность ФлД овса, можно сделать вывод, что выявленные эффекты сахаров развиваются независимо от действия инвертазы [4].

Известно, что ключевую роль в передаче сигнала в клетке, опосредуемого гексокиназой, играют протеинкиназы [15]. Участие реакций фосфорилирования в сахарозависимом контроле активности ФлД подтверждается тем фактом, что ингибитор протеинкиназ Н7 обращал как эффект Глю на ФлД в ЭП, так и эффект затемнения на активность ФлД в ЗП.

Существует много доказательств, свидетельствующих о тесном взаимодействии между сахаро- и Рi-зависимыми реакциями [12; 13]. Можно предполагать, что обе эти системы участвуют и в контроле активности ФлД овса. Проведенные эксперименты показали, что экзогенный Рi нивелировал эффект затемнения на активность ФлД в ЗП и имитировал эффект КС на ЭП в темноте. Очевидно, что эффекты Рi были аналогичны эффектам растворимых сахаров. Сходные результаты были описаны для другого фермента катаболизма фосфолипидов липоксигеназы сои [13]. Следует отметить, что обработка растений овса отдельно Ман или Рi уменьшала активность ФлД в ЭП, тогда как их совместное действие имело противоположный эффект. Кроме того, Рi и Ман по отдельности не влияли на активность ФлД в ЗП на свету, но одновременная обработка ими ЗП увеличивала активность ФлД даже без действия темноты. Было также обнаружено, что одновременная обработка ЗП Ман и Рi на фоне затемнения не влияла на индуцируемое темнотой увеличение активности ФлД, тогда как обработка Глю и Рi блокировала эффект затемнения.

Высокая концентрация Рi должна способствовать снижению активности ФлД по принципу отрицательной обратной связи. Этим обстоятельством можно объяснить индуцированное экзогенным Рi ингибирование активности ФлД в ЭП овса. Кроме того, важное значение для модуляции активности ФлД может иметь содержание гексозофосфатов. Действительно, комбинированный эффект Ман и Рi может вызвать образование маннозо-6-фосфата, который не метаболизирует в растительной клетке и тем самым способствует уменьшению содержания Рi [5]. Сигнал, генерируемый при этом, должен поддерживаться в течение длительного времени и, следовательно, индуцировать наблюдаемое увеличение активности ФлД. Если вместе с Рi для обработки растений овса применяли Глю, то образующийся глюкозо-6-фосфат быстро использовался в различных метаболических реакциях, в результате чего интенсивность сахарозависимого сигнала уменьшалась, в то время как сигнал от маннозо-6-фосфата не менялся. Однако маннозо-6-фосфат должен образовываться и при применении одной экзогенной Ман. В этом случае можно предположить, что его количество недостаточно, чтобы вызвать модуляцию активности ФлД. Можно также предполагать, что соотношение гексозо-6-фосфата, Рi и гексозы, а не просто уровень содержания растворимых сахаров или Рi играет решающую роль в контроле активности ФлД овса.

Таким образом, полученные данные показывают, что активность ФлД овса зависит от световых условий выращивания растений и ее повышенный уровень наблюдается в условиях, неблагоприятных для процесса фотосинтеза и способствующих развитию сахарного голодания. Вышеописанные эффекты обнаруживаются после достаточно длительного периода действия, например, световые эффекты проявляются через 1 час после включения света. Такие длительные реакции могут сопровождаться изменениями в экспрессии гена *ФлД*. Следует отметить, что

до настоящего времени гены *ФлD* из овса не были клонированы и охарактеризованы. Анализ нуклеотидной последовательности, изолированной нами с помощью ген-специфических праймеров, сконструированных на основании известных последовательностей других злаковых, подтвердил, что ДНК-фрагмент, идентифицированный в овсе, проявляет высокую гомологию (81–87 %) с генами *ФлD* кукурузы, риса и плевела опьяняющего.

Оценка уровня экспрессии *ФлD* показала, что в основе модуляции активности фермента ФлD, вызванной изменениями световых условий роста, лежат изменения содержания транскриптов данного гена. Обнаружено, что экспрессия *ФлD* в ЗП заметно активировалась после переноса растений в темноту, особенно в базальной зоне листа проростка, являющейся зоной роста листьев однодольных. При этом для апикальной зоны тех же листьев не было обнаружено существенных различий транскрипции *ФлD* в ЭП и КС-облученных проростках овса. Эти результаты можно объяснить разным физиологическим состоянием различных частей развивающихся листьев. Видимо, молодые, растущие зоны ЭП обладают способностью модулировать экспрессию *ФлD* при световом облучении, тогда как стареющие ткани теряют эту способность. Аналогичные результаты были продемонстрированы для светочувствительности ферментативной активности ФлD, которая исчезала с увеличением возраста проростков [9]. Различия также наблюдались для модуляции экспрессии *ФлD* в апикальных и базальных зонах ЗП, перенесенных в темноту: а именно, наблюдался устойчивый рост экспрессии *ФлD* в базальной зоне листа, в то время как в апикальной области повышения уровня экспрессии *ФлD* не происходило. Хотя с учетом того, что в данной зоне листа ЗП, растущих на свету, наблюдалось постепенное снижение уровня экспрессии с увеличением возраста проростков, а при переносе в темноту оно не происходило, можно предполагать наличие активирующего влияния темноты и в данном случае.

Полученные данные свидетельствуют о том, что ферментативная активность ФлD овса и экспрессия ее гена проявляют чувствительность к изменениям световых условий роста растения, сопровождающимся блокированием процесса фотосинтеза и связанным с этим сахарным голоданием. Светозависимая модуляция ФлD была в большей степени выражена в молодых тканях проростков овса. Это можно объяснить потерей способности тканей старшего возраста к быстрым функциональным изменениям в изменяющихся условиях роста и развития. Полученные результаты косвенно указывают на принадлежность *ФлD* к группе индуцируемых темнотой *din*-генов.

**Заключение.** Таким образом, световая/темновая модуляция активности ФлD овса имитируется различными экзогенными моно-, дисахаридами, а также Pi. Это предполагает участие в контроле активности ФлD сахарозависимого сигнального пути, опосредованного гексокиназой. Влияние сахаров и Pi, вероятно, зависит от соотношения между уровнями содержания гексозы, Pi, гексозо-6-фосфата, что может быть сигналом для изменения активности ФлD при затемнении и сахарном голодании. Обнаружено также, что ген *ФлD* овса проявляет чувствительность к изменениям светового режима развития, увеличивая уровень своей экспрессии при затемнении, т. е. в условиях сахарного голодания. Полученные данные свидетельствуют о том, что модуляция ферментативной активности ФлD может иметь важное значение для адаптации организма растения к недостатку углеводов, выступающих в роли негативных регуляторов функционирования ФлD.

Для более четкого определения механизмов, контролирующей активность ФлD в описанных условиях, необходимы дальнейшие исследования, в частности, важно полностью прояснить роль активации ФлD при затемнении, чтобы понять, связано ли это с метаболическим голоданием или нет.

#### Список использованных источников

1. Möller, S. G. The cell biology of phytochrome signaling / S. G. Möller, P. J. Ingles, G. C. Whitelam // *New Phytol.* – 2002. – Vol. 154, N 3. – P. 553–590. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00419.x>
2. Chen, M. Phytochrome signaling mechanisms and the control of plant development / M. Chen, J. Chory // *Trends Cell Biol.* – 2011. – Vol. 21, N 11. – P. 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.tcb.2011.07.002>
3. Ruan, Y. L. Sucrose metabolism: gateway to diverse carbon use and sugar signaling / Y. L. Ruan // *Annu. Rev. Plant Biol.* – 2014. – Vol. 65, N 1. – P. 33–67. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050213-040251>

4. Sheen, J. Master Regulators in Plant Glucose Signaling Networks / J. Sheen // *J. Plant Biol.* – 2014. – Vol. 57, N 2. – P. 67–79. <https://doi.org/10.1007/s12374-014-0902-7>
5. Dark-inducible genes from *Arabidopsis thaliana* are associated with leaf senescence and repressed by sugars / Y. Fujiki [et al.] // *Physiol. Plant.* – 2001. – Vol. 111, N 3. – P. 345–352. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3054.2001.1110312.x>
6. Activation of senescence-associated Dark-inducible (DIN) genes during infection contributes to enhanced susceptibility to plant viruses / L. Fernández-Calvino [et al.] // *Mol. Plant Pathol.* – 2015. – Vol. 17, N 1. – P. 3–15. <https://doi.org/10.1111/mpp.12257>
7. Sugar signals and molecular networks controlling plant growth / S. Smeeckens [et al.] // *Curr. Opin. Plant Biol.* – 2010. – Vol. 13, N 3. – P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2009.12.002>
8. Borek, S. Regulation by sucrose of storage compounds breakdown in germinating seeds of yellow lupine (*Lupinus luteus* L.), white lupine (*Lupinus albus* L.) and Andean lupine (*Lupinus mutabilis* Sweet). II. Mobilization of storage lipid / S. Borek, S. Pukacka, K. Michalski // *Acta Phys. Plant.* – 2012. – Vol. 34, N 3. – P. 1199–1206. <https://doi.org/10.1007/s11738-011-0916-4>
9. Zhao, J. Phospholipase D and phosphatidic acid in plant defence response: from protein-protein and lipid-protein interactions to hormone signaling / J. Zhao // *J. Exp. Bot.* – 2015. – Vol. 66, N 7. – P. 1721–1736. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru540>
10. Canonne, J. Phospholipases in action during plant defense signaling / J. Canonne, S. Froidure-Nicolas, S. Rivas // *Plant Signal. Behav.* – 2011. – Vol. 6, N 1. – P. 13–18. <https://doi.org/10.4161/psb.6.1.14037>
11. Red far-red light modulates phospholipase D activity in oat seedlings. Relation of enzyme photosensitivity to photosynthesis / A. M. Kabachevskaya [et al.] // *J. Plant Physiol.* – 2007. – Vol. 164, N 1. – P. 108–110. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2006.02.008>
12. Phosphate status affects the gene expression, protein content and enzymatic activity of UDP-glucose pyrophosphorylase in wild-type and pho mutants of *Arabidopsis* / I. Ciereszko [et al.] // *Planta.* – 2001. – Vol. 212, N 4. – P. 598–605. <https://doi.org/10.1007/s004250000424>
13. Genome-wide analysis of the *Arabidopsis* leaf transcriptome reveals interaction of phosphate and sugar metabolism / R. Müller [et al.] // *Plant Physiol.* – 2007. – Vol. 143, N 1. – P. 156–171. <https://doi.org/10.1104/pp.106.090167>
14. Rolland, F. Sugar sensing and signaling in plants: conserved and novel mechanisms / F. Rolland, E. Baena-Gonzales, J. Sheen // *Annu. Rev. Plant Biol.* – 2006. – Vol. 57, N 1. – P. 675–709. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105441>
15. The SnRK1A protein kinase plays a key role in sugar signaling during germination and seedling growth of rice / C. A. Lu [et al.] // *Plant Cell.* – 2007. – Vol. 19, N 8. – P. 2484–2499. <https://doi.org/10.1105/tpc.105.037887>

## References

1. Möller S. G., Ingles P. J., Whitelam G. C. The cell biology of phytochrome signaling. *New Phytologist*, 2002, vol. 154, no. 3, pp. 553–590. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00419.x>
2. Chen M., Chory J. Phytochrome signaling mechanisms and the control of plant development. *Trends in Cell Biology*, 2011, vol. 21, no. 11, pp. 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.tcb.2011.07.002>
3. Ruan Y. L. Sucrose metabolism: gateway to diverse carbon use and sugar signaling. *Annual Review of Plant Biology*, 2014, vol. 65, no. 1, pp. 33–67. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050213-040251>
4. Sheen J. Master Regulators in Plant Glucose Signaling Networks. *Journal of Plant Biology*, 2014, vol. 57, no. 2, pp. 67–79. <https://doi.org/10.1007/s12374-014-0902-7>
5. Fujiki Y., Yoshikawa Y., Sato T., Inada N., Ito M., Nishida I., Watanabe A. Dark-inducible genes from *Arabidopsis thaliana* are associated with leaf senescence and repressed by sugars. *Physiologia Plantarum*, 2001, vol. 111, no. 3, pp. 345–352. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3054.2001.1110312.x>
6. Fernández-Calvino L., Guzmán-Benito I., Del Toro F. J., Donaire L., Castro-Sanz A. B., Ruíz-Ferrer V., Llave C. Activation of senescence-associated Dark-inducible (DIN) genes during infection contributes to enhanced susceptibility to plant viruses. *Molecular Plant Pathology*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1111/mpp.12257>
7. Smeeckens S., Ma J., Hanson J., Rolland F. Sugar signals and molecular networks controlling plant growth. *Current Opinion in Plant Biology*, 2010, vol. 13, no. 3, pp. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2009.12.002>
8. Borek S., Pukacka S., Michalski K. Regulation by sucrose of storage compounds breakdown in germinating seeds of yellow lupine (*Lupinus luteus* L.), white lupine (*Lupinus albus* L.) and Andean lupine (*Lupinus mutabilis* Sweet). II. Mobilization of storage lipid. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 1199–1206. <https://doi.org/10.1007/s11738-011-0916-4>
9. Zhao J. Phospholipase D and phosphatidic acid in plant defence response: from protein-protein and lipid-protein interactions to hormone signaling. *Journal of Experimental Botany*, 2015, vol. 66, no. 7, pp. 1721–1736. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru540>
10. Canonne J., Froidure-Nicolas S., Rivas S. Phospholipases in action during plant defense signaling. *Plant Signaling & Behavior*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. 13–18. <https://doi.org/10.4161/psb.6.1.14037>
11. Kabachevskaya A. M., Liakhnovich G. V., Kisel M. A., Volotovskii I. D. Red far-red light modulates phospholipase D activity in oat seedlings. Relation of enzyme photosensitivity to photosynthesis. *Journal of Plant Physiology*, 2007, vol. 164, no. 1, pp. 108–110. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2006.02.008>
12. Ciereszko I., Johansson H., Hurry V., Kleczkowski L. A. Phosphate status affects the gene expression, protein content and enzymatic activity of UDP-glucose pyrophosphorylase in wild-type and pho mutants of *Arabidopsis*. *Planta*, 2001, vol. 212, no. 4, pp. 598–605. <https://doi.org/10.1007/s004250000424>

13. Müller R., Morant M., Jarmer H., Nilsson L., Nielsen T. H. Genome-wide analysis of the Arabidopsis leaf transcriptome reveals interaction of phosphate and sugar metabolism. *Plant Physiology*, 2007, vol. 143, no. 1, pp. 156–171. <https://doi.org/10.1104/pp.106.090167>

14. Rolland F., Baena-Gonzales E., Sheen J. Sugar sensing and signaling in plants: conserved and novel mechanisms. *Annual Review of Plant Biology*, 2006, vol. 57, no. 1, pp. 675–709. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105441>

15. Lu C. A., Lin C. C., Lee K. W., Chen J. L., Huang L. F., Ho S. L., Liu H. J., Hsing Y. I., Yu S. M. The SnRK1A protein kinase plays a key role in sugar signaling during germination and seedling growth of rice. *Plant Cell online*, 2007, vol. 19, no. 8, pp. 2484–2499. <https://doi.org/10.1105/tpc.105.037887>

### Информация об авторах

*Кабачевская Елена Михайловна* – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [lmbc@ibp.org.by](mailto:lmbc@ibp.org.by).

*Суховеева Светлана Владимировна* – мл. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [suhoveevalmbc@mail.ru](mailto:suhoveevalmbc@mail.ru).

*Волотовский Игорь Дмитриевич* – академик, д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [volot@biobel.bas-net.by](mailto:volot@biobel.bas-net.by).

### Information about the authors

*Kabachevskaya Alena Mikhaylovna* – Ph. D. (Biology), Senior researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [lmbc@ibp.org.by](mailto:lmbc@ibp.org.by).

*Sukhaveyeva Sviatlana Vladimirovna* – Junior researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [suhoveevalmbc@mail.ru](mailto:suhoveevalmbc@mail.ru).

*Volotovskii Igor Dmitrievich* – Academician, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [volot@biobel.bas-net.by](mailto:volot@biobel.bas-net.by).

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 577.352

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-72-78>

Поступило в редакцию 03.10.2018

Received 03.10.2018

**Ю. М. Гармаза, А. В. Тамашевский, член-корреспондент Е. И. Слобожанина***Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь***МЕМБРАННЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАНОСТЕРЖНЕЙ  
И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ЛИМФОЦИТЫ ЧЕЛОВЕКА**

**Аннотация.** Выявлено снижение микровязкости в гидрофильной области и ее увеличение в гидрофобной области липидного бислоя (внешнего монослоя) мембраны лимфоцитов после воздействия наностержней оксида цинка (ZnO NRs). При этом не обнаружено статистически достоверных изменений исследуемых параметров при действии наночастиц оксида цинка (ZnO NPs). Изучение структурного состояния белкового компонента клеточных мембран выявило увеличение количества NH<sub>2</sub>-групп на поверхности мембран только после действия ZnO NRs. Установлено, что экспозиция клеток с ZnO NPs сопровождалась увеличением содержания SH-групп белков на поверхности мембран лимфоцитов, а взаимодействие ZnO NRs с клеткой приводило к окислению белковых сульфгидрильных групп. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии геометрические размеры наночастиц не превышали 30–100 нм, а диаметр наностержней оксида цинка составлял 70–150 нм при их длине до 500 нм. Полученные результаты могут быть частично объяснены возможностью наночастиц проникать внутрь клетки, а предполагаемым механизмом взаимодействия наностержней с клеткой является электростатическое взаимодействие или «прокалывание» цитоплазматической мембраны.

**Ключевые слова:** наностержни и наночастицы оксида цинка, микровязкость липидного бислоя, структурное состояние мембранных белков, лимфоциты человека

**Для цитирования.** Гармаза, Ю. М. Мембранные эффекты воздействия наностержней и наночастиц оксида цинка на лимфоциты человека / Ю. М. Гармаза, А. В. Тамашевский, Е. И. Слобожанина // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 72–78. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-72-78>

**Yuliya M. Harmaza, Alexander V. Tamashevski, Corresponding Member Ekaterina I. Slobozhanina***Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***MEMBRANE EFFECTS OF ZINC OXIDE NANORODS AND NANOPARTICLES  
IN HUMAN LYMPHOCYTES**

**Abstract.** The study of the physical state of membrane lipids after the exposure of lymphocytes to ZnO NRs revealed a decrease in the lipid microviscosity of the hydrophilic membrane area and its increase in the hydrophobic area (external monolayer). The effects of ZnO NPs on membrane lipid components were not significant. Investigations of the membrane proteins conformation state revealed a rise of the protein NH<sub>2</sub>-groups level on the membrane surface only after the lymphocytes exposure to ZnO NRs. The level of SH-groups of the membrane protein after the action of ZnO NPs increased, otherwise the interaction of ZnO NRs with cells leads to the oxidation of thiol groups. According to the results of SEM, the geometric size of ZnO NPs did not exceed 30–100 nm, the diameter of ZnO NRs was 70–150 nm and the length – more than 500 nm. So the obtained results of toxicological tests can be partly explained by the possibility of ZnO NPs to enter into the cell but the most probable mechanisms for the NRs interaction with the cell are an electrostatic interaction or membrane puncturing.

**Keywords:** zinc oxide nanorods and nanoparticles, lipid bilayer microviscosity, a structural state of membrane proteins, human lymphocytes

**For citation:** Harmaza Yu. M., Tamashevski A. V., Slobozhanina E. I. Membrane effects of zinc oxide nanorods and nanoparticles in human lymphocytes. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 72–78 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-72-78>

**Введение.** При быстрых темпах развития области нанотехнологий постоянно растет число наноматериалов, которые имеют широкое применение в повседневной жизни человека. Наноструктурированный оксид цинка (ZnO) также нашел широкий спектр применения в биомедицинском секторе, включая биовизуализацию и адресную доставку лекарственных средств [1]. Более того, на сегодняшний день наноструктуры оксида цинка являются одними из часто

используемых материалов для создания иммуносенсоров благодаря их большой площади поверхности и химической стабильности, а также хорошей совместимости с биообъектами [2; 3]. Однако оказалось, что в сравнении с другими металл-содержащими наноматериалами ZnO-наноструктуры при попадании в организм человека проявляют повышенную цитотоксичность из-за более низкого заряда их катиона [4].

Токсическое действие наночастиц оксида цинка было изучено на животных моделях *in vivo*: как при остром (до 14 дней) [5], суб-остром (от 15 дней до 4 нед.), суб-хроническом (до 90 дней) [6], так и при хроническом (до 4 мес.) их воздействии [7], а также на клетках и клеточных линиях человека *in vitro* [8; 9]. Обнаружено, что окислительный стресс (усиление процессов перекисного окисления липидов, ингибирование активности супероксиддисмутазы, глутатионпероксидазы, глутатион-S-трансферазы и снижение концентрации восстановленного глутатиона) [9; 10] и воспалительные процессы (экспрессия некоторых воспалительных факторов IL-1b, IL-6, IL-8, IL-12, TNF-a, IFN-g, MCP-1, CRP) [4; 6; 11] – два основных компонента в механизме токсичности наноматериалов на основе ZnO. Также было показано, что апоптотические сигнальные пути, включающие белок p53 и каспазу-3 [9; 10], играют важную роль в цитотоксичности наноструктурированного ZnO. Но точный механизм, лежащий в основе этих эффектов, до сих пор не известен.

Продемонстрировано, что в целом токсичность наноматериалов значительно варьирует в зависимости от размера их частиц (эта зависимость носит обратный характер), а разные формы с фиксированным размером и площадью поверхности оказывают различное токсическое действие на клетку [12]. Кроме того, при изучении влияния поверхностного заряда наночастиц на основе оксида металла (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) Jiang и соавт. [13] обнаружили, что наночастицы оксида цинка предпочтительно прикрепляются к отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки. Согласно этим результатам, токсичность данных наноструктур существенно зависит от их физико-химических свойств. Таким образом, выявление взаимосвязи между биологическими эффектами на клетку и физико-химическими свойствами наноструктурированного оксида цинка является важной задачей для дальнейших исследований потенциальных рисков, связанных с их воздействием.

Цель работы – проведение сравнительного анализа действия различных форм наноразмерного оксида цинка (наностержни – ZnO NRs и наночастицы – ZnO NPs) на структурно-функциональное состояние белков и липидов мембран лимфоцитов человека.

**Материалы и методы исследования.** В работе использована периферическая кровь практически здоровых доноров (антикоагулянт – гепарин), полученная из РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий Министерства здравоохранения Республики Беларусь. Периферические мононуклеарные клетки (ПМНК) крови выделяли в градиенте плотности Histopaque-1077 путем центрифугирования в течение 30 мин, 300g.

Порошок ZnO NPs и ZnO NRs разводили в деионизированной воде до конечной концентрации 1 мг/мл. Перед каждым использованием полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, 22 кГц. Морфологию ZnO NRs и ZnO NPs изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при увеличении 50000 с электрическим напряжением 3,0 кВ.

Клетки инкубировали с ZnO NPs, ZnO NRs и ZnCl<sub>2</sub> в концентрациях 10 и 50 мкг/мл в течение 3 ч в питательной среде RPMI-1640 с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки и 2 mM L-глутамин в увлажненной атмосфере с 5%-ным содержанием CO<sub>2</sub> при температуре 37 °C. Отмывку проводили в течение 10 мин, 300g в 10 mM фосфатном буфере следующего состава: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 2 mM, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O – 10 mM, NaCl – 137 mM, KCl – 2,7 mM, pH 7,4 (PBS), супернатант удаляли, а клетки ресуспензировали в том же буфере и использовали в дальнейших экспериментальных протоколах.

Изменение микровязкости липидного бислоя мембран лимфоцитов изучали с использованием липофильных флуоресцентных зондов 1-(4-триметиламмоний)-6-фенил-1,3,5-гексатриена (ТМА-ДФГ) и 6-додеканол-2-диметиламинонафтадена (лаурдана). Оценку уровня сульфгидрильных (SH)-групп белков мембран ПМНК проводили с использованием N-(1-пирен)-малеимида (ПМ). Об уровне NH<sub>2</sub>-групп на поверхности мембран клеток судили по интенсивности флуоресценции флуорескамина (4-фенилспиро[фуран-2(3H),1'-фталан]-3,3'-диона).

Флуориметрический анализ проводили на спектрофлуориметре SM2203 (СОЛАР, Беларусь), а СЭМ-исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа S-4800 FE-SEM (Hitachi, Япония). Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием непараметрического критерия Уилкоксона.

**Результаты и их обсуждение.** Известно, что клеточная мембрана является барьером, защищающим клетку и ее содержимое, и поэтому именно цитоплазматическая мембрана – одна из главных мишеней действия ксенобиотиков. Структурное и функциональное состояние плазматической мембраны часто играют важную роль в формировании ответа клетки на действие токсичных агентов. На первом этапе работы нами изучено изменение физического состояния липидов в мембранах ПМНК при взаимодействии их с наноразмерным оксидом цинка *in vitro*. Для этого использовали липофильные флуоресцентные зонды ТМА-ДФГ и лаурдан, параметры флуоресценции которых позволяют судить о микровязкости липидного бислоя клеточной мембраны. Существенным различием этих флуоресцентных зондов является их локализация в мембране, что позволило оценить физическое состояние фосфолипидов на разной глубине липидного бислоя лимфоцитарных мембран, модифицированных ZnO NRs и ZnO NPs. Как видно из данных таблицы, инкубация ПМНК крови с наноструктурированным ZnO различной формы приводит к дозозависимому снижению поляризации флуоресценции (P) ТМА-ДФГ, включенного в мембраны лимфоцитов, по сравнению с интактными клетками. В силу того, что ТМА-ДФГ локализуется вблизи поверхности липидного бислоя, можно предположить, что при действии исследуемых Zn-содержащих соединений *in vitro* происходит снижение микровязкости липидов в области полярных головок липидного бислоя мембран лимфоцитов на границе раздела «вода–липид». При этом более выраженный эффект был характерен именно для ZnO NRs. Параллельно установлено, что при воздействии ZnO NRs (50 мкг/мл) на ПМНК значение генерализованной поляризации флуоресценции (GP) лаурдана, встроенного в клеточную мембрану, достоверно увеличивалось в среднем на 15 % по сравнению со значением GP, характерного для контроля (таблица), в то время как при действии ZnO NPs наблюдалась лишь тенденция к его увеличению. Из полученных результатов можно заключить, что при воздействии именно наностержней оксида цинка на лимфоциты происходит увеличение микровязкости липидов в гидрофобной части внешнего липидного монослоя.

Для выяснения вопроса, изменяется ли структурное состояние мембранных белков ПМНК при взаимодействии с ZnO NRs и ZnO NPs были использованы параметры собственной и зондовой флуоресценции. Известно, что основными группами в белках, ответственными за их флуоресцентные свойства, являются ароматические аминокислоты – триптофан, тирозин и фенилаланин. Триптофан, благодаря наиболее высокому квантовому выходу в белках, часто доминирует не только в спектрах флуоресценции отдельных белков (альбумин сыворотки), но и их гетерогенных смесей. Установлено, что после инкубации ПМНК человека с двумя формами наноструктурированного оксида цинка в концентрациях 10 и 50 мкг/мл в течение 3 ч при 37 °С, положение максимума спектра собственной флуоресценции не изменяется, в то время как интенсивность триптофановой флуоресценции мембранных белков исследуемых клеток достоверно снижается в среднем на 10–25 % (таблица) и, более того, степень снижения зависела от концентрации наноструктурированного ZnO в инкубационной среде. Однако отличий в значениях интенсивности триптофановой флуоресценции мембранных белков лимфоцитов в зависимости от формы наноструктурированного цинка не обнаружено (таблица). Оценка интенсивности флуоресценции ПМНК в видимой области, которая обусловлена в основном восстановленной формой пиридиннуклеотидов НАД(Ф)Н, выявила достоверные отличия данного параметра до и после экспозиции исследуемых клеток с ZnO NRs и ZnO NPs. Как видно из таблицы, наночастицы оказывают действие лишь в концентрации 50 мкг/мл, а наностержни – на всем исследуемом диапазоне концентраций.

Изучение структурной модификации белков цитоплазматической мембраны лимфоцитов, о которой можно судить по количеству SH- и NH<sub>2</sub>-групп, выявило разнонаправленный характер действия ZnO NRs и ZnO NPs. Показано, что 3-часовая инкубация суспензии ПМНК с ZnO NPs в концентрациях 10 и 50 мкг/мл приводит к дозозависимому увеличению интенсивности

Средние значения флуоресцентных показателей, характеризующих физико-химическое состояние компонентов мембран лимфоцитов человека до и после воздействия различных форм наноразмерного оксида цинка и хлорида цинка  
 An average values of the fluorescent parameters characterizing the physical and chemical state of the membrane components of human lymphocyte before and after exposure to various forms of nano-sized zinc oxide and zinc chloride

Показатель, отн. ед. Indicator, relative unit	Параметры регистрации Registration parameters	Контроль (интактные лимфоциты) Control (intact lymphocytes)	ZnO NRS		ZnO NPs		ZnCl <sub>2</sub>	
			10 мкг/мл	50 мкг/мл	10 мкг/мл	50 мкг/мл	10 мкг/мл	50 мкг/мл
Поляризация флуоресценции ТМА-ДФГ (P)	$\lambda_{\text{возб}} = 363 \text{ нм}$ , $\lambda_{\text{рег}} = 428 \text{ нм}$	$0,352 \pm 0,008$	$0,342 \pm 0,015$	$0,309 \pm 0,012^*$	$0,342 \pm 0,001$	$0,325 \pm 0,014^*$	$0,352 \pm 0,012$	$0,335 \pm 0,007$
Генерализованная поляризация флуоресценции лаурдана (GP)	$\lambda_{\text{возб}} = 368 \text{ нм}$ , $\lambda_{\text{рег}} = 436 \text{ и } 490 \text{ нм}$	$0,408 \pm 0,008$	$0,429 \pm 0,014$	$0,458 \pm 0,015^*$	$0,425 \pm 0,011$	$0,429 \pm 0,015$	$0,419 \pm 0,016$	$0,438 \pm 0,014^*$
Интенсивность собственной флуоресценции белков мембран лимфоцитов	$\lambda_{\text{возб}} = 296 \text{ нм}$ , $\lambda_{\text{рег}} = 330 \text{ нм}$	$3,18 \pm 0,17$	$2,77 \pm 0,04$	$2,54 \pm 0,06^*$	$2,64 \pm 0,13^*$	$2,48 \pm 0,15^*$	$2,72 \pm 0,12^*$	$2,57 \pm 0,13^*$
Интенсивность собственной флуоресценции компонентов мембран лимфоцитов в видимой области	$\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$ , $\lambda_{\text{рег}} = 440 \text{ нм}$	$0,037 \pm 0,002$	$0,050 \pm 0,003^*$	$0,049 \pm 0,006^*$	$0,042 \pm 0,005$	$0,049 \pm 0,006^*$	$0,041 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,002$
Интенсивность флуоресценции N-(1-пирен)-малеимидла	$\lambda_{\text{возб}} = 340 \text{ нм}$ , $\lambda_{\text{рег}} = 395 \text{ нм}$	$0,455 \pm 0,015$	$0,459 \pm 0,027$	$0,439 \pm 0,020$	$0,472 \pm 0,023$	$0,503 \pm 0,017^*$	$0,484 \pm 0,020$	$0,521 \pm 0,013^*$
Интенсивность флуоресценции флуорескамина	$\lambda_{\text{возб}} = 383 \text{ нм}$ , $\lambda_{\text{рег}} = 485 \text{ нм}$	$0,282 \pm 0,020$	$0,274 \pm 0,023$	$0,331 \pm 0,015^*$	$0,286 \pm 0,026$	$0,276 \pm 0,006$	$0,281 \pm 0,015$	$0,275 \pm 0,013$

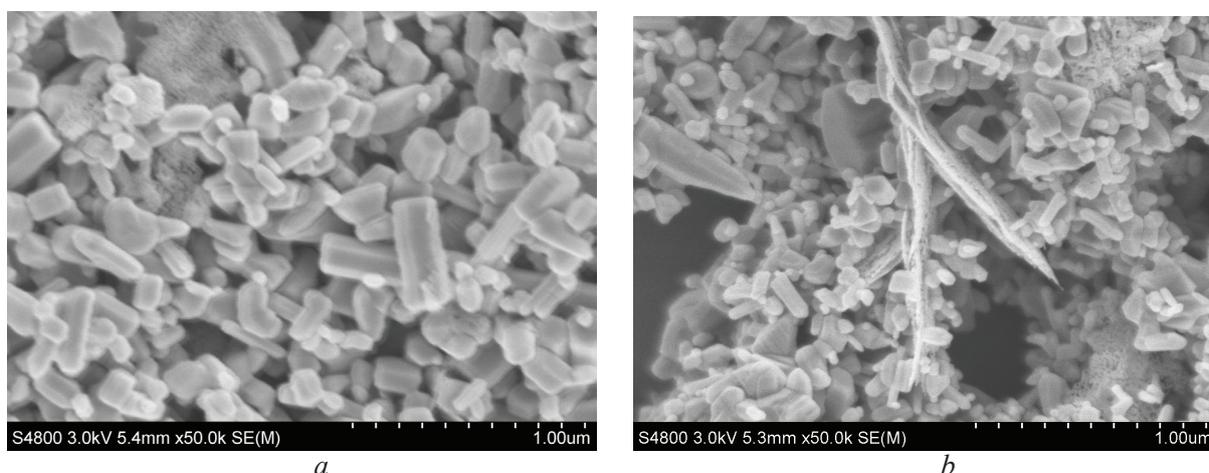
Примечание: данные представлены как  $x_{\text{cp}} \pm sd$ ,  $n = 5-6$ ; \* – различия по сравнению с контролем (интактные лимфоциты человека) достоверны  $p < 0,05$ .  
 Note: the data are presented as  $x_{\text{cp}} \pm sd$ ,  $n = 5-6$ ; \* – differences in contrast to control (human intact lymphocytes) are true  $p < 0.05$ .

флуоресценции N-(1-пирен)-малеимида в среднем на 4–13 % (таблица), который, как известно, при встраивании в цитоплазматическую мембрану взаимодействует с SH-группами белков и по интенсивности флуоресценции его продуктов можно судить об уровне сульфгидрильных групп на поверхности мембраны. В то же время при экспозиции клеток с наностержнями ZnO наблюдалась обратная тенденция – снижение интенсивности флуоресценции ПМ, что указывает на возможную инициацию окислительных процессов мембранных белков.

Исследование влияния наноструктурированного оксида цинка на уровень  $\text{NH}_2$ -групп на поверхности мембран лимфоцитов человека с помощью флуорескамина, взаимодействующего с доступными первичными аминами на поверхности клетки, продемонстрировало, что в случае экспозиции клеток с наночастицами ZnO сферической формы изменения количества  $\text{NH}_2$ -групп не происходит, а при взаимодействии с наностержнями ZnO в концентрации 50 мкг/мл регистрируется увеличение интенсивности флуоресценции флуорескамина в среднем на 15–20 % (таблица), что свидетельствует о возрастании доступных для флуоресцентного зонда аминогрупп на поверхности мембраны.

Параллельно нами была проведена оценка действия хлорида цинка, как источника  $\text{Zn}^{2+}$ , на вышеисследованные параметры, характеризующие структурно-функциональное состояние мембран лимфоцитов. Как видно из таблицы, инкубация суспензии ПМНК с хлоридом цинка в концентрациях 10 и 50 мкг/мл приводила к дозозависимому увеличению интенсивности флуоресценции N-(1-пирен)-малеимида в среднем на 10–20 %, а интенсивность флуоресценции флуорескамина не отличалась от значений, характерных для интактных клеток. Таким образом, эффект воздействия  $\text{Zn}^{2+}$  на белковую компоненту цитоплазматической мембраны сопоставим с таковым для ZnO NPs. При этом сравнительный анализ ответа липидной компоненты (по параметрам флуоресценции липофильных зондов: P и GP) плазматической мембраны ПМНК после инкубации с наноразмерным оксидом цинка и хлоридом цинка выявил однонаправленный характер их действия.

Одним из возможных объяснений столь разных мембранных эффектов действия наностержней и наночастиц оксида цинка может являться способность наноструктур на основе ZnO «отдавать» ионы цинка (англ.: ion-shedding effect), которые в высоких концентрациях способны запускать процессы программируемой клеточной гибели и влиять на физико-химические свойства компонентов (белков и липидов) цитоплазматической мембраны клеток, как было показано нами ранее на эритроцитах человека [14; 15]. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (рисунок), геометрические размеры используемых в работе наночастиц оксида цинка находились в диапазоне 30–100 нм, в то время как диаметр наностержней оксида цинка составлял 70–150 нм, а их длина не превышала 500 нм. Таким образом, можно предположить,



СЭМ-изображения наностержней (a) и наночастиц (b) оксида цинка, нанесенных на стеклянную подложку, в концентрации 1 мг/мл

SEM-images of zinc oxide nanorods (a) and nanoparticles (b) deposited on a glass substrate in concentration 1 mg/ml

что именно наночастицы оксида цинка имеют возможность проникать внутрь клетки, в то время как предполагаемым механизмом взаимодействия наностержней с клеткой является электростатическое взаимодействие или «прокалывание» цитоплазматической мембраны.

**Заключение.** Полученные результаты указывают на изменение физико-химического состояния компонентов мембран иммунокомпетентных клеток, подвергшихся воздействию разных форм наноразмерного оксида цинка. При этом стоит отметить, что более выраженные мембранотропные эффекты наблюдаются для ZnO NRs. Данный факт может являться результатом особенностей взаимодействия исследуемых форм наноматериала с поверхностью клетки, что вероятнее всего, вносит существенный вклад в ответ цитоплазматической мембраны на их воздействие.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность ст. науч. сотруднику Института атомной физики и спектроскопии Латвийского Университета (г. Рига, Латвия) канд. физ.-мат. наук Р. В. Витеру за предоставленные образцы наноструктурированного оксида цинка и помощь в проведении СЭМ-исследований. Работа поддержана грантом БРФФИ (№ Б17-128).

**Acknowledgements.** The authors are grateful to the Senior researcher of Institute of Atomic Physics and Spectroscopy of the University of Latvia (Riga, Latvia) Ph. D. R. V. Viter for the provided samples of nanostructured zinc oxide and assistance in conducting SEM-studies. This work was supported by the BRFFR (grant Б17-128).

### Список использованных источников

1. Xiong, H. M. ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery / H. M. Xiong // *Adv. Mater.* – 2013. – Vol. 25, N 37. – P. 5329–5335. <https://doi.org/10.1002/adma.201301732>
2. Imaging of zinc oxide nanoparticle penetration in human skin *in vitro* and *in vivo* / A. V. Zvyagin [et al.] // *J. Biomed. Opt.* – 2008. – Vol. 13, N 6. – P. 064031. <https://doi.org/10.1117/1.3041492>
3. Ultrasensitive detection of cytokines enabled by nanoscale ZnO arrays / V. Adalsteinsson [et al.] // *Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 80, N 17. – P. 6594–6601. <https://doi.org/10.1021/ac800747q>
4. Predictive value of *in vitro* assays depends on the mechanism of toxicity of metal oxide nanoparticles / W. S. Cho [et al.] // *Part Fibre. Toxicol.* – 2013. – Vol. 10, N 1. – P. 55. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-55>
5. Application of short-term inhalation studies to assess the inhalation toxicity of nanomaterials / R. Landsiedel [et al.] // *Part Fibre Toxicol.* – 2014. – Vol. 11, N 1. – P. 16. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-16>
6. Toxicity assessment of zinc oxide nanoparticles using sub-acute and sub-chronic murine inhalation models / A. Adamcakova-Dodd [et al.] // *Part Fibre Toxicol.* – 2014. – Vol. 11, N 1. – P. 15. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-15>
7. Particulate nature of inhaled zinc oxide nanoparticles determines systemic effects and mechanisms of pulmonary inflammation in mice / J. K. Chen [et al.] // *Nanotoxicology.* – 2014. – Vol. 9, N 1. – P. 43–53. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.886740>
8. *In vitro* mechanistic study towards a better understanding of ZnO nanoparticle toxicity / T. Buerki-Thurnherr [et al.] // *Nanotoxicology.* – 2012. – Vol. 7, N 4. – P. 402–416. <https://doi.org/10.3109/17435390.2012.666575>
9. Acute exposure to ZnO nanoparticles induces autophagic immune cell death / B. M. Johnson [et al.] // *Nanotoxicology.* – 2014. – Vol. 9, N 6. – P. 737–748. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.974709>
10. Zinc oxide nanoparticle induced autophagic cell death and mitochondrial damage via reactive oxygen species generation / K. N. Yu [et al.] // *Toxicol. in Vitro.* – 2013. – Vol. 27, N 4. – P. 1187–1195. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2013.02.010>
11. Evaluation of the cytotoxic and inflammatory potential of differentially shaped zinc oxide nanoparticles / B. C. Heng [et al.] // *Arch. Toxicol.* – 2011. – Vol. 85, N 12. – P. 1517–1528. <https://doi.org/10.1007/s00204-011-0722-1>
12. Effects of surface-modifying ligands on the colloidal stability of ZnO nanoparticle dispersions *in vitro* cytotoxicity test media / D. Kwon [et al.] // *Int. J. Nanomedicine.* – 2014. – Vol. 9, N 2. – P. 57–65. <https://doi.org/10.2147/ijn.s57924>
13. Jiang, W. Bacterial toxicity comparison between nano and micro-scaled oxide particles / W. Jiang, H. Mashayekhi, B. Xing // *Environ. Pollut.* – 2009. – Vol. 157, N 5. – P. 1619–1625. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.025>
14. Optical, nanostructural, and biophysical properties of Zn-induced changes in human erythrocyte membranes / A. Ya. Khairullina [et al.] // *Optics and Spectroscopy.* – 2011. – Vol. 110, N 4. – P. 534–540. <https://doi.org/10.1134/s0030400x11040138>
15. Harmaza, Y. M. Zinc essentiality and toxicity. Biophysical aspects / Y. M. Harmaza, E. I. Slobozhanina // *Biophysics.* – 2014. – Vol. 59, N 2. – P. 264–275. <https://doi.org/10.1134/s0006350914020092>

### References

1. Xiong H. M. ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 37, pp. 5329–5335. <https://doi.org/10.1002/adma.201301732>
2. Zvyagin A. V., Zhao X., Gierden A., Sanchez W., Ross J. A., Roberts M. S. Imaging of zinc oxide nanoparticle penetration in human skin *in vitro* and *in vivo*. *Journal of Biomedical Optics*, 2008, vol. 13, no. 6, pp. 064031. <https://doi.org/10.1117/1.3041492>
3. Adalsteinsson V., Parajuli O., Kepics S., Gupta A., Reeves W. B., Hahn J. I. Ultrasensitive detection of cytokines enabled by nanoscale ZnO arrays. *Analytical Chemistry*, 2008, vol. 80, no. 17, pp. 6594–6601. <https://doi.org/10.1021/ac800747q>

4. Cho W. S., Duffin R., Bradley M., Megson I. L., MacNee W., Lee J. K., Jeong J., Donaldson K. Predictive value of *in vitro* assays depends on the mechanism of toxicity of metal oxide nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology*, 2013, vol. 10, no. 1, pp. 55. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-55>
5. Landsiedel R., Ma-Hock L., Hofmann T., Wiemann M., Strauss V., Treumann S., Wohlleben W., Gröters S., Wiench K., van Ravenzwaay B. Application of short-term inhalation studies to assess the inhalation toxicity of nanomaterials. *Particle and Fibre Toxicology*, 2014, vol. 11, no. 1, pp. 16. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-16>
6. Adamcakova-Dodd A., Stebounova L. V., Kim J. S., Vorrink S. U., Ault A. P., O'Shaughnessy P. T., Grassian V. H., Thorne P. S. Toxicity assessment of zinc oxide nanoparticles using sub-acute and sub-chronic murine inhalation models. *Particle and Fibre Toxicology*, 2014, vol. 11, no. 1, pp. 15. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-15>
7. Chen J. K., Ho C. C., Chang H., Lin J. F., Yang C. S., Tsai M. H., Tsai H. T., Lin P. Particulate nature of inhaled zinc oxide nanoparticles determines systemic effects and mechanisms of pulmonary inflammation in mice. *Nanotoxicology*, 2014, vol. 9, no. 1, pp. 43–53. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.886740>
8. Buerki-Thurnherr T., Xiao L., Diener L., Arslan O., Hirsch C., Maeder-Althaus X., Grieder K., Wampfler B., Mathur S., Wick P., Krug H. F. *In vitro* mechanistic study towards a better understanding of ZnO nanoparticle toxicity. *Nanotoxicology*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 402–416. <https://doi.org/10.3109/17435390.2012.666575>
9. Johnson B. M., Fraietta J. A., Gracias D. T., Hope J. L., Stairiker C. J., Patel P. R., Mueller Y. M., McHugh M. D., Jablonowski L. J., Wheatley M. A., Katsikis P. D. Acute exposure to ZnO nanoparticles induces autophagic immune cell death. *Nanotoxicology*, 2014, vol. 9, no. 6, pp. 737–748. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.974709>
10. Yu K. N., Yoon T. J., Minai-Tehrani A., Kim J. E., Park S. J., Jeong M. S., Ha S. W., Lee J. K., Kim J. S., Cho M. H. Zinc oxide nanoparticle induced autophagic cell death and mitochondrial damage via reactive oxygen species generation. *Toxicology in Vitro*, 2013, vol. 27, no. 4, pp. 1187–1195. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2013.02.010>
11. Heng B. C., Zhao X., Tan E. C., Khamis N., Assodani A., Xiong S., Ruedl C., Ng K. W., Loo J. S. Evaluation of the cytotoxic and inflammatory potential of differentially shaped zinc oxide nanoparticles. *Archives of Toxicology*, 2011, vol. 85, no. 12, pp. 1517–1528. <https://doi.org/10.1007/s00204-011-0722-1>
12. Kwon D., Park J., Park J., Choi S. Y., Yoon T. H. Effects of surface-modifying ligands on the colloidal stability of ZnO nanoparticle dispersions *in vitro* cytotoxicity test media. *International Journal of Nanomedicine*, 2014, vol. 9, no. 2, pp. 57–65. <https://doi.org/10.2147/ijn.s57924>
13. Jiang W., Mashayekhi H., Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano and micro-scaled oxide particles. *Environmental Pollution*, 2009, vol. 157, no. 5, pp. 1619–1625. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.025>
14. Khairullina A. Ya., Ol'shanskaya T. V., Filimonenko D. S., Kozlova N. M., Garmaza Yu. M., Slobozhanina E. I. Optical, nanostructural, and biophysical properties of Zn-induced changes in human erythrocyte membranes. *Optics and Spectroscopy*, 2011, vol. 110, no. 4, pp. 534–540. <https://doi.org/10.1134/s0030400x11040138>
15. Harmaza Y. M., Slobozhanina E. I. Zinc essentiality and toxicity. Biophysical aspects. *Biophysics*, 2014, vol. 59, no. 2, pp. 264–275. <https://doi.org/10.1134/s0006350914020092>

### Информация об авторах

Гармаза Юлия Михайловна – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [garmaza@yandex.ru](mailto:garmaza@yandex.ru).

Тамашевский Александр Владимирович – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [tayzoe@mail.ru](mailto:tayzoe@mail.ru).

Слобожанина Екатерина Ивановна – член-корреспондент, д-р биол. наук, профессор, заведующая лабораторией. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [slobozhanina@ibp.org.by](mailto:slobozhanina@ibp.org.by).

### Information about the authors

Harmaza Yuliya Mikhailovna – Ph. D. (Biology), Leading researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [garmaza@yandex.ru](mailto:garmaza@yandex.ru).

Tamashevski Alexander Vladimirovich – Ph. D. (Biology), Leading researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [tayzoe@mail.ru](mailto:tayzoe@mail.ru).

Slobozhanina Ekaterina Ivanovna – Corresponding Member, D. Sc. (Biology), Professor, Head of Laboratory. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [slobozhanina@ibp.org.by](mailto:slobozhanina@ibp.org.by).

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 639.3.034.2; 575.174.015.3  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-79-86>

Поступило в редакцию 21.01.2019  
Received 21.01.2019

**А. Ю. Носова<sup>1</sup>, В. Н. Кипень<sup>1</sup>, А. И. Царь<sup>1</sup>, С. Н. Пантелей<sup>2</sup>, И. А. Савченко<sup>2</sup>,  
В. Д. Сенникова<sup>2</sup>, В. Ю. Агеец<sup>2</sup>, В. А. Лемеш<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт рыбного хозяйства, Минск, Республика Беларусь

**ПОЛИМОРФИЗМ МИКРОСАТЕЛЛИТНЫХ ЛОКУСОВ У БЕЛОГО  
(*HYPOPHthalmichthys MOLITRIX* VAL.)  
И ПЕСТРОГО (*HYPOPHthalmichthys NOBILIS* RICH.) ТОЛСТОЛОБИКОВ,  
ВЫРАЩИВАЕМЫХ В АКВАКУЛЬТУРЕ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

(Представлено академиком А. В. Кильчевским)

**Аннотация.** Дана оценка генетического разнообразия белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) и пестрого (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) толстолобиков, выращиваемых в аквакультуре на территории Республики Беларусь, по данным генотипирования 11 микросателлитных локусов – Hmo11, Hmo13, Hmo15, Hmo25, Hmo26, Hmo31, Hmo33, Hmo34, Hmo36, Hmo37, Hmo40. Рассчитаны следующие показатели: среднее число аллелей на локус, эффективное число аллелей, уровни ожидаемой и наблюдаемой гетерозиготности, значение информационного индекса Шеннона, индексы фиксации  $F_{IS}$  и  $F_{ST}$ . Полученные результаты свидетельствуют об умеренном (для пестрого толстолобика) и достаточно высоком (для белого толстолобика) генетическом разнообразии изученных выборок, что дает возможность выделить несколько групп для получения линейного материала и дальнейшего воспроизводства, в том числе товарной рыбы. Вместе с тем следует уделить особое внимание подбору пар производителей с учетом результатов молекулярно-генетического анализа. На основании молекулярно-генетического анализа пяти микросателлитных локусов предложена схема по дифференциации гибридных особей между пестрым и белым толстолобиками, что может быть использовано в качестве малоинвазивного экспресс-теста в селекционных и воспроизводительных программах для данных видов растительноядных рыб.

**Ключевые слова:** белый толстолобик, *Hypophthalmichthys molitrix* Val., пестрый толстолобик, *Hypophthalmichthys nobilis* Rich., микросателлитные локусы, генетическое разнообразие, аллель, гетерозиготность, индекс Шеннона, индексы фиксации  $F_{IS}$  и  $F_{ST}$

**Для цитирования.** Полиморфизм микросателлитных локусов у белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) и пестрого (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) толстолобиков, выращиваемых в аквакультуре в Республике Беларусь / А. Ю. Носова [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 79–86. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-79-86>

**Aliaksandra Yu. Nosova<sup>1</sup>, Viachaslau N. Kipen<sup>1</sup>, Nastassia I. Tsar<sup>1</sup>, Sergej N. Pantelej<sup>2</sup>, Irina A. Savchenko<sup>2</sup>,  
Violetta D. Sennikova<sup>2</sup>, Vladimir Yu. Ageyets<sup>2</sup>, Valentina A. Lemesh<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Fish Industry Institute, Minsk, Republic of Belarus

**POLYMORPHISM OF MICROSATELLITE LOCI IN SILVER  
(*HYPOPHthalmichthys MOLITRIX* VAL.) AND BIGHEAD (*HYPOPHthalmichthys NOBILIS* RICH.)  
CARPS GROWN IN AQUACULTURE IN THE REPUBLIC OF BELARUS**

(Communicated by Academician A. V. Kilchevsky)

**Abstract.** In this study, we evaluated the genetic diversity of silver (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) and bighead (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) carps grown in aquaculture in the territory of the Republic of Belarus. Genotyping was obtained for 11 STR-loci – Hmo11, Hmo13, Hmo15, Hmo25, Hmo26, Hmo31, Hmo33, Hmo34, Hmo36, Hmo37, and Hmo40. The following parameters were calculated: the average number of alleles per locus, the effective number of alleles, the levels of expected and observed heterozygosity, the value of the Shannon information index and the fixation indexes  $F_{IS}$  and  $F_{ST}$ . The obtained results indicate a moderate (for silver carp) and sufficiently high (for bighead carp) genetic diversity of the studied samples of carps up to the possibility to allocate several groups for subsequent work on obtaining linear material and further reproduction, including commercial fish. However, to achieve these goals, it is necessary to pay special attention to the selection of pairs of producers taking into account the results of molecular genetic analysis. The scheme for the differentiation

of hybrid individuals between silver and bighead carps and the use of molecular genetic analysis of STR-loci would be proposed. This approach can be used as a minimally invasive rapid test in breeding and reproductive programs for the studied fish species.

**Keywords:** silver carp, *Hypophthalmichthys molitrix* Val., bighead carp, *Hypophthalmichthys nobilis* Rich., short tandem repeat (STR), genetic diversity, allele, heterozygosity, Shannon index,  $F_{IS}$  fixation index,  $F_{ST}$  fixation index

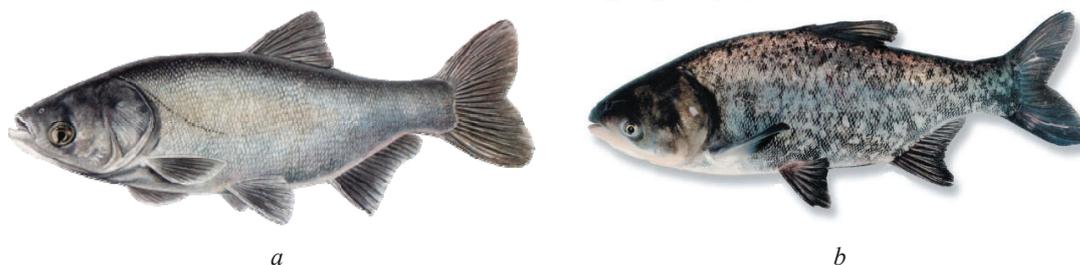
**For citation:** Nosova A. Yu., Kipen V. N., Tsar N. I., Pantelej S. N., Savchenko O. A., Sennikova V. D., Ageyets V. Yu., Lemesh V. A. Polymorphism of microsatellite loci in silver (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) and bighead (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) carps grown in aquaculture in the Republic of Belarus. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 79–86 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-79-86>

**Введение.** Дальневосточные растительноядные рыбы – экологическая группа видов, потребляющих первичную продукцию водоемов (фитопланктон и высшую водную растительность), практически не используемую карпом. К ним относятся белый (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) и пестрый (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) толстолобики (рисунок). Растительноядные рыбы обладают большой экологической пластичностью и высокими товарными качествами. В связи с этим они акклиматизированы во многих странах мира, расположенных на различных континентах. В производимой в аквакультуре рыбной продукции растительноядные рыбы занимают 18,6 % от продукции общемировой аквакультуры или 29,0 % от общемировой аквакультуры в пресной воде [1].

В Республике Беларусь работы по акклиматизации растительноядных рыб начаты в 1963 г. Исходные ремонтно-маточные стада рыб были завезены из Казахстана. Из их потомства впоследствии сформировано ремонтно-маточное стадо в отделении «Белоозерское» ОАО «Опытный рыбхоз «Селец», где и происходит воспроизводство. Однако при акклиматизации в новых условиях и одомашнивании диких видов рыб наблюдаются генетические и морфофизиологические изменения, снижается их гетерозиготность и жизнестойкость. Часто происходит близкородственное скрещивание из-за того, что производители имеют общее происхождение. В связи с этим высока вероятность инбридинга, что значительно снижает рыболовные результаты. При сравнении диких и искусственных (заводских) популяций карпа из разных частей ареала показано, что максимальные оценки генетической изменчивости характерны для природных аутбредных популяций [2]. При искусственном воспроизводстве наблюдается снижение уровня полиморфизма за счет эффекта основателя и значительного инбридинга. Для оценки генетического разнообразия белого и пестрого толстолобиков активно используется полиморфизм микросателлитных локусов (англ. Short Tandem Repeat, STR) [3–7].

В условиях коммерческой аквакультуры с довольно высокой частотой происходит скрещивание между белым (БТ) и пестрым (ПТ) толстолобиками. Предполагается, что дальнейшая межвидовая гибридизация и последующая интрогрессия между этими видами в аквакультуре будут иметь негативные последствия для маточных и ремонтных стад, а также для эффективности их применения в аквакультуре [7]. По данным М. У. Миа и соавт., аллельные вариации по ряду микросателлитных локусов позволяют различать белого и пестрого толстолобиков малоинвазивными методами, сводя к минимуму ошибки идентификации по фенотипическим признакам [7].

Цель исследования – охарактеризовать генетическое разнообразие белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) и пестрого (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) толстолобиков, выращиваемых в аква-



Внешний вид белого (a) и пестрого (b) толстолобиков  
Appearance of silver (a) and bighead (b) silver carp

культуре в Республике Беларусь, по результатам генотипирования 11 STR-локусов и оценить их дифференцирующий потенциал для идентификации гибридных особей.

**Материалы и методы исследования.** Материалом для исследований служили образцы тканей (участок хвостового плавника) от 129 производителей растительноядных рыб (ПТ – 63 особи, БТ – 66 особей) и от 90 сеголеток (ПТ – 61, БТ – 29), разводимых в аквакультуре в отделении «Белоозерское» ОАО «Опытный рыбхоз «Селец».

Проведен анализ разнообразия аллелей по одиннадцати STR-локусам – Hmo11, Hmo13, Hmo15, Hmo25, Hmo26, Hmo31, Hmo33, Hmo34, Hmo36, Hmo37, Hmo40 [7; 8]. ПЦР проводили в 25 мкл реакционной смеси, содержащей буфер для Taq-полимеразы (650 mM Трис-НСl, 166 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 % Твин 20, рН 8,8), 0,2 mM дНТФ, 2,5 пМ каждого праймера, 2,5 mM MgCl<sub>2</sub>, 0,5 ед. High-Fidelity ДНК-полимеразы (ОДО «Праймтех»), 10–20 нг исследуемой ДНК. Температурный режим соответствовал [7; 8]. Электрофоретическое разделение продуктов амплификации проводили с использованием системы капиллярного электрофореза ABI PRISM 3500 Genetic analyzer относительно маркера молекулярного веса Orange 500 DNA Size Standard (Nimagen), определение длин аллелей осуществляли с использованием программного обеспечения GeneMarker 5. Для статистической обработки данных использовали специализированное программное обеспечение GenAIEx v.6.5 [9], STRUCTURE v.2.3.4 [10], PAST v.3.17 [11] и POPHELPER v1.0.10 [12].

**Результаты и их обсуждение.** Нами показано, что для производителей ПТ в 11 исследованных STR-локусах было идентифицировано 73 аллеля, для БТ – 108 аллелей. Число аллелей в каждом локусе варьировало от 2 до 15 для ПТ и от 6 до 14 для БТ, при среднем значении  $6,636 \pm 1,038$  и  $9,818 \pm 0,761$  аллелей на локус соответственно (табл. 1, 2).

Для сеголеток аллельное разнообразие было менее выраженным: для ПТ выявлено 53 аллеля (в садке № 57, ПТ-57) и 44 аллеля (в садке № 60, ПТ-60), для БТ – 65 аллелей (в садке № 52, БТ-52) (табл. 1). Число аллелей в каждом локусе варьировало от 1 до 12 для ПТ-57 и от 2 до 8 для ПТ-60, при среднем значении  $4,818 \pm 0,923$  и  $4,000 \pm 0,467$  аллеля на локус соответственно. Среди сеголеток БТ число аллелей в каждом локусе варьировало от 3 до 9, при среднем значении  $5,909 \pm 0,547$  аллеля на локус (табл. 2).

Для производителей ПТ наибольшее число аллелей наблюдалось в локусах Hmo26, Hmo25 и Hmo31 (табл. 1), для БТ – в локусах Hmo37, Hmo26, Hmo33, Hmo25, Hmo36 (табл. 2). Среди сеголеток ПТ STR-локус Hmo26 также был наиболее полиморфным из всех 11 локусов (табл. 1). Среди сеголеток БТ наиболее полиморфными оказались STR-локусы Hmo37, Hmo26 и Hmo33 (табл. 2). Для некоторых высокополиморфных у производителей ПТ и БТ STR-локусов (например, Hmo25, Hmo31, Hmo15) число эффективных аллелей оказалось значительно меньше, чем количество выявленных аллелей. Данный факт объясняется наличием в локусах редких аллелей с частотой встречаемости менее 5,0 %. В частности, у производителей ПТ нами было идентифицировано 29 редких аллелей (или 39,73 % от всех выявленных аллелей), у БТ – 50 (46,30 %) аллелей.

Среднее значение индекса Шеннона (I), который отражает сложность структуры сообщества по данным количественной представленности объектов в популяции (изменяется от 0 до 5), и рассчитанного для всех 11 STR-локусов, составляет  $1,209 \pm 0,158$  для производителей ПТ и  $1,716 \pm 0,142$  для производителей БТ, что указывает на среднюю сложность структуры сообществ исследованных выборок. Наименьшие значения показателя наблюдаемой гетерозиготности (H<sub>o</sub>) для производителей ПТ были отмечены для Hmo15 (при генотипировании выявлены только гомозиготные особи), Hmo34 и Hmo40 (табл. 1), для производителей БТ – для Hmo15 и Hmo25 (табл. 2). Данный факт свидетельствует о незначительной вариабельности генетических признаков, однако при условии того факта, что для ПТ и БТ могут быть представлены различные аллельные варианты, значимость генотипирования по данным STR-локусам возрастает, если необходимо дифференцировать ПТ и БТ, а также гибридные особи.

$F_{IS}$  – индивидуальный индекс фиксации, который указывает на редукцию гетерозиготности из-за неслучайного спаривания, и означает меру отклонения генотипических частот от таковых при HWE (Hardy–Weinberg equilibrium) внутри субпопуляций с точки зрения недостатка или избытка гетерозигот. При  $F_{IS} > 0$  имеет место дефицит гетерозиготных особей (родственное спаривание); при  $F_{IS} < 0$  – избыток гетерозигот (неродственное спаривание); при  $F_{IS} = 0$  – случай-

Таблица 1. Генетическая характеристика производителей и сеголеток ПТ по 11 STR-локусам ДНК

Table 1. Genetic characteristic of producers and fingerlings of monley and white silver carp through 11 STR-loci of DNA

STR	Na	Ne	I	Ho	He	$F_{IS}$
<i>ПТ (производители*)</i>						
Hmo11	7	4,841	1,661	0,650	0,793	0,181
Hmo13	7	2,560	1,177	0,225	0,609	0,631
Hmo15	2	1,973	0,686	0	0,493	1
Hmo25	9	2,098	1,213	0,370	0,523	0,294
Hmo26	15	6,751	2,263	0,575	0,852	0,325
Hmo31	8	2,522	1,284	0,333	0,603	0,448
Hmo33	5	1,136	0,311	0,104	0,120	0,130
Hmo34	4	2,032	0,821	0,025	0,508	0,951
Hmo36	7	4,320	1,595	0,953	0,769	-0,241
Hmo37	5	2,885	1,258	0,400	0,653	0,388
Hmo40	4	2,475	1,025	0,047	0,596	0,922
<i>ПТ-57 (сеголетки, 57 садок)</i>						
Hmo11	3	2,442	0,981	0,556	0,591	0,059
Hmo13	6	3,290	1,397	0,731	0,696	-0,050
Hmo15	1	1	0	0	0	-
Hmo25	3	2,301	0,952	0,517	0,565	0,085
Hmo26	12	5,262	1,993	1	0,810	-0,235
Hmo31	7	2,691	1,333	0,586	0,628	0,067
Hmo33	3	1,232	0,379	0,207	0,188	-0,098
Hmo34	5	1,690	0,810	0,214	0,408	0,475
Hmo36	3	2,386	0,957	0,655	0,581	-0,128
Hmo37	7	2,859	1,359	0,556	0,650	0,146
Hmo40	3	1,192	0,352	0,034	0,161	0,786
<i>ПТ-60 (сеголетки, 60 садок)</i>						
Hmo11	3	2,826	1,069	0,833	0,646	-0,290
Hmo13	3	1,456	0,543	0,379	0,313	-0,211
Hmo15	2	1,430	0,478	0,368	0,301	-0,226
Hmo25	4	1,205	0,399	0,182	0,170	-0,067
Hmo26	8	4,699	1,734	0,864	0,787	-0,097
Hmo31	4	1,956	0,904	0,182	0,489	0,628
Hmo33	4	3,267	1,272	0,895	0,694	-0,289
Hmo34	3	1,909	0,725	0,733	0,476	-0,540
Hmo36	4	1,857	0,906	0,381	0,461	0,174
Hmo37	5	4,083	1,480	0,897	0,755	-0,187
Hmo40	4	2,527	1,082	0,714	0,604	-0,182

Примечания: \* – по результатам генотипирования 11 STR-локусов в анализируемой выборке отсутствуют гибридные особи; Na – количество выявленных аллелей, Ne – количество эффективных аллелей, I – информационный индекс Шеннона, Ho – наблюдаемая гетерозиготность, He – ожидаемая гетерозиготность,  $F_{IS}$  – индекс фиксации.

Notes: \* – hybrid individuals are excluded; Na – no. of Different Alleles, Ne – no. of Effective Alleles; I – Shannon's Information Index; Ho – Observed Heterozygosity; He – Expected Heterozygosity;  $F_{IS}$  – Fixation Index.

ное спаривание. Наибольшие рассчитанные значения коэффициента  $F_{IS}$  для производителей ПТ были показаны для локусов Hmo15, Hmo34 и Hmo40, при среднем значении по 11 STR-локусам  $0,457 \pm 0,117$  (табл. 1). Для производителей БТ наибольшее значение  $F_{IS}$  выявлено для локуса Hmo25 при среднем значении  $0,202 \pm 0,072$  (табл. 2).

В целом для производителей БТ показатели среднего числа аллелей на локус, эффективного числа аллелей, значения информационного индекса Шеннона, уровни ожидаемой и наблюдаемой гетерозиготности статистически значимо выше, чем для ПТ ( $p < 0,001$ ). Коэффициент же  $F_{IS}$  для

Т а б л и ц а 2. Генетическая характеристика производителей и сеголеток БТ по 11 STR-локусам ДНК

Table 2. Genetic characteristic of producers and fingerlings of white silver carp through 11 STR-loci of DNA

STR	Na	Ne	I	Ho	He	$F_{IS}$
БТ (производители*)						
Hmo11	6	3,215	1,422	0,490	0,689	0,289
Hmo13	9	7,205	2,056	0,784	0,861	0,089
Hmo15	8	1,517	0,821	0,227	0,341	0,333
Hmo25	11	3,452	1,575	0,238	0,710	0,665
Hmo26	12	5,147	1,979	0,615	0,806	0,236
Hmo31	10	4,990	1,914	0,714	0,800	0,107
Hmo33	12	6,324	2,064	0,825	0,842	0,020
Hmo34	9	4,556	1,755	0,571	0,781	0,268
Hmo36	11	3,727	1,662	0,955	0,732	-0,305
Hmo37	14	11,211	2,502	0,680	0,911	0,253
Hmo40	6	2,423	1,123	0,429	0,587	0,270
БТ-52 (сеголетки, 52 садок)						
Hmo11	6	3,645	1,475	0,704	0,726	0,030
Hmo13	5	2,641	1,125	0,741	0,621	-0,192
Hmo15	3	2,280	0,904	0,654	0,561	-0,165
Hmo25	6	3,005	1,309	0,360	0,667	0,460
Hmo26	8	5,261	1,819	0,615	0,810	0,240
Hmo31	6	3,388	1,438	0,840	0,705	-0,192
Hmo33	8	5,365	1,850	1	0,814	-0,229
Hmo34	4	1,505	0,664	0,143	0,335	0,574
Hmo36	5	2,156	1,092	0,577	0,536	-0,076
Hmo37	9	6,969	2,037	0,821	0,857	0,041
Hmo40	5	1,572	0,778	0,385	0,364	-0,057

Примечания: \* – по результатам генотипирования 11 STR-локусов в анализируемой выборке отсутствуют гибридные особи; Na – количество выявленных аллелей, Ne – количество эффективных аллелей, I – информационный индекс Шеннона, Ho – наблюдаемая гетерозиготность, He – ожидаемая гетерозиготность,  $F_{IS}$  – индекс фиксации.

Note: \* – hybrid individuals are excluded; Na – no. of Different Alleles, Ne – no. of Effective Alleles, I – Shannon's Information Index, Ho – Observed Heterozygosity, He – Expected Heterozygosity,  $F_{IS}$  – Fixation Index.

производителей ПТ оказался ниже ( $p < 0,001$ ), чем для БТ. Данные результаты позволяют сделать заключение, что генетическое разнообразие производителей БТ больше, чем для ПТ.

В результате проведенного анализа субпопуляционной структуры исследуемых групп толстолобиков с использованием моделирования в STRUCTURE v.2.3.4 [10] по результатам генотипирования для 11 STR-локусов показано, что имеется два четко выраженных кластера ( $K = 2$ ). Точность классификации подавляющего большинства особей в пределах группы «Пестрый толстолобик (ПТ)» (44 особи из 47, включенных в анализ) варьировала в пределах  $99,8 \pm 0,1 \%$ , аналогичный показатель для особей в пределах группы «Белый толстолобик (БТ)» (45/46) –  $99,7 \pm 0,3 \%$  (результаты усреднены на основании 10 итераций). При значении  $K = 3$  в группе «БТ» представляется возможным выделить уже 2 субкластера, для группы «ПТ» данное подразделение наблюдается только при  $K = 5$ . Данный факт еще раз подтверждает полученные нами данные о более высоком генетическом разнообразии производителей БТ в сравнении с ПТ. В первом кластере – «ПТ» – было выявлено три особи, вероятность отнесения которых к группе колебалась в пределах 43,0–46,9%; во втором кластере – «БТ» – выявлена одна особь, вероятность отнесения которой к группе составила 36,3%. Предположительно, данные четыре особи являются гибридами между ПТ и БТ.

Из 11 STR-локусов, используемых в рамках данного исследования, наибольшим потенциалом для решения задачи по дифференциации белого и пестрого толстолобиков обладают те, для которых рассчитанные значения  $F_{ST}$  являются максимальными. Наибольшие рассчитанные зна-

чения  $F_{ST}$  показаны для пяти STR-локусов – Hmo15 (0,5235), Hmo33 (0,4957), Hmo40 (0,3500), Hmo25 (0,3365) и Hmo31 (0,2458). Аллельные диапазоны в данных локусах для групп «ПТ» и «БТ» либо не пересекаются (например, для Hmo40), либо представленность мажорных аллелей значительно различается. На основании полученных данных был проведен повторный анализ субпопуляционной структуры исследуемых двух групп толстолобиков с использованием программы STRUCTURE v.2.3.4, но по результатам генотипирования только 5 из 11 STR-локусов. Установлено, что точность классификации (отнесения к одной из двух групп) оказалась сопоставима с результатами, полученными с использованием 11 STR-локусов – точность дифференциации ПТ составила  $99,5 \pm 0,3$  %, БТ –  $99,4 \pm 0,8$  %. В частности, как и на основе анализа всех 11 STR-локусов, так и при использовании только пяти STR-локусов были выявлены 4 гибридные особи.

**Заключение.** Для Республики Беларусь белый и пестрый толстолобики являются интродуцированными видами. Исследования генетического разнообразия и быстрой адаптации интродуцированных видов дают важную информацию о причинах того, как чужеродные виды становятся инвазивными. В подобных условиях виды часто испытывают «эффект основателя» и демонстрируют снижение генетического разнообразия внутри популяций, а также усиление изоляции от прочих популяций. Адаптивная эволюция видов, привнесенных в новые места обитания, часто сопровождается генетическими изменениями [3; 4]. Изучение генетической изменчивости в искусственных популяциях представляет интерес не только для фундаментальных исследований биоразнообразия, но и для практического применения при доместикации новых видов в условиях рыбного хозяйства.

Несмотря на то что изученные популяции белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) и пестрого (*Hypophthalmichthys nobilis* Rich.) толстолобиков, разводимые в отделении «Белоозерское» ОАО «Опытный рыбхоз «Селец», можно считать в достаточно выраженной степени инбредными (с учетом истории селекции и разведения в Республике Беларусь), нами выявлены относительно высокие показатели наблюдаемой гетерозиготности как в популяции производителей БТ, так и сеголеток, а также умеренные показатели наблюдаемой гетерозиготности для ПТ. Учитывая, что сеголетки ПТ и БТ получены от малого числа производителей, умеренные (для ПТ) и средние (для БТ) показатели среднего числа аллелей на locus ( $N_a$ ), эффективного числа аллелей ( $N_e$ ), наблюдаемой гетерозиготности ( $H_o$ ) и значения информационного индекса Шеннона ( $I$ ) свидетельствуют о достаточном генетическом потенциале исследованных производителей. Исходя из того, что потенциал – это нереализованная возможность, генетический потенциал исследованных производителей толстолобиков может быть охарактеризован как степень возможной передачи потомству продуктивных качеств.

Особенностью доместикации белого и пестрого толстолобиков, отличающей их от традиционного объекта рыбоводства – карпа, является способ их воспроизводства. В прудовых условиях эти рыбы не размножаются, и их разведение основывается лишь на физиологическом методе стимуляции созревания с применением гормональных препаратов. Известно, что в условиях коммерческой аквакультуры с довольно высокой частотой происходит скрещивание между белым и пестрым толстолобиками, а дальнейшая межвидовая гибридизация и последующая интрогрессия между этими видами может иметь губительные последствия для маточных и ремонтных стад.

Анализ субпопуляционной структуры исследуемых двух групп толстолобиков позволил сделать заключение, что на основании результатов генотипирования по 11 STR-локусам точность классификации особей пестрого толстолобика составляет  $99,8 \pm 0,1$  %, особей белого толстолобика –  $99,7 \pm 0,3$  %. Точность классификации сохраняется и при генотипировании только 5 STR-локусов, дифференцирующий потенциал которых по данным  $F_{ST}$  был наибольшим. Таким образом, генотипирование по пяти STR-локусам позволяет с высокой точностью выявлять гибридные особи между пестрым и белым толстолобиками, что может быть использовано в качестве малоинвазивного экспресс-теста в селекционных и воспроизводительных программах по выращиванию в аквакультуре данных видов растительноядных рыб.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках мероприятия 21 «Разработать и внедрить технологию генетической идентификации растительноядных и лососевых видов рыб» подпрограммы 1 «Инновационные биотехнологии–2020» ГП «Научно-технологические технологии и техника» на 2016–2020 гг.

**Conflict of interests.** The authors declare no conflict of interests.

**Acknowledgements.** The work is done within the framework of the plan 21 “Developing and introducing the technology of genetic identification of vegetable and salmon fish” of subprogram 1 “Innovation Biotechnologies–2020” of the State Program “Science-Consuming Technologies and Technique” for the period 2016–2020.

### Список использованных источников

1. Contributing to food security and nutrition for all: The state of world fisheries and aquaculture. – Rome, 2016. – 190 p.
2. Власов, В. А. Сохранение и восстановление генофонда рыб аквакультуры России / В. А. Власов, Н. И. Маслова, А. Д. Павлов // Изв. Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2012. – № 5. – С. 83–92.
3. A second-generation genetic linkage map for bighead carp (*Aristichthys nobilis*) based on microsatellite markers / C. Zhu [et al.] // Anim. Genet. – 2014. – Vol. 45, N 5. – P. 699–708. <https://doi.org/10.1111/age.12194>
4. Microsatellite genetic diversity and differentiation of native and introduced grass carp populations in three continents / Q. Chen [et al.] // Genetica. – 2012. – Vol. 140, N 4–6. – P. 115–123. <https://doi.org/10.1007/s10709-012-9663-8>
5. Залепухин, В. В. Оптимизация оценки качества производителей карповых рыб в аквакультуре / В. В. Залепухин. – Астрахань, 2009. – 48 с.
6. Федорова, Н. Н. Некоторые диагностические аспекты концепции эндогенной разнокачественности / Н. Н. Федорова, В. В. Залепухин // Вестн. Астраханского государственного технического университета. – 2007. – № 3. – С. 51–55.
7. Detection of hybridization between Chinese carp species (*Hypophthalmichthys molitrix* and *Aristichthys nobilis*) in hatchery broodstock in Bangladesh, using DNA microsatellite loci / M. Y. Mia [et al.] // Aquaculture. – 2005. – Vol. 247, N 1–4. – P. 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2005.02.018>
8. Characterization of microsatellite loci in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*), and cross-amplification in other cyprinid species / A. A. Gheyas [et al.] // Mol. Ecol. Notes. – 2006. – Vol. 6, N 3. – P. 656–659. <https://doi.org/10.1111/j.1471-8286.2006.01288.x>
9. Peakall, R. GenA1Ex 6.5: genetic analysis in Excel. Population genetic software for teaching and research—an update / R. Peakall, P. E. Smouse // Bioinformatics. – 2012. – Vol. 28, N 19. – P. 2537–2539. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/bts460>
10. Pritchard, J. K. Inference of Population Structure Using Multilocus Genotype Data / J. K. Pritchard, M. Stephens, P. Donnelly // Genetics. – 2000. – Vol. 155, N 2. – P. 945–959.
11. Hammer, Ø. Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis / Ø. Hammer, D. A. T. Harper, P. D. Ryan // Palaeontologia Electronica. – 2001. – Vol. 4, N 1. – P. 1–9.
12. Francis, R. M. Pophelper: an R package and web app to analyse and visualize population structure / R. M. Francis // Mol. Ecol. Resour. – 2017. – Vol. 17, N 1. – P. 27–32. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.12509>

### References

1. *Contributing to food security and nutrition for all: The state of world fisheries and aquaculture*. Rome, 2016. 190 p.
2. Vlasov V. A., Maslova N. I., Pavlov A. D. Both preservation and genepool recovery in fish of russian aquaculture. *Izvestiya Timiryazevskoi sel'skokhozyaistvennoi akademii = Proceedings of the Timiryazev Agricultural Academy*, 2012. no. 5, pp. 83–92 (in Russian).
3. Zhu C., Tong J., Yu X., Guo W., Wang X., Liu H., Feng X., Sun Y., Liu L., Fu B. A second-generation genetic linkage map for bighead carp (*Aristichthys nobilis*) based on microsatellite markers. *Animal Genetics*, 2014, vol. 45, no. 5, pp. 699–708. <https://doi.org/10.1111/age.12194>
4. Chen Q., Wang C., Lu G., Zhao J., Chapman D. C., Zsigmond J., Li S. Microsatellite genetic diversity and differentiation of native and introduced grass carp populations in three continents. *Genetica*, 2012, vol. 140, no. 4–6, pp. 115–123. <https://doi.org/10.1007/s10709-012-9663-8>
5. Zalepuhin V. V. *Optimization of estimating the quality of producers of carp in aquaculture*. Astrahan, 2009. 48 p. (in Russian).
6. Fedorova N. N., Zalepuhin V. V. Some diagnostic aspects of endogenous heterogeneity conception. *Vestnik of Astrakhan State Technical University = Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2007, no. 3, pp. 51–55 (in Russian).
7. Mia M. Y., Taggart J. B., Gilmour A. E., Gheyas A. A., Das T. K., Kohinoor A. H. M., Rahman M. A., Sattar M. A., Husain M. G., Mazid M. A., Penman D. J., McAndrew B. J. Detection of hybridization between Chinese carp species (*Hypophthalmichthys molitrix* and *Aristichthys nobilis*) in hatchery broodstock in Bangladesh, using DNA microsatellite loci. *Aquaculture*, 2005, vol. 247, no. 1–4, pp. 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2005.02.018>
8. Cheyas A. A., Cairney M., Gilmour A. E., Sattar M. A., Das T. K., McAndrew B. J., Penman D. J., Taggart J. B. Characterization of microsatellite loci in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*), and cross-amplification in other cyprinid species. *Molecular Ecology Resources*, 2006. vol. 6, no. 3, pp. 656–659. <https://doi.org/10.1111/j.1471-8286.2006.01288.x>

9. Peakall R., Smouse P. E. GenA1Ex 6.5: genetic analysis in Excel. Population genetic software for teaching and research-an update. *Bioinformatics*, 2012, vol. 28, no. 19, pp. 2537–2539. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/bts460>

10. Pritchard J. K., Stephens M., Donnelly P. Inference of Population Structure Using Multilocus Genotype Data. *Genetics*, 2000, vol. 155, no. 2, pp. 945–959.

11. Hammer Ø., Harper A. T., Ryan P. D. Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 2001, vol. 4, no. 1, pp. 1–9.

12. Francis R. M. Pophelper: an R package and web app to analyse and visualize population structure. *Molecular Ecology Resources*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 27–32. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.12509>

### Информация об авторах

*Носова Александра Юрьевна* – науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.nosova@igc.by.

*Кипень Вячеслав Николаевич* – канд. биол. наук, науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v.kipen@igc.by.

*Царь Анастасия Ивановна* – мл. науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.tsar@igc.by.

*Пантелей Сергей Николаевич* – канд. с.-х. наук, заведующий лабораторией. Институт рыбного хозяйства (ул. Стебенева, 22, 220024, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pantsialei@yandex.ru.

*Савченко Ирина Андреевна* – мл. науч. сотрудник. Институт рыбного хозяйства (ул. Стебенева, 22, 220024, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irina.ryba1501@yandex.ru.

*Сенникова Виолетта Дмитриевна* – ст. науч. сотрудник. Институт рыбного хозяйства (ул. Стебенева, 22, 220024, Минск, Республика Беларусь). E-mail: violetta5757@mail.ru.

*Агеец Владимир Юльянович* – д-р с.-х. наук, профессор, директор. Институт рыбного хозяйства (ул. Стебенева, 22, 220024, Минск, Республика Беларусь). E-mail: belniirh@tut.by.

*Лемеш Валентина Александровна* – канд. биол. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v.lemesh@igc.by.

### Information about the authors

*Nosova Aliaksandra Yurevna* – Researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.nosova@igc.by.

*Kipen Viachaslau Nikolaevich* – Ph. D. (Biology), Researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.kipen@igc.by.

*Tsar Nastassia Ivanovna* – Junior researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.tsar@igc.by.

*Pantelej Sergej Nikolaevich* – Ph. D. (Agrarian), Head of the Laboratory. Fish Industry Institute (22, Stebenev Str., 220024, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pantsialei@yandex.ru.

*Savchenko Irina Andreevna* – Junior researcher. Fish Industry Institute (22, Stebenev Str., 220024, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irina.ryba1501@yandex.ru.

*Sennikova Violetta Dmitrievna* – Senior researcher. Fish Industry Institute (22, Stebenev Str., 220024, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: violetta5757@mail.ru.

*Ageyets Vladimir Yulyanovich* – D. Sc. (Agrarian), Professor, Director. Fish Industry Institute (22, Stebenev Str., 220024, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: belniirh@tut.by.

*Lemesh Valentina Alexandrovna* – Ph. D. (Biology), Assistant professor, Head of the Laboratory. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.lemesh@igc.by.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**НАУКИ О ЗЕМЛЕ**  
**EARTH SCIENCES**

УДК 504.064.3:546.296  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-87-95>

Поступило в редакцию 26.07.2018  
Received 26.07.2018

**И. В. Жук<sup>1</sup>, академик А. К. Карабанов<sup>2</sup>, А. А. Сафронова<sup>1</sup>, Т. Г. Леонтьева<sup>1</sup>,  
А. А. Суходольская<sup>1</sup>, К. В. Гусак<sup>1</sup>, Ж. А. Лукашевич<sup>1</sup>, Л. Л. Василевский<sup>1</sup>, Л. В. Липницкий<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Могилевский областной центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья, Могилев, Республика Беларусь*

**КОНЦЕНТРАЦИЯ РАДОНА В ВОЗДУХЕ ПОМЕЩЕНИЙ ВИТЕБСКОЙ,  
МОГИЛЕВСКОЙ И ГОМЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТЕЙ БЕЛАРУСИ  
И ОЦЕНКА ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РАДОНОМ**

**Аннотация.** В работе представлены систематизированные данные о концентрации радона в воздухе помещений на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей Беларуси и проведена оценка вклада радона в годовую эффективную дозу облучения населения данных областей. Исследования проводились с использованием интегрального метода пассивной трековой радиометрии с применением твердотельных трековых детекторов альфа-частиц. По результатам измерений объемной активности радона актуализирована геоинформационная база данных и построена карта распределения значений среднегодовой эквивалентной равновесной объемной активности радона в воздухе помещений на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей. Анализ полученных результатов выявил 2,3, 1,3 и 0,4 % зданий соответственно в Витебской, Могилевской и Гомельской областях, в которых превышен нормируемый в Республике Беларусь уровень среднегодовой эквивалентной равновесной объемной активности радона в 200 Бк/м<sup>3</sup>. Для эффективного планирования дальнейших исследований построены карты распределения количества измерений по административным районам исследуемых областей. Анализ значений средних эффективных доз облучения населения «чернобыльскими» радионуклидами и радоном показал, что основной вклад в облучение населения Витебской, Могилевской и Гомельской областей вносит радон.

**Ключевые слова:** радон, объемная активность, эквивалентная равновесная объемная активность, эффективная доза, облучение населения

**Для цитирования:** Концентрация радона в воздухе помещений Витебской, Могилевской и Гомельской областей Беларуси и оценка дозы облучения населения радоном / И. В. Жук [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 87–95. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-87-95>

**Igor V. Zhuk<sup>1</sup>, Academician Aleksandr K. Karabanov<sup>2</sup>, Anastasiya A. Safronava<sup>1</sup>, Tatiana G. Leontieva<sup>1</sup>,  
Anastasiya A. Sukhadolskaya<sup>1</sup>, Kristina V. Husak<sup>1</sup>, Janna A. Lukashevich<sup>1</sup>, Lev L. Vasilevskij<sup>1</sup>, Leonid V. Lipnitskij<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*Mogilev Regional Center for Hygiene, Epidemiology and Public Health, Mogilev, Republic of Belarus*

**INDOOR RADON CONCENTRATIONS IN THE VITEBSK, MOGILEV AND GOMEL REGIONS  
OF BELARUS AND ASSESSMENT OF THE RADON DOSE FOR THE POPULATION**

**Abstract.** The summarized data on indoor radon concentrations and estimated effective radon doses in the Vitebsk, Mogilev and Gomel regions of Belarus are presented. The passive track detector method was used to carry out the indoor radon monitoring. The measurement results are summarized in the geoinformation database. The map of the annual radon equivalent equilibrium concentrations distribution in administrative districts was created. The analysis of the results revealed that

in 2.3, 1.3 and 0.4 % of dwelling of the Vitebsk, Mogilev and Gomel region correspondingly, the indoor radon equivalent equilibrium concentration exceeded the regulatory established limit of 200 Bq/m<sup>3</sup>. For effective planning of further radon monitoring, maps of absolute and relative number of measurements per administrative district were built. The calculated effective radon doses for the population and comparison to those from the “Chernobyl” radionuclides showed that radon is the main contributor to the public exposure.

**Keywords:** radon, volumetric activity, equivalent equilibrium volumetric activity, effective dose, population exposure

**For citation:** Zhuk I. V., Karabanov A. K., Safronava A. A., Leontieva T. G., Sukhadolskaya A. A., Husak K. V., Lukashovich J. A., Vasilevskij L. L., Lipnitskij L. V. Indoor radon concentrations in the Vitebsk, Mogilev and Gomel regions of Belarus and assessment of the radon dose for the population. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 87–95 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-87-95>

**Введение.** Оценка доз облучения населения от различных источников ионизирующего излучения является одним из основных критериев для принятия решений при проведении мероприятий по радиационной защите населения. Доминирующий вклад в суммарную дозу облучения населения от всех природных и техногенных источников ионизирующего излучения вносит природный радиоактивный газ – радон-222 и его дочерние продукты распада (ДПР). Облучение радоном относится к ситуации существующего облучения, поскольку его источником являются неизменные концентрации естественных радионуклидов в земной коре. Значительная вариативность объемной активности радона в воздухе помещений обусловлена главным образом геологией территории и факторами, влияющими на разницу давлений снаружи и внутри здания, такими как скорость воздухообмена, отопление здания и метеорологические условия. В то время как концентрация радона, поступившего из почвы, быстро разбавляется в наружном воздухе, в закрытых помещениях этого не происходит и в зависимости от скорости вентиляции газообразный радон может накапливаться в здании [1; 2].

В Беларуси не менее 40 % территории является потенциально радоноопасной в связи с особенностями литологического состава горных пород и расположением конкретных участков в зонах тектонических разломов. Неравномерность поступления радона в помещения зданий обусловлена в основном различием содержания урана и тория в почвах и близповерхностных породах и проницаемостью таких пород для радона, поступающего из недр по трещинам и разломам в земной коре [3–5]. В [5; 6] на основании определений объемной активности радона в четвертичных отложениях, породах платформенного чехла и фундамента в Беларуси выделено пять типов территорий по степени радоновой опасности. Построенная схема районирования территории Беларуси свидетельствует о том, что линейные радоноопасные зоны распространены практически повсеместно. Потенциально радоноопасные покровные отложения приурочены только к северо-западной и северо-восточной частям Беларуси (Гродненская, Витебская и Могилевская области). Суммарно на них приходится около 2 % площади региона. Другие типы территорий распространены значительно шире: потенциально радоноопасные на локальных площадях занимают 15 %, потенциально радоноопасные на локальных участках – 40 %, относительно радонобезопасные – 35 %, радонобезопасные – 8 % поверхности страны.

В различных странах мира радоновой проблеме уделяется повышенное внимание ввиду того, что радон существенно увеличивает риск возникновения как раковых, так и нераковых заболеваний верхних дыхательных путей и сердечно-сосудистых заболеваний [7]. По данным измерений объемной активности радона в воздухе на первых этажах эксплуатируемых жилых зданий на территории стран Европы построена карта среднегодовых концентраций радона в помещениях, которая является частью Европейского атласа природной радиоактивности, разрабатываемого с целью оценки годовой дозы облучения населения от естественной радиоактивности [8]. Актуальным является построение подобной карты концентраций радона в воздухе помещений, расположенных на территории Республики Беларусь.

В публикациях Международной комиссии по радиационной защите [1; 7] рекомендуется для защиты населения и работников от облучения радоном в жилищах и на рабочих местах в качестве верхнего нормируемого уровня среднегодовой концентрации радона в помещениях значение 300 Бк/м<sup>3</sup> для жилых помещений, что соответствует годовой дозе около 10 мЗв, для рабочих мест – 1000 Бк/м<sup>3</sup>. В Республике Беларусь нормируемым параметром является среднегодовая

эквивалентная равновесная объемная активность радона, которая в эксплуатируемых жилых зданиях не должна превышать 200 Бк/м<sup>3</sup> (что соответствует среднегодовой концентрации радона 300 Бк/м<sup>3</sup>), а в новых административных, общественных и жилых зданиях – 100 Бк/м<sup>3</sup> (что соответствует среднегодовой концентрации радона 150 Бк/м<sup>3</sup>)<sup>1</sup>. При превышении указанных значений должны проводиться защитные мероприятия, направленные на снижение поступления радона в воздух помещений и улучшение их вентиляции.

В Беларуси измерения объемной активности радона в воздухе эксплуатируемых жилых, административных и общественных зданий проводятся с 2004 г. Полученные результаты вносятся в геоинформационную базу данных, содержащую значения измеренной объемной активности радона ( $OA_{Rn}$ ), среднегодовой объемной активности радона ( $\overline{OA}_{Rn}$ ), среднегодовой эквивалентной равновесной объемной активности радона ( $\overline{ЭРОА}_{Rn}$ ), эффективной дозы облучения ( $E_{Rn}$ ) и др. База данных ежегодно актуализируется и используется для оценки соответствия полученных значений  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  нормативным требованиям Республики Беларусь<sup>2</sup>, а также для определения годовых эффективных доз облучения жителей Беларуси в обеспечение Закона Республики Беларусь «О радиационной безопасности населения» (№ 122-3 от 05.01.1998).

Целью данной работы является систематизация имеющихся данных о концентрациях радона в воздухе помещений на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей Беларуси и оценка вклада радона в годовую эффективную дозу облучения населения данных областей.

Задачами исследований являлись: проведение измерений объемной активности радона в зданиях на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей, в которых мониторинг радона ранее не проводился; актуализация базы данных по результатам измерения объемной активности радона в воздухе помещений за 2016–2017 гг.; построение карты концентраций радона в воздухе помещений на территории указанных областей Беларуси; расчет эффективных доз облучения населения радоном в помещениях.

**Материалы и методы исследований.** Измерения объемной активности радона проводились с использованием интегрального метода пассивной трековой радиометрии с применением твердотельных трековых детекторов (ТТД) альфа-частиц согласно методике<sup>3</sup>. Для измерений  $OA_{Rn}$  в воздухе зданий применялись интегральные радиометры радона трековые (ИРРТ), экспозиция которых в исследуемых помещениях составляла от 2 до 3 месяцев в холодные сезоны года (период отопления зданий). После экспозиции проводился сбор ИРРТ, химическая обработка ТТД (травление) и автоматический подсчет треков с использованием комплекса средств измерений объемной активности радона КСИОАР-01. Полученные данные использовались для расчета усредненной за время экспозиции ИРРТ объемной активности радона для каждого  $i$ -го помещения ( $\overline{OA}_{Rn}$ ), Бк/м<sup>3</sup> по формуле

$$(\overline{OA}_{Rn})_i = (\overline{n}_i - n_0)(\varepsilon_0 T_{\text{Э}})^{-1}, \quad (1)$$

где  $\overline{n}_i$  – плотность треков на  $i$ -детекторе, трек · см<sup>-2</sup>;  $T_{\text{Э}}$  – длительность экспозиции, сут;  $n_0$  – уровень собственного фона трекового детектора, трек · см<sup>-2</sup>;  $\varepsilon_0$  – чувствительность комплекса КСИОАР-01 согласно сертификату о калибровке, трек · см<sup>-2</sup> · Бк<sup>-1</sup> · м<sup>3</sup> · сут<sup>-1</sup>.

Использование интегрального метода пассивной трековой радиометрии обеспечивает возможность одновременных массовых исследований помещений, экспрессного снятия информации с десятков и сотен детекторов, получение информации о средней концентрации радона, интегрированной за длительный период экспозиции детекторов ( $\geq 1$  месяца), что позволяет учесть сезонные колебания эксгаляции радона из почвы и реальные режимы эксплуатации помещений (частоту проветривания помещений, условия вентиляции и др.), а также надежное сохранение информации во время длительных экспозиций [9].

<sup>1</sup> Требования к радиационной безопасности: санитарные нормы и правила. – Введ. 01.01.2013. – Минск, 2012. – 37 с.

<sup>2</sup> Там же.

<sup>3</sup> Методика определения объемной активности радона в воздухе жилых и производственных помещений с использованием интегральных радонометров на основе твердотельных трековых детекторов альфа-частиц. – Минск, 2002. – 18 с.

Среднегодовую эквивалентную равновесную объемную активность радона ( $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$ ) определяли в соответствии с методическими указаниями<sup>1</sup>, используя полученные значения  $\overline{\text{ОА}}_{\text{Rn}}$  для  $i$ -го помещения, по формуле

$$(\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}})_i = (\overline{\text{ОА}}_{\text{Rn}})_i \cdot \{V_{\text{Rn}}(t)\}_i \cdot F_{\text{Rn}} \cdot (1 + \delta) + 4,6 \overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Th}}, \quad (2)$$

где  $\{V_{\text{Rn}}(t)\}_i$  – коэффициент вариации, зависящий от продолжительности экспозиции радонотронов в воздухе помещений и сезона года, в котором проводилась экспозиция;  $F_{\text{Rn}}$  – коэффициент, характеризующий сдвиг радиоактивного равновесия между радоном и его ДПР в воздухе;  $\delta$  – основная погрешность измерения, принимаемая по свидетельству о метрологической аттестации средств измерений 30 %;  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  – вклад  $^{220}\text{Rn}$  (торона), составляющий 3,2 Бк/м<sup>3</sup>.

Оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет радона выполнена на основании полученных значений  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  в соответствии с инструкцией<sup>2</sup>.

**Результаты и их обсуждение.** В период 2016–2017 гг. проведены измерения объемной активности радона в эксплуатируемых зданиях Витебской, Могилевской и Гомельской областей, в которых мониторинг радона ранее не проводился. Для исследований выбирались здания с учетом следующих критериев: разнообразие строительных материалов (дерево, кирпич, бетон и др.), тип (жилые, административные, детские и др.), этажность (преимущественно одноэтажные жилые дома, первый этаж многоэтажных зданий). Актуализация геоинформационной базы данных позволила установить, что к настоящему времени общее количество обследованных зданий на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей составляет 665, 1001 и 1024 соответственно (табл. 1). Среди них основная часть – жилые помещения, доля которых составляет 77,3, 86,0 и 73,4 % в Витебской, Могилевской и Гомельской областях соответственно.

Т а б л и ц а 1. Результаты мониторинга радона в воздухе помещений на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей

Table 1. Results of indoor radon monitoring in Vitebsk, Mogilev and Gomel regions

Область Region	Кол-во обследованных населенных пунктов, шт. Number of the examined settlements, pieces	Объем выборки исследованных помещений, шт. Sampling volume of the examined rooms, pieces		$\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$ в жилых помещениях, Бк/м <sup>3</sup> EEC <sub>Rn</sub> in dwellings, Bq/m <sup>3</sup>		Доля жилых помещений с $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}} > 200$ Бк/м <sup>3</sup> , % Share of dwellings with EEC <sub>Rn</sub> > 200 Bq/m <sup>3</sup> , %
		всего in total	жилые dwellings	средняя average	максимальная maximum	
Витебская	135	665	514	71	495	2,3
Могилевская	146	1001	860	57	313	1,3
Гомельская	61	1024	752	34	510	0,4

На основании измеренных значений  $\overline{\text{ОА}}_{\text{Rn}}$  в воздухе обследованных помещений рассчитаны значения  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  (табл. 1). Установлено, что наиболее высокое среднее значение  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  наблюдается в помещениях на территории Витебской области. Основную долю составляют помещения, в которых значения  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  не превышают 100 Бк/м<sup>3</sup>. Распределение значений  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  которые рассчитаны для всех обследованных зданий (жилые и административные), расположенных на территории трех исследуемых областей, представлено на рис. 1.

Превышение  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  значения 200 Бк/м<sup>3</sup> зафиксировано в 8 помещениях (из них 3 жилых) Гомельской области, 14 помещениях (из них 11 жилых) Могилевской области и 18 помещениях (из них 13 жилых) Витебской области. В данных жилых зданиях необходимо проведение противорадоновых мероприятий, направленных на снижение уровня объемной активности радона, в первую очередь путем улучшения их вентиляции.

На основании данных измерений объемной активности радона построена карта распределения среднегодовых значений  $\overline{\text{ЭРОА}}_{\text{Rn}}$  по административным районам Витебской, Могилевской

<sup>1</sup> Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных зданий: МУК РБ № 11-8-6-2002. – Минск, 2002. – 21 с.

<sup>2</sup> Оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения: инструкция 2.6.1.10-12-22-2006, утв. Постановлением М-ва здравоохранения Респ. Беларусь 17.10.2006 № 123. – Минск, 2007. – 14 с.

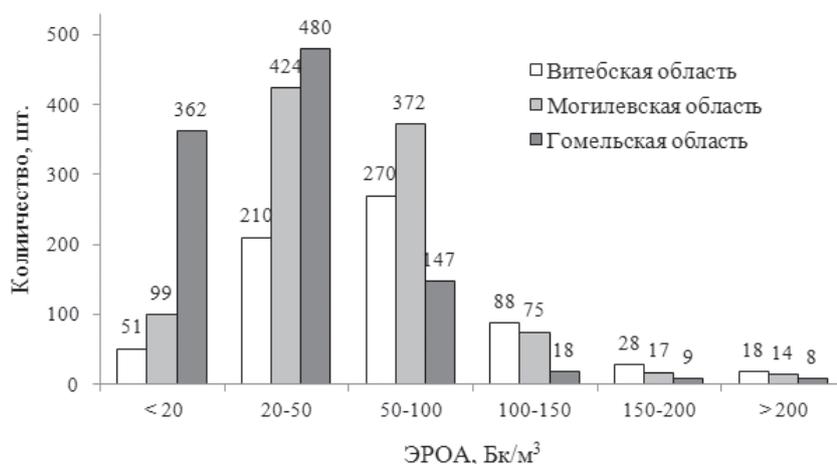


Рис. 1. Гистограмма распределения значений  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  в помещениях Витебской, Могилевской и Гомельской областей  
 Fig. 1. Frequency distribution of indoor  $\overline{EECR}_{Rn}$  values in Vitebsk, Mogilev and Gomel regions

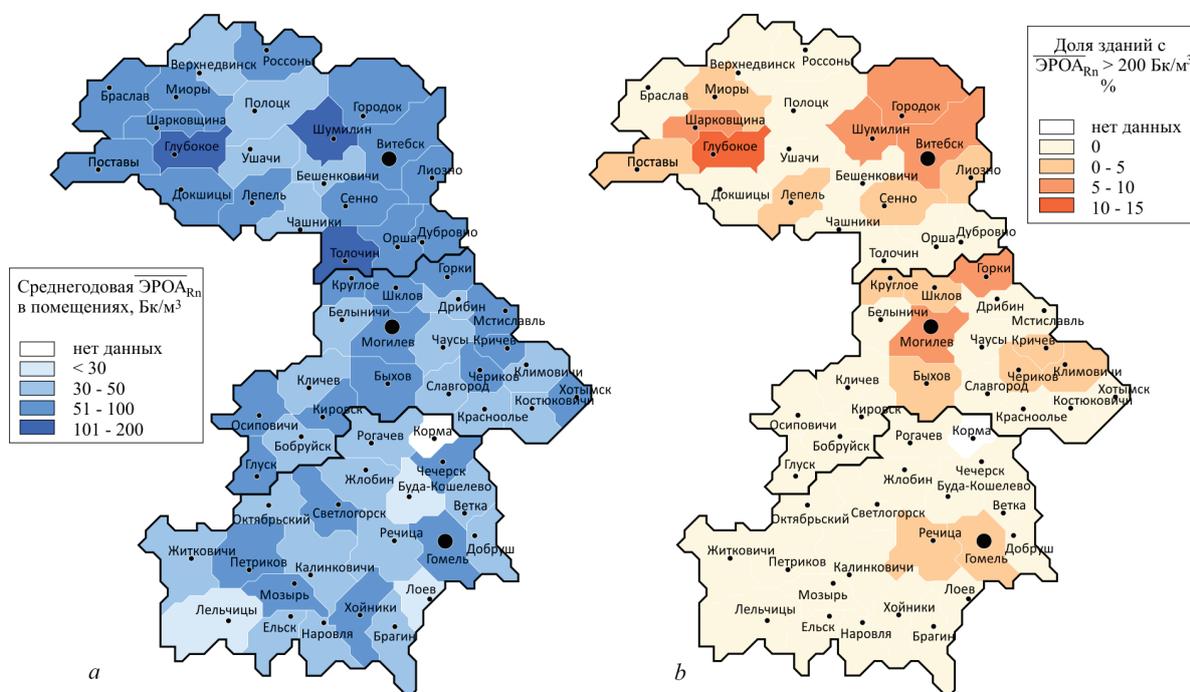


Рис. 2. Распределение среднегодовой  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  в помещениях по районам Витебской, Могилевской и Гомельской областей (a) и доли зданий (в % от обследованных) с  $\overline{ЭРОА}_{Rn} > 200$  Бк/м³ (b)  
 Fig. 2. Average annual  $\overline{EECR}_{Rn}$  distribution over administrative districts (a) and number of dwellings (% of explored dwellings) with average annual  $\overline{EECR}_{Rn} > 200$  Bq/m³ (b) in Vitebsk, Mogilev and Gomel regions

и Гомельской областей (рис. 2, a), а также карта распределения по административным районам доли зданий (в % от обследованных), в которых обнаружены уровни  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  более 200 Бк/м³ (рис. 2, b).

Согласно карте, представленной на рис. 2, a, среднее по административным районам значение  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  не превышает предела 200 Бк/м³. Однако в отдельных районах выявлены здания, в которых значения  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  превышают установленный законодательством норматив<sup>1</sup>. Так, на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей соответственно в 2,3, 1,3 и 0,4 % обследованных жилых помещений среднегодовое значение  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  превышает 200 Бк/м³. Наибольшее количество зданий с  $\overline{ЭРОА}_{Rn} > 200$  Бк/м³ (11,8 % от обследованных) обнаружено в Глубокском районе Витебской области.

<sup>1</sup>Требования к радиационной безопасности: санитарные нормы и правила. – Введ. 01.01.2013. – Минск, 2012. – 37 с.

Статистика измерений концентраций радона в помещениях на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей с учетом численности населения по данным на 01.01.2018 [10] показывает, что количество обследованных помещений на 1 млн человек составляет 563, 945 и 723 соответственно. При этом степень изученности отдельных районов неодинакова. Для эффективного планирования дальнейших исследований построены карты распределения количества измерений по административным районам Витебской, Могилевской и Гомельской областей (рис. 3, *a*), а также количества измерений, приходящихся на 1000 жителей в районе (рис. 3, *b*).

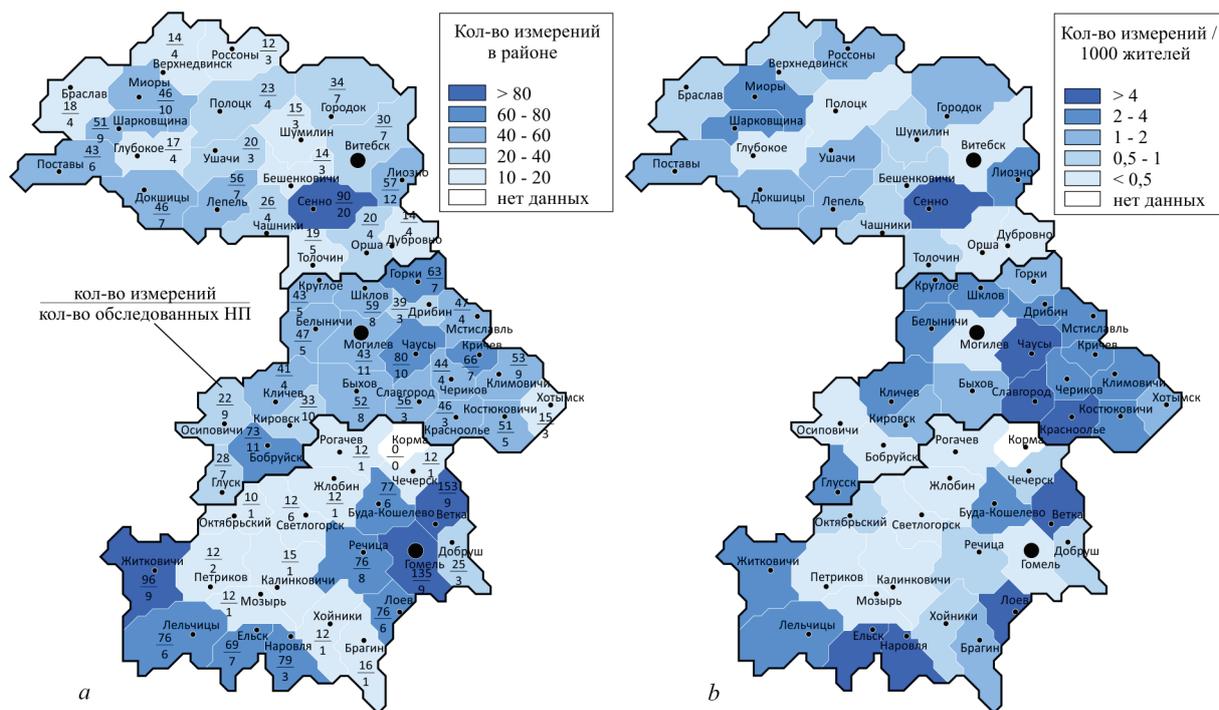


Рис. 3. Распределение абсолютного количества измерений (*a*) и количества измерений, приходящихся на 1000 жителей, (*b*) по районам Витебской, Могилевской и Гомельской областей

Fig. 3. Number of measurements per administrative districts (*a*) and its ratio to 1000 inhabitants of the district (*b*) over administrative districts of Vitebsk, Mogilev and Gomel regions

Сравнительно большое количество измерений в отдельных районах Могилевской и Гомельской областей объясняется тем, что на начальном этапе исследования стояла задача сравнить дозы облучения населения радоном с дозами от «чернобыльских» радионуклидов на территориях, наиболее пострадавших от катастрофы на Чернобыльской АЭС. На последующих этапах мониторинга радона (в том числе на текущем этапе) здания выбираются таким образом, чтобы обеспечить наличие репрезентативного количества измерений в единице площади (административном районе) с учетом плотности населения в данном районе (рис. 3, *b*). Данный подход к проведению радонового обследования является наиболее эффективным [11]. Из рис. 3 видно, что наиболее полно (как с точки зрения абсолютного количества измерений, так и с учетом плотности населения), а также наиболее равномерно обследована Могилевская область Беларуси.

Оценка среднегодовой эффективной дозы облучения населения радоном ( $E_{Rn}$ ) выполнена на основании полученных значений  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  с использованием коэффициента дозового перехода равного  $9 \cdot 10^{-6} \text{ мЗв} \cdot \text{ч}^{-1} / (\text{Бк} \cdot \text{м}^{-3})$  или  $0,063 \text{ мЗв} \cdot \text{год}^{-1} / (\text{Бк} \cdot \text{м}^{-3})$  при значении коэффициента равновесия  $F = 0,5$  и условии пребывания людей в помещениях в течение 80 % времени в соответствии с инструкцией<sup>1</sup>. Данный дозовый коэффициент рекомендован Научным комитетом

<sup>1</sup> Оценка индивидуальных эффективных доз облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения: инструкция 2.6.1.10-12-22-2006, утв. Постановлением М-ва здравоохранения Республики Беларусь 17.10.2006 № 123. – Минск, 2007. – 14 с.

ООН по действию атомной радиации [12]. Рассчитанные годовые эффективные дозы представлены в табл. 2. Для сравнения приведены значения суммарной дозы от внешнего и внутреннего облучения «чернобыльскими» радионуклидами согласно данным каталога [13]. Для расчета  $E_{Rn}$  использовались значения  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$ , полученные для жилых и административных зданий за исключением помещений кратковременного пребывания людей (подвал, погреб, подсобное помещение).

Т а б л и ц а 2. Годовые эффективные дозы облучения населения Витебской, Могилевской и Гомельской областей, обусловленные «чернобыльскими» радионуклидами и радоном

Table 2. Annual effective doses to population of Vitebsk, Mogilev and Gomel regions, caused by “Chernobyl” radionuclides and radon

Область Region	Суммарная доза облучения «чернобыльскими» радионуклидами, мЗв/год Total radiation dose by Chernobyl radionuclides, mSv/year	Доза облучения радоном, мЗв/год Radon radiation dose, mSv/year	
		средняя average	максимальная maximum
Витебская	0,11	4,5	31,2
Могилевская	0,3	3,6	19,7
Гомельская	0,37	2,2	32,1

Сравнительный анализ средних эффективных доз облучения радоном для трех областей Беларуси показывает, что наибольшему облучению подвергаются жители Витебской и Могилевской областей, что также хорошо согласуется с данными работ [5; 6], согласно которым наиболее радоноопасные участки территории Беларуси расположены в указанных областях. В жилых и административных зданиях, для которых значения  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  превышают 200 Бк/м<sup>3</sup>, население и персонал подвергаются облучению в дозах свыше 12,6 мЗв/год. Полученные данные свидетельствуют о том, что основной вклад в облучение населения Витебской, Могилевской и Гомельской областей вносит радон и его ДПР.

**Заключение.** В результате проведения мониторинга радона в воздухе зданий, расположенных на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей, увеличена статистика исследований за счет обследования новых помещений, в которых измерения объемной активности радона ранее не проводились. Разработана геоинформационная база данных, которая ежегодно актуализируется и является информационной основой для планирования мониторинга радиологической ситуации на территории Беларуси, зонирования территории и оценки доз облучения населения радоном. Актуализация геоинформационной базы данных по результатам измерений за 2016–2017 гг. позволила установить, что к настоящему времени общее количество обследованных зданий на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей 665, 1001 и 1024 соответственно, среди них основную долю составляют жилые помещения (77,3, 86,0 и 73,4 % соответственно).

На основании результатов исследований построена карта распределения значений среднегодовой эквивалентной равновесной активности радона  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  в воздухе помещений на территории Витебской, Могилевской и Гомельской областей. Превышение нормируемого законодательством Республики Беларусь значения  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  200 Бк/м<sup>3</sup> обнаружено в отдельных административных и жилых помещениях всех трех областей, при этом наибольшее их количество – в Витебской области (18 помещений, из которых 13 жилые). В данных помещениях необходимо проведение протиторановых мероприятий.

На основании полученных значений  $\overline{ЭРОА}_{Rn}$  выполнен расчет средних эффективных доз облучения населения от радона. Сравнительный анализ доз облучения от «чернобыльских» радионуклидов и радона показал, что основной вклад в облучение населения исследуемых областей вносит радон и его ДПР. Наибольшему облучению радоном подвергаются жители Витебской и Могилевской областей, где среднегодовая эффективная доза от радона составляет 4,5 и 3,6 мЗв/год соответственно.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Радиологическая защита от облучения радоном: перевод публикации 126 МКРЗ / Ж.-Ф. Лекомте [и др.]. – М., 2015. – 89 с.
2. Публикация 103 Международной Комиссии по радиационной защите (МКРЗ). – М., 2009. – 344 с.
3. Радон и дочерние продукты его распада в воздухе зданий на территории Беларуси / А. К. Карабанов [и др.] // Природопользование. – Минск, 2015. – Вып. 27. – С. 49–53.
4. Радон: здоровье, опасность, защитные мероприятия / А. К. Карабанов [и др.] // Наука и инновации. – 2013. – № 4. – С. 63–67.
5. Матвеев, А. В. Радон в геологических комплексах Беларуси / А. В. Матвеев, А. К. Карабанов, М. И. Автушко. – Минск, 2017. – 136 с.
6. Матвеев, А. В. Районирование территории Беларуси по степени радоновой опасности грунтов / А. В. Матвеев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 5. – С. 108–112.
7. Риск возникновения рака легкого при облучении радоном и продуктами его распада. Заявление по радону: перевод публикации 115 МКРЗ / М. Тирмарш [и др.]. – М., 2013. – 94 с.
8. Atlas of Natural Radiation // European Commission. Joint Research Centre. – 2018 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://remon.jrc.ec.europa.eu/About/Atlas-of-Natural-Radiation>. – Date of access: 06.06.2018.
9. Николаев, В. А. Твердотельные трековые детекторы в радиационных исследованиях / В. А. Николаев. – СПб., 2012. – 283 с.
10. Численность населения по областям и г. Минску на 01.01.2018 [Электронный ресурс] // Нац. стат. ком. Респ. Беларусь. – 2018. – Режим доступа: [http://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/socialnaya-sfera/demografiya\\_2/g/chislennost-naseleniya-po-oblastyam-i-g-minsku/](http://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/socialnaya-sfera/demografiya_2/g/chislennost-naseleniya-po-oblastyam-i-g-minsku/). – Дата доступа: 06.06.2018.
11. First steps towards national radon action plan in Serbia / V. Udovičić [et al.] // Nukleonika. – 2016. – Vol. 61, N 3. – P. 361–365. <https://doi.org/10.1515/nuka-2016-0060>
12. Effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2006: Report to the General Assembly. Annex E / United Nations. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. – New York, 2009. – 138 p.
13. Каталог средних годовых эффективных доз облучения жителей населенных пунктов Республики Беларусь / Н. Г. Власова [и др.]. – Гомель, 2014. – 114 с.

### References

1. Lekomte Zh.-F., Solomon S., Takala Dzh., Jung T., Strand P., Mjurit K., Kiselev S., Zhuo V., Shennon F., Jansens A. *Radiological protection against radon exposure*. Moscow, 2015. 89 p. (in Russian).
2. *Publication 103 of the International Commission on Radiation Protection (ICRP)*. Moscow, 2009. 344 p. (in Russian).
3. Karabanov A. K., Matveev A. V., Chunihin L. A., Drozdov D. N., Chehovskij A. L., Zhuk I. V., Jaroshevich O. I., Konopel'ko M. V. Radon and its progeny in the air of living accommodation within the territory of Belarus. *Prirodopol'zovanie = Nature management*. Minsk, 2015, vol. 27, pp. 49–53 (in Russian).
4. Karabanov A. K., Zhuk I. V., Jaroshevich O. I., Konopel'ko M. V., Lukashevich Zh. A., Vasilevskij L. L. Radon: health, hazard, protective measures. *Nauka i innovatsii = Science and Innovation*, 2013, no. 4, pp. 63–67 (in Russian).
5. Matveev A. V., Karabanov A. K., Avtushko M. I. *Radon in the geological complexes of Belarus*. Minsk, 2017. 136 p. (in Russian).
6. Matveyev A. V. Division of the territory of Belarus into the regions with different radon contamination hazard levels of soils. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no 5, pp. 108–112. (in Russian).
7. Tirmarsh M., Harrison Dzh. D., Lur'e D., Pak F., Blanshardon E., Marsh Dzh. V. *Lung cancer risk from radon and its progeny and statement on radon. Statement on radon*. Moscow, 2013. 94 p. (in Russian).
8. Atlas of Natural Radiation // European Commission. Joint Research Centre. 2018. Available at: <https://remon.jrc.ec.europa.eu/About/Atlas-of-Natural-Radiation> (accessed 06 June 2018) (in Russian).
9. Nikolaev V. A. *Solid State Track Detectors in Radiation Studies*. Saint Petersburg, 2012. 283 p. (in Russian).
10. *Population by regions and Minsk by 01.01.2018*. Available at: [http://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/socialnaya-sfera/demografiya\\_2/g/chislennost-naseleniya-po-oblastyam-i-g-minsku/](http://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/socialnaya-sfera/demografiya_2/g/chislennost-naseleniya-po-oblastyam-i-g-minsku/) (accessed 6 June 2018) (in Russian).
11. Udovičić V., Maletić D., Savković M. E., Pantelić G., Ujić P., Čeliković I., Forkapić S., Nikezić D., Marković V. M., Arsić V., Ilić J. First steps towards national radon action plan in Serbia. *Nukleonika*, 2016, vol. 61(3), pp. 361–365. <https://doi.org/10.1515/nuka-2016-0060>
12. United Nations. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. *Effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2006: Report to the General Assembly. Annex E*. New York, 2009. 138 p.
13. Vlasova N. G., Visenberg Y. V., Evtushkova G. N., Drozd E. A., Mataras A. N., Eventova L. N., Tolstoy V. V. *Catalogue of the average annual effective doses of public exposure for settlements of the Republic of Belarus*. Gomel, 2014. 114 p. (in Russian)

## Информация об авторах

*Жук Игорь Владимирович* – канд. техн. наук, заведующий лабораторией. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhuk@sosny.bas-net.by.

*Карabanov Александр Кириллович* – академик, д-р геол.-минерал. наук, директор. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: karabanov@ecology.basnet.by.

*Сафронава Анастасия Александровна* – научный сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anastasiya.safronava@gmail.com.

*Леонтьева Татьяна Геннадьевна* – ст. науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: t.leontieva@tut.by.

*Суходольская Анастасия Алексеевна* – мл. науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nastena-1887@mail.ru.

*Гусак Кристина Валерьевна* – науч. сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: k.husak@sosny.bas-net.by.

*Лукашевич Жанна Андреевна* – заведующая сектором. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab13@sosny.bas-net.by.

*Василевский Лев Леонидович* – инженер. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab13@sosny.bas-net.by.

*Липницкий Леонид Владимирович* – заведующий отделом. Могилевский областной центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья (ул. Гришина, 82, 212011, Могилев, Республика Беларусь). E-mail: epidemmogilev@rambler.ru.

## Information about the authors

*Zhuk Igor Vladimirovich* – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhuk@sosny.bas-net.by.

*Karabanov Aleksandr Kirillovich* – Academician, D. Sc. (Geology), Director. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karabanov@ecology.basnet.by.

*Safronava Anastasiya Aleksandrovna* – Researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anastasiya.safronava@gmail.com.

*Leontieva Tatiana Gennadievna* – Senior researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.leontieva@tut.by.

*Sukhadolskaya Anastasiya Alekseevna* – Junior researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastena-1887@mail.ru.

*Husak Kristina Valerievna* – Researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: k.husak@sosny.bas-net.by.

*Lukashevich Janna Andreevna* – Head of the Sector. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab13@sosny.bas-net.by.

*Vasilevskij Lev Leonidovich* – Engineer. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab13@sosny.bas-net.by.

*Lipnitskij Leonid Vladimirovich* – Head of the Department. Mogilev Regional Center for Hygiene, Epidemiology and Public Health (82, Grishin Str., 212011, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: epidemmogilev@rambler.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 504.054 (476)  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-96-103>

Поступило в редакцию 19.10.2018  
Received 19.10.2018

**С. В. Какарека**

*Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

## **ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НАБЛЮДАЕМЫХ УРОВНЕЙ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ**

*(Представлено академиком В. Ф. Логиновым)*

**Аннотация.** Приведены новые результаты анализа удельного содержания свинца в пылевых выбросах в Европе и его связи с загрязнением атмосферного воздуха свинцом для объяснения наблюдаемых различий в трендах выбросов свинца и его содержания в атмосферном воздухе. Приведены новые результаты анализа удельного содержания свинца в пылевых выбросах в Европе и его связи с загрязнением атмосферного воздуха свинцом для объяснения наблюдаемых различий в трендах выбросов свинца и его содержания в атмосферном воздухе. Выявлена тесная связь тренда содержания свинца в атмосферном воздухе с трендом удельного содержания свинца в пылевых выбросах. Предложен показатель удельного содержания свинца в пылевых выбросах (удельный выброс свинца) в качестве индикатора воздействия различных производственных секторов на воздушную среду. Рассчитанное отношение выбросов свинца к валовым выбросам пыли (удельное содержание свинца в пыли) в странах ЕС-28 сократилось с 3014,2 мг/кг в 1990 г. до 1096,5 мг/кг в 2000 г. и 530,5 мг/кг в 2015 г. Показано, что сокращение загрязнения атмосферного воздуха свинцом происходит в основном за счет сокращения загрязнения аэрозолей свинцом. Проанализирован возможный вклад недостаточно полно учитываемых источников в загрязнение атмосферного воздуха свинцом. Показано, что наиболее вероятным среди предполагаемых недостаточно учтенных источников выбросов свинца является истирание тормозов моторных транспортных средств.

**Ключевые слова:** свинец, атмосферный воздух, пыль, выбросы

**Для цитирования.** Какарека, С. В. Интерпретация наблюдаемых уровней содержания свинца в атмосферном воздухе / С. В. Какарека // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 96–103. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-96-103>

**Sergey V. Kakareka**

*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## **INTERPRETATION OF THE OBSERVED LEVELS OF THE LEAD CONCENTRATION IN AMBIENT AIR**

*(Communicated by Academician Vladimir F. Loginov)*

**Abstract.** New results of the analysis of the specific content of lead in dust emissions in Europe and its connection with air pollution by lead are given to explain the observed differences in trends of lead emission and its content in ambient air. A close correlation has been revealed between trend in lead content in atmospheric air and trend of the specific content of lead in dust emissions. The relative content of lead in dust emissions (specific lead emission) is proposed as an indicator of the impact of various industrial sectors on the air. The calculated ratio of lead emissions to total dust emissions (specific lead content content in dust) in the EU-28 decreased from 3014.2 mg/kg in 1990 to 1096.5 mg/kg in 2000 and 530.5 mg/kg in 2015. It is concluded that lead pollution in the atmosphere decreased mainly due to the reduction in lead content in aerosols. The possible contribution of insufficiently accounted sources to ambient air pollution by lead has been analyzed. It is shown that the most likely among the expected insufficiently accounted sources of lead emissions is the wear of the brakes of motor vehicles.

**Keywords:** lead, atmospheric air, particulate, emission

**For citation:** Kakareka S. V. Interpretation of the observed levels of the lead concentration in ambient air. *Doklady National'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 96–103 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-96-103>

**Введение.** Свинец является одним из приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха, оказывающим многообразное негативное воздействие на здоровье, включая поражение центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы и красных кровяных телец [1]. Регулированию поступления свинца в окружающую среду, в том числе в атмосферный воздух, уделяется большое внимание как на национальном, так и на международном уровне.

Предпринятые в последние 20–30 лет меры позволили существенно сократить выбросы свинца в Европе. Так, в 28 странах ЕС (ЕС-28) выбросы свинца сократились с 23,142 тыс. т в 1990 г. до 1,79 тыс. т в 2015 г. [2]; общее сокращение выбросов составило 92 %. Сокращение выбросов сопровождается снижением содержания свинца в атмосферном воздухе и атмосферных осадках. Общее сокращение среднегодового содержания свинца в атмосферном воздухе фоновых территорий по данным станций ЕМЕП за период с 1990 по 2013 г. составило 89 %.

Однако отмечается [3; 4], что как в Европе в целом, так и в Беларуси темпы сокращения содержания свинца в воздухе фоновых территорий ниже скорости сокращения выбросов; еще более выражены эти различия для городов, в связи с чем, в частности, возникает проблема расхождения расчетных и замеренных концентраций свинца при моделировании его рассеяния и переноса в рамках Программы ЕМЕП.

Уровни загрязнения атмосферного воздуха свинцом обусловлены как влиянием относительно хорошо изученных антропогенных источников выбросов в атмосферу, так и природными и вторичными источниками выбросов, вклад которых к настоящему времени плохо изучен. Различия между замеренными концентрациями свинца и расчетными значениями по моделям рассеяния могут быть обусловлены недостаточной точностью оценок выбросов для ряда категорий антропогенных источников, а также вкладом природных источников поступления свинца в атмосферу. В частности, наряду с первичными антропогенными выбросами, свинец выделяется в атмосферу в результате ветровой повторной суспензии пыли, выделения морской соли, вулканической активности, лесных пожаров и биогенных выбросов [5; 6].

Цель работы – оценка возможного влияния недостаточно полно учитываемых источников выбросов свинца на его содержание в атмосферном воздухе с учетом форм его нахождения в выбросах. Предложенный подход основан на том, что преобладающая часть свинца поступает в воздух в составе твердых частиц.

**Материалы и методы исследования.** Исследование проводилось по данным о выбросах свинца и пыли в Европе WebDab по секторам источников (1990–2015 гг.) и данным мониторинга свинца и взвешенных частиц в атмосферном воздухе фоновых территорий и городов по Программе ЕМЕП AIRBASE и HCMOC (1990–2014 гг.).

Методы: оценка среднего содержания свинца в пылевых выбросах по странам Европы и категориям источников; оценка среднего содержания свинца в ВЧ10 по станциям ЕМЕП и AIRBASE, выполняющим параллельные измерения свинца и ВЧ10; корреляция содержания свинца и пыли в выбросах.

В частности, пыль производства цветных металлов содержит свинец  $Pb^{2+}$  (соли свинца), металлический (элементарный) свинец и сульфиды свинца. Отмечается [7], что пыль установок по производству первичного свинца содержат свинец в основном в форме  $PbSO_4$  и  $PbO \cdot PbSO_4$ . При сжигании угля на электростанциях 86–92 % свинца выбрасывается связанным на частицах [8]; оставшаяся часть содержится в парогазовой форме (разделяемая на элементарный свинец  $PbO$  и окисленный свинец  $Pb^{2+}$ ). Особая группа источников выбросов свинца – выхлопные газы автомобилей и других передвижных средств, использующих бензин, содержащий антидетонационные присадки: тетраэтил и тетраметилсвинец в сочетании с добавками, облегчающими вынос свинца из двигателя (1,2-дихлорэтан и 1,2-дибромэтан). Отмечается, что более 90 % по массе выбросов автомобильного свинца вследствие использования этилированного бензина осуществляются в форме неорганических твердых частиц (например, бромхлорид свинца  $[PbBrCl]$ ) и <10 % – в форме органо-свинцовых паров (алкилов свинца) [1].

Таким образом, доминирующая часть свинца выбрасывается в атмосферу в составе твердых частиц и находится в атмосфере в составе атмосферной пыли. В связи с этим содержание свинца в атмосферной пыли может выступать индикатором источников его поступления и путей миграции. При этом источник выбросов, чтобы его можно было отнести к основным источникам загрязнения воздуха свинцом, должен быть существенным по массе выброса, характеризоваться высоким содержанием свинца в выбрасываемой пыли и широким географическим распределением.

**Результаты и их обсуждение.** *Тренды содержания свинца в пылевых выбросах.* В последние 20–30 лет произошло значительное сокращение выбросов свинца в Европе (рис. 1). В ЕС-28 вы-

бросы свинца сократились с 23,142 тыс. т в 1990 г. до 5,037 тыс. в 2000 г., 2,066 тыс. т в 2010 г. и 1,79 тыс. т в 2015 г. Общее сокращение выбросов составило: с 1990 по 2015 г. – 92 %, с 2000 по 2015 г. – 64 % [2].

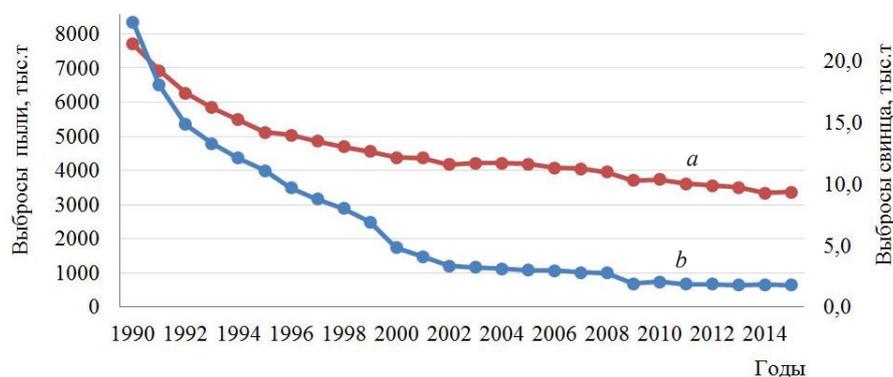


Рис. 1. Тренды валовых выбросов пыли (a) и свинца (b) в странах ЕС-28 [2]

Fig. 1. Trends of total dust (a) and lead (b) emission in EC-28 [2]

Выбросы ВЧ в Европе сократились с 7,7 млн т в 1990 г. до 4,38 млн т в 2000 г., 3,73 млн т в 2010 г. и 3,37 млн т в 2015 г. Сокращение за период 1990–2015 гг. составило 56 %, с 2000 по 2015 г. – 23 %. Таким образом, темпы сокращения выбросов свинца существенно превышают темпы сокращения выбросов пыли. Это обусловлено опережающим сокращением содержания свинца в пылевых выбросах по сравнению с сокращением выбросов пыли.

Рассчитанное отношение выбросов свинца к валовым выбросам пыли (удельный выброс свинца или удельное содержание свинца в пыли) в странах ЕС-28 сократилось с 3014,2 мг/кг в 1990 г. до 1096,5 мг/кг в 2000 г. и 530,5 мг/кг в 2015 г. Сокращение с 1990 по 2015 г. составило 82 %, с 2000 по 2015 г. – 63 % (что очень близко к темпам сокращения выбросов свинца) (рис. 2).

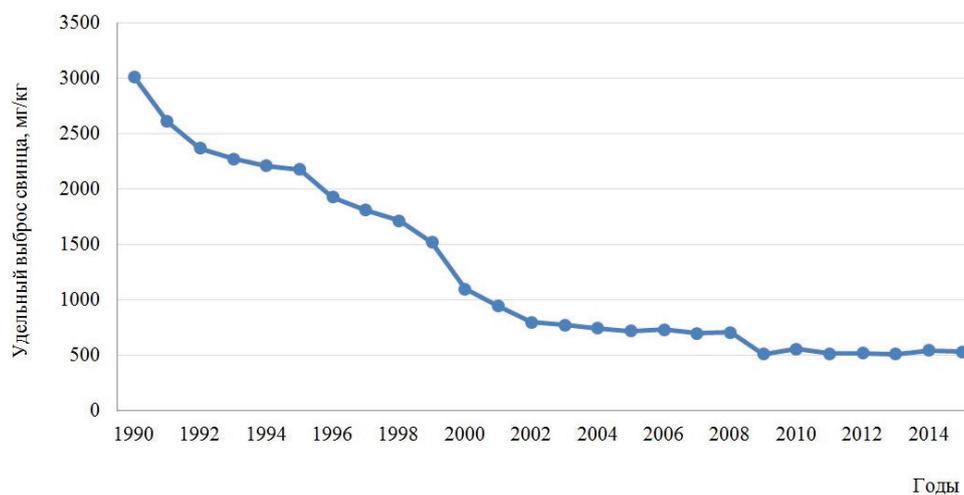


Рис. 2. Тренды среднего содержания свинца в валовых пылевых выбросах в Европе (ЕС-28)

Fig. 2. Trends of mean content of lead in total dust emission in Europe (EC-28)

Наибольшие изменения в содержании свинца в пылевых выбросах характерны для дорожного транспорта: с 36,3 г/кг в 1990 г. оно снизилось до 1,02 г/кг в 2015 г. (табл. 1). Близкие значения сокращения характерны и для внедорожного (авиационного) транспорта (с 1,29 г/кг в 1990 г. до 0,036 г/кг в 2015 г.). Для других категорий изменения существенно меньше. Однако учитывая, что доля дорожного транспорта в валовых выбросах свинца составляла в Европе в 1990 г. 78 %, и снизилась до 16 % к 2015 г., именно снижение содержания свинца в выбросах этого сектора в основном и обусловило изменения общего среднего содержания свинца в пыли и выбросов свинца.

Т а б л и ц а 1. Изменение среднего содержания свинца в пылевых выбросах в странах ЕС-28 по категориям источников, мг/кг

Table 1. Changes of the mean lead content in dust emissions in the EC-28 countries by emission source categories, mg/kg

Сектор источников Industrial sector	1990	1995	2000	2005	2010	2014	2015
Энергетика	309,3	452,5	435,9	465,8	701,8	945,4	964,4
Черная металлургия	2900,2	3448,4	3591,0	5245,6	6314,4	6054,8	5275,6
Цветная металлургия	28650,7	40292,6	45262,0	53064,4	55011,6	85132,7	78000,9
Производство минеральных продуктов	1610,5	2143,5	1931,9	2011,8	1852,3	2136,4	2158,6
Прочее стационарное сжигание	279,5	690,7	658,8	576,3	601,5	529,8	469,2
Дорожный транспорт	36317,7	15416,2	4377,0	895,2	908,0	1002,5	1025,9
Легковые автомобили	147551,3	62559,9	18345,7	1596,5	1130,1	1335,6	1409,1
Легкие грузовики	19355,4	5939,1	2157,7	273,6	258,3	292,9	325,9
Тяжелые грузовики	1170,6	663,9	188,7	177,0	293,3	373,7	429,0
Мотоциклы	48755,1	24420,5	10731,9	985,3	913,5	1037,4	1108,1
Истирание тормозов	2360,8	2278,0	2183,4	2079,6	2108,8	2152,3	2158,2
Внедорожный транспорт	1292,5	455,2	63,6	21,5	30,8	34,7	36,4
Внутренняя авиация – полет	151984,6	28144,4	24081,0	19151,8	19077,2	17598,0	16817,4
Сжигание муниципальных отходов	107718,6	57505,0	30203,5	54139,4	155151,2	175515,9	219118,7
Общее среднее	3014,2	2174,1	1096,5	717,8	554,3	541,0	530,5

Таким образом, существенное снижение содержания свинца в пылевых выбросах произошло лишь в некоторых секторах, в первую очередь связанных с транспортом. В то же время в большинстве секторов существенных изменений содержания свинца в пылевых выбросах не произошло, а в ряде секторов отмечается рост содержания металлов в пыли (черная и цветная металлургия, производство минеральных продуктов, стационарное сжигание топлива, сжигание отходов).

*Тренды концентраций свинца и пыли в атмосферном воздухе.* Имеется 7 станций Программы ЕМЕП, выполняющих параллельные измерения свинца и ВЧ10 с 1999 г. (1 – в Австрии, и 6 – в Германии) (рис. 3) [9]. За этот период среднегодовое содержание свинца в атмосферном воздухе сократилось с 9,1 до 3,6 нг/м<sup>3</sup>, среднегодовое содержание ВЧ10 в воздухе на этих же станциях изменилось незначительно (1999 г. – 16,4 мкг/м<sup>3</sup>, 2014 г. – 16,1 мкг/м<sup>3</sup>); общее среднегодовое содержание свинца в ВЧ10 уменьшилось с 532,5 до 222,6 мг/кг – примерно в 2,5 раза (табл. 2), что близко сокращению среднего содержания свинца в воздухе. Таким образом, сокращение загрязнения атмосферного воздуха свинцом происходит в основном за счет сокращения загрязнения аэрозолей свинцом.

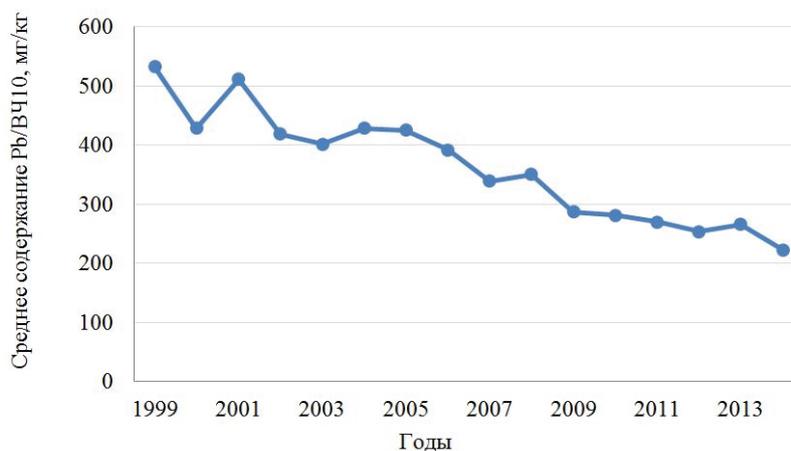


Рис. 3. Динамика среднегодового содержания свинца в пыли в атмосферном воздухе на станциях Программы ЕМЕП [9]

Fig. 3. Dynamics of the annual mean specific lead content in ambient air particulate at EMEP stations [9]

Т а б л и ц а 2. Динамика среднегодового содержания ВЧ10, свинца и содержания свинца в ВЧ10 на станциях Программы ЕМЕП

Table 2. Dynamics of the annual mean content of PM10, lead and lead content in PM10 at the EMEP stations

Показатель Index	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Среднее содержание ВЧ10, мкг/м <sup>3</sup>	16,4	17,8	15,6	17	19,7	15,3	17,9	18,2	16,3	14,8	15,6	16,3	16,9	14,8	13,8	16,1
Среднее содержание Pb, нг/м <sup>3</sup>	9,1	7,79	7,95	7,21	7,7	6,54	7,39	6,89	5,1	4,9	4,37	4,54	4,57	3,75	3,54	3,64
Среднее содержание Pb, мг/кг ВЧ10	532,5	429	511	418	402	428	425	392	339	351	287	282	270	254	266	223

Рассчитан коэффициент линейной корреляции среднегодового содержания свинца и ВЧ10 по всем станциям ЕМЕП, выполняющим параллельные измерения этих компонентов (табл. 3). Выявлена существенно более тесная связь содержания свинца в воздухе от содержания свинца в пыли по сравнению с содержанием пыли.

Т а б л и ц а 3. Корреляция среднегодового содержания свинца и ВЧ10 в атмосферном воздухе на станциях Программы ЕМЕП (1999–2014 гг.) [9]

Table 3. Correlation of the annual mean lead and PM10 content in the ambient air at the EMEP stations (1999–2014)

Показатель Index	Свинец, нг/м <sup>3</sup> Lead, ng/m <sup>3</sup>	ВЧ10, мкг/м <sup>3</sup> PM10, μ/m <sup>3</sup>	Свинец, мг/кг ВЧ10 Lead, mg/kg PM10
Свинец, нг/м <sup>3</sup>	1	–	–
ВЧ10, мкг/м <sup>3</sup>	0,450	1	–
Свинец, мг/кг ВЧ10	0,847	0,011	1

Только единичные ряды наблюдений свинца и ВЧ10 в городах Европы, доступные в AIRBASE [10], начинаются ранее 2002 г., что осложняет выявление трендов. Характерны значительные межгодовые колебания значений концентраций и различия между станциями.

Средние концентрации ВЧ10 колеблются в диапазоне 12,6–57,7 мкг/м<sup>3</sup>, свинца – 0,01–5,76 мкг/м<sup>3</sup>, т. е. содержание свинца в воздухе варьирует вследствие колебаний его содержания в пыли. В большинстве стран концентрации свинца в пыли – в диапазоне 147–967 мг/кг (13 стран), в 5 странах – в диапазоне 1188–26084 мг/кг, и в 2 странах (Словакия, Мальта) – 56727–164273 мг/кг. В последних двух (Словакия, Мальта), вероятно, ошибки в размерности, либо аналитические. В Польше среднее содержание свинца в воздухе и пыли повышенное (в 2–3 раза выше, чем в Чехии, Голландии, Латвии); вероятно влияние локальных источников. Корреляция содержания пыли и свинца практически отсутствует. Без четырех стран с максимальными концентрациями корреляция более высокая.

Наиболее высокие средние концентрации свинца в воздухе в Беларуси характерны для г. Жлобин (среднее за 2007–2013 гг. – 111,4 нг/м<sup>3</sup>). Для этого города характерны максимальные выбросы свинца от антропогенных источников, составляющие 2–4 т/год. Корреляция среднемесячного содержания ВЧ и свинца в воздухе на станции мониторинга в Жлобине приведена в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Коэффициент линейной корреляции содержания ВЧ и свинца в атмосферном воздухе по данным мониторинга в г. Жлобин (2007–2013 гг.)

Table 4. The coefficient of linear correlation of the content of PM and lead in atmospheric air according to monitoring data in Zhlobin (2007–2013)

Показатель Index	Pb, нг/м <sup>3</sup>	ВЧ, мкг/м <sup>3</sup>	Pb, мг/кг
Pb, нг/м <sup>3</sup>	–		
ВЧ, мкг/м <sup>3</sup>	0,183	–	
Pb, мг/кг	0,833	–0,244	–

Содержание свинца в воздухе тесно коррелирует с его содержанием в пыли ( $R = 0,833$ ); связь содержания свинца в воздухе с содержанием ВЧ практически отсутствует ( $R = -0,183$ ).

Один из вероятных недостаточно учтенных источников выбросов свинца – выбросы свинца в растениеводстве с пылью при обработке почвы [11]. Выбросы свинца и ВЧ от сельского хозяйства в странах ЕС-28 приведены в табл. 5. Согласно имеющимся оценкам, выбросы свинца при больших выбросах пыли невелики, соответственно удельные выбросы свинца составляют лишь 3,84 г/т пыли в 1990 г. и 0,86 г/т в 2015 г. Даже если принять, что данные о содержании свинца в пыли занижены, и использовать данные Норвегии по относительному содержанию (14,7 г/т свинца в 1990 г., 6,5 г/т в 2015 г.), а также учесть, что в городах, промзонах почвенная и другая пыль обогащена свинцом, это не позволит объяснить наблюдаемые в атмосферном воздухе содержания свинца в ВЧ как в городах, так и на фоновых территориях.

Т а б л и ц а 5. Выбросы свинца от обработки почвы, ЕС-28 [2]

T a b l e 5. Lead emissions from tillage, EU-28 [2]

Год Year	Выбросы свинца, тыс. т Lead emissions, thousand tons	Выбросы пыли, тыс. т Dust emissions, thousand tons	Содержание свинца в пыли, г/т Lead content in dust, g/t
1990	0,002537	661,5	3,84
1995	0,002138	583,6	3,66
2000	0,001175	594,9	1,97
2005	0,000539	551,0	0,98
2010	0,000487	560,2	0,87
2014	0,000493	571,7	0,86
2015	0,000493	570,4	0,86

Таким образом, вклад сельского хозяйства (обработка почвы) в выбросы свинца незначителен и пока нет достаточных оснований говорить о значительном влиянии почвенной пыли на измеряемые концентрации свинца в воздухе.

*Истирание тормозов.* В последние годы значительное внимание уделяется изучению истирания автомобильных тормозов как источнику выбросов свинца в атмосферу [12–15]. Так, согласно исследованиям, выполненным в Дании [12], дорожный транспорт является источником 53 % выбросов свинца в стране, при этом практически все выбросы свинца приходятся на истирание тормозов. Однако значительные методические сложности пока не позволяют учитывать этот источник на регулярной основе при инвентаризации выбросов свинца. Лишь в некоторых странах истирание тормозов включено в перечень отчетности по свинцу для предоставления данных в Программу ЕМЕП, в частности, в Германии [13] (табл. 6).

Т а б л и ц а 6. Выбросы свинца и содержание свинца в пыли от истирания тормозов (по данным оценок в Германии) [2; 13]

T a b l e 6. Lead emissions and lead content in dust from of brake wear (by estimates in Germany) [2; 13]

Год Year	Выбросы пыли, тыс. т Dust emissions, thousand tons	Выбросы свинца, тыс. т Lead emissions, thousand tons	Содержание свинца в пыли, г/т Lead content in dust, g/t
1990	12,668	0,065	5128,7
1995	14,603	0,072	4946,1
2000	15,926	0,078	4925,0
2005	16,249	0,082	5023,4
2010	16,735	0,084	5015,0
2014	17,462	0,088	5032,5
2015	17,805	0,090	5044,2

Согласно инвентаризации выбросов свинца в Германии, истирание тормозов является в настоящее время одним из основных источников выбросов свинца в данной стране: его вклад в валовые выбросы увеличился с 3 % в 1990 г. до 38 % в 2015 г., при этом валовые выбросы свинца от данной категории увеличились на 38 %. Среднее содержание свинца в выбросах от истирания

тормозов практически не изменилось (1990 г. – 5128,7 мг/кг, 2015 г. – 5044,2 мг/кг), и примерно в 2,5 раза выше, чем в среднем по ЕС-28. Результаты инвентаризации базируются на данных измерений свинца в воздухе в тоннелях. Приняв указанные удельные выбросы свинца от данной категории, получим выбросы свинца от истирания тормозов в ЕС-28 – 331,5 т в 1990 г. и 461,2 т в 2015 г., что составит 27 % от валовых выбросов свинца в этом году. В целом этот источник представляется более обоснованным в качестве фактора, обуславливающего расхождение замеренных и моделированных концентраций свинца в воздухе.

**Закключение.** Показано, что удельное содержание свинца в пылевых выбросах может быть использовано в качестве индикатора воздействия источника выбросов на воздушную среду.

Выявлена тесная связь содержания свинца в атмосферной пыли с содержанием свинца в пылевых выбросах Европейского региона и определен преобладающий вклад уровней содержания свинца в атмосферной пыли в изменение уровня загрязнения атмосферного воздуха свинцом для фоновых и городских территорий.

Уменьшение содержания свинца в пылевых выбросах в Европе привело к близкому по значению сокращению содержания свинца в атмосферной пыли и валового содержания свинца в атмосферном воздухе, причем основное сокращение содержания свинца в пыли вызвано резким сокращением выбросов хлоридов и бромидов свинца автотранспортом вследствие запрета использования этилированного бензина в странах Европы.

Выявленные связи содержания свинца в пылевых выбросах и атмосферной пыли могут быть использованы для прогноза загрязнения атмосферного воздуха, а также ретроспективных оценок и поиска источников выбросов свинца, недостаточно полно учитываемых в настоящее время. Источник выбросов в качестве потенциального вкладчика в повышенные содержания свинца в атмосферном воздухе должен иметь широкое географическое распространение, относиться к крупным источникам по массе выброса и иметь высокий удельный выброс свинца. К таким источникам относится истирание тормозов автомобильных транспортных средств, но оно остается малоизученным и инвентаризация его сопряжена со значительными методическими сложностями.

#### Список использованных источников

1. Toxicological profile for lead / U. S. Department of Health and Human Services. – Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999. – 640 p.
2. WebDab – EMEP database [Electronic resource]. – Mode of access: [http://www.ceip.at/ms/ceip\\_home1/ceip\\_home/webdab\\_emeppdatabase](http://www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/webdab_emeppdatabase). – Date of access: 26.04.2018.
3. Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. EMEP/CCC-Report 1/2016. Kjeller, 2016. – 107 p.
4. Joint CEIP/MS-C-E technical report on emission inventory improvement for heavy metals modeling: Technical Report CEIP 1/2017 / O. Travníková [et al.]. – Vienna, 2017. – 43 p.
5. Nriagu, J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals / J. O. Nriagu // *Nature*. – 1989. – Vol. 338, N 6210. – P. 47–49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>
6. Pacyna, J. M. Global Budgets of Trace Metal Sources / J. M. Pacyna, M. T. Scholtz, Y.-F. Li // *Environmental Reviews*. – 1995. – Vol. 3, N 2. – P. 145–159. <https://doi.org/10.1139/a95-006>
7. Czaplicka, M. Lead Speciation in the Dusts Emitted from Non-Ferrous Metallurgy Processes / M. Czaplicka, L. Buzek // *Water, Air and Soil Pollution*. – 2011. – Vol. 218, N 1–4. – P. 157–163. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0631-6>
8. Lead emission and speciation of coal-fired power plants in China / Sh. Deng [et al.] // *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*. – 2013. – Vol. 33. – P. 1199–1206.
9. EBAS database [Electronic resource]. – Mode of access: <http://ebas.nilu.no>. – Date of access: 25.10.2017.
10. AirBase – The European air quality database [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/aqereporting-2>. – Date of access: 25.09.2018.
11. Re-suspension of lead contaminated urban soil as a dominant source of atmospheric lead in Birmingham, Chicago, Detroit and Pittsburgh, USA / M. A. S. Laidlaw [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2012. – Vol. 49. – P. 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.030>
12. Heavy metals emission for Danish road transport: NERI Technical Report no. 780. – 2010. – 103 p.
13. German Informative Inventory Report [Electronic resource]. – Mode of access: <https://iir-de.wikidot.com>. – Date of access: 25.06.2018.
14. Grigoratos, T. Brake wear particle emissions: a review / T. Grigoratos, G. Martini // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* – 2015. – Vol. 22. – P. 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
15. Świetlik, R. Evaluation of Traffic-Related Heavy Metals Emissions Using Noise Barrier Road Dust Analysis / R. Świetlik, M. Strzelecka, M. Trojanowska // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2013. – Vol. 22, N 2. – P. 561–567.

## References

1. *Toxicological profile for lead*. U. S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999. 640 p.
2. *WebDab – EMEP database*. Available at: [http://www.ceip.at/ms/ceip\\_home1/ceip\\_home/webdab\\_emepdatabase](http://www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/webdab_emepdatabase) (accessed 26 April 2018).
3. *Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012*. EMEP/CCC-Report 1/2016. Kjeller, 2016. 107 p.
4. Travníkov O., Ilyin I., Rozovskaya O., Tista M., Wankmueller R. *Joint CEIP/MS-C-E technical report on emission inventory improvement for heavy metals modeling*. Technical Report CEIP 1/2017. Vienna, 2017. 43 p.
5. Nriagu J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 1989, vol. 338, no. 6210, pp. 47–49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>
6. Pacyna J. M., Scholtz M. T., Y.-F. Li. Global Budgets of Trace Metal Sources. *Environmental Reviews*, 1995, vol. 3, no. 2, pp. 145–159. <https://doi.org/10.1139/a95-006>
7. Czaplicka M., Buzek L. Lead Speciation in the Dusts Emitted from Non-Ferrous Metallurgy Processes. *Water, Air and Soil Pollution*, 2011, vol. 218, no. 1–4, pp. 157–163. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0631-6>
8. Deng Sh., Zhang F., Liu Y., Shi Y.-J., Wang H.-M., Zhang C., Wang X.-F., Cao Q. Lead emission and speciation of coal-fired power plants in China. *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*, 2013, vol. 33, pp. 1199–1206.
9. *EBAS database*. Available at: <http://ebas.nilu.no> (accessed 25 October 2017).
10. *AirBase – The European air quality database*. Available at: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/aireporting-2> (accessed 25 October 2017).
11. Laidlaw M. A. S., Zahran S., Mielke H. W., Taylor M. P., Filippelli G. M. Re-suspension of lead contaminated urban soil as a dominant source of atmospheric lead in Birmingham, Chicago, Detroit and Pittsburgh, USA. *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 49, pp. 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.030>
12. *Heavy metals emission for Danish road transport / NERI Technical Report no. 780*. 2010. 103 p.
13. *German Informative Inventory Report*. Available at: <https://iir-de.wikidot.com> (accessed 25 June 2018).
14. Grigoratos T., Martini G. Brake wear particle emissions: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
15. Świetlik R., Strzelecka M., Trojanowska M. Evaluation of Traffic-Related Heavy Metals Emissions Using Noise Barrier Road Dust Analysis. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 561–567.

## Информация об авторе

Какарека Сергей Витальевич – д-р техн. наук, заведующий лабораторией. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [sk001@yandex.ru](mailto:sk001@yandex.ru).

## Information about the author

Kakareka Sergey Vitalievich – D. Sc. (Engineering), Head of the Laboratory. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [sk001@yandex.ru](mailto:sk001@yandex.ru).

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**  
**TECHNICAL SCIENCES**

УДК 535.317; 681.7  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-104-111>

Поступило в редакцию 27.06.2018  
Received 27.06.2018

**Академик А. П. Шкадаревич<sup>1</sup>, Н. К. Артюхина<sup>2</sup>, Альмахмуд Шуаиб Хассан<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Научно-технический центр «Лазеры в экологии, медицине и технологии» Белорусского оптико-механического объединения, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Университет Аль-Баат, Хомс, Сирия*

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА НОВОЙ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ПАНКРАТИЧЕСКОГО ОБЪЕКТИВА**

**Аннотация.** Представлена методика расчета новой структурной модели объектива с переменным фокусным расстоянием. Основная композиция состоит из трех компонентов, два из которых подвижны. Исследованы схемы объективов с механической и оптической компенсацией изображения. Установлено, что композиция с подвижным первым компонентом обеспечивает малые габариты. На основании предложенных формул установлены параметры композиции с подвижным первым компонентом, обеспечивающей малые габариты, и дан расчет конструктивных параметров панкратического объектива из трех компонентов, а также объектива дискретного типа с десятикратным перепадом. Математические модели доказывают, что существуют два и четыре потенциальных решения для сопряженных систем при бесконечном и конечном расположении предмета соответственно; корни уравнений алгоритма получены простыми алгебраическими вычислениями.

**Ключевые слова:** оплотехника, объектив переменного увеличения, закон движения, коррекция аберраций, сводка основных параметров системы, качество изображения

**Для цитирования.** Шкадаревич, А. П. Методика расчета новой структурной модели трехкомпонентной системы панкратического объектива / А. П. Шкадаревич, Н. К. Артюхина, Альмахмуд Шуаиб Хассан // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 104–111. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-104-111>

**Alexey P. Shkadarevich<sup>1</sup>, Nina K. Artsiukhina<sup>2</sup>, Almahmoud Shoaeb Hasan<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Scientific and Technical Center “Lasers in Ecology, Medicine and Technology” of the Belarusian Optical-Mechanical Association, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*Al-Bath University, Homs, Syria*

**METHOD OF CALCULATING A NEW MODEL OF THE TREE-COMPONENTS ZOOM SYSTEM**

**Abstract.** The method of calculating a new structural model of a lens with a variable focal length is presented. The main composition is represented by three components, two of which are movable. The schemes of the lens with mechanical and optical compensation of an image are examined. It was found that the composition with a movable first component provides small sizes. On the basis of the proposed formula the parameters of the composition with a movable first component providing a small size and given the design parameters of a zoom lens of three components and the discrete-type lens with ten-fold magnification. Mathematical models prove that there are two and four potential solutions to the infinite and finite conjugate systems, respectively, and all roots can be obtained by simple algebraic calculations.

**Keywords:** calculation optics, zoom lens, variable magnification lens, law of motion, aberration correction, system summary graphic, image quality

**For citation:** Shkadarevich A. P., Artsiukhina N. K., Almahmoud Shoaeb Hasan. Method of calculating a new model of the tree-components zoom system. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 104–111 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-104-111>

**Введение.** В настоящее время широкое распространение получили оптические системы переменного увеличения, позволяющие изменять поле зрения путем перемены относительных положений их компонентов. Современные разработки активно используются в военно-технической сфере, в том числе при проектировании оптики прицелов стрелкового оружия [1]. Такая оптика имеет ряд функциональных преимуществ: возможность применения только одного объектива и получения изображений различного масштаба при наблюдении с одной и той же исходной точки на одном приемнике.

Оптические системы (ОС) с переменным увеличением можно классифицировать как [2; 3]:  
вариобъективы – объективы, фокусное расстояние которых непрерывно изменяется за счет перемещения его компонентов вдоль оптической оси;

трансфокаторы – оптические системы, состоящие из двух модулей: афокальной панкратической насадки и объектива с постоянным фокусным расстоянием.

Объективы с переменным увеличением разделяют также по методу компенсации изображения (механический и оптический) [4]. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. При оптической компенсации имеем упрощение конструкции, что обеспечивает массогабаритные преимущества; тогда как при механической необходимо вводить нелинейный закон движения хотя бы для одного из компонентов системы для сохранения нулевого смещения плоскости изображения. Объективы с оптической компенсацией целесообразно использовать в качестве дискретного объектива, где нулевое смещение изображения зависит от числа оптических компонентов самого объектива (трех, четырех или более).

Этапы проектирования объективов переменного увеличения выполняют определенные задачи. Структурный анализ (первый этап) устанавливает определенную структуру схемы объектива и ее основные характеристики (значение перепада увеличения или диапазон изменения фокусного расстояния), а также следующие параметры: число компонентов; фокусные расстояния и закон движения компонентов, определяющий расстояния между ними, величина осевого смещения плоскости изображения. На втором этапе определяются конструктивные параметры оптической системы, которые позволяют получить необходимые аберрационные характеристики: число и тип отдельных компонентов (склейка, триплет и т. д.), показатели преломления материалов, радиусы кривизны поверхностей и толщины линз, расстояния между линзами, коэффициенты асферики поверхностей.

Цель работы – развитие расчетно-методической базы оптоотехники для новых структурных моделей панкратических объективов.

Современные методики описывают как алгебраические решения, так и композиционные, основанные на синтезе базовых моделей и коррекционных компонентов. Они устанавливают подход к аберрационному анализу и служат источником новых схемных решений [5].

**Основная часть.** Формирование структурной модели (синтез ОС) использует основные положения теории композиции, под которой можно понимать широкий подход к созданию той или иной системы, допускающий варианты взаимного перемещения элементов в оптической схеме. На этом этапе проектирования возможны любые методы оптимизации первоначальных значений конструктивных параметров (радиусов оптических поверхностей  $r$ , осевых расстояний  $d$ , показателей преломления оптических сред  $n$ ) по заданным оптическим характеристикам (фокусному расстоянию  $f'$ , масштабу изображения  $\beta$ , суммам Зейделя и т. д.).

Целесообразно представить синтез двумя уровнями: структурным и параметрическим. В результате структурного синтеза определим количество и вид компонентов, составляющих базовую схему панкратического объектива, а в процессе параметрического синтеза – конкретные числовые значения параметров уже созданной структуры. При этом учитываются оптические характеристики ОС, назначение, коррекционные возможности, конструктивные условия построения (габаритные ограничения, получение промежуточного изображения и др.).

Рассмотрим особенности новой структурной модели трехкомпонентной системы переменного увеличения (рис. 1). Для основной композиции примем:

тип оптической системы «0–1» – предмет на бесконечности в пространстве предметов, изображение на конечном расстоянии [6];

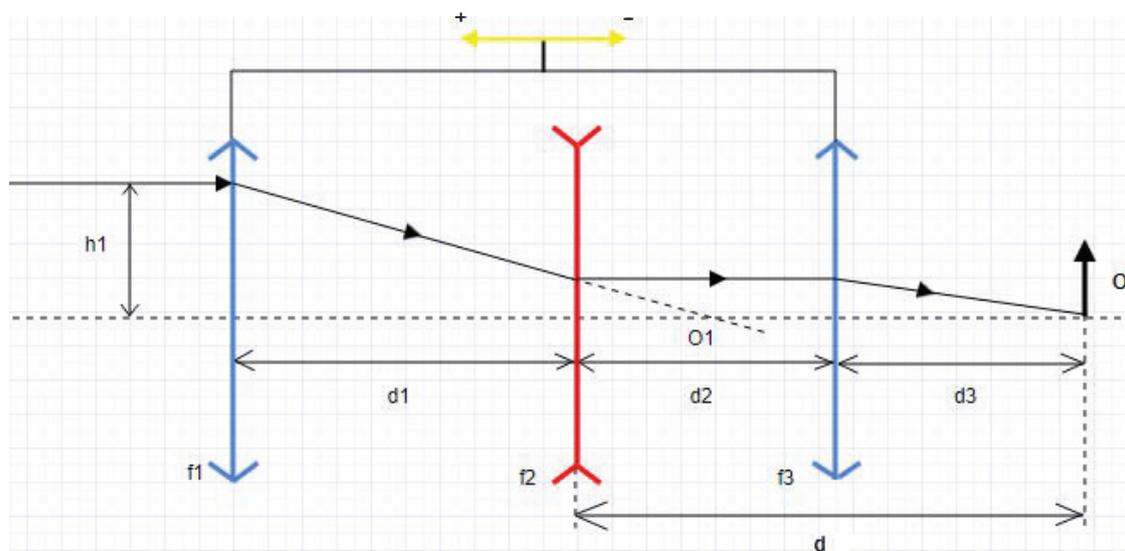


Рис. 1. Оптическая схема трехкомпонентного объектива переменного увеличения

Fig. 1. Schematic of three component zoom lens

состав объектива: три компонента;  
 малые габариты за счет подвижного первого компонента;  
 второй компонент фиксирован в основной композиции;  
 положение второго компонента определено расстоянием между его главной плоскостью и плоскостью изображения  $d = d_2 + d_3$ .

Основные этапы структурного синтеза следующие:

введение условий нормировки;

расчет и выбор оптических сил трех компонентов (фокусные расстояния  $f'_1, f'_2, f'_3$  могут быть произвольными);

расчет aberrаций 3-го порядка, подлежащих компенсации, для выбора структуры коррекции и оптимизации объектива.

Для параметрического синтеза основной композиции предлагается методика, основанная на следующих формулах, описывающих алгоритм параметрического расчета, в которые входят соответствующие фокусные расстояния; расстояния по оптической оси, линейные увеличения компонентов; отрезки от передней и задней главных точек оптической ОС до осевых точек предмета и изображения:

параксиальный отрезок, определяющий положение плоскости Гаусса [7],

$$a' = (1 - \beta)f';$$

расстояние для неподвижного второго компонента:

$$d = (1 - \beta_2)f'_2 + \left(2 - \beta_3 - \frac{1}{\beta_3}\right)f'_3;$$

формула связи  $\beta_2$  и  $\beta_3$  увеличений 2-го и 3-го компонентов:

$$\beta_3 = \frac{f'}{f'_1 \beta_2};$$

осевые расстояния (см. рис. 1)

$$d_2 = (f'_1 - \beta_2 f'_2 f_1'^2 + f'_2),$$

$$d_3 = (1 - \beta_3)f'_3;$$

формула для расчета линейного увеличения  $\beta_2$

$$(1 - \beta_2)f'_2 + \left(2 - \frac{f'}{f'_1 \beta_2} - f'_1 \frac{\beta_2}{f'}\right)f'_3 - d = 0;$$

основное уравнение трехкомпонентной системы, описывающее закон движения

$$k_1\beta_2^2 + k_2\beta_2 + k_3 = 0, \quad (1)$$

где коэффициенты  $k_1, k_2, k_3$  определяются формулами

$$k_1 = (f_1'^2 f_3' + f_1' f_2' f_3'); \quad k_2 = (f_2' + 2f_3' - d) f_1' f_3'; \quad k_3 = f_3' f_1'^2.$$

Поскольку уравнение (1) является уравнением второго порядка относительно линейного увеличения 2-го компонента  $\beta_2$ , существуют два решения, но только одно из них дает практический результат с положительными по знаку расстояниями  $d_2$  и  $d_3$ .

Параметрический синтез завершается определением параметра  $d_1$ .

Предложенная методика была использована для расчета вариантов *новой структурной модели трехкомпонентной системы* панкратического объектива. Анализ базовых схем основной композиции позволил установить характеристики для данного типа: коэффициент упрощения системы меньше единицы; небольшой перепад увеличений; два решения с разными параметрами.

Полученные формулы для трехкомпонентной системы можно успешно использовать для расчета композиций из четырех и пяти компонентов. Для расчета сложных систем переменного увеличения были использованы некоторые положения метода гауссовых скобок [8]. Отметим, что область применения предложенной методики можно расширить как по количеству компонентов, так и для объективов дискретного типа. В этом случае в алгоритме будут изменения в законах движения компонентов, а для объективов дискретного типа необходимы дополнительные формулы. Расчет объектива с дискретным изменением фокусного расстояния представляет значительный интерес.

Было получено основное уравнение четырехкомпонентной системы, описывающее закон движения

$$a_1\beta_1^4 + a_2\beta_1^3 + a_3\beta_1^2 + a_4\beta + a_5 = 0, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= k_1 B - f_3' - k_1^2 f_3'; \\ a_2 &= k_2 B - \beta f_2' - 2k_1 k_2 f_3'; \\ a_3 &= k_1 B - (2k_1^2 + k_2^2) f_3'; \\ a_4 &= -2k_1 k_2 f_3'; \\ a_5 &= -k_1^2 f_3'. \end{aligned}$$

Для нахождения  $\beta_3$  служит уравнение

$$d_0 = \left( 2 - \beta_1 - \frac{1}{\beta_1} \right) f_1' - \left( \frac{\beta_1 \beta_3}{\beta} - 1 \right) f_2'.$$

Перед решением уравнения (2) относительно  $\beta_1$ , осуществлен выбор фокусных расстояний  $f_1', f_2', f_3', f_4'$ . Далее получим  $\beta_3$  по формуле

$$\beta_3 = k_1 + \frac{k_2}{\beta_1} + \frac{k_1}{\beta_1^2},$$

где  $k_1 = \frac{-f_1'}{f_2'} B$ ;  $k_2 = \frac{2f_1' + f_2' - d_0}{f_2'} B$ ;  $B = 2f_3' + f_2' - D_0'$ .

Расстояния  $d_0, D_0'$  показаны на рис. 2.

Осевые расстояния между компонентами  $d_1, d_2, d_3$  определены согласно формулам предложенной методики. Процесс решения осуществляется итерационно. Если уравнение (2) не имеет решения, требуется выбрать другие фокусные расстояния для компонентов и повторить шаги вычисления. Такой алгоритм позволил проектировать сложные объективы переменного увеличения с большим перепадом увеличения; получены базовые модули объективов с соответствующим движением компонентов, на основе которых установлены параметры объектива с дискретным изменением фокусного расстояния. В результате анализа габаритного моделирования

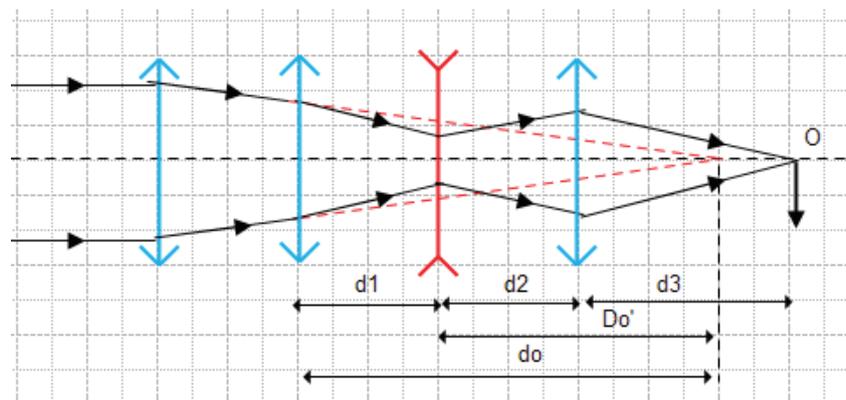


Рис. 2. Оптическая схема четырехкомпонентного объектива переменного увеличения

Fig. 2. Schematic of four component zoom lens

определено, что большой перепад увеличений достигает 10 крат и разделение нагрузки на четыре компонента позволяет увеличить относительное отверстие ОС.

В табл. 1 представлены сравнительные характеристики разработанных базовых модулей на основе предложенной методики.

Т а б л и ц а 1. Результаты разработки панкратических объективов

T a b l e 1. The results of the development of zoom lenses

Сравнение характеристик различных базовых модулей объективов Comparison of the characteristics of different basic modules of objectives				
Тип компенсации изображения Type of compensation	Количество компонентов Number of components	Максимальный перепад увеличения Maximum drop of increase	Коэффициент упрощения Simplification coefficient	Замечания Comments
Оптическая	4	3	1,58	–
Механическая	3	2,1	0,8	1-й и 3-й компонент подвижные
Механическая	3	2,1	1	2-й и 3-й подвижные
Механическая	5	10	1,6	2-й и 4-й подвижные
Механическая	5	8	2	Дискретный объектив

Для проектного расчета был выбран трехкомпонентный объектив (первый и третий компонент подвижные) с механической компенсацией. Рассчитанный панкратический объектив обеспечивает перепад фокусных расстояний  $f'$  от 70 до 160 мм и развивает относительное отверстие  $D/f'$  в пределах 1 : 2–1 : 6 при угловом поле зрения  $2\omega = 4^\circ$ – $2^\circ$  при удовлетворительном качестве изображения по полю.

Результаты габаритного расчета одной из конструктивных композиций сведены в табл. 2, где  $\Delta$  – смещение изображения от нулевого состояния.

Т а б л и ц а 2. Результаты параметрического синтеза для четырех положений

T a b l e 2. Results of parametric synthesis for four positions

$f'$ , мм	$\beta_2$	$d_1$ , мм	$d_2$ , мм	$L$ , мм	$\Delta$ , мм
70	0,389	17,19	33,35	67,16	0
90	0,444	41,080	24,2	91,25	0,025
110	0,498	59,39	18,19	109,44	–0,032
160	0,598	84,6	7,11	130	0,099

При расчете радиусов кривизны поверхностей линз отдельных компонентов и введении конечных толщин для различных комбинаций стекол были использованы наиболее эффективные методики расчета [9; 10].

К примеру, рассчитанный первый компонент с оптическими характеристиками:  $f' = 135$  мм, диафрагменное число  $f' / D = 3,75$ , имеющий конструктивные параметры:

радиус, мм	толщина, мм	марка стекла
84,6	2	БФ4
-68,5	2	ТФ13
-178,1		

обеспечивает совершенную коррекцию сферической aberrации и комы 3-го порядка (рис. 3).

Система-		Работа-RT Graph-0 View 13:36 OPAL-PC					
Суммы и aberrации Зейделя							
N	S1	S2	S3	S4	S5	S1xp	S2xp
1	.94233	-.58790	.36677	.56953	-.58361	-.00903	.00000
2	-3.54175	-.88641	-.22185	-.16941	-.09786	.03362	.00032
3	2.58741	1.46168	.82573	.32964	.65242	-.02466	-.00045
sum	-.01201	-.01263	.97066	.72976	-.02905	-.00007	-.00012

Рис. 3. Суммы Зейделя для первого компонента

Fig. 3. Seidel sums for the first component

Компьютерное моделирование данного объектива в программной среде Opal показало, что объектив обладает допустимыми значениями осевых и внеосевых aberrаций ( $2\omega = 4^\circ$ ) для всего диапазона изменения фокусного расстояния (70–145 мм). Получена ортоскопическая коррекция aberrаций (величина относительной дисторсии во всех позициях не превышает 1 %).

Меняя параметр  $k_2$  в уравнении (2), можно составить композицию объектива дискретного типа с большим перепадом увеличения и определенными расстояниями между компонентами в соответствующих диапазонах фокусного расстояния.

Объектив с дискретным изменением фокусного расстояния, показанный на рис. 4, был рассчитан для диапазона фокусного расстояния (11,6–116 мм), диафрагменного числа  $f' / D = 1,5$ , углового поля зрения  $2\omega = 50^\circ$ ; он имеет габариты порядка 194 мм и обеспечивает перепад 11 крат.

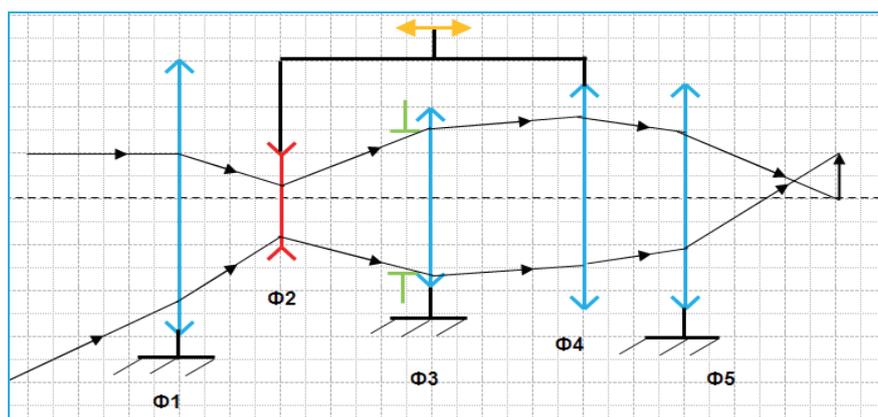


Рис. 4. Схема дискретного объектива с большим перепадом увеличения

Fig. 4. Scheme of a discrete lens with a large magnification

Схема данного объектива с механической компенсацией состоит из трех блоков, работающих на основе уравнения (2), апертурная диафрагма расположена на небольшом расстоянии перед фиксированным третьим компонентом. Функция заднего блока заключается в изменении коэффициента масштабирования компонентов и решении проблемы выбора их фокусных расстояний для эффективного вычисления корней уравнения (2).

**Заклучение.** В сообщении предложена методика расчета новой структурной модели объектива с переменным фокусным расстоянием. Основная композиция представлена тремя компонентами, два из которых подвижны. Исследованы схемы объективов с механической и оптической компенсацией изображения. Установлено, что композиция с подвижным первым компонентом обеспечивает малые габариты. На основании предложенных формул выбраны параметры композиции с подвижным первым компонентом и дан расчет конструктивных параметров панкратического объектива из трех компонентов, а также объектива дискретного типа с десятикратным перепадом. Установлено, что базовые композиции трехкомпонентной системы панкратического объектива, рассчитанные в диапазоне фокусных расстояний  $f' = 160\text{--}70$  мм при относительном отверстии  $D/f' = 1 : 2$ , поле зрения  $2\omega = 40^\circ$ , обладают минимальными значениями неизопланатизма и сферической аберрации, а также допустимыми значениями волновой аберрации и астигматической разности в спектральном диапазоне  $\lambda = 380\text{--}680$  нм. Объективы ахроматизованы при заданной спектральной эффективности.

Методика позволят проектировать сложные объективы переменного увеличения. Область применения предложенной методики можно расширить как по количеству компонентов, так и для объективов дискретного типа.

Проведено габаритное моделирование объектива дискретного типа с перепадом  $10^x$  – базовую схему, которую можно использовать при проектном расчете объектива, работающем в ИК области или для других применений.

### Список использованных источников

1. Зверев, В. А. Оптика вооружения и военной техники / В. А. Зверев // Труды Объединенного научного совета по гуманитарным проблемам и историко-культурному наследию. – 2011. – Т. 2010. – С. 105–113.
2. Пахомов, И. И. Панкратические системы / И. И. Пахомов. – М., 1976. – 160 с.
3. Запрыгаева, Л. А. Расчет и проектирование оптических систем / Л. А. Запрыгаева, И. С. Свешникова. – М., 2000. – 584 с.
4. Clerk, A. D. Zoom lenses / A. D. Clerk. – London, 1973. – 88 p.
5. Русинов, М. М. Композиция оптических систем / М. М. Русинов. – Л., 1989. – 383 с.
6. Шкадаревич, А. П. О классификационных основах процедуры структурного синтеза оптических систем / А. П. Шкадаревич, Н. К. Артюхина // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 6. – С. 52–56.
7. Артюхина, Н. К. Теория и расчет оптических систем / Н. К. Артюхина. – Минск, 2004.
8. Herzberger, M. Gaussian Optics and Gaussian brackets / M. Herzberger // Journal of the Optical Society of America. – 1943. – Vol. 33, N 12. – P. 651–655. <https://doi.org/10.1364/josa.33.000651>
9. Mikš, A. Method of zoom lens design / A. Mikš, J. Novák, P. Novák // Applied Optics. – 2008. – Vol. 47, N 32. – P. 6088. <https://doi.org/10.1364/ao.47.006088>
10. Кириченко, Е. В. Принцип построения ОС из бесконечно тонких компонентов / Е. В. Кириченко // Оптико-механическая промышленность. – 1978. – № 9. – С. 17–23.

### References

1. Zverev V. A Optics of weapons and military equipment. *Trudy Ob'edinennogo nauchnogo soveta po gumanitarnym problemam i istoriko-kul'turnomu naslediyu* [Collective Works of the Joint Scientific Council on Humanitarian Problems and Historical and Cultural Heritage], 2011, vol. 2010, pp. 105–113 (in Russian).
2. Pakhomov I. I. *Varifocal systems*. Moscow, 1976. 160 p. (in Russian).
3. Zapryagaeva L. A., Sveshnikova I. S. *Calculation and design of optical systems*. Moscow, 2000. 584 p. (in Russian).
4. Clerk A. D. *Zoom lenses*. London, 1973. 88 p.
5. Rusinov M. M. *Composition of optical systems*. Leningrad, 1989. 383 p. (in Russian).
6. Shkadarevich A. P., Artiukhina N. K. Classification bases of the structural synthesis of optical systems. *Doklady National'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2015, vol. 59, no. 6, pp. 52–56 (in Russian).
7. Artyukhina N. K. *Theory and calculation of optical systems*. Minsk, 2004 (in Russian).
8. Herzberger M. Gaussian Optics and Gaussian brackets. *Journal of the Optical Society of America*, 1943, vol. 33, no. 12, pp. 651–655. <https://doi.org/10.1364/josa.33.000651>
9. Mikš A., Novák J., Novák P. Method of zoom lens design. *Applied Optics*, 2008, vol. 47, no. 32, pp. 6088. <https://doi.org/10.1364/ao.47.006088>
10. Kirichenko E. V. The principle of OS construction from infinitely thin components. *Optical and mechanical industry*, 1978, no. 9, pp. 17–23 (in Russian).

**Информация об авторах**

*Шкадаревич Алексей Петрович* – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, директор. Лазеры в экологии, медицине и технологии БелОМО (ул. Макаенка, 23, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shkad@lemt.by.

*Артюхина Нина Константиновна* – д-р техн. наук, профессор. Белорусский национальный технический университет (ул. Я. Коласа, 22, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: art4913@rambler.ru.

*Альмахмуд Шуаиб Хассан*. Университет Аль-Баат (Хомс, Сирия). E-mail: shoae8888@gmail.com.

**Information about the authors**

*Shkadarevich Alexey Petrovich* – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director. Lasers in Ecology, Medicine and Technology BelOMO (23, Makaenok Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shkad@lemt.by.

*Artsiukhina Nina Konstantinovna* – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian National Technical University (22, Ya. Kolas Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: art4913@rambler.ru.

*Almahmoud Shoaeb Hasan*. Al-Bath University (Homs, Syrian Arab Republic). E-mail: shoae8888@gmail.com.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 612.821.6

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-112-120>

Поступило в редакцию 29.06.2018

Received 29.06.2018

**В. А. Дубовский, В. В. Савченко***Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь***КОНЦЕПТУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ  
«ВОДИТЕЛЬ–АВТОМОБИЛЬ–ДОРОГА–СРЕДА»***(Представлено членом-корреспондентом Л. Г. Красневским)*

**Аннотация.** Предложена концептуальная модель системы «водитель–автомобиль–дорога–среда», впервые использующая положения теории функциональных систем и представление водителя в виде функциональной системы, содержащей три уровня: стратегический, тактический и физический. Информационные взаимодействия на тактическом уровне водителя рассматриваются как взаимодействия мультимодальных образов элементов системы «водитель–автомобиль–дорога–среда», представленных в виде векторов состояний этих элементов. Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность функционирования тактического уровня водителя в отношении обеспечения безопасности дорожного движения. Показана значимость функции внимания и связанных с ней особенностей кросс-модальных взаимодействий в центральной нервной системе человека и информационных потоках в бортовых системах для безопасного управления транспортным средством. Показано, что создание эффективных человеко-машинных интерфейсов представляется наиболее перспективным подходом к повышению безопасности дорожного движения, поскольку позволяет глубже, более адекватно и разносторонне интегрировать функции водителя и транспортного средства в единую систему с общей целевой функцией.

**Ключевые слова:** безопасность, водитель, система «человек–машина», дорожно-транспортная ситуация, кросс-модальные взаимодействия, информационные потоки

**Для цитирования.** Дубовский, В. А. Концептуальная модель системы «водитель–автомобиль–дорога–среда» / В. А. Дубовский, В. В. Савченко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 112–120. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-112-120>

**Vladimir A. Dubovsky, Vladimir V. Savchenko***Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***CONCEPTUAL MODEL OF THE DRIVER–CAR–ROAD–ENVIRONMENT SYSTEM***(Communicated by Corresponding Member Leonid G. Krasnevsky)*

**Abstract.** In this paper, we present a new conceptual model of the driver–car–road–environment system based on the theory of functional systems and the hierarchical driver model that consists of three levels that are strategic, tactical and physical levels. In this model, the information interactions at the tactical level of the driver are considered as interactions of multimodal images of actual, desired and current road situations. The proposed concept also includes an attention function that plays a significant role in providing safe driving and demonstrates the importance of cross-modal interactions in perception and cognition while driving. This conceptual model can be used to develop appropriate mathematical models of driving with increased cognitive load to study the mechanisms underlying the driving abilities in a person. Additionally, such mathematical models can be used to develop and investigate new methods to improve professionally important qualities of drivers and the resumption of the driver’s control over the vehicle.

**Keywords:** driver, safety, “man–machine” system, road situation, crossmodal interactions, information flows

**For citation:** Dubovsky V. A., Savchenko V. V. Conceptual model of the system “driver–car–road–environment”. *Doklady Natsional’noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 112–120 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-112-120>

**Введение.** В настоящее время одной из основных тенденций развития автомобильных транспортных систем в мире является постепенный переход от автомобилей, управляемых человеком, к автономным транспортным средствам (ТС), интегрированным в интеллектуальную транспортную среду [1]. При этом наблюдается непрерывный рост оснащенности ТС различными электронными системами, предназначенными как для частичной автоматизации процесса

вождения, так и для обеспечения их безопасности и комфортабельности [2]. С одной стороны, такой ход вещей позволяет облегчить труд водителя и, в конечном счете, превратить его в пассажира, с другой – ставит новые проблемы, связанные с неготовностью водителя-наблюдателя экстренно брать на себя управление ТС в случаях, когда система автономного вождения не в состоянии найти правильное решение в конкретной дорожно-транспортной ситуации (ДТС) с требуемой достоверностью [3]. Кроме того, возникают проблемы, связанные с повышением когнитивной нагрузки на водителей вследствие интенсификации дорожного движения и возрастающих информационных потоков, в том числе в связи с развитием интеллектуальных транспортных систем [4; 5]. Из-за ограниченности ресурсов мозга человека это ведет к непрерывному перераспределению внимания и снижению эффективности профессионально важных функций, обеспечивающих восприятие ДТС, обработку информации, оперативную память и своевременное реагирование, что повышает риск дорожно-транспортных происшествий (ДТП) [6; 7]. При возрастании уровня автоматизации в алгоритмах деятельности водителя появляется все больше и больше монотонных фрагментов и, следовательно, снижается готовность водителя к экстренному действию. Таким образом, на современном этапе развития автомобильных транспортных систем проблема человеческого фактора в обеспечении безопасности дорожного движения не только не теряет своей актуальности, но представляется более значимой и многогранной задачей.

Цель работы – предложить новый подход к представлению системы «водитель–автомобиль–дорога–среда» (ВАДС) с учетом психофизиологии человека, который можно было бы использовать в качестве базовой концепции при разработке и исследовании методов и средств снижения рисков негативного проявления человеческого фактора.

**Концептуальная модель системы ВАДС.** Теоретической основой представления системы ВАДС с учетом психофизиологии человека могут служить положения теории функциональных систем П. К. Анохина, в соответствии с которой главным фактором, организующим ту или иную функцию центральной нервной системы (ЦНС) человека, является результат его действий [8], и иерархическая модель водителя, предложенная J. A. Michon [9]. В общем виде систему «человек–машина» можно представить как совокупность биологических и технических элементов, объединенных в единую функциональную систему целенаправленного поведения. При этом биологические элементы рассматриваются в виде некоторой функциональной системы организма человека, под которой понимается динамическая организация биологических механизмов и процессов, обеспечивающая ему приспособительный эффект, точно соответствующий требованиям данного момента [10].

В терминах теории биотехнических систем [10] система ВАДС относится к классу биотехнических систем эргатического типа и включает в себя водителя, ТС, с помощью которого водитель реализует свою текущую доминирующую потребность в передвижении, и внешнюю среду (ВС) (объекты дорожной инфраструктуры, других участников движения, метеоусловия и т. п.). В предлагаемой концептуальной модели такой биотехнической системы (рис. 1) водитель представлен трехуровневой структурой, содержащей стратегический, тактический и физический уровни. ТС представлено взаимосвязанными посредством информационных каналов (например, шины CAN) основными узлами и агрегатами (с диагностикой фактического состояния), органами управления, бортовым информационно-аналитическим комплексом, системами безопасности и мониторинга внешней среды, центральным дисплеем и телематическими системами. Взаимодействия между всеми компонентами в системе ВАДС осуществляются с помощью коммутаторов и телематических систем на основе использования технологий V2X – информационного обмена «автомобиль–автомобиль» (V2V), «автомобиль–инфраструктура» (V2I), «автомобиль–человек» (V2P).

В соответствии с приведенной концептуальной моделью система ВАДС функционирует следующим образом. На стратегическом уровне водителя, исходя из текущей доминирующей потребности в передвижении, формируется общий план поездки, включающий цель, маршрут и сопутствующие условия. На тактическом уровне водителя в соответствии с принятым на стратегическом уровне решением и текущей ДТС выбираются подходящие программы действий (программы взаимодействия с другими участниками дорожного движения и дорожной инфра-

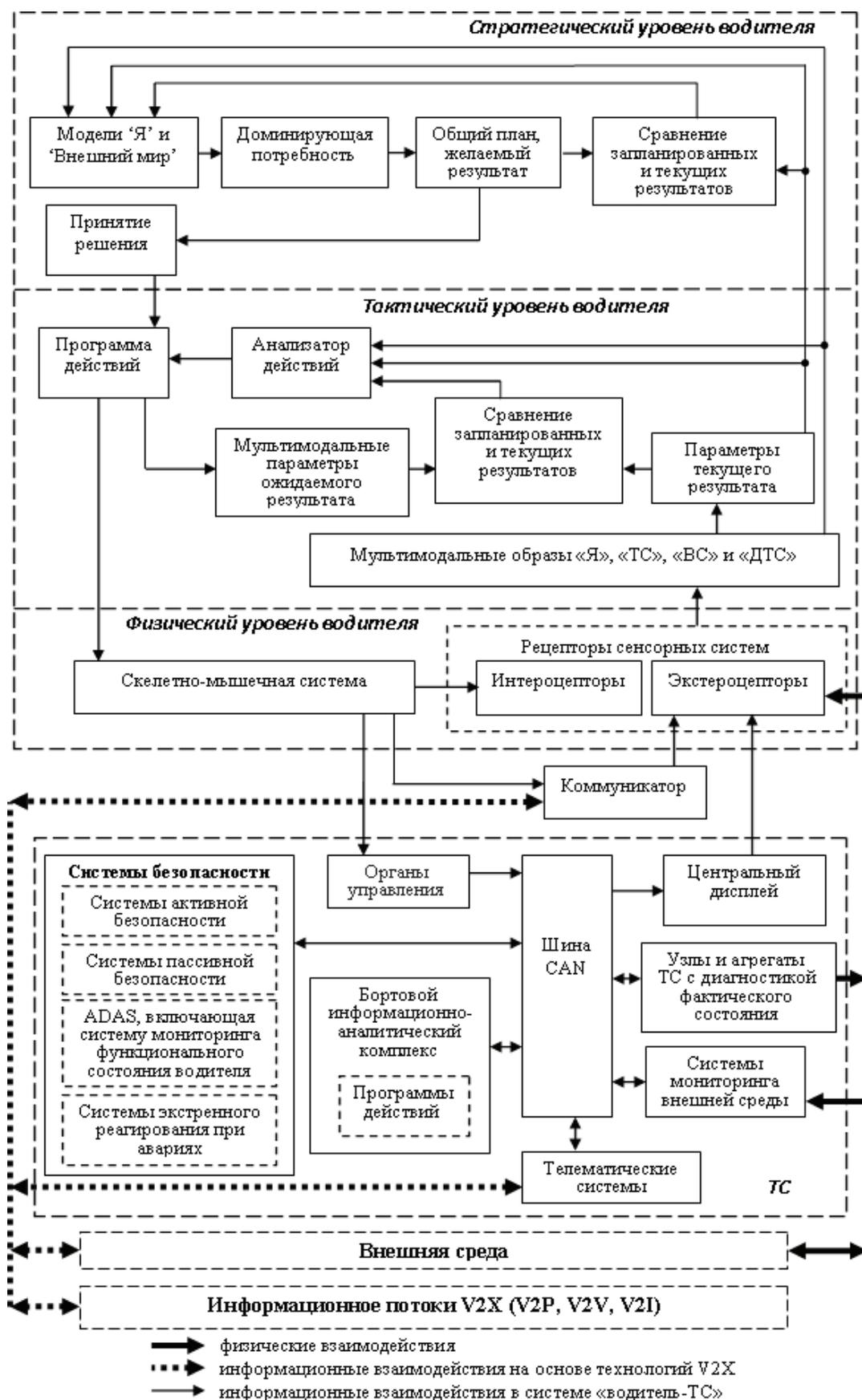


Рис. 1. Концептуальная модель системы ВАДС  
 Fig. 1. Conceptual model of the driver-car-road-environment system

структурой), а также задаются желаемые пространственно-временные параметры их результатов (скорость, полоса движения, расстояние до впереди идущего автомобиля и т. п.). На физическом уровне водителя активируются необходимые для реализации актуализированной программы действий эффекторные подсистемы – те или иные компоненты скелетно-мышечной системы и рецепторные подсистемы (интероцепторы и экстероцепторы сенсорных систем разной модальности). При этом водитель воздействует на органы управления ТС, получая актуальную информацию о текущем состоянии системы ВАДС как непосредственно из окружающей среды, так и опосредованно с помощью центрального дисплея и коммуникатора. В процессе управления ТС сигналы от рецепторных подсистем интегрируются сенсорными системами в целостные динамические мультимодальные образы водителя (образ «Я»), ТС, ВС и ДТС, анализ которых на тактическом уровне позволяет водителю скорректировать реализуемую программу действий или заменить ее другой программой. Кроме того, информация о ДТС, состоянии и результатах действий водителя поступает на стратегический уровень, что дает возможность водителю анализировать ее соответствие общему плану и в случае необходимости корректировать или менять общий план действий.

Как видно из предложенной концептуальной модели системы ВАДС для снижения рисков негативного проявления человеческого фактора критически важно обеспечить эффективное функционирование тактического уровня водителя. Известны следующие основные пути достижения указанной цели: мониторинг и коррекция функционального состояния водителя (усталость, сниженный уровень реакций, чрезмерное эмоциональное возбуждение и др.) в рейсе, повышение уровня развития его профессионально важных качеств (зрительное восприятие дорожной ситуации; внимание, скорость реакции, точность действий и др.) с использованием специальных тренажерных комплексов, создание систем-ассистентов водителя (ADAS) и создание человеко-машинных интерфейсов, учитывающих особенности психофизиологии человека для оптимизации процессов взаимодействия водителя и автомобиля. На современном этапе эволюции транспортных систем с учетом того факта, что основной причиной (около 80 %) всех ДТП в мире является человеческий фактор [11], целесообразно использовать все указанные подходы к обеспечению безопасности дорожного движения. При этом, принимая во внимание вышеуказанные тенденции развития транспортных систем в мире и связанные с ними аспекты проблемы человеческого фактора, подход, ориентированный на создание эффективных человеко-машинных интерфейсов, представляется наиболее перспективным, поскольку позволяет глубже, более адекватно и разносторонне интегрировать функциональные системы водителя и ТС для решения текущих задач с общей целевой функцией. Данный подход основывается на современных достижениях междисциплинарных исследований и предполагает изучение и использование особенностей нейрофизиологических механизмов когнитивной деятельности у водителей и их способностей к развитию профессионально важных качеств.

Поскольку при управлении ТС стимулируется несколько сенсорных систем водителя одновременно (прежде всего, зрительная, слуховая, вестибулярная, проприоцептивная и тактильная сенсорные системы), восприятие текущего состояния ТС, ВС и ДТС водителем и последующие процессы обработки информации на его тактическом уровне носят мультисенсорный, мультимодальный характер. На эти процессы оказывают влияние и внутренние (висцеральные) сенсорные системы, которые наряду с другими структурами ЦНС участвуют в формировании текущего образа «Я» водителя и образа его действий. Сказанное свидетельствует о том, что при разработке методов и средств эффективного взаимодействия водителя и автомобиля целесообразно учитывать потенциал кроссмодальных взаимодействий, под которыми в когнитивной психологии понимается проявление тех или иных особенностей взаимодействия в ЦНС человека информационных потоков разной сенсорной модальности при осуществлении им определенного вида деятельности [12]. Применительно к системам «человек–машина» потенциал кроссмодальных взаимодействий представляет интерес, прежде всего, в отношении влияния сигналов одной модальности на восприятие и обработку сигналов другой модальности как водителем, так и бортовыми системами ТС.

Интерес к исследованиям кроссмодальных взаимодействий в последние два десятилетия обусловлен как ростом требований к профессиональной деятельности людей (в первую очередь к авиадиспетчерам, летчикам, водителям автотранспорта и т. д.), так и значительным ростом информационных потоков в системах «человек–машина». Исследованиями в таких областях, как когнитивная психология и нейрофизиология показана перспективность изучения кроссмодальных взаимодействий для повышения эффективности когнитивных функций человека [13]. При этом следует отметить, что, несмотря на большое количество проведенных исследований теоретических основ кроссмодальных взаимодействий к настоящему времени еще не создано и вопрос о механизмах, опосредующих взаимодействие модальностей, остается открытым [14]. В связи с этим разработка концептуальных теорий кроссмодальных взаимодействий в системах «человек–машина» в сочетании с проведением экспериментальных исследований представляется актуальным научным направлением.

**Концепция информационных взаимодействий.** На рис. 2 приведена концептуальная модель информационных (кроссмодальных) взаимодействий на тактическом уровне водителя в системе ВАДС.

На рис. 2 приняты следующие обозначения:

$\bar{S}_A = \|V^A, D_1^A, D_2^A, L_L^A, L_R^A, I_I^A, I_V^A, I_E^A\|^T$  – вектор образа реальной ДТС, где  $V^A$  – реальная скорость ТС;  $D_1^A$  – реальное расстояние до впереди идущего ТС;  $D_2^A$  – реальное расстояние до сзади идущего ТС;  $L_L^A$  – реальное расстояние до левой разделительной полосы;  $L_R^A$  – реальное расстояние до правой разделительной полосы;  $I_I^A$  – реальное состояние водителя (нормальное,

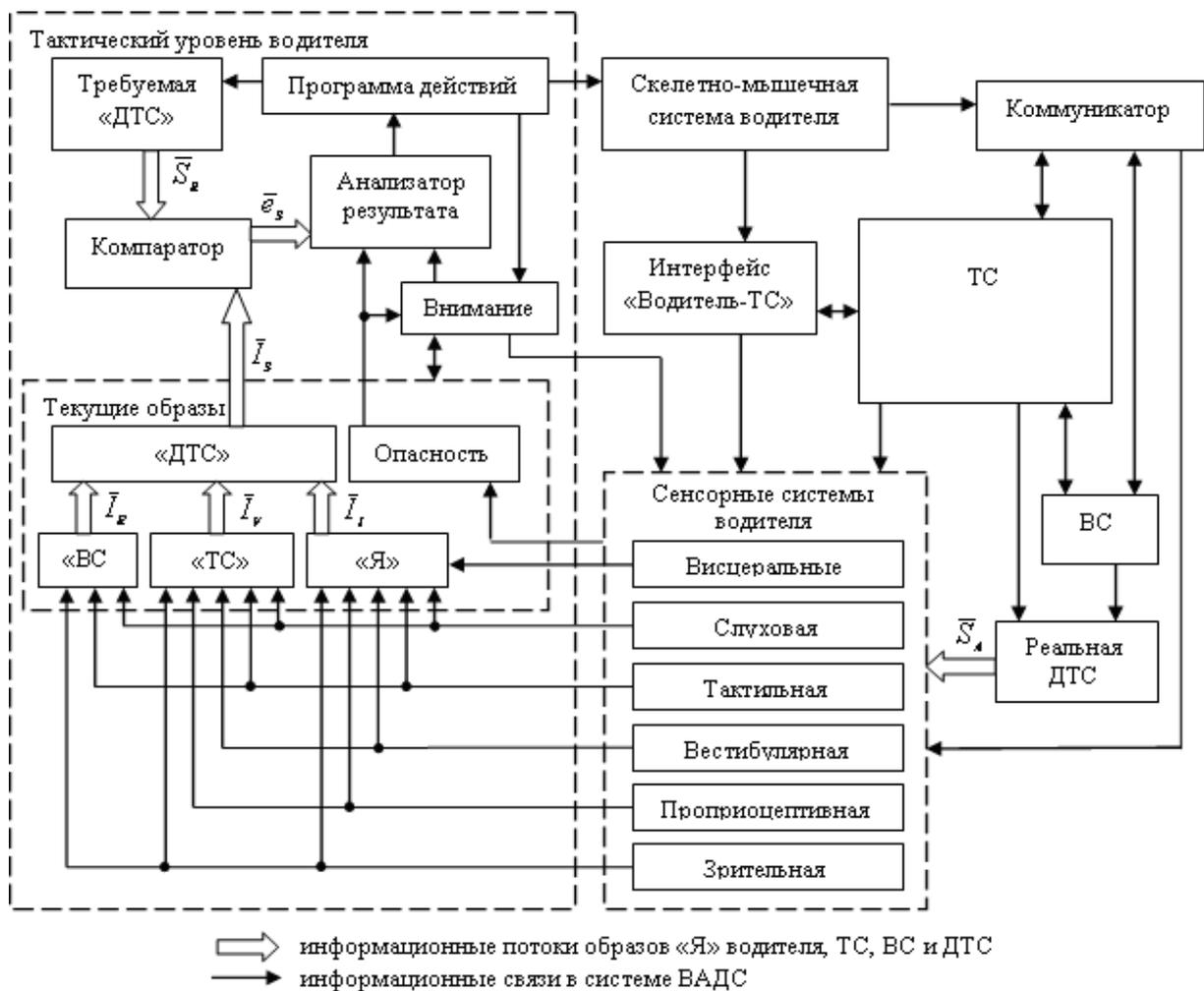


Рис. 2. Концептуальная модель информационных взаимодействий на тактическом уровне водителя в системе ВАДС  
 Fig. 2. Conceptual model of information interactions at the driver's tactical level in the driver-car-road-environment system

потенциально опасное, реально опасное);  $I_V^A$  – реальное состояние ТС (нормальное, потенциально опасное, реально опасное, аварийное);  $I_E^A$  – реальное состояние ВС (нормальное, потенциально опасное, реально опасное, аварийное).

$\bar{S}_R = \left\| V^R, D_1^R, D_2^R, L_L^R, L_R^R, I_I^R, I_V^R, I_E^R \right\|^T$  – вектор образа требуемой ДТС, где  $V^R$  – требуемая скорость ТС;  $D_1^R$  – требуемое расстояние до впереди идущего ТС;  $D_2^R$  – требуемое расстояние до сзади идущего ТС;  $L_L^R$  – требуемое расстояние до левой разделительной полосы;  $L_R^R$  – требуемое расстояние до правой разделительной полосы;  $I_I^R$  – требуемое состояние водителя (нормальное);  $I_V^R$  – требуемое состояние ТС (нормальное);  $I_E^R$  – требуемое состояние ВС (нормальное).

$\bar{e}_S = \left\| V^e, D_1^e, D_2^e, L_L^e, L_R^e, I_I^e, I_V^e, I_E^e \right\|^T$  – вектор рассогласования образов требуемой и текущей ДТС на тактическом уровне водителя, где  $V^e$  – рассогласование требуемой и текущей скоростей ТС;  $D_1^e$  – рассогласование требуемого и текущего расстояний до впереди идущего ТС;  $D_2^e$  – рассогласование требуемого и текущего расстояний до сзади идущего ТС;  $L_L^e$  – рассогласование требуемого и текущего расстояний до левой разделительной полосы;  $L_R^e$  – рассогласование требуемого и текущего расстояний до правой разделительной полосы;  $I_I^e$  – рассогласование требуемого и текущего состояний водителя;  $I_V^e$  – рассогласование требуемого и текущего состояний ТС;  $I_E^e$  – рассогласование требуемого и текущего состояний ВС.

$\bar{I}_S = \left\| V^S, D_1^S, D_2^S, L_L^S, L_R^S, I_I^S, I_V^S, I_E^S \right\|^T$  – вектор текущего образа ДТС на тактическом уровне водителя, где  $V^S$  – текущая скорость ТС;  $D_1^S$  – текущее расстояние до впереди идущего ТС;  $D_2^S$  – текущее расстояние до сзади идущего ТС;  $L_L^S$  – текущее расстояние до левой разделительной полосы;  $L_R^S$  – текущее расстояние до правой разделительной полосы;  $I_I^S$  – текущее состояние водителя (нормальное, потенциально опасное, реально опасное);  $I_V^S$  – текущее состояние ТС (нормальное, потенциально опасное, реально опасное, аварийное);  $I_E^S$  – текущее состояние ВС (нормальное, потенциально опасное, реально опасное, аварийное).

$\bar{I}_I = \left\| I_1^I, I_2^I, I_3^I, I_4^I, I_5^I, I_6^I, I_7^I, I_8^I \right\|^T$  – вектор образа «Я» водителя, где  $\bar{I}_1^I$  – самочувствие (хорошее, плохое, очень плохое);  $\bar{I}_2^I$  – уровень релаксации (бодрствование, тренд к релаксации);  $\bar{I}_3^I$  – эмоциональное состояние (комфорт, дискомфорт, чрезмерное возбуждение);  $\bar{I}_4^I$  – внимание (нормальное, отвлеченное);  $\bar{I}_5^I$  – уровень развития профессионально важных качеств (высокий, средний, низкий);  $\bar{I}_6^I$  – биомеханические ограничения (нет, есть);  $\bar{I}_7^I$  – опыт (большой, малый);  $\bar{I}_8^I$  – возраст (молодой, зрелый, пожилой).

$\bar{I}_V = \left\| I_1^V, I_2^V, I_3^V, I_4^V, I_5^V, I_6^V, I_7^V, I_8^V \right\|^T$  – вектор образа ТС, где  $\bar{I}_1^V$  – режим управления (управление водителем, полуавтоматическое, автономное);  $\bar{I}_2^V$  – динамические характеристики (скорость, ускорение);  $\bar{I}_3^V$  – положение в пространстве (координаты от глобальных навигационных спутниковых систем, относительно разделительных линий и других ТС);  $\bar{I}_4^V$  – информация с ADAS (расстояние до впереди идущего ТС, скорость относительно впереди идущего ТС, не санкционированное пересечение полосы движения);  $\bar{I}_5^V$  – состояние узлов и агрегатов ТС (динамика характеристик систем активной безопасности, давление в шинах и др.);  $\bar{I}_6^V$  – состояние информационно-развлекательной системы (включена, отключена);  $\bar{I}_7^V$  – физические параметры ТС (вес, габариты);  $\bar{I}_8^V$  – функциональное состояние (аварийное, рабочее, отдельные неисправности систем).

$\bar{I}_E = \left\| I_1^E, I_2^E, I_3^E, I_4^E, I_5^E, I_6^E, I_7^E, I_8^E \right\|^T$  – вектор образа ВС, где  $\bar{I}_1^E$  – вид дороги (автомагистраль, асфальтовая, грунтовая, гравийная);  $\bar{I}_2^E$  – состояние дороги (нормальное, ремонтные работы, дефекты);  $\bar{I}_3^E$  – эксплуатационные характеристики дороги (расчетная скорость, расчетная нагрузка, габариты мостов и тоннелей, пропускная способность, показатели безопасности движения);  $\bar{I}_4^E$  – потенциально опасные участки дороги (неуправляемый перекресток, ЖД переезд, места миграции животных и т. п.);  $\bar{I}_5^E$  – потенциально опасные объекты на дороге (ТС, люди, животные);  $\bar{I}_6^E$  – ограничение скорости;  $\bar{I}_7^E$  – состояние светофоров (красный, желтый, зеленый);  $\bar{I}_8^E$  – метеоусловия.

В соответствии с приведенной на рис. 2 концептуальной моделью информационные взаимодействия на тактическом уровне водителя осуществляются в виде взаимодействия образов «Я» водителя, «ТС», «ВС» и «ДТС», представленных векторами их состояний. Существенную роль в этих взаимодействиях при обеспечении безопасности дорожного движения играют внимание

водителя и особенности взаимодействия в ЦНС человека информационных потоков разной сенсорной модальности.

Основные положения концепции информационных взаимодействий в системе ВАДС:

Регуляторами действий водителя в системе ВАДС являются мультимодальные образы «Я» водителя, «ТС» и «ДТС», которые преимущественно формируются зрительной, слуховой, вестибулярной, проприоцептивной, тактильной и висцеральными сенсорными системами. Указанные образы взаимодействуют (обрабатываются) на тактическом уровне водителя, управляя его действиями.

При формировании образов «ТС», «ВС» и «ДТС» ведущая роль принадлежит зрительной системе, при формировании образа «Я» водителя – висцеральным сенсорным системам. Слуховая, вестибулярная, проприоцептивная и тактильная сенсорные системы придают указанным образам дополнительные характерные черты, которые часто не менее важны, чем основные. Мультисенсорное кодирование визуальных объектов приводит к более комплексной и надежной репрезентации объекта.

При формировании и обработке мультимодальных образов «Я» водителя, «ТС», «ВС» и «ДТС» при определенных условиях может проявиться феномен кроссмодальных взаимодействий, который может так или иначе сказываться на состоянии и действиях водителя (влиять на концентрацию и распределение внимания, уровень бдительности, чувство комфорта, быстроту реакции, скорость мышления, точность движений и т. п.).

Основными факторами, влияющими на механизмы взаимодействия различных сенсорных модальностей у человека, являются структурная организация сенсорных систем, частота совместной встречаемости в естественной среде, совпадение пространственно-временных характеристик и значений стимулов, синестетические ассоциации [12].

Кроссмодальные взаимодействия существуют между всеми возможными парами сенсорных модальностей, зависят от существа задачи, решаемой человеком, и проявляются уже на ранних этапах кортикальной обработки информации [12].

Время реакции человека на предъявление конгруэнтных кроссмодальных пар стимулов меньше по сравнению с унимодальной стимуляцией [14].

Мультисенсорные следы в памяти человека повышают быстроту и точность узнавания визуальных объектов по сравнению с унисенсорными следами [14].

Семантическая конгруэнтность стимулов повышает эффективность когнитивных процессов в головном мозге человека [14].

Семантически близкая дополнительная информация, получаемая водителем от бортовых информационно-аналитических систем, позволяет водителю корректировать и дополнять построенные модели поведения, повышая их релевантность.

Внимание участвует и играет существенную роль как при сознательном, так и при бессознательном восприятии стимулов человеком (как элементарных, так и сложных семантических). Сознательно воспринимается тот стимул, которому уделяется наибольшее внимание. В любой фиксированный момент времени внимание считается распределенным по всему множеству стимулов, доступных восприятию. Все стимулы, доступные в данный момент восприятию, не могут в одинаковой степени отчетливо и полно восприниматься, поскольку восприятие каждого из стимулов требует определенных затрат ресурсов организма, количество которых ограничено. Селективность внимания обусловлена нагрузкой и временными ограничениями на выполнение алгоритмов деятельности [13].

**Заключение.** Предложенная концептуальная модель системы ВАДС впервые использует положения теории функциональных систем и основана на представлении водителя в виде функциональной системы, содержащей три уровня: стратегический, тактический и физический. Информационные взаимодействия на тактическом уровне водителя рассматриваются как взаимодействия мультимодальных образов водителя, ТС, ВС и ДТС, представленных векторами их состояний, сформированных информационными потоками как от бортовых систем ТС (систем активной безопасности, ADAS, систем мониторинга функционального состояния водителя, навигационных систем и др.), так и от физиологических систем водителя. Существенную роль

в этих взаимодействиях для безопасности дорожного движения играют внимание водителя и связанные с ним особенности кроссмодальных взаимодействий в ЦНС человека. Для снижения рисков негативного влияния человеческого фактора на безопасность дорожного движения представляется целесообразным создание эффективных человеко-машинных интерфейсов, позволяющих более глубоко, адекватно и разносторонне интегрировать функциональные системы водителя и транспортного средства в единую систему с общей целевой функцией.

### Список использованных источников

1. Tanelli, M. Guest Editorial: Multifaceted Driver–Vehicle Systems: Toward More Effective Driving Simulations, Reliable Driver Modeling, and Increased Trust and Safety / M. Tanelli, R. Toledo-Moreo, L. M. Stanley // *IEEE Transactions on Human-Machine Systems*. – 2018. – Vol. 48, N 1. – P. 1–5. <https://doi.org/10.1109/thms.2017.2784018>
2. Burnett, G. E. On-the-Move and in Your Car: An Overview of HCI Issues for In-Car Computing / G. E. Burnett // *International Journal of Mobile Human Computer Interaction*. – 2009. – Vol. 1, N 1. – P. 60–78. <https://doi.org/10.4018/jmhci.2009010104>
3. Savchenko, V. V. Integration of passive driver-assistance systems with on-board vehicle systems / V. V. Savchenko, S. N. Poddubko // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 315. – 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/315/1/012024>
4. Assessing Cognitive Distraction in the Automobile / D. L. Strayer [et al.] // *Human Factors*. – 2015. – Vol. 57, N 8. – P. 1300–1324. <https://doi.org/10.1177/0018720815575149>
5. Block, R. A. How cognitive load affects duration judgments: A meta-analytic review / R. A. Block, P. A. Hancock, D. Zakay // *Acta Psychologica*. – 2010. – Vol. 134, N 3. – P. 330–343. <https://doi.org/10.1016/j.actpsy.2010.03.006>
6. What is cognitive distraction and why is it so dangerous to drivers? [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.aktriallaw.com/Articles/What-is-cognitive-distraction-and-why-is-it-so-dangerous-to-drivers.shtml>. – Date of access: 14.05.2018.
7. Effects of cognitive and visual load in real and simulated driving: VTI rapport 533A [Electronic resource] / J. Östlund [et al.]. – 2006. – 82 p. – Mode of access: [https://www.vti.se/en/Publications/Publication/effects-of-cognitive-and-visual-load-in-real-and-s\\_675275](https://www.vti.se/en/Publications/Publication/effects-of-cognitive-and-visual-load-in-real-and-s_675275). – Date of access: 14.05.2018.
8. Sudakov, K. V. The theory of functional systems: General postulates and principles of dynamic organization / K. V. Sudakov // *Integrative Physiological and Behavioral Science*. – 1997. – Vol. 32, N 4. – P. 392–414. <https://doi.org/10.1007/bf02688634>
9. Michon, J. A. A critical view of driver behaviour models: What do we know, what should we do? / J. A. Michon // *Human behavior and traffic safety*. – New York, 1985. – P. 485–520.
10. Биотехнические системы: Теория и проектирование / В. М. Ахутин [и др.]. – Л., 1981. – 220 с.
11. Горшенин, А. А. Анализ устройств для контроля состояния водителя / А. А. Горшенин, Е. Ю. Липатов // *Изв. Волг. ГТУ*. – 2013. – Вып. 6, № 10. – С. 51–53.
12. Spence, C. Crossmodal correspondences: A tutorial review / C. Spence // *Atten., Percept., Psychophys.* – 2011. – Vol. 73, N 4. – P. 971–995. <https://doi.org/10.3758/s13414-010-0073-7>
13. Ho, C. Affective multisensory driver interface design / C. Ho, C. Spence // *Int. J. Vehicle Noise and Vibration*. – 2013. – Vol. 9, N 1/2. – P. 61–74. <https://doi.org/10.1504/ijvvnv.2013.053817>
14. Андреева, Е. В. Феномен кроссмодальных взаимодействий: современное состояние проблемы в зарубежной психологии / Е. В. Андреева // *Рос. науч. журн.* – 2013. – № 1. – С. 219–225.

### References

1. Tanelli M., Toledo-Moreo R., Stanley L. M. Guest Editorial: Multifaceted Driver–Vehicle Systems: Toward More Effective Driving Simulations, Reliable Driver Modeling, and Increased Trust and Safety. *IEEE Transactions on Human-Machine Systems*, 2018, vol. 48, no. 1, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/thms.2017.2784018>
2. Burnett G. E. On-the-Move and in Your Car: An Overview of HCI Issues for In-Car Computing. *International Journal of Mobile Human Computer Interaction*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 60–78. <https://doi.org/10.4018/jmhci.2009010104>
3. Savchenko V. V., Poddubko S. N. Integration of passive driver-assistance systems with on-board vehicle systems. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 315, 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/315/1/012024>
4. Strayer D. L., Turrill J., Cooper J. M., Coleman J. R., Medeiros-Ward N., Biondi F. Assessing Cognitive Distraction in the Automobile. *Human Factors*, 2015, vol. 57, no. 8, pp. 1300–1324. <https://doi.org/10.1177/0018720815575149>
5. Block R. A., Hancock P. A., Zakay D. How cognitive load affects duration judgments: A meta-analytic review. *Acta Psychologica*, 2010, vol. 134, no. 3, pp. 330–343. <https://doi.org/10.1016/j.actpsy.2010.03.006>
6. What is cognitive distraction and why is it so dangerous to drivers? Available at: <https://www.aktriallaw.com/Articles/What-is-cognitive-distraction-and-why-is-it-so-dangerous-to-drivers.shtml> (accessed 14 May 2018).
7. Östlund J., Nilsson L., Törnros J., Forsman Å. Effects of cognitive and visual load in real and simulated driving: VTI rapport 533A. 2006. 82 p. Available at: [https://www.vti.se/en/Publications/Publication/effects-of-cognitive-and-visual-load-in-real-and-s\\_675275](https://www.vti.se/en/Publications/Publication/effects-of-cognitive-and-visual-load-in-real-and-s_675275) (accessed 14 May 2018).

8. Sudakov K. V. The theory of functional systems: General postulates and principles of dynamic organization. *Integrative Physiological and Behavioral Science*, 1997, vol. 32, no. 4, pp. 392–414. <https://doi.org/10.1007/bf02688634>
9. Michon J. A. A critical view of driver behaviour models: What do we know, what should we do? *Human behavior and traffic safety*. New York, 1985, pp. 485–520.
10. Akhutin V. M., Nemirko A. P., Pershin N. N., Pozharov A. V., Popechitelev E. P., Romanov S. V. *Biotechnical systems: Theory and designing*. Leningrad, 1981. 220 p. (in Russian).
11. Gorshenin A. A., Lipatov E. Yu. Analysis of the devices for control of the driver's state. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Nazemnye transportnye sistemy [Izvestiya of the Volgograd State Technic University. Series: Ground Transportation]*, 2013, vol. 6, no. 10, pp. 51–53 (in Russian).
12. Spence C. Crossmodal correspondences: A tutorial review. *Attention, Perception & Psychophysics*, 2011, vol. 73, no. 4, pp. 971–995. <https://doi.org/10.3758/s13414-010-0073-7>
13. Ho C., Spence C. Affective multisensory driver interface design. *International Journal of Vehicle Noise and Vibration*, 2013, vol. 9, no. 1/2, pp. 61–74. <https://doi.org/10.1504/ijvvn.2013.053817>
14. Andreeva E. V. Crossmodal Correspondence: Review of Latest Foreign Researches. *Rossiiskii nauchnyi zhurnal = Russian Scientific Journal*, 2013, no. 1, pp. 219–225 (in Russian).

### Информация об авторах

Дубовский Владимир Андреевич – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v\_dubovsky@tut.by.

Савченко Владимир Владимирович – канд. техн. наук, начальник центра. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: uus@tut.by.

### Information about the authors

Dubovsky Vladimir Andreevich – Ph. D. (Engineering), Senior researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_dubovsky@tut.by.

Savchenko Vladimir Vladimirovich – Ph. D. (Engineering), Chief of the Center. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uus@tut.by.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 620.22:678.6  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-121-128>

Поступило в редакцию 03.08.2018  
Received 03.08.2018

**В. Н. Коваль<sup>1</sup>, С. С. Строгонова<sup>2</sup>, член-корреспондент С. С. Песецкий<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого  
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Открытое акционерное общество «Могилевхимволокно», Могилев, Республика Беларусь*

## **СМЕСИ ПОЛИКАРБОНАТА С ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТГЛИКОЛЕМ: СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Аннотация.** Исследовано влияние соотношения компонентов в стабилизированных бинарных смесях аморфных поликарбоната (ПК) и полиэтилентерефталатгликоля (ПЭТ-Г) на совместимость компонентов, релаксационные, реологические и механические свойства. Материалы получали методом реакционного смешения компонентов в расплаве в ректоре-смесителе на базе двухшнекового экструдера с однонаправленным вращением шнеков. Установлено, что компоненты в смесях взаимно растворимы во всем диапазоне варьирования их концентраций. Температура  $\alpha$ -процесса релаксации (температура стеклования,  $T_g$ , в смесях) находится в промежутке между значениями  $T_{g\text{ПК}} = 148,3$  °С и  $T_{g\text{ПЭТ-Г}} = 82,0$  °С и подчиняется уравнению Фокса для однофазных смесей. Механические характеристики смесей изменяются неаддитивно при варьировании концентрации компонентов. В частности, в смесях, в которых преобладает содержание ПК, наблюдается существенное повышение верхнего предела текучести по сравнению с аддитивными значениями, что по данным релаксационной спектроскопии обусловлено интенсивными межмолекулярными взаимодействиями.

**Ключевые слова:** поликарбонат, полиэтилентерефталатгликоль, реакционное смешение, совместимость

**Для цитирования:** Коваль, В. Н. Смесей поликарбоната с полиэтилентерефталатгликолем: совместимость компонентов, реологические и механические свойства / В. Н. Коваль, С. С. Строгонова, С. С. Песецкий // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 121–128. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-121-128>

**Vasili N. Koval<sup>1</sup>, Suzana S. Strogonova<sup>2</sup>, Corresponding Member Stepan S. Pesetskii<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Open Joint-stock Company "Mogilevkhimvolokno", Mogilev, Republic of Belarus*

## **BLENDS OF POLYCARBONATE WITH POLYETHYLENE TEREPHTHALATE GLYCOL: COMPATIBILITY OF COMPONENTS, RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES**

**Abstract.** The influence of the component ratio in the stabilized binary blends of amorphous polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate glycol (PET-G) on the compatibility of components, relaxation, rheological and mechanical properties was studied. The materials were prepared by reactive mixing of the components in the melt in a mixing rectifier based on a twin-screw extruder with unidirectional screw rotation. It is established that the components in the blends are mutually soluble over the entire range of their concentrations. The temperature of the  $\alpha$ -process of relaxation (the glass transition temperature,  $T_g$ , in the mixtures) is in the interval between the values of  $T_{g\text{PC}} = 148.3$  °C,  $T_{g\text{PET-G}} = 82.0$  °C and obeys the Fox equation for single-phase blends. The mechanical characteristics of the mixtures change in a non-additive way when the concentration of the components is varied. In particular, in blends in which the PC content prevails, a significant increase in the upper yield limit is observed in comparison with the additive values, which, according to the relaxation spectrometry, is due to intense intermolecular interactions.

**Keywords:** polycarbonate, polyethylene terephthalate glycol, reaction mixing, compatibility

**For citation:** Koval V. N., Strogonova S. S., Pesetskii S. S. Blends of polycarbonate with polyethylene terephthalate glycol: compatibility of components, rheological and mechanical properties. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 1, pp. 121–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-1-121-128>

**Введение.** Повышенный и неослабевающий интерес многих исследовательских центров к смесям поликарбонатов (ПК) и полиалкилентерефталатов (ПАТ) обусловлен выявлением фундаментальных научных проблем, связанных, прежде всего, с совместимостью компонентов, а также коммерческими соображениями [1–7]. ПК обладает низкой стойкостью к действию ряда органических растворителей, которая повышается при введении химически стойких ПАТ. Кроме того, введением ПАТ удастся снизить стоимость материалов, поэтому их смеси находят широкое практическое применение.

Смеси ПК/ПАТ характеризуются интенсивным межфазным взаимодействием, что позволяет отнести их к частично-совместимым [4; 5]. Улучшение совместимости компонентов возможно, видимо, и вследствие протекания реакций переэтерификации и эфир-эфирного обмена на стадиях смешения и переработки компонентов в расплаве [1; 2; 5]. Однако в связи с тем, что ПАТ являются, как правило, частично-кристаллическими, а ПК аморфен достижение полной взаимной растворимости компонентов в смесях невозможно.

Большой научный и практический интерес представляет исследование смесей ПК с полностью аморфным ПЭТ-Г. ПЭТ-Г – относительно новый тип насыщенного полиэфира, который благодаря сочетанию в структуре макромолекул ароматических, алифатических и циклоалифатических фрагментов обладает комплексом уникальных свойств [5; 8; 9]. В связи с нерегулярностью молекулярного строения и кинетическими ограничениями он не кристаллизуется при охлаждении из расплава и, вследствие этого, сохраняется его прозрачность в относительно толстых листовых заготовках или блочных изделиях. Поэтому он, как и ПК, может использоваться при получении оптически прозрачных листовых и пленочных материалов, деталей, формируемых экструзией или литьем под давлением.

ПЭТ-Г, выпускаемый в промышленном масштабе, содержит в структуре макромолекул 30–35 мол. % связанного циклогександиметанола-1,4 (ЦГДМ-1,4), представляющего собой смесь транс- и цис-изомеров в соотношении 70/30 [8]. ЦГДМ-1,4 получают каталитическим гидрированием диметилтерефталата, используемого в качестве сомомера при двухстадийном синтезе серийных модификаций ПЭТ.

В связи с этим представлялось важным изучить влияние соотношения компонентов в смесях ПК/ПЭТ-Г на их совместимость, особенности релаксационных свойств и комплекс технологических и технических показателей, характеризующих эксплуатационные свойства материалов.

Цель работы – изучение влияния состава полиэфирных смесей при варьировании соотношения ПК и ПЭТ-Г во всем диапазоне концентраций на совместимость компонентов, релаксационные, реологические и механические характеристики материалов.

**Материалы и методы исследования.** В экспериментах использовали ПК с торговым названием Macrolon (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>, молекулярная масса  $M_w = 35000$ , параметр растворимости  $\delta = 20,4$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>), полученный взаимодействием фосгена с 2,2-бис(п-гидроксифенилол)-пропаном производства фирмы Bayer (ФРГ). Используемый полиэтилентерефталатгликоль произведен фирмой SK Chemicals (Ю. Корея, плотность 1,27 г/см<sup>3</sup>, водопоглощение за 24 ч при 23 °С равно 0,13 %, температура стеклования 82 °С,  $\delta = 19,93$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, молекулярная масса  $M_w = 30000$ , по данным производителя). Значения параметров растворимости полимеров ПК и ПЭТ-Г определяли расчетным путем [10].

*Получение смесевых материалов и экспериментальных образцов.* Технология компаундирования материалов состояла в следующем. Вначале приготавливали механическую смесь предварительно высушенных в вакууме до остаточной влажности не более 0,05 % гранулятов ПК и ПЭТ-Г. Затем получали механическую смесь полимерных компонентов и порошкообразного стабилизатора В-561 (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при массовом соотношении 4 : 1, производство фирмы Bayer) в соотношениях, приведенных в табл. 1,

Т а б л и ц а 1. Составы исследуемых материалов

Table 1. Compositions of test materials

№ состава Serial number	Компоненты, % Components, %		
	ПК	ПЭТ-Г	В-561
I	99,8	–	0,2
II	87,3	12,5	0,2
III	74,8	25,0	0,2
IV	49,8	50,0	0,2
V	24,8	75,0	0,2
VI	–	99,8	0,2

П р и м е ч а н и е: здесь и далее концентрация выражена в мас. %.  
N o t e: here and in the following the concentration is expressed in wt. %.

при тщательном перемешивании в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Далее полученную смесь подвергали реакционному компаундированию в расплаве на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм,  $L/D = 40$ , 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием температуры). Конструкция отдельных секций шнеков материального цилиндра экструдера подробно описана в [11].

В серии выполненных экспериментов температурные режимы работы материального цилиндра экструдера при компаундировании материалов были идентичными (температура в основных смесительных секциях IV–VIII материального цилиндра была постоянной и составляла 240 °С). Частоту вращения шнеков принимали равной 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была равной  $\approx 0,5$  мин.

После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался из него через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергались водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали в вакууме до остаточной влажности  $\leq 0,05$  % и использовали для анализа показателя текучести (ПТР) и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см<sup>3</sup>) при температуре 240 °С.

*Показатели механических свойств* определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Экспериментальные образцы представляли собой лопатки (тип 2, размер рабочей части 150 × 10 × 4 мм) – для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262–80), а также бруски размером 80 × 10 × 4 мм для определения ударной вязкости по Шарпи в соответствии с ГОСТ 4647–80, на образцах с острым надрезом и для измерения усадки по ГОСТ 18616–80. Испытания при растяжении производили на машине Instron 5657 (Великобритания), а при ударе – на маятниковом копре РИТ 550J (фирма Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd., КНР) при температуре 23 °С.

*Реологическое поведение расплавов* анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР, определяемым на приборе 5MPCA фирмы RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645, главным образом, при температуре 240 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин).

*Исследования методом релаксационной спектроскопии (РС)* проводили с использованием образцов в виде пластин размером 50 × 4 × 1 мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см<sup>3</sup> при температуре расплава 240 °С и температуре формирующих элементов формы 40 °С. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и динамического модуля сдвига ( $G'$ ) образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при частоте 1 Гц; точность измерений температуры составляла  $\pm 0,1$  °С,  $\text{tg}\delta \pm 3$  %,  $G' \pm 1$  % [7].

Данные о температурных зависимостях  $G'$  отдельных полиэфиров и смесевых композитов на их основе использовали для расчета критерия  $zG_3$ , который определяли по методике, предложенной И. И. Перепечко [12], по формуле

$$zG_3 = G'_{\text{см}} - \varphi_1 G'_1 - \varphi_2 G'_2,$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объемные доли компонентов;  $G'_{\text{см}}$ ,  $G'_1$ ,  $G'_2$  – соответственно динамические модули сдвига смеси и исходных компонентов;  $z$  – функция, зависящая от соотношения компонентов в смеси;  $G_3$  – параметр, учитывающий вклад взаимодействия между компонентами в величину динамического модуля упругости;  $zG_3$  – критерий, учитывающий отклонения динамического модуля сдвига от аддитивных значений.

В соответствии с [12] критерий  $zG_3$  может служить параметром, учитывающим взаимодействие между компонентами смеси. Его отрицательное значение указывает на слабое взаимодействие между компонентами. Положительная величина – свидетельство сильных взаимодействий.

Расчетные значения единой температуры стеклования компонентов в смесях ( $T_{c\text{ см}}$ ) ПК/ПЭТ-Г находили по уравнению Фокса [13]

$$\frac{1}{T_{c\text{ см}}} = \frac{m_{\text{ПК}}}{T_{c\text{ ПК}}} + \frac{m_{\text{ПЭТ-Г}}}{T_{c\text{ ПЭТ-Г}}}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{ПК}}$ ,  $m_{\text{ПЭТ-Г}}$  – массовые доли ПК и ПЭТ-Г в смесях;  $T_{c\text{ ПК}}$  и  $T_{c\text{ ПЭТ-Г}}$  – температуры стеклования индивидуальных компонентов смесей.

Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 15139–69 при использовании в качестве образцов брусков для оценки ударной вязкости.

**Результаты и их обсуждение.** Близкие значения параметров растворимости ПК и ПЭТ-Г (расчетные значения  $\delta_{\text{ПК}} = 20,40$  (Дж · см<sup>-3</sup>)<sup>0,5</sup> и  $\delta_{\text{ПЭТ-Г}} = 19,93$  (Дж · см<sup>-3</sup>)<sup>0,5</sup>) предопределяют возможность их взаимного растворения в бинарных смесях. Для экспериментальной оценки совместимости наиболее целесообразно использовать метод динамической механической спектроскопии (релаксационной спектроскопии), основанный на анализе температурных зависимостей динамического модуля сдвига материалов и тангенса угла механических потерь [14]. Наиболее однозначным критерием совместимости в полимерных системах является наличие единой температуры стеклования смеси ( $T_{c\text{ см}}$ ), промежуточной между  $T_c$  компонентов, что указывает на гомогенность материала на молекулярном (сегментальном) уровне.

Релаксационные спектры (температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  и  $G'$ ) ПК, ПЭТ-Г и смесей ПК/ПЭТ-Г приведены на рис. 1. В смесях ПК/ПЭТ-Г-25 % при отсутствии совместимости ПЭТ-Г образовывал бы дисперсную фазу. При равном содержании оба компонента должны образовывать дисперсионные среды, а при [ПЭТ-Г] = 75 % дисперсная фаза была бы сформирована ПК [4].

Из рис. 1 следует, что на температурных кривых  $\text{tg}\delta$  исходных ПК и ПЭТ-Г (кривые I, II) наблюдается по два основных пика, характеризующих  $\beta$ -процесс релаксации ( $T_{\beta\text{ ПК}} = -95$  °С и  $T_{\beta\text{ ПЭТ-Г}} = -72$  °С) и  $\alpha$ -процесс релаксации ( $T_{c\text{ ПК}} = 148$  °С и  $T_{c\text{ ПЭТ-Г}} = 82$  °С). На температурных зависимостях  $G'$  соответственно проявляется два плато после окончания процессов  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксации.

Анализируемые смеси ПК/ПЭТ-Г характеризуются наличием единых  $T_{\beta\text{ см}}$  и  $T_{c\text{ см}}$  (рис. 1, а, кривые III–V), что указывает на реализацию совместимости компонентов как на сегментальном уровне, так и на уровне более мелкомасштабных структурных единиц (мономерных звеньев), ответственных за  $\beta$ -процесс релаксации.  $T_{c\text{ см}}$  имеет значение, промежуточное между  $T_c$  компонентов, и ее величина определяется концентрацией компонентов в смеси (рис. 2). Расчет значений  $T_{c\text{ см}}$  по уравнению Фокса (1) (рис. 2, пунктирная кривая) показал, что расчетные значения близки к экспериментальным. Поскольку уравнение Фокса описывает изменение  $T_c$  в бинарной смеси полностью взаимно растворимых компонентов, то следует полагать, что ПК и ПЭТ-Г молекулярно растворимы.

Наличие единой  $T_{c\text{ см}}$  независимо от состава свидетельствует об интенсивных межмолекулярных взаимодействиях между компонентами и реализации их совместимости в смесях. Анализ ширины и формы пика стеклования смесей (рис. 1, а) указывает на то, что взаимодействия в смесях зависят от соотношения компонентов при принятой технологии компаундирования. В частности, при равном соотношении компонентов в смеси (рис. 1, а, кривая IV) образуется широкий пик стеклования с выраженным перегибом при  $T \approx 128$  °С, что может быть следствием неполного растворения ПК в матрице ПЭТ-Г.

Можно ожидать также, что вследствие несогласованности молекулярной динамики цепей в смесях разного состава интенсивность межмолекулярных взаимодействий будет неидентичной. Ее экспериментальную оценку производили на основании анализа температурных зависимостей критерия  $zG_3$  (рис. 3). Как видно из рис. 3, согласованность молекулярной динамики ПК и ПЭТ-Г существенно сказывается на взаимодействии компонентов. В интервале температур от  $T_{c\text{ ПЭТ-Г}}$  до  $T_{c\text{ ПК}}$  (по мере развития сегментальной подвижности в обоих полимерах) межмолекулярное взаимодействие ослабевает, что фиксируется по отрицательным значениям  $zG_3$ . Видимо, в этом интервале температур молекулярная подвижность ПК в форме вращательной диффузии

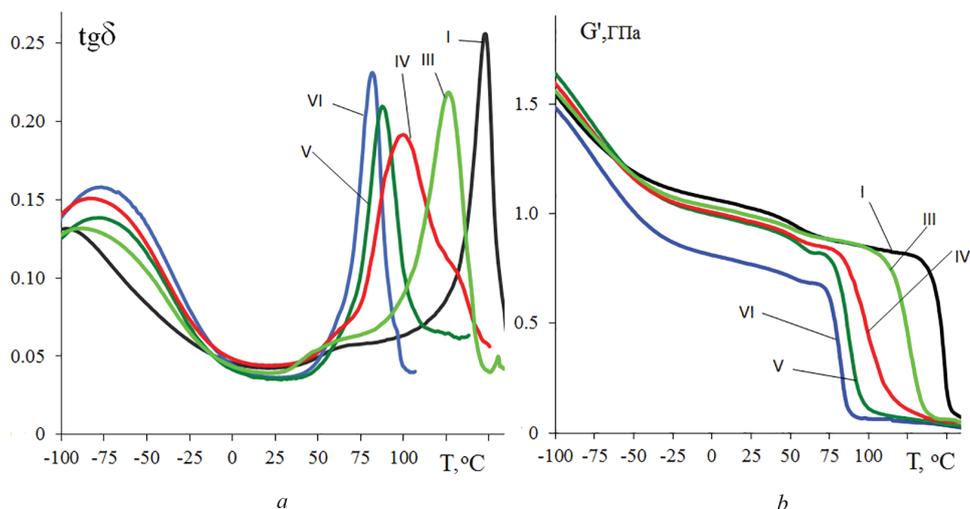


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  (a) и  $G'$  (b) ПК (I) и ПЭТ-Г (VI) и смесевых материалов: ПК/ПЭТ-Г-25 % (III), ПК/ПЭТ-Г-50 % (IV), ПК/ПЭТ-Г-75 % (V); обозначения кривых здесь и на рис. 3 – составы в соответствии с табл. 1  
 Fig. 1. Temperature dependences of  $\text{tg}\delta$  (a) and  $G'$  (b) PC (I), PET-G (VI) and blended materials: PC/PET-G-25 % (III), PC/PET-G-50 % (IV), PC/PET-G-75 % (V); the notation for the curves here and in Fig. 3 – compositions in accordance with Table 1

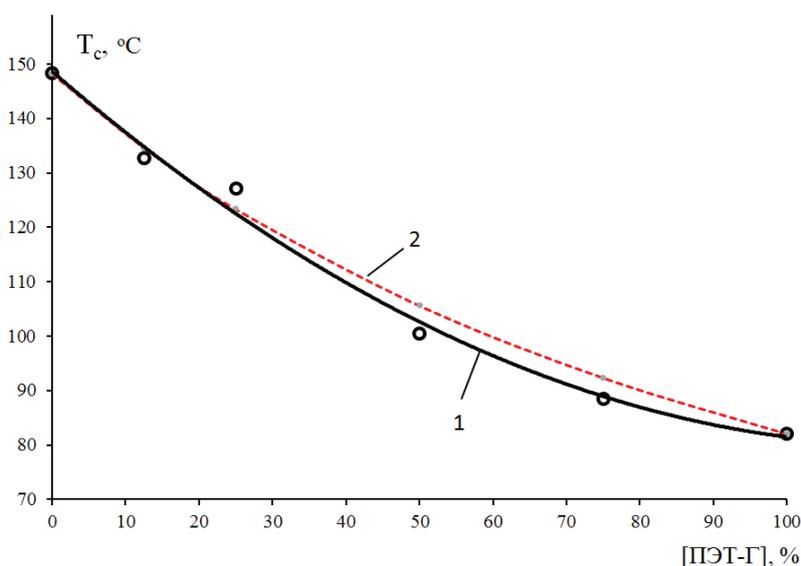


Рис. 2. Влияние концентрации ПЭТ-Г на изменение значений  $T_g$  материалов: 1 – экспериментальные значения, 2 – значения, рассчитанные по уравнению (1)  
 Fig. 2. Influence of PET-G concentration on the change in  $T_g$  values of materials: 1 – experimental values, 2 – values calculated by the equation (1)

и диффузное вращение сегментов ПЭТ-Г оказываются несогласованными [4] (энергия сегментального движения ПЭТ-Г в расстеклованном состоянии оказывается значительно выше, чем сегментов ПК, находящихся в застеклованном состоянии) и значение  $zG_3$  в этом интервале температур падает, принимая отрицательную величину независимо от соотношения компонентов (рис. 3). При температуре, превышающей  $T_{с\text{см}}$  согласованность молекулярной динамики (ПК и ПЭТ-Г находятся в высокоэластическом состоянии) приводит к резкому подъему  $zG_3$ , а значит и интенсификации взаимодействия в смесях (рис. 3). Причиной этому является облегчение сближения функциональных групп макромолекул, определяющих энергию межмолекулярного взаимодействия.

В области температур ниже  $T_{с\text{см}}$  значения  $zG_3 > 0$  для составов с равной или преобладающей концентрацией ПК, что является свидетельством интенсивных межмолекулярных взаимодействий, реализуемых, главным образом, за счет мелкомасштабных структурных единиц, обладающих подвижностью вплоть до температуры  $\beta$ -процесса релаксации.

Таким образом, несмотря на наличие единой  $T_{c, см}$ , свидетельствующей о молекулярной совместимости компонентов, релаксационные измерения позволяют считать, что интенсивность межмолекулярных взаимодействий в исследованных смесях в значительной степени зависит от температуры. Очевидно, что в зависимости от температуры будет изменяться и степень микрогетерогенности материалов, что необходимо учитывать при определении оптимальных температурных условий их эксплуатации.

В связи с изложенным, представляло интерес произвести оценку влияния состава на технические и технологические характеристики смесей, предопределяющие возможности их переработки и практического применения. Эти данные представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что концентрационные зависимости отдельных показателей свойств носят неаддитивный характер. Это касается, прежде всего, верхнего и нижнего пределов текучести, экспериментальные значения которых превышают рассчитанные, исходя из правила аддитивности. Причем отклонение от аддитивности происходит в сторону больших значений данных показателей (рис. 4). Причиной этому являются, видимо, интенсивные межмолекулярные взаимодействия в смесях. Смешением ПК и ПЭТ-Г не удастся получить материалы с повышенной ударной вязкостью, что является еще одним подтверждением формирования однородной структуры в смесях, плохо диссипирующей энергию при ударном

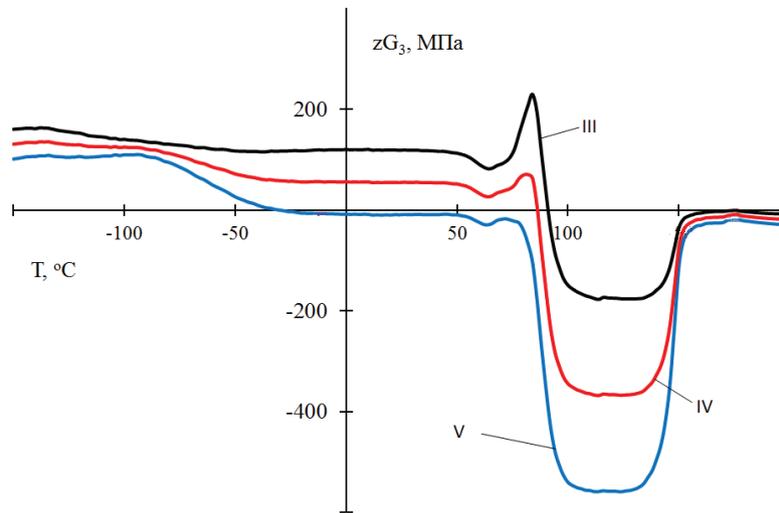


Рис. 3. Температурные зависимости критерия  $zG_3$  для смесевых материалов ПК/ПЭТ-Г

Fig. 3. Temperature dependences of the criterium  $zG_3$  for PC/PET-G blends

Т а б л и ц а 2. Показатели свойств исходных компонентов и смесевых материалов ПК/ПЭТ-Г

Table 2. Indicators of the properties of the initial components and blends materials PC/PET-G

Обозначения состава согласно табл. 1 Designations of the composition according to Table 1	ПТР, г/10 мин MFI, g/10 min	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\sigma_{тв}$ , МПа $\sigma_{ys u}$ , МПа	$\sigma_{тн}$ , МПа $\sigma_{ys l}$ , МПа	$\varepsilon_p$ , % $\varepsilon_b$ , %	$a_{он}$ , кДж/м <sup>2</sup> $a_{sn}$ , kJ/m <sup>2</sup>	$S$ , %	
							$S_{  }$ , %	$S_{\perp}$ , %
I	1,9	1,19	58±2	47±2	97	18,1	0,7	1,5
II	3,3	1,20	62±2	48±2	82	12,7	0,7	1,4
III	5,2	1,21	60±3	48±2	101	11,7	0,7	1,1
IV	10,2	1,23	57±2	42±2	143	10,6	0,6	1,0
V	15,2	1,25	52±2	37±2	213	10,3	0,6	1,0
VI	17,2	1,27	46±1	29±1	105	7,2	0,5	0,9

Примечание:  $\rho$  – плотность;  $\sigma_{тв}$ ,  $\sigma_{тн}$  – соответственно верхний и нижний пределы текучести при растяжении;  $\varepsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве;  $a_{он}$  – ударная вязкость по Шарпи на образцах с острым надрезом;  $S_{||}$ ,  $S_{\perp}$  – усадка, измеренная соответственно вдоль продольной оси образца параллельно направлению течения расплава и перпендикулярно этому направлению.

Note:  $\rho$  – density;  $\sigma_{ys u}$ ,  $\sigma_{ys l}$  – accordingly the upper and lower limits of tensile yield stresses;  $\varepsilon_b$  – elongation at break;  $a_{sn}$  – Charpy impact strength on specimens with a sharp notch;  $S_{||}$ ,  $S_{\perp}$  – shrinkage, measured respectively along the longitudinal axis of the sample parallel to the direction of melt flow and perpendicular to this direction.

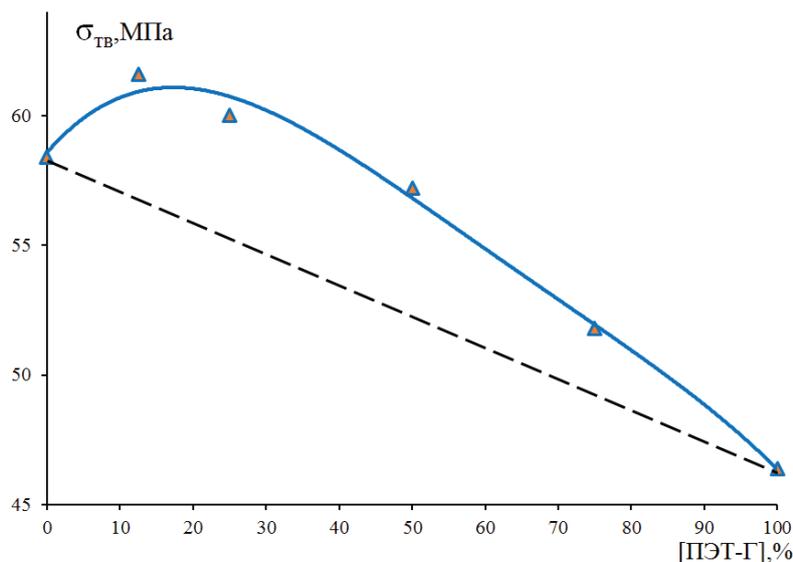


Рис. 4. Влияние концентрации ПЭТ-Г на значения верхнего предела текучести; пунктирная линия – аддитивные значения  $\sigma_{тв}$

Fig. 4. Influence of the PET-G concentration on the values of the upper yield strength; dotted line – additive values of  $\sigma_{ys}$

нагрузении [4]. Важно отметить также, что добавки ПК к ПЭТ-Г способствуют резкому повышению значений  $\sigma_{тн}$  и  $\varepsilon_p$ , что важно для определения потенциальных возможностей практического применения смесей. Продольная и поперечная усадка ( $S_{||}$ ,  $S_{\perp}$ ) несколько снижается по мере повышения концентрации ПЭТ-Г, что может быть обусловлено повышением степени уплотнения расплава в оформляющей полости техоснастки из-за роста его текучести (увеличения ПТР) и облегчения вследствие этого передачи давления. Данный факт следует учитывать в реальных технологиях переработки смесей ПК/ПЭТ-Г.

**Заключение.** Полученные данные свидетельствуют о возможности реализации взаимной растворимости компонентов в смесях ПК/ПЭТ-Г, полученных методом реакционного компаундирования в расплаве. Однако невзирая на наличие единой температуры стеклования, значения которой могут быть определены по уравнению Фокса, уровень межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, степень микрогетерогенности материалов определяются температурой испытаний. В области  $T_{с см}$  эти взаимодействия минимальны и смесевой материал наиболее микрооднороден. Смещением удастся улучшить комплекс деформационно-прочностных и реологических характеристик материалов, что предопределяет широкие возможности их практического применения.

#### Список использованных источников

1. The compatibility and transesterification for blends of poly(ethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A carbonate) / L. H. Wang [et al.] // *Macromol. Science* – 1990. – Vol. 29, N 2–3. – P. 155–169. <https://doi.org/10.1080/00222349008245771>
2. Кузьмин, В. П. Вязкоупругое поведение поликарбоната, пластифицированного стилибеном / В. П. Кузьмин, И. И. Перепечко, Е. М. Звонкова // *Высокомолекул. соед. Сер. А.* – 1986. – Т. 28, № 1. – С. 152–157.
3. Bertilsson, H. Thermal ageing of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blends / H. Bertilsson, B. Franzen, J. Kubat // *J. Macromol. Chem.* – 1990. – Vol. 38, N 1. – P. 115–123. <https://doi.org/10.1002/masy.19900380109>
4. Pesetskii, S. S. Polycarbonate/poly(alkylene terephthalate) blends: interphase interaction and impact strength / S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, V. N. Koval // *J. Applied Polymer Science.* – 2002. – Vol. 84, N 6. – P. 1277–1285. <https://doi.org/10.1002/app.10472>
5. Handbook of thermoplastic polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites / ed. S. Fakirov. – 2005. <https://doi.org/10.1002/3527601961>
6. Structural features and relaxation properties of PET/PC blends containing impact strength modifier and chain extender / S. S. Pesetskii [et al.] // *Express Polymer Letters.* – 2009. – Vol. 3, N 10. – P. 606–614. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.76>
7. PET/PC blends: effect of chain extender and impact strength modifier on their structure and properties / S. S. Pesetskii [et al.] // *J. Applied Polymer Science.* – 2011. – Vol. 119, N 1. – P. 225–234. <https://doi.org/10.1002/app.32532>
8. Синтез и свойства аморфного светопрозрачного с-ПЭТ / Н. В. Шевлик [и др.] // *Полимерные материалы и технологии.* – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 35–46. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2016-2-3-35-46>
9. Смесей ПЭТ и полиэтилентерефталатгликоля: особенности структуры, совместимость компонентов, механические и реологические свойства / С. С. Строгонова [и др.] // *Полимерные материалы и технологии.* – 2017. – Т. 3, № 2. – С. 18–27. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2017-3-2-18-27>

10. Матвеев, Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров / Ю. И. Матвеев, А. А. Аскадский. – Москва, 1983. – 248 с.
11. Pesetskii, S. S. Morphology and properties of poly(ethylene terephthalate) and thermoplastic polyester elastomer blends modified in the melt by a diisocyanate chain extender and filled with a short glass fiber / S. S. Pesetskii, V. V. Shevchenko, V. V. Dubrovsky // *J. Applied Polymer Science*. – 2018. – Vol. 135, N 6. – P. 45711. <https://doi.org/10.1002/app.45711>
12. Перепечко, И. И. Влияние взаимодействия между компонентами на динамические вязкоупругие свойства двухкомпонентных полимерных систем / И. И. Перепечко // Докл. Академии Наук СССР. – 1986. – Т. 291, № 1. – С. 147–149.
13. Fox, T. G. Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system / T. G. Fox // *Bull. Amer. Physic. Society*. – 1956. – Vol. 1. – P. 123–126.
14. Росовицкий, В. Ф. Динамическая механическая спектроскопия гетерогенных полимерных систем / В. Ф. Росовицкий, Ю. С. Липатов // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. – Киев, 1980. – С. 229–254.

## Referenses

1. Wang L. H., Huang Zh., Hong T., Porter R. S. The compatibility and transesterification for blends of poly(ethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A carbonate). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1990, vol. 29, no. 2–3, pp. 155–169. <https://doi.org/10.1080/00222349008245771>
2. Kuz'min V. P., Perepechko I. I., Zvonkova Ye. M. Viscoelastic behaviour of polycarbonate plasticized with stilbene. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1986, vol. 28, no. 1, pp. 170–176. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(86\)90023-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(86)90023-7)
3. Bertilsson H., Franzen B., Kubat J. Thermal ageing of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blends. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 1990, vol. 38, no. 1, pp. 115–123. <https://doi.org/10.1002/masy.19900380109>
4. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Koval V. N. Polycarbonate/poly(alkylene terephthalate) blends: interphase interaction and impact strength. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 84, no. 6, pp. 1277–1285. <https://doi.org/10.1002/app.10472>
5. Fakirov S., ed. *Handbook of thermoplastic polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*. 2005. <https://doi.org/10.1002/3527601961>
6. Pesetskii S. S., Filimonov O. V., Koval V. N., Golubovich V. V. Structural features and relaxation properties of PET/PC blends containing impact strength modifier and chain extender. *Express Polymer Letters*, 2009, vol. 3, no. 10, pp. 606–614. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.76>
7. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Filimonov O. V., Koval V. N., Golubovich V. V. PET/PC blends: effect of chain extender and impact strength modifier on their structure and properties. *J. Applied Polymer Science*, 2011, vol. 119, no. 1, pp. 225–234. <https://doi.org/10.1002/app.32532>
8. Shevlik N. V., Stroganova S. S., Tychinskaya L. Yu., Koval V. N., Shcherbina L. A. Synthesis and properties of amorphous translucent c-PET. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymeric Materials and Technologies*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 35–46 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2016-2-3-35-46>
9. Stroganova S. S., Koval V. N., Shevchenko V. V., Shcherbina L. A., Pesetskii S. S. Blends of PET and polyethylene terephthalate glycol: structural features, compatibility of components, mechanical and rheological properties. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymeric Materials and Technologies*, 2017, vol. 3, no. 2, pp. 18–27 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2017-3-2-18-27>
10. Matveev Yu. I., Askadsky A. A. *Chemical structure and physical properties of polymers*. Moscow, 1983. 248 p. (in Russian).
11. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Morphology and properties of poly(ethylene terephthalate) and thermoplastic polyester elastomer blends modified in the melt by a diisocyanate chain extender and filled with a short glass fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, no. 6, pp. 45711. <https://doi.org/10.1002/app.45711>
12. Perepechko I. I. Influence of interaction between components on the dynamic viscoelastic properties of two-component polymer systems. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1986, vol. 291, no. 1, pp. 147–149 (in Russian).
13. Fox T. G. Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bulletin of the American Physical Society*, 1956, vol. 1, pp. 123–126.
14. Rosovitsky V. F., Lipatov Yu. S. Dynamic mechanical spectroscopy of heterogeneous poly-dimensional systems. *Physico-chemistry of multicomponent polymer systems*. Kiev, 1980, pp. 229–254 (in Russian).

## Информация об авторах

Коваль Василий Николаевич – канд. техн. наук, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: Koval\_mpri@tut.by.

Строганова Сюзана Сергеевна – инженер-технолог. ОАО «Могилевхимволокно» (пр. Шмидта, 45, 212035, Могилев, Республика Беларусь). E-mail: mogilev@khimvolokno.by.

Песецкий Степан Степанович – член-корресподент, д-р техн. наук, профессор, заведующий отделом. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

## Information about the authors

Koval Vasili Nikolaevich – Ph. D. (Engineering), Head of the Sector. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: Koval\_mpri@tut.by.

Stroganova Suzana Sergeevna – Process Engineer. Mogilevkhimvolokno (45, Shmidt Ave., 212035, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: mogilev@khimvolokno.by.

Pesetskii Stepan Stepanovich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.