Блонски Владислав Владиславович
докторант, лектор, Департамент Промышленной и Экологической Химии
Молдавский Государственный Университет, Республика Молдова

Чистяков Максим Анатольевич
студент IV курса
Молдавский Государственный Университет, Республика Молдова

Дешан Кристина Александровна
студентка IV курса
Молдавский Государственный Университет, Республика Молдова

ВЛИЯНИЕ АВТОХТОННЫХ ТИОЛОВ НА РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Аннотация. *В данной работе было исследовано влияние автохтонных тиолов на интенсивность радикальных процессов самоочищения водных систем, используя кинетичесий метод – ингибиторная способность. Результат исследований показал, что при концентрации тиолов в природных водах равной 10^{-4} – 10^{-5} M, данные воды будут сильно загрязненными согласно параметрам* $\sum k_i S_i = 10^6 \text{с}^{-1}, [\dot{OH}] \approx 10^{-18}\ M.$

Ключевые слова: *ингибиторная способность, тиолы, способность самоочищения.*

Введение

Экологическое состояние водных экосистем является объектом исследований многих наук из-за ежегодно нарастающего антропогенного воздействия на окружающую среду [1]. Одной из таких наук является экологическая химия – наука, занимающаяся изучением процессов, которые определяют состав, структуру и химические свойства окружающей среды, адекватные биологической ценности среды обитания [2].

Природные воды обладают способностью самоочищения, которая представляет собой совокупность гидродинамических, физических, химических и биологических процессов, направленных на восстановление их первоначальных свойств и состава [3]. Из химических процессов самоочищения самое большое значение имеют радикальные процессы,

способные взаимодействовать с практически всеми минеральными и органическими веществами, растворенными в воде [4].

Природные воды, с точки зрения термодинамики, представляют собой систему открытого типа, в которой постоянно происходят различные окислительно-восстановительные реакции с участием окислителей (молекулярный кислород, пероксид водорода, свободные радикалы и др.), восстановителей и ионов металлов. Присутствие этих компонентов определяет окислительно-восстановительное состояние водной среды, которое может быть охарактеризовано с помощью термодинамического параметра (Eh) или с помощью кинетических параметров (ингибиторная способность, стационарная концентрация свободных радикалов) определяющие интенсивность радикальных процессов самоочищения.

При нормальных условиях экологическое состояние водных систем характеризуется преобладанием окислителей. Основной окислитель, отвечающий за протекание радикальных процессов в природных водах является пероксид водорода, но в состав природных вод также входит и большое число растворенных органических веществ, обладающие восстановительным характером. Одними из них являются тиолы – вещества, в состав которых входит группа – SH. Тиолы, входящие в состав природных вод, условно разделены на 2 группы: автохтонные (цистеин, глутатион) – биологически важные вещества, поступающие в природные воды в результате метаболизма и биохимических процессов с участием гидробионтов и аллохтонные (тиоурея, тиогликолевая кислота и др.) – продукты антропогенного воздействия на окружающую среду [5].

Учитывая тот факт, что одной из задач экологической химии является изучение законов превращения веществ и дальнейшее определение механизма их трансформации, в качестве объекта исследования были выбраны автохтонные тиолы (цистеин, глутатион), как самые распространенные в природных водах. Как следствие, **целью** данного исследования является изучение влияния автохтонных тиолов на интенсивность радикальных процессов самоочищения.

Методология

Для реализации поставленной цели был выбран кинетический метод определения интенсивности радикальных процессов – ингибиторная способность [6]. Данный метод является непрямым анализом и заключается в использовании “ловушек” свободных радикалов. В качестве “ловушек” используется краситель пара-нитрозо-диметиланилин (ПНДМА), который обесцвечивается в результате взаимодействия с радикалами $\dot{OH}$.

Ингибиторная способность ($\sum k_i S_i$) рассчитывается по формуле:

$$\sum k_i[S_i] = \frac{V_{\text{общ.}}}{V_{R-SH}} \cdot \text{k(ПНДМА)} \cdot [\text{ПНДМА}]_0 \cdot [\frac{W_{\text{Д.В.}}}{W_{R-SH}} - 1]$$, где:

$W_{Д.В.}$ ($W_{R\text{-}SH}$) – начальная скорость обесцвечивания PNDMA при фотолизе пероксида водорода в дистиллированной (с добавлением R-SH) воде;

$k_{ПНДМА}$ =1,25·10^{10} –константа скорости взаимодействия красителя с радикалами $\dot{OH}$, М$^{-1}$с$^{-1}$;

$[ПНДМА]_0$ – начальная концентрация красителя, моль·л$^{-1}$;

$V_{общ.}$ – общий объем смеси, мл;

$V_{R\text{-}SH}$ – объем добавленного тиола в модельную систему, мл.

Источником радикалов $\dot{OH}$ является пероксид водорода, который разлагается под действием УФ излучения:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{OH}$$

Результаты и их обсуждение

Исходя из того, что данный кинетический метод является непрямым и основан на принципе добавок, были смоделированы следующие 4 системы:

1) ПНДМА $- H_2O_2 - h\nu$,
2) $Cu\ (II) -$ ПНДМА $- H_2O_2 - h\nu$,
3) $R - SH -$ ПНДМА $- H_2O_2 - h\nu$,
4) $R - SH - Cu\ (II) -$ ПНДМА $- H_2O_2 - h\nu$.

Данные системы были изучены параллельно и в качестве субстрата по очереди были использованы цистеин (Cys) и глутатион (GSH).

1 система является сравнительной системой, относительно которой определяется влияние субстратов (Cu (II); Cys и GSH) на радикальные процессы самоочищения путем сравнения скорости обесцвечивания ПНДМА.

Согласно литературным данным [5, 7] ионы Cu (II) являются катализаторами в процессе образования радикалов $\dot{OH}$. По этой причине была смоделирована 2-ая система. Было определено что скорость обесцвечивания красителя ПНДМА в системе, где присутствует ионы Cu (II) больше в 1,8 раз, чем в сравнительной системе (рис.1.).

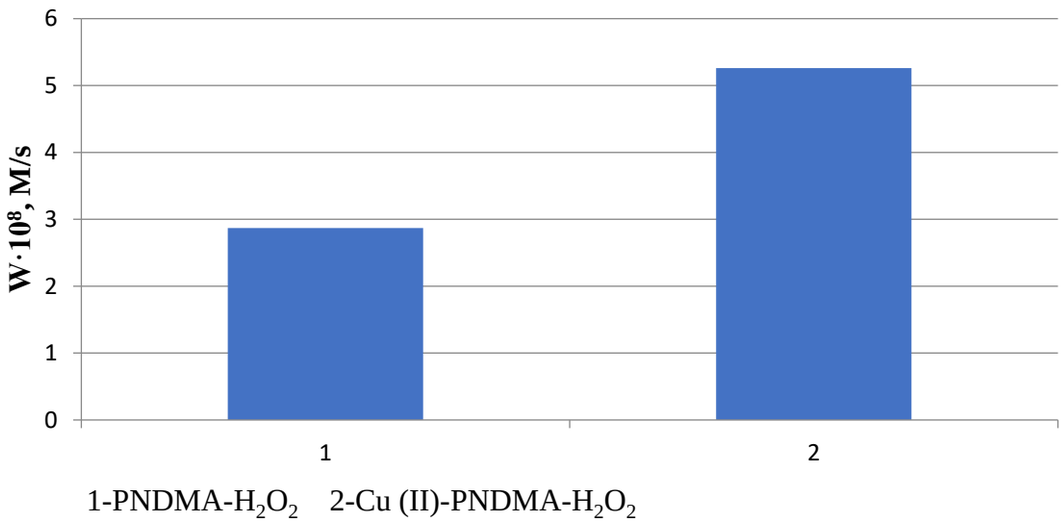


Рис. 1. Скорости обесцвечивания красителя ПНДМА в моделируемых системах. [ПНДМА]=2,08·10^{-5} М, [Cu (II)]=5, 00 ·10^{-6} М, [H_2O_2]=0,01 М.

Это подтверждает что ионы Cu (II) являются катализаторами в процессе образования радикалов $\dot{OH}$, так как в присутствии ионов меди (II) разлагается большее количество H_2O_2 и соответственно скорость обесцвечивания ПНДМА больше. Образование радикалов $\dot{OH}$ происходит по радикально-цепному механизму:

Инициирование цепи: $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{OH}$

Продолжение цепи: $\dot{OH} + H_2O_2 \rightarrow \dot{HO_2} + H_2O$

$\dot{HO_2} + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + O_2 + H^{+}$

$Cu^{+} + H_2O_2 + H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + \dot{OH} + H_2O$

Обрыв цепи: $Cu^{+} + \dot{HO_2} + H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2$.

Для оценки закономерностей, связанных с ускорением или замедлением процессов самоочищения с увеличением концентрации восстановительных субстратов были рассчитаны такие параметры как ингибиторная способность ($\sum k_i S_i$) и стационарная концентрация радикалов ·OH для 3-ей и 4-ой систем.

Для обоих смоделированных систем ингибиторная способность входит в степень 10^6 $с^{-1}$, что соответствует сильно загрязненным водам (Табл. 1) [6]. При моделировании некаталитической системы $R-SH-$ ПНДМА $-H_2O_2-h\nu$ было определено что значения ингибиторной способности ($\sum k_i S_i$) в системах, в которых субстратом был взят GSH, являются выше, чем в системах с участием Cys. Полученные данные могут объясняться сложной структурой глутатиона (GSH), который является трипептидом и соответственно имеет гораздо большую молекулярную массу чем цистеин (Cys) за счет чего является менее лабильным. С другой стороны возрастание $\sum k_i S_i$ с увеличением концентрации восстановительного субстрата указывает на уменьшение концентрации радикалов $\dot{OH}$.

Таблица 1

Рассчитанные значения ингибиторной способности и концентраций радикалов $\dot{OH}$ для смоделированных некаталитических систем

Система	*R-SH- H_2O_2-ПНДМА-hν*			
[-SH]· $10^4, M$	$\sum k_i S_i, \cdot 10^{-6}, 1/s$		$[\dot{OH}] \cdot 10^{18}, M$	
	Cys	GSH	Cys	GSH
0,5	1,48	5,53	6,75	1,80
1,0	1,09	6,99	9,17	1,43
1,5	0,73	7,93	13,69	1,26
2,0	0,68	8,51	14,70	1,18

При добавлении ионов Cu (II) в моделируемые системы ожидалось что значения $\sum k_i S_i$ уменьшатся за счет образования дополнительного количества радикалов $\dot{OH}$ при каталитическом разложении H_2O_2, однако наблюдалось увеличение значений $\sum k_i S_i$ по сравнению с некаталитической системой (Табл.2).

Таблица 2

Рассчитанные значения ингибиторной способности и концентраций радикалов $\dot{OH}$ для смоделированных каталитических систем

Система	*R-SH- Cu (II)- H_2O_2-ПНДМА-hv*			
[-SH]$\cdot 10^4, M$	$\sum k_i S_i, \cdot 10^{-6}, {}^1/_s$		$[\dot{OH}] \cdot 10^{18}, M$	
	Cys	GSH	Cys	GSH
0,5	3,10	6,75	3,22	1,48
1,0	1,91	8,48	5,23	1,18
1,5	1,31	8,51	7,63	1,17
2,0	1,03	9,01	9,70	1,11

Объяснением этому может быть то, что между компонентами системы происходят и другие реакции, в особенности реакции комплексообразования тиолов с ионами Cu (II). Согласно многим источникам механизм комплексообразования включает в себя три основных этапа [5,8]:

1) восстановление окисленной формы металла и окисление тиола до дисульфида:

$$2\mathrm{R-SH} + 2\mathrm{Cu^{2+}} \rightarrow 2\mathrm{Cu^{+}} + \mathrm{R-S-S-R} + 2\mathrm{H^{+}}$$

2) образование нестабильного комплексного вещества:

$$\mathrm{Cu^{+}} + 2\mathrm{R-SH} \leftrightarrow [(\mathrm{R-SH})_2\mathrm{Cu}]^{+}$$

3) высвобождение одной молекулы тиола и образование более стабильного комплекса:

$$[(\mathrm{R-SH})_2\mathrm{Cu}]^{+} \rightarrow \mathrm{R-SH} + [(\mathrm{R-SH})\mathrm{Cu}]^{+}$$

Исходя из представленного механизма видно, что на протяжении трех этапов формируются как минимум два вещества восстановительного характера, за ислключением тиола: дисульфид (R-S-S-R) и комплексные соединения. Таким образом и тиол и образовавшиеся вещества реагируют с радикалами $\dot{OH}$ и в то же время ионы Cu (II), входящие в состав образовавшихся комплексов, более не обладают каталитическими способностями.

Выводы

На основе полученных результатов ингибиторной способности, которые входят в степень $10^6 c^{-1}$, модельные системы соответствует сильно

загрязненным водам. Иными словами, присутствие автохтонных тиолов в концентрациях 10^{-4} – 10^{-5} М в водных системах будет способствовать уменьшению интенсивности радикальных процессов самоочищения. Больше того, тиолы не только взаимодействуют с радикалами $\dot{OH}$ уменьшая их концентрацию, но также выводят ионы переходных металлов из гидрохимического цикла образовывая комплексы с разной растворимостью.

Список источников:

1. Дука, Г., Блонски, В., Гладки, В., Травин, С. *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, Т. 9, № 3, сс. 36-44. doi: 10.11648/j.ajpc.20200903.12.
2. Дука, Г. *Многоязычный словарь экологической химии*. Кишинев: Молдавская Академия Наук, 2012. 680 с. (на румынском). ISBN 978-9975-4307-1-5.
3. Дука, Г.Г., Горячева, Н.В., Кетруш, П.М., Михэилэ, Г. *Гидрохимия.* Кишинев: Госуниверситет Молдовы, 1995. 314 с.
4. Гладки, В. *Каталитические превращения и редокс состояние окружающей среды: Монография.* Кишинев: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2018, 212 с. (на румынском) ISBN 978-9975-71-996-4.
5. Дука, Г.Г., Гладки, В., Романчук, Л. *Процессы загрязнения и самоочищения природных вод.* Кишинев: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2002. 145 с. (на румынском). ISBN 9975-70-108-6.
6. Дука, Г.Г., Гладки, В., Горячева, Н.В. *Практические работы по химии природных вод.* Кишинев: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2007. - 107 с. (на румынском). ISBN 978-9975-70-140-2.
7. Сычев, А., Дука, Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Оксидные и пероксидные системы.* Кишинев: Издательский Центр Молдавского госуниверситета, 2002. 442 с.
8. Блонски, В. Взаимодействие цистеина с ионами меди (II) в водной среде. Материалы международной научной конференции “Молодые исследователи - регионам”. Вологда, 2018. сс. 533-535. ISBN 978-5-87851-786-7 (т.1).

Исследования выполнены в рамках институционального проекта 20.80009.5007.27.