

УДК 57.621.383; 61.621.383

Е.А. Пыжьянова¹, В.А. Замысловский¹, М.В. Ременникова²¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия² Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СИНГЛЕТНОГО
КИСЛОРОДА В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 1,27 МКМ**

Кислород является одним из широко распространённых химических элементов, большая часть которого находится в стабильном триплетном энергетическом состоянии. Помимо стабильного молекулярного кислорода существует множество активированных форм кислорода. Одной из таких форм и является синглетный кислород $^1\text{O}_2$. Синглетный кислород имеет широкий спектр применения во многих сферах деятельности человека, в том числе в медицине в фотодинамической терапии, для стимуляции биопроцессов в организме. В статье рассмотрено изменение показателя преломления жидкой среды при воздействии на нее излучением с различными длинами волн (405, 520, 650, 1270 нм). Показано, что при поглощении молекулой кислорода кванта излучения с энергией, достаточной для перехода в возбужденное состояние (650 и 1270 нм), происходит изменение показателя преломления среды. Таким образом, можно идентифицировать наличие синглетного кислорода в растворе по изменению показателя преломления. Доказано эффективное возбуждение синглетного кислорода лазерным излучением с длиной волны 1270 нм.

Ключевые слова: синглетный кислород, волоконный ВКР-лазер, фотодинамическая терапия, рефрактометр, показатель преломления.

E.A. Pyzh'yanova¹, V.A. Zamyslovsky¹, M.V. Remennikova²¹ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation² Perm Research CenterUrO RAN, Perm, Russian Federation**RESEARCH OF THE FORMATION OF SINGLET OXYGEN
IN DISTILLED WATER UNDER THE INFLUENCE OF LASER
RADIATION WITH A WAVELENGTH OF 1.27 μM**

Oxygen is one of the widespread chemical elements, most of which are in a stable triplet energy state. In addition to stable molecular oxygen, there are many activated forms of oxygen. One of these forms is singlet oxygen $^1\text{O}_2$. Singlet oxygen has a wide range of applications in many areas of human activity, including medicine in photodynamic therapy, to stimulate bioprocesses in the body. The article describes the change in the refractive index of a liquid medium when exposed to radiation with different

wavelengths (405, 520, 650, 1270 nm). It is shown that when an oxygen molecule absorbs a quantum of radiation with an energy sufficient to go into the excited state (650 and 1270 nm), the refractive index of the medium changes. Thus, it is possible to identify the presence of singlet oxygen in a solution by the change in the refractive index. The effective excitation of singlet oxygen by laser radiation with a wavelength of 1270 nm has been proven.

Keywords: singlet oxygen, fiber Raman laser, photodynamic therapy, refractometer, refractive index.

Введение

Данная работа была проведена по причине сохраняющегося на протяжении нескольких лет интереса к физике и химии процессов с участием молекул синглетного кислорода.

Для кислорода O_2 основным является триплетное состояние (мультиплетность равна 3, в то время как для большинства веществ основным является синглетное состояние, так как большинство электронов в молекуле спарено и мультиплетность равна 1). Помимо основного состояния у кислорода существуют активированные (или активные) формы кислорода (АФК). АФК представляют собой ионы кислорода, свободные радикалы и перекиси как неорганического, так и органического происхождения (рис. 1) [1]. Это, как правило, небольшие молекулы с исключительной реактивностью благодаря наличию неспаренного электрона на внешнем уровне [1–4]. Они постоянно образуются в живой клетке, являясь продуктами физиологического метаболизма кислорода или результатом действия ионизирующего излучения [1, 5–11]. Одной из АФК и является синглетный кислород (СК).

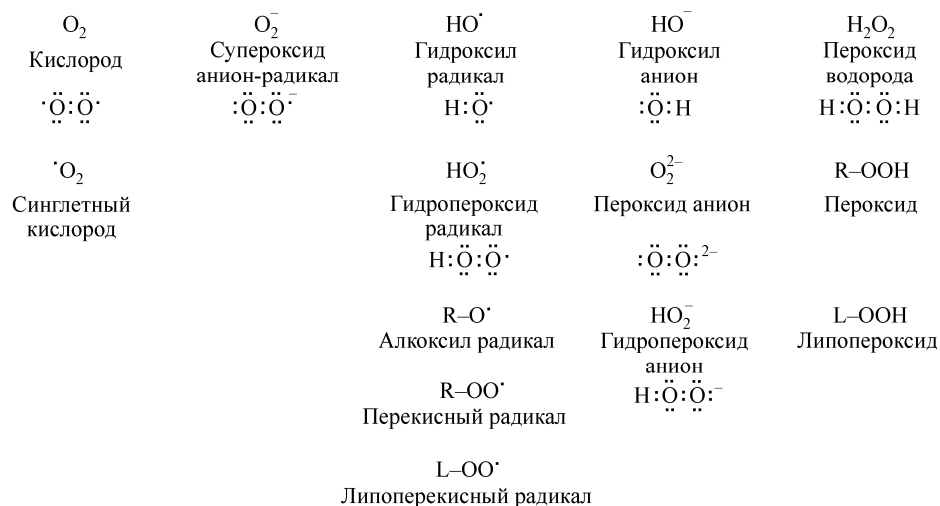


Рис. 1. Кислород в основном состоянии и его активные формы [12]

Молекула кислорода в основном триплетном состоянии может поглощать энергию и переходить в одно из двух возбуждённых синглетных состояний: $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$, имеющих энергию, превышающую энергию основного состояния на 95 кДж/моль (22,5 ккал/моль) и 158 кДж/моль (31,23 ккал/моль) соответственно (рис. 2) [12].

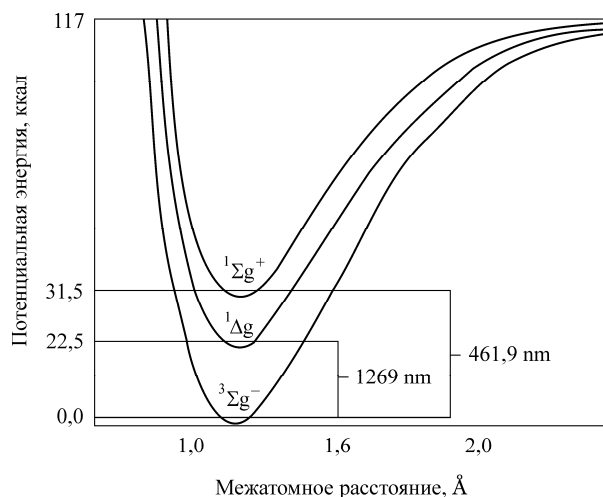


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии для трёх низколежащих состояний молекулярного кислорода [12]

Электронная конфигурация этих состояний отличается лишь структурой π -разрыхляющих орбиталей (рис. 3). В основном состоянии ($^3\Sigma_g^-$) на каждой из двух орбиталей находится по одному электрону, спины которых параллельны. В первом возбуждённом состоянии ($^1\Delta_g$) электроны спарены. Конфигурация второго возбуждённого состояния ($^1\Sigma_g^+$) совпадает с конфигурацией основного состояния за исключением того, что электроны имеют антипараллельные спины.

Переход же из первого возбуждённого состояния в основное запрещён по спину, поэтому молекулы O_2 ($^1\Delta_g$) – относительно долгоживущие. С другой стороны, переход второго возбуждённого

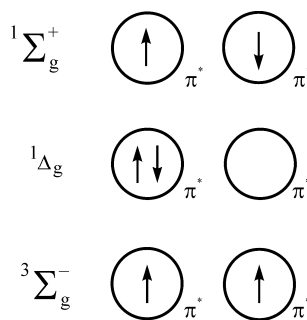


Рис. 3. Изображение электронных конфигураций трех низколежащих состояний молекулярного кислорода [12]

ного состояния в первое – спин-разрешённый, поэтому молекулы O_2 ($^1\Sigma_g^+$) – короткоживущие (именно при переходе из синглетного в основное состояние и происходит излучение энергии). Различия в стабильности этих форм подтверждаются излучательными временами жизни возбуждённых состояний. В газовой фазе времена жизни первого и второго возбуждённых состояний составляют 45 мин и 7–12 с, соответственно [13]. На практике времена жизни обычно оказываются значительно меньше, что связано со столкновениями молекул кислорода с другими частицами и последующей их гибелью безызлучательно. В конденсированной фазе излучательные времена жизни очень малы и составляют 10^{-6} – 10^{-3} с для $O_2(^1\Delta_g)$ и 10^{-11} – 10^{-9} с для $O_2(^1\Sigma_g^+)$ [14].

Таким образом, можно дать следующее определение синглетному кислороду: это общее название для двух метастабильных состояний молекулярного кислорода с более высокой энергией, чем в основном его триплетном состоянии.

Существует несколько способов получения СК:

- естественный способ при помощи естественных фотосенсибилизаторов (ФС);
- естественный способ при помощи искусственных ФС;
- возбуждение лазерным излучением напрямую (т.е. без применения ФС).

Метод с применением искусственных ФС широко используется в настоящее время в фотодинамической терапии (ФДТ) при лечении раковых опухолей [14, 15]. Минусом ФДТ является токсичность ФС, которые вводят в организм человека с последующим облучением лазерным излучением. Вследствие этого необходимо рассмотрение новых возможностей получения синглетного кислорода, без применения токсичных ФС.

Переход молекулярного кислорода из основного триплетного состояния в возбуждённое синглетное является запрещённым по спину. Но все же использование лазеров позволяет перевести кислород в возбуждённое состояние при непосредственном облучении. Как было изложено ранее, разница энергий между основным состоянием и синглетным кислородом составляет 94,2 кДж/моль (0,98 эВ на молекулу), что соответствует переходу в ближнем ИК-диапазоне (около 1270 нм) (первое возбуждённое состояние ($^1\Delta_g$)). На данный момент к методу лазерного возбуждения синглетного кислорода можно отнести метод

прямой оптической накачки растворенного молекулярного кислорода излучением рамановских волоконных лазеров (ВКР-лазеров) в полосу поглощения 1270 нм [16, 17]. Этот метод с каждым годом находит все более широкое практическое применение в фотобиологии и фотомедицине, в частности в ФДТ [18].

Также кроме накачки напрямую в полосу поглощения 1270 нм синглетный кислород можно сгенерировать другими видами лазеров (например, полупроводниковыми лазерами) на таких длинах волн, как 634, 650, 762 нм (второе возбуждённое состояние ($^1\Sigma_g^+$)).

Механизм терапевтического эффекта низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ) до сих пор не имеет точного обоснования. Поэтому некоторые исследователи [18–21] высказывают предположения, что при облучении крови излучением с длинами волн 510,6, 578,2, 633 нм происходит образование синглетного кислорода, который выступает в роли фотоакцептора и запускает цепь химических реакций, приводящих к терапевтическому эффекту на уровне всего организма в целом.

Целью данной работы является исследование образования синглетной формы кислорода в дистиллированной воде при воздействии лазерного излучения с длинами волн 650 и 1270 нм по изменению показателя преломления воды, а также подтверждение того, что изменение показателя преломления является качественным критерием оценки наличия синглетного кислорода в жидкости.

1. Методика эксперимента

Образование синглетного кислорода в суспензии эритроцитов авторы [21, 22] связывали с изменением показателя преломления внеклеточной среды. Подобный эффект также наблюдали и в растворе сывороточного альбумина. Предполагается, что образование синглетного кислорода приводит к обратимой перестройке водной фазы у поверхности клеток, а это отражается на увеличении коэффициента деформируемости эритроцитов. Для данных исследований использовался тот же метод определения образования синглетного кислорода с помощью фиксации изменения показателя преломления среды. Для определения показателя преломления (ПП) жидкой среды применялся многоволновой рефрактометр Аббе марки DR-M2\1550.

Рефрактометр Аббе – визуальный оптический прибор для измерения показателя преломления жидких и твёрдых сред [22]. Его

действие основано на измерении угла полного внутреннего отражения в случае непрозрачной исследуемой среды или предельного угла преломления на плоской границе раздела прозрачных сред (исследуемой и известной) при распространении света из среды с меньшим показателем преломления n_1 в среду с большим показателем n_2 . В обоих методах используется закон преломления света:

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2. \quad (1)$$

где i_1 – угол падения; i_2 – угол преломления.

Эксперименты проводились по генерации СК в дистиллированной воде излучением макетного ВКР-лазера с длиной волны 1,27 мкм (1270 нм) и полупроводниковых (диодных) лазеров с длинами волн 650, 520, 405 нм. Небольшое количество дистиллированной воды (10 мл) облучали излучением различного спектрального состава: торец волокна был перпендикулярно опущен в воду на глубину 5 мм на 10 мин (рис. 4). Далее в небольшом количестве (30 мкл) жидкость помещалась на главную призму рефрактометра Аббе, закрывалась вторичной призмой и замерялся ПП. Измерения проводились в течение от 7,5 до 10 мин, со средним интервалом замера в 2–3 мин.

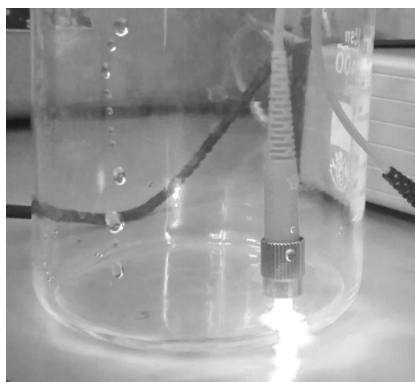


Рис. 4. Облучение дистиллированной воды

В данной работе был использован макет двухкаскадного ВКР-лазера (схема представлена на рис. 5) с длиной волны на выходе 1270 нм. Накачкой для первого каскада ВКР-лазера, которому соответствует пара брэгговских решеток с отражением на длине волны 1200 нм, служит излучение иттербиевого волоконного лазера с диодом накачки на 975 нм.

В лазере имеется возможность плавной перестройки мощности до максимальной выходной мощности 1,70 Вт (рис. 6). Спектр ВКР-лазера, представленный на рис. 7, показывает максимальную длину волны, которая соответствует 1270 нм. На длину волны 1270 нм приходится 98,7 % полной выходной мощности, т.е. 1,68 Вт.

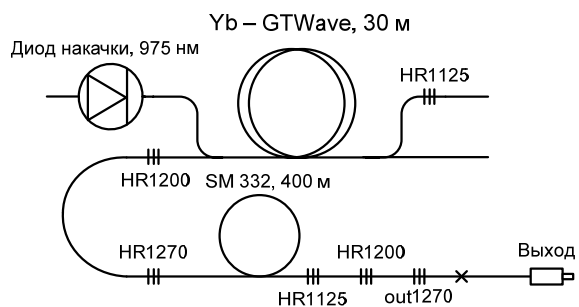


Рис. 5. Схема макета ВКР-лазера

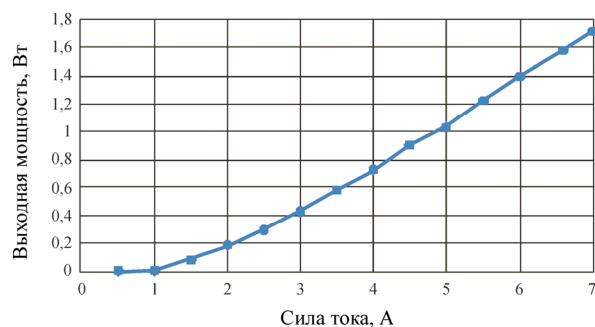


Рис. 6. Ватт-амперная характеристика макета ВКР-лазера

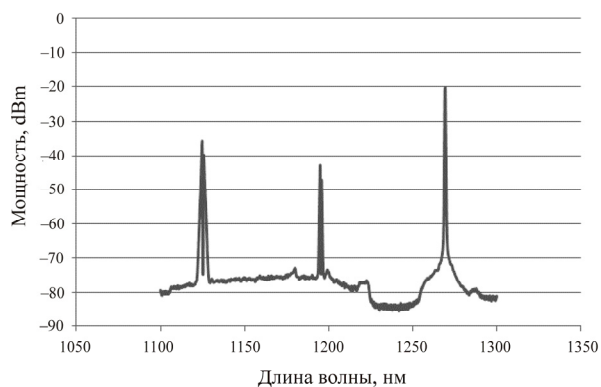


Рис. 7. Спектр макета ВКР-лазера

2. Результаты эксперимента

В качестве контрольного измерения был произведен замер показателя преломления воды до начала облучения при температуре окружающей среды 20 °С. Полученный результат был удовлетворительным и соответствовал табличному значению показателя преломления (ПП) воды при данной температуре: $n = 1,3334$.

Затем этот же объем дистиллированной воды облучили излучением макетного ВКР-лазера с длиной волны 1270 нм, мощность максимальна 1,7 Вт.

Важным параметром при проведении опыта является температура образца. Температура облучаемого образца не должна превышать 37 °С, иначе параметр ПП будет изменяться под воздействием теплового эффекта, что приведет к неверным результатам (согласно инструкции по эксплуатации рефрактометра Аббе марки DR-M2\1550). Во время проведения опыта изменения температуры образца не наблюдалось. Контроль температуры осуществлялся при помощи тепловизора марки FLIR 64501-0501 с чувствительностью <0,05 °С.

Было выявлено, что ПП образца резко изменился (рис. 8), а спустя несколько минут вернулся в исходное состояние. Возвращение показателя преломления к исходной величине происходит из-за перехода синглетного кислорода в исходное неактивное (триплетное) состояние.

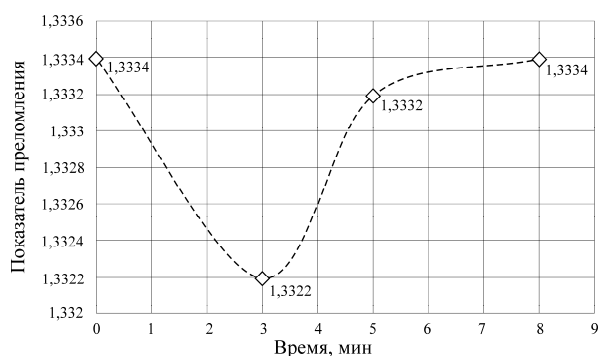


Рис. 8. Изменение показателя преломления дистиллированной воды, облученной излучением макетного ВКР-лазера с длиной волны 1270 нм мощностью 1,7 Вт

Согласно схеме энергетических переходов в кислороде (см. рис. 2) синглетный кислород должен образовываться при возбуждении излучением красного диапазона, а при других длинах волн видимого диапазона изменения ПП наблюдаться не должно. Для подтверждения этого предположения были взяты диодные лазеры с длинами волн 650, 520, 405 нм, мощностью 30 мВт и проведены измерения ПП после облучения ими воды (рис. 9).

На рис. 9 видно, что изменения ПП воды при воздействии излучением с длинами волн 520, 405 нм не наблюдается.

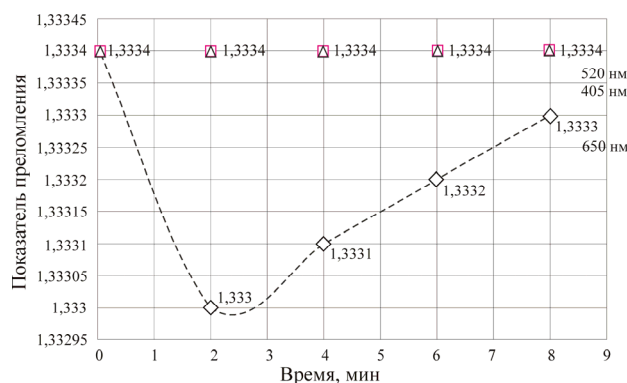


Рис. 9. Изменение показателя преломления дистиллированной воды, облученной лазером с различными длинами волн видимого диапазона

На длинах волн 1270 и 650 нм наблюдается идентичное изменение ПП. Небольшая величина изменения ПП при облучении диодным лазером объясняется невысокой по сравнению с моделью ВКР-лазера мощностью излучения, а значит, и меньшей концентрацией синглетного кислорода. Таким образом, из проведенных опытов можно сделать вывод, что подтверждена генерация СК в дистиллированной воде на длинах волн 1270 и 650 нм.

3. Обсуждение результатов

В данной работе подтверждено изменение показателя преломления воды под воздействием излучения с длинами волн 650 и 1270 нм. Изменение показателя преломления среды является маркером наличия в растворе синглетного кислорода. Следующим шагом в изучении механизма воздействия лазерного излучения с длиной волны 1270 нм на живые организмы должно стать изучение реакции микроорганизмов в водной среде. Одним из возможных методов детектирования наличия синглетного кислорода может быть наблюдение за показателем преломления. Предполагается, что возбуждение синглетного кислорода «напрямую» без участия фотосенсибилизаторов поможет разработать новый перспективный щадящий метод лечения различных заболеваний. Возможно, будущее развитие исследований будет направлено в область дезинфекции при помощи ИК-излучения, например, дезинфекции при лечении стоматологических заболеваний. Затем необходимо продолжить исследования уже на тканях организма человека или животных. Наиболее перспективным объектом исследования является кровь. На се-

годняшний день господствующая теория в объяснении терапевтического эффекта лазерного излучения использует тепловой подход к расшифровке механизмов эффекта НИЛИ. Возможно, образование синглетного кислорода является одним из слагаемых терапевтического эффекта НИЛИ.

Список литературы

1. Мартусевич А.А., Перетягин С.П., Мартусевич А.К. Молекулярные и клеточные механизмы действия синглетного кислорода на биосистемы / НИИ травматологии и ортопедии Минздравсоцразвития России. – Н. Новгород, 2012. – С. 128–134.
2. Костюк В.А., Потапович А.И. Биорадикалы и биоантиоксиданты. – Минск: Изд-во БГУ, 2004. – 174 с.
3. D'Autreaux B., Toledano M.B. ROs as signalling molecules: mechanisms that generate specificity in ROs homeostasis // *Nat Revmol Cell Biol.* – 2007. – № 8. – P. 813–824.
4. Wu W.S. The signaling mechanism of ROs in tumor progression // *Cancer metastasis Rev.* – 2006. – № 25. – P. 695–705.
5. Commoner B., Townsend J., Pake G.E. Free radicals in biological materials // *Nature.* – 1954. – № 174. – P. 689–691.
6. Fialkow L., Wang Y., Downey G.P. Reactive oxygen and nitrogen species as signaling molecules regulating neutrophil function // *Free Radical Biol med.* – 2007. – № 42. – P. 153–164.
7. Briviba K., Klorz I.-O., Sics H. Toxic and signaling effects of photochemically or chemically generated singlet oxygen in biological systems // *Biol Chem.* – 1997. – № 378. – P. 1259–1265.
8. Cadenas E., Davies K.J. Mitochondrial free radical generation, oxidative stress and aging // *Free Radical Biol med.* – 2000. – № 29. – P. 222–230.
9. Laser-photosensitizer assisted immunotherapy: a novel modality for cancer treatment / W.R. Chen [et al.] // *Cancer Lett.* – 1997. – № 115. – P. 25–30.
10. Characterization of photoactivated singlet oxygen damage in single-molecule optical trap experiments / M.P. Landry [et al.] // *Biophys J.* – 2009. – № 97(8). – P. 2128–2136.
11. Single toxygen induced DNA damageand mutagenicity inasing lestran dedsv40-based shuttle vector / D.T. Ribeiro [et al.] // *Photochem Photobiol.* – 1992. – № 55. – P. 39–45.

12. Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular. Structure I: Spectra of Diatomic Molecules.* – 2nd ed. – Von Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.

13. Arnold S.J., Kubo M., Ogryzlo E.A. Relaxation and reactivity of singlet oxygen // *Adv. Chem. Ser.* – 1968. – Vol. 77. – P. 133–142.

14. DeRosa M.C., Crutchley R.J. Photosensitized singlet oxygen and its applications // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2002. – Vol. 233. – P. 351–371.

15. Семенишин Н.И. Медицина и здоровье // *Фотодинамическая терапия.* – 2008.

16. Loewen G.M., Pandey R., Bellnier D. Endobronchial Photodynamic Therapy for Lung Cancer // *Lasers in Surgery and Medicine.* – 2006. – P. 364–370.

17. Solvent dependence of the steady-state rate of O₂ generation upon excitation of dissolved oxygen by 1267 nm laser radiation in air-saturated solutions: Estimates of the absorbance and molar absorption coefficients of oxygen at the excitation wave length / A.A. Krasnovsky, Y.V. Roumbal, A.V. Ivanov, R.V. Ambartzumian // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 430, № 4–6. – P. 260–264.

18. Применение диодных лазеров в светокислородной терапии рака / С.Д. Захаров, И.М. Корочкин, А.С. Юсупов, В.В. Безотосный, Е.А. Чешев, F. Frantzen / *Физика и техника полупроводников.* – 2014. – Т. 48, вып. 1.

19. Применение лазера на парах меди для идентификации первичного фотоакцептора при лазерной терапии / С.Д. Захаров, И.М. Корочкин, А.Н. Солдатов, Е.В. Бабенко, Б.В. Еремеев, Г.М. Капустина, Ю.П. Полуни, В.Б. Суханов, А.С. Шумейко // *Оптика атмосферы и океана.* – 1996. – Т. 9, № 2.

20. Структурные перестройки в водной фазе клеточных суспензий и белковых растворов при светокислородном эффекте / С.Д. Захаров, А.В. Иванов, Е.Б. Вольф, В.П. Данилов, Т.М. Мурина [и др.] // *Квантовая электроника.* – 2003. – Т. 33, № 2.

21. Первичные механизмы неспецифического воздействия низкоинтенсивного лазерного излучения на эритроциты с участием молекулярного кислорода / С.Д. Захаров, С.А. Скопинов, В.М. Чудновский, С.Н. Петров, Н.А. Панасенко, Е.Б. Вольф, Б.В. Еремеев // *Известия Академии наук СССР.* – 1990. – Т. 54, № 8.

22. Иоффе Б.В., Малышев В.И. Рефрактометрические методы химии. – 3-е изд. – Л., 1983.

References

1. Martusevich A.A., Peretyagin S.P., Martusevich A.K. Molekulyarnye i kletochnye mekhanizmy deystviya singletnogo kisloroda na biosistemy [Molecular and cellular mechanisms of the singlet oxygen action on biosystems]. NII travmatologii i ortopedii Minzdravsotsrazvitiya Rossii. Nizhniy Novgorod, 2012, pp. 128-134.

2. Kostyuk V.A., Potapovich A.I. Bioradikaly i bioantioksidanty [Bioradicals and bioantioxidants]. Minsk, Izdatelstvo BGU, 2004, 174 p.

3. D'Autreaux B., Toledano M.B. ROs as signalling molecules: mechanisms that generate specificity in ROs homeostasis. *Nat Revmol Cell Biol*, 2007, no. 8, pp. 813-824.

4. Wu W.s. The signaling mechanism of ROs in tumor progression. *Cancer metastasis Rev*, 2006, no. 25, pp. 695-705.

5. Commoner B., Townsend J., Pake G.E. Free radicals in biological materials. *Nature*, 1954, no. 174, pp. 689-691.

6. Fialkow L., Wang Y., Downey G.P. Reactive oxygen and nitrogen species as signaling molecules regulating neutrophil function. *Free Radical Biol Med*, 2007, no. 42, pp. 153-164.

7. Briviba K., Klorz I.-O., Sics H. Toxic and signaling effects of photochemically or chemically generated singlet oxygen in biological systems. *Biol Chem*, 1997, no. 378, pp. 1259-1265.

8. Cadenas E., Davies K.J. Mitochondrial free radical generation, oxidative stress and aging. *Free Radical Biol Med*, 2000, no. 29, pp. 222-230.

9. Chen W.R. et al. Laser-photosensitizer assisted immunotherapy: a novel modality for cancer treatment. *Cancer Lett*, 1997, no. 115, pp. 25-30.

10. Landry M.P. et al. Characterization of photoactivated singlet oxygen damage in single-molecule optical trap experiments. *Biophys J*, 2009, no. 97(8), pp. 2128-2136.

11. Ribeiro D.T. et al. Single toxygen induced DNA damageand mutagenicity inasing lestran dedsv40-based shuttle vector. *Photochem Photobiol*, 1992, no. 55, pp. 39-45.

12. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure I: spectra of diatomic molecules. 2nd ed. Von Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.

13. Arnold S.J., Kubo M., Ogryzlo E.A. Relaxation and reactivity of singlet oxygen. *Adv. Chem. Ser.*, 1968, vol. 77, pp. 133-142.
14. DeRosa M.C., Crutchley R.J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, vol. 233, pp. 351-371.
15. Semenishin N.I. *Meditsina i zdorove* [Medicine and health]. Fotodinamicheskaya terapiya, 2008.
16. Loewen G.M., Pandey R., Bellnier D. Endobronchial photodynamic therapy for lung cancer. *Lasers in Surgery and Medicine*, 2006, pp. 364-370.
17. Krasnovsky A.A., Roubal Y.V., Ivanov A.V., Ambartzumian R.V. Solvent dependence of the steady-state rate of O₂ generation upon excitation of dissolved oxygen by cw 1267 nm laser radiation in air-saturated solutions: Estimates of the absorbance and molar absorption coefficients of oxygen at the excitation wave length. *Chem. Phys. Lett*, 2006, vol. 430, no. 4-6, pp. 260-264.
18. Zakharov S.D., Korochkin I.M., Yusupov A.S., Bezotosnyy V.V., Cheshev E.A., Frantzen F. *Primenenie diodnykh lazerov v svetokislorodnoy terapii raka* [Light oxygen therapy of cancer with usage of diode lasers]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2014, vol. 48, iss. 1.
19. Zakharov S.D., Korochkin I.M., Soldatov A.N., Babenko E.V., Ereemeev B.V., Kapustina G.M., Polunin Yu.P., Sukhanov V.B., Shumeyko A.S. *Primenenie lazera na parakh medi dlya identifikatsii pervichnogo fotoak* [Identification of the primary photoacceptor during laser therapy with usage of copper vapor laser]. *Optika atmosfery i okeana*, 1996, vol. 9, no. 2.
20. Zakharov S.D., Ivanov A.V., Volf E.B., Danilov V.P., Murina T.M. et al. *Strukturnye perestroyki v vodnoy faze kletochnykh suspenziy i belkovykh rastvorov pri svetokislorodnom effekte* [Structural adjustment in the aqueous phase of cell suspensions and protein solutions under the light-oxygen effect]. *Kvantovaya elektronika*, 2003, vol. 33, no. 2.
21. Zakharov S.D., Skopinov S.A., Chudnovskiy V.M., Petrov S.N., Panasenko N.A., Volf E.B., Ereemeev B.V. *Pervichnye mekhanizmy nespetsificheskogo vozdeystviya nizkointensivnogo lazernogo izlucheniya na eritro* [Non-specific effects of low-intensity laser radiation on erythrocytes with the participation of molecular oxygen]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR*, 1990, vol. 54, no. 8.
22. Ioffe B.V., Malyshev V.I. *Refraktometricheskie metody khimii* [Refractometric methods of chemistry]. Leningrad, 1983.

Получено 1.11.2018