

УДК 547.992.2:57.042/.046(470.43)

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПЕЛОИДОВ САМАРСКОГО РЕГИОНА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ УРОВНЯ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

© 2015 Н.П. Аввакумова¹, М.Н. Глубокова¹, М.А. Кривопалова¹, Ю.В. Жернов²,
А.В. Жданова¹, М.А. Семионова¹

¹ Самарский государственный медицинский университет

² ГНЦ «Институт иммунологии» ФМБА России, г. Москва

Поступила в редакцию 03.06.2015

Изучены сезонные колебания отдельных групп гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей как показателя периода биологической активности. Установлено, что наибольшим постоянством характеризуются подвижные группы, представленные фульвовыми и гиматомелановыми кислотами. Полученные результаты позволяют прогнозировать одинаковую биологическую активность пелоидов, обусловленную наличием гуминовых веществ независимо от сезона забора грязи.

Ключевые слова: *гуминовые вещества, гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, фульвовые кислоты*

Пелоиды - сложные вещества, образующиеся в естественных условиях биоценозов под влиянием гидрогеологических процессов. Образование лечебных грязей происходит под воздействием комплекса природных факторов. Наиболее распространены пелоиды, образующиеся вследствие осадко-накопления в водоемах и болотах. Характер накопления определяет образование различных по составу и свойствам лечебных грязей, отличающихся друг от друга содержанием как минеральных, так и органических компонентов. При изучении лечебных свойств грязей давно поставлен вопрос о роли органических веществ, как одного из факторов, участвующих в их формировании.

Низкоминерализованные иловые сульфидные грязи, являющиеся объектом наших исследований, представляют собой сложный

многокомпонентный комплекс, в которых ведущая роль в терапевтической эффективности, которого ведущая роль отводится органическим компонентам[1]. Биохимические процессы сульфатредукции, присущие образованию иловых сульфидных грязей, проходят в строго анаэробных условиях, при наличии легко усвояемых микроорганизмами органических веществ, растворимых сульфатов и соответствующей микрофлоры. Подобные условия реализуются в природе под воздействием климатических, геологических и биологических факторов. Особенности сочетания и проявления этих факторов приводят к формированию различных по составу минеральных илов, обладающих конкретными физико-химическими, биологическими, следовательно, и лечебными свойствами. В низкоминерализованных пелоидах ведущим лечебным фактором являются органические вещества, представленные как неспецифическими компонентами, так и специфическими. К неспецифическим относят органические вещества, синтезированные в живых организмах и поступающие в биогеохимические объекты извне. Они наиболее быстро реагируют на изменения внешних условий. Это липиды, полисахариды, витамины и др. К специфическим компонентам относят гуминовые вещества[2-5].

В составе гуминовых веществ принято выделять различные группы компонентов. Группой называют совокупность веществ с близким типом строения, но несколько отличающихся по химическому составу, молекулярной массе, размеру частиц. Это темно окрашенные азотсодержащие высокомолекулярные поликонденсированные органические соединения, преимущественно кислот-

Аввакумова Надежда Петровна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: navvak@mail.ru

Глубокова Мария Николаевна кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: glubokova_mn@mail.ru

Кривопалова Мария Ариевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: satchetu@yandex.ru

Жернов Юрий Владимирович, кандидат медицинских наук, старший научный сотрудник лаборатории физиологии вирусов

Жданова Алина Валитовна, кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии

Семионова Мария Александровна, кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии

ной природы, обладающие электроно-донор-ными и электроно-акцепторными свойствами. Они представлены гумусовыми кислотами (фульвовыми, гуминовыми и гиматомелановыми) и компонентами гумина[5-8].

Цель исследования: изучение сезонных колебаний отдельных групп гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей как показателя периода биологической активности.

Материалы и методы. Объектом нашего исследования были органические вещества пелоидов четырех наиболее крупных озер, находящихся на территории Самарской области и являющихся базовыми грязевыми месторождениями санатория «Сергиевские минеральные воды» и многих санаториев-профилакториев, действующих в данном регионе. Грязевые месторождения: оз.Молочка, оз.Солодовка, оз.Тепловка, оз.Серное. Исследование группового состава органических веществ пелоидов проводили по оригинальной разработанной нами методике без термического воздействия.

Содержание групп определяли по органическому углероду без пересчетных коэффициентов, которые вносят значительные погрешности. Сжигание проводили 0,067 М сернокислым раствором калия дихромата в течение 5 минут с момента закипания, в колбах с шариковыми воздушными холодильниками, с последующим титрованием раствором аммония-железа (II) сульфата по фенолантрапиловой кислоте.

Результаты и их обсуждение. Как известно, соотношение групп неспецифических и специфических органических веществ является одной из основных характеристик биогеохимических систем. Результаты анализа, представленные в табл. 1. Распределение органических веществ по группам во всех серноводских объектах указывает на колебания по сезонам года, тем не менее во всех озерах группа неспецифических органических веществ представлена значительно меньшим количеством и в среднем составляет 13,34%, тогда как на долю гуминовых веществ приходится 86,66%.

Таблица 1. Состав органических веществ пелоидов

Месторождения грязи	Сезон года	Содержание C _{орг} в %% от в/с нав.	В %% от содержания C _{орг}		
			неспециф. орг. в-ва	гумусовые кислоты	гумин
Оз. Молочка	весна	5,19± 0,14	13,68±6,55	78,03±4,09	8,29±0,67
	лето	4,74±0,08	21,52±1,31	76,37±1,70	2,11±0,59
	осень	5,04±0,23	9,13± 2,12	71,03±1,80	19,84±0,60
Оз. Тепловка	весна	4,21±0,08	10,93±2,00	83,84±8,45	5,23±0,61
	лето	4,70 ±0,13	12,13 ±0,98	60,00±3,64	27,87±1,10
	осень	4,87±0,09	17,25 ±0,80	54,00±7,22	28,75±0,79
Оз. Солодовка	весна	4,50±0,19	26,22±2,96	65,78±5,28	8,00±0,53
	лето	5,71±0,11	13,13±0,88	57,62±2,07	29,25±1,04
	осень	5,15±0,05	5,44±1,03	73,98±1,78	20,58±1,17
Оз. Серное	весна	4,96±0,07	4,03 ±0,79	81,25±2,29	14,72±1,11
	лето	5,15±0,02	12,23 ±0,49	86,02±2,03	1,75±0,54
	осень	5,9±0,30	14,39 ±2,29	71,58±2,34	14,03±1,28

Максимальная доля в составе гуминовых веществ приходится на подвижные компоненты – гумусовые кислоты. Если для неспецифических органических веществ и гумина присущи значительные количественные колебания, то содержание гумусовых кислот характеризуется высокой стабильностью, специфично для каждого грязевого месторождения. Наибольшим количеством гумусовые кислоты представлены в оз. Серном, где их содержание достигает 86,02% от органических веществ и в среднем составляет 79,62%. Несколько меньше гумусовых кислот содержатся в оз. Молочка, где их количество в среднем равно 75,14% и почти одинаковым содержанием гумусовых кислот около 66% характеризуются озера Тепловка и Солодовка. Преследуя цель изучения биологической активности пелоидов, обусловленной

содержанием специфических органических компонентов, мы провели анализ их групп. Распределение по группам специфических органических веществ показано в табл. 2.

Во всех образцах содержание фульвокислот и гиматомелановых кислот претерпевает незначительные колебания по сезонам года, не превышающее ±4,5%, в то время как концентрация гуминовых кислот и гумина изменяется значительно. При этом относительное содержание гуминовых кислот в составе специфических органических веществ закономерно уменьшается от весеннего периода к осени во всех источниках, проходя через максимум в летний сезон. Это предполагает возможность взаимных превращений фульвокислот и гуминовых кислот.

Таблица 2. Групповой состав гуминовых веществ иловых сульфидных грязей по сезонам года

Месторождение грязи	Сезон года	Фульвовые кислоты	Гиматомелановые кислоты	Гуминовые кислоты	Гумин
Оз. Молочка	весна	19,59±1,29	14,92±0,33	55,91±2,47	9,58±0,78
	лето	21,77±0,24	12,63±0,31	62,90±1,15	2,69±0,75
	осень	29,82±0,66	7,02±0,33	41,23±0,81	21,93±0,66
Оз. Тепловка	весна	52,20±5,07	11,71±0,39	30,73±2,99	5,37±0,63
	лето	18,38±0,68	12,25±1,08	37,25±1,88	32,11±1,27
	осень	28,75±5,86	9,00±0,50	27,25±0,86	35,00±0,96
Оз. Солодовка	весна	21,00±1,44	15,36±0,58	52,35±0,06	11,29±0,75
	лето	17,51±0,58	7,65±0,41	41,25±1,08	33,60±1,19
	осень	22,34±0,82	9,43±0,39	46,52±0,57	21,72±1,23
Оз. Серное	весна	16,34±0,26	6,45±0,82	61,51±1,21	15,69±1,18
	лето	21,46±1,37	13,94±0,24	62,61±0,42	1,99±0,61
	осень	22,34±1,64	11,70±0,34	49,57±0,36	16,38±1,49

С одной стороны фульвокислоты являются более молодыми образованиями и в дальнейшем переходят в гуминовые, с другой стороны гуминовые кислоты являются источниками фульвокислот при их биохимической микробиологической деструкции. Равновесие «фульвокислоты ↔ гуминовые кислоты» очень динамично и отражает суммарный процесс, характеризующий биологическую активность микрофлоры. Результаты группового анализа согласуются с высказываниями Rim Y.D., Kim Y. о сезонном колебании биологической активности органических веществ и ее максимальном уровне в осенний и весенний периоды. По-видимому, в биогеохимических объектах подобного типа существует оптимальный уровень концентрации специфических органических веществ, являющихся энергетическим материалом в жизнедеятельности микроорганизмов. Фульвокислоты и гиматомелановые кислоты, имеющие меньшую молекулярную массу, менее устойчивые, наиболее доступны для микроорганизмов. После утилизации микроорганизмом данных групп органических веществ система гумуса претерпевает внутренние изменения и часть гуминовых кислот пополняет группы фульво- и гиматомелановых кислот. В целом среднегодовые значения, характеризующие содержание групп специфических органических веществ весьма стабильны независимо от грязевого источника. Содержание фульвокислот в процентах от общего количества гуминовых веществ составляет 20,05% в оз. Серное и достигает максимального значения в оз. Тепловка и оз. Молочка, где их содержится 23,7%. Содержание гиматомелановых кислот в серноводских грязях стабильно содержится на уровне 10-11% от общего количества гуминовых веществ. В среднем на 50% специфические органические вещества серноводских источников представлены гуминовыми кислотами. Среднегодовое содержание их максимально в грязи оз. Серное – 57,9% и оз. Молочка – 53,3%. Немного уступает по содержанию данной группы органических

веществ грязи оз. Солодовка, где они составляют около 47%. Особенно по содержанию гуминовых кислот грязь оз. Тепловка, где их содержится менее 32%.

Интересным представляется тот факт, что группа гуминовых кислот и гумина во всех пелоидах составляет примерно 65-70% от общего количества гуминовых веществ. Таким образом, гуминовые кислоты и гумин являются определенным буфером в виде малодоступных термодинамически устойчивых специфических органических соединений. Исходя из этой закономерности, можно считать, что пелоиды озера, в составе органических веществ которых максимально содержание гуминовых кислот, содержит мало гумина и наоборот. Среднегодовое содержание гумина в оз. Молочка и оз. Серное составляет 11,4%, в оз. Тепловка и оз. Солодовка – 24% и 22% соответственно. Для всех исследуемых источников характерно увеличение содержания фульвовых кислот от весны к осени с 20% до 40%, в то время как гиматомелановые кислоты имеют тенденцию к уменьшению в осенний период. Максимально в составе гумусовых кислот представлены гуминовые кислоты, которые достигают 70% от общего содержания гумусовых кислот.

Выводы: как общее содержание органических веществ в пелоидах, так и распределение их по группам зависит от термодинамических условий формирования грязевых месторождений и минерализации грязевого раствора. Различный состав органических компонентов пелоидов предполагает различный уровень их биологической активности. Сезонные колебания содержания гуминовых веществ базовых грязевых озер курорта «Сергиевские минеральные воды» не претерпевают значительных изменений группового состава. Наибольшим постоянством содержания отличаются подвижные группы, представленные фульвокислотами и гиматомелановыми кислотами. Сказанное позволяет ожидать одинаковую

биологическую активность пелоидов, обусловленную наличием специфических органических веществ независимо от времени забора грязи и источников грязевых месторождений курорта «Сергиевские минеральные воды».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аввакумова, Н.П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. – Самара: Перспектива; СамГМУ, 2002. 124 с.
2. Перминова, И.В. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии / И.В. Перминова, Д.М. Жилин // Зеленая химия в России. – М., 2004. С. 146-162.
3. Аввакумова, Н.П. Биодоступность компонентов лечебных грязей курорта «Сергиевские минеральные воды» / Н.П. Аввакумова, М.Н. Глубокова, А.В. Жданова // Межрегион. науч.-практич. конф. по вопросам восстановительной медицины, курортологии и физиотерапии, посвященной 175-летию ФГУ «Санаторий «Сергиевские минеральные воды»: материалы... – Серноводск, 2008. С. 17-16.
4. Аввакумова, Н.П. Некоторые особенности функционально-группового состава гумусовых кислот пелоидов / Н.П. Аввакумова М.А. Кривопалова, А.В. Жданова, И.В. Фомин// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11, №1. С. 1253-1255.
5. Аввакумова, Н.П. Труды IV Всероссийской конференции: «Гуминовые вещества в биосфере» / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, Глубокова М.Н., Катунина Е.Е. // М., 19-21 декабря 2007. С. 1033-1036.
6. Аввакумова, Н.П. Способ получения биологически активной субстанции гуминовых кислот из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, И.В. Фомин// Патент РФ. №2480224 от 12.01.11. – Бюлл. №34 от 12.03.11. 6 с.
7. Chilot, G. Exploring the high-mass components of humic acid by laser desorption ionization mass spectrometry / G. Gilot, O. Gilot, J. Race// Rapid Commun. Mass spectrometry, 2008. №10. P. 1528-1532.
8. Чуков, С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб., 2007. 345 с.

SEASONAL CHANGES OF GROUP COMPOSITION OF LOW-MINERALIZED PELOIDS IN SAMARA REGION AS INDICATOR OF ITS BIOLOGICAL ACTIVITY

© 2015 N.P. Avvakumova¹, M.N. Glubokova¹, M.A. Krivopalova¹, Y.V. Zhirnov², A.V. Zhdanova¹, M.A. Semionova¹

¹Samara State Medical University

²State Scientific Center “Immunology Institute”
Federal Medical-Biology Agency of Russia, Moscow

The seasonal fluctuations of different groups of humic substances of low-mineralized silt sulphide mud are studied, as an indicator of biological activity period. It is found that movable groups are characterized by most persistence, which represented himatomelanic and fulvic acids. The results allow to predict the same biological activity of peloids, due to the presence of humic substances regardless of the season of mud fence.

Key words: *humic substances, humic acid, himatomelanic acid, fulvic acid*

Nadezhda Avvakumova, Doctor of Biology, Professor, Head of the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: navvak@mail.ru

Maria Glubokova, Candidate of Pharmacy, Associate Professor at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: glubokova_mn@mail.ru

Maria Krivopalova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: samchemy@yandex.ru

Yuriy Zhernov, Candidate of Medicine, Senior Research Fellow at the Laboratory of Viral Physiology

Alina Zhdanova, Candidate of Pharmacy, Senior Lecturer at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry

Maria Semiolova, Candidate of Pharmacy, Senior Lecturer at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry