

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕЛОИДОВ¹ Самарский государственный медицинский университет, Самара, Россия;² Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

На примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана изучены антиоксидантные свойства гуминовых соединений низкоминерализованных иловых сульфидных грязей. Исследованию подверглись 4 группы веществ — гуминовые, гиматомелановые, фульвовые и гумусовые кислоты. Определены кинетические характеристики окисления гуминовых веществ в виде эффективных констант скорости ингибирования $f k_{in}$. Установлено, что среди изученных веществ наибольшей антиоксидантной активностью обладают гиматомелановые кислоты пелоидов.

Ключевые слова: гиматомелановые кислоты, гуминовые кислоты, фульвовые кислоты, гумусовые кислоты, инициированное окисление органических соединений, константа скорости ингибирования.

Чрезмерная наработка активных форм кислорода, вызванная нарушением про- и антиоксидантных систем организма, является причиной большого числа заболеваний, таких как атеросклероз, диабет и др. Наряду с синтетическими препаратами в последние годы все больший интерес вызывают природные антиоксиданты (АО), как менее токсические соединения. Интересными в этой связи являются гуминовые вещества, содержащиеся в лечебных грязях. В настоящее время на их основе разрабатываются биологически активные пелоидопрепараты широкого спектра действия, изучаются возможности их внедрения в практику здравоохранения и реабилитационных процедур. По химическому составу гуминовые вещества представляют собой сложные смеси высокомолекулярных органических полиароматических соединений, образующиеся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. В составе гуминовых веществ принято выделять следующие группы веществ: фульвовые кислоты (ФК), гиматомелановые (ГМК), гуминовые (ГК) и гумусовые кислоты (ГсК).

Целью данной работы явилось изучение антиоксидантных свойств гуминовых веществ и их отдельных фракций, выделенных из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей.

Экспериментальная часть

Изучение антиоксидантной активности (АОА) фракций гуминовых веществ проводили на модельной реакции радикально-цепного инициированного окисления 1,4-диоксана (I) в стандартных условиях при температуре 348 К и скорости инициирования $V_i = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л · с в кинетическом режиме окисления [1], в качестве инициатора окислительных процессов выбран азодиизобутиронитрил (АИБН). Предварительно I подвергали очистке по методике, описанной в [2]. АИБН дважды перекристаллизовывали из свежеперегнанного этанола, затем сушили в вакууме. Экстрактивные вещества использовали без дополнительной очистки. Ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, II) очищали перекристаллизацией из этанола, выделенные кристаллы сушили и возгоняли в вакууме.

Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали раствор инициатора в I, термо-

статировали 10 мин, затем следили за поглощением кислорода с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки, устройство которой подробно описано в работе [3]. Скорость окисления V_0 определяли по тангенсу угла наклона кинетической кривой поглощения кислорода. Ингибированное окисление I проводили в присутствии II и фракций гуминовых веществ пелоидов. В этом случае скорость V_{in}^0 определяли по начальному участку кинетической кривой. Скорости инициирования рассчитывали по уравнению $V_i = k_i \cdot [\text{АИБН}]$, где k_i — константа скорости инициирования, с^{-1} . При расчете скорости инициирования полагали, что $k_i = 2ek_p$, где k_p — константа скорости распада АИБН, e — вероятность выхода радикалов в объем. При этом для k_p принимали значение, измеренное в циклогексаноле [4]: $\lg k_p = 17,70 - 35/\theta$ ($\theta = 4,575 \cdot T \cdot 10^{-3}$, $e = 0,5$).

АОА оценивали по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении модельного субстрата в присутствии добавок этих веществ. В качестве объективных количественных характеристик АОА экстрактов служит степень торможения окислительного процесса и эффективная константа скорости обрыва цепи окисления $f k_{in}$, где f — радикалоёмкость АО, показывающая число оксипероксильных радикалов, погибающих на 1 молекуле АО в актах обрыва цепи [1].

Результаты и их обсуждение

Экстрактивные композиции гуминовых веществ обладают выраженной АОА, что следует из экспериментальных результатов, приведенных на рис. 1. Установлено, что введение добавок исследуемых соединений в окисляющийся I приводят к снижению скорости поглощения кислорода, причем наиболее выраженным антиоксидантным действием обладают (ГМК).

Как видно из рис. 1, зависимость скорости ингибированного окисления от концентрации имеет предельный характер. При концентрации исследуемых веществ, превышающей $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, скорость окисления не зависит от количества введенного пелоидопрепарата. Этот экспериментальный факт свидетельствует об изменении механизма обрыва цепи, а именно при данной концентрации исследуемых веществ преобладает линейный механизм гибели гидроксипероксильных радикалов I на молекуле ингибитора.

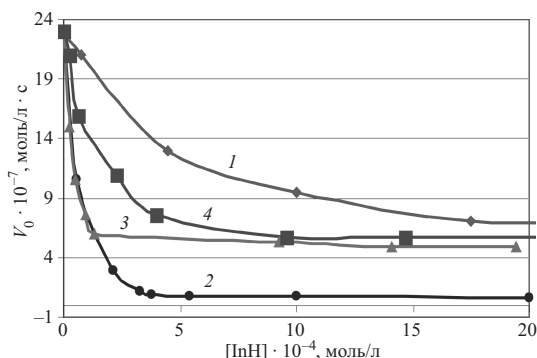


Рис 1. Зависимость начальной скорости окисления I от концентрации гуминовых веществ в координатах уравнения (1), $V_i = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л · с, $T = 348$ К. Здесь и на рис. 2: 1 – ФК; 2 – ГМК; 3 – ГК; 4 – ГсК

Поскольку параметр ингибирования F является относительной величиной, то скорость окисления представляли в моль/л. Для всех образцов цепной режим инициированного окисления сохраняется во всем исследованном концентрационном интервале. Этот факт позволяет для определения величины fk_{In} использовать уравнение (1) [1]:

$$F = \frac{V_0^0}{V_0} - \frac{V_0}{V_0^0} = \frac{fk_{In}[AO]}{\sqrt{2k_6V_i}} \quad (1)$$

где V_0^0 и V_0 — начальные скорости поглощения кислорода при окислении I в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно АО — концентрация добавки АО, k_{In} и $2k_6$ — константы скорости обрыва цепи окисления на АО и квадратичного обрыва цепи на пероксильных радикалах субстрата соответственно [1]; $2k_6 = 6,67 \cdot 10^7$ л/моль · с [3].

Установлено, что соотношение (1) удовлетворительно выполняется для всех изученных веществ (коэффициент корреляции $> 0,95$).

Из наклона этих зависимостей для каждого образца (рис. 2) определена величина $fk_{In}/\sqrt{2k_6 \cdot V_i}$.

Линейная зависимость между параметром ингибирования и концентрацией исследуемых кислот в интервале от $(0,25 - 18) \cdot 10^{-4}$ моль/л свидетельствует о том, что в этом интервале концентраций преобладает квадратичный обрыв цепи инициированного окисления I.

На основании полученных экспериментальных результатов были оценены степень торможения окислительного процесса добавками ГК, а также найдены эффективные константы скорости ингибирования fk_{In} . Для ГК константа ингибирования составляет 3,0, ГМК – 23, ФК – 2,6, ГсК – $1,3 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с.

Ионольный эквивалент (ИЭ) рассчитывали по формуле $ИЭ = fk_{In}/fk_{ионол}$. Для П величина fk_{In} , найденная в отдель-

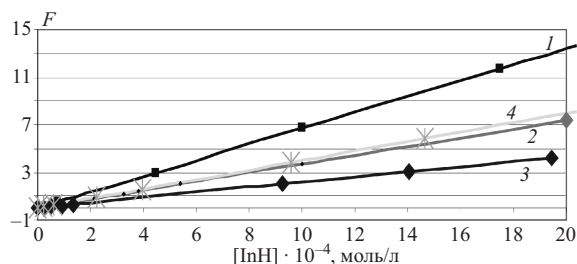


Рис 2. Зависимость параметра ингибирования F от концентрации гуминовых веществ в координатах уравнения (1), $V_i = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л · с, $T = 348$ К.

Количественные характеристики антиоксидантной активности гуминовых веществ пелоидов

Объект исследования	$fk_{In} \cdot 10^{-4}$, л/моль · с	ИЭ, отн. ед.
ГК	$3,0 \pm 1,0$	3
ГМК	23 ± 3	23
ФК	$2,6 \pm 0,8$	2,6
ГсК	$1,3 \pm 0,5$	1,3

ных опытах, равна $(1,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ л/моль · с. Результаты расчетов приведены в таблице.

Результаты проведенных нами исследований позволяют заключить, что фракции ГсК, ФК и ГК по АОА на порядок уступают классическому ингибитору П, экстракт ГМК по степени торможения окислительного процесса превосходит ГК приблизительно в 8 раз, а ГК в 1,2 и 2,3 раза ФК и ГсК соответственно.

Таким образом, мы определили кинетические характеристики окисления гуминовых веществ пелоидов. При этом показано, что экстрактивные композиции гуминовых веществ обладают выраженной АОА, о чем свидетельствуют значения эффективных констант скорости ингибирования. АОА изменяется в ряду ГМК – ГК – ФК – ГсК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Т. Денисов, В. В. Азатын, *Ингибирование цепных реакций*, ИФХЧ РАН, Черноголовка (1997).
2. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва (1976).
3. Н. М. Эммануэль, Д. Р. Гал, *Окисление этилбензола*, Наука, Москва (1984), сс. 186 – 218.
4. Е. Т. Денисов, *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Наука, Москва (1971).
5. E. T. Denisov, I. V. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor and Francis, Boca Raton (2005).

Поступила 06.10.10

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES ISOLATED FROM PELOIDS

N. P. Avvakumova¹, A. Ya. Gerchikov², V. R. Khairullina², and V. V. Zhdanova¹

¹ Samara State Medical University, Samara, Russia;

² Bashkir State University, Ufa, Bashkortostan, Russia

Antioxidant properties of humic compounds of low-mineralization sulphidic muds (peloids) were investigated using a model reaction of the initiated oxidation of 1,4-dioxane. Four groups of substances including humic, himatomelanic, fulvic, and humus acids were studied. Kinetic characteristics of the oxidation of humic substances were determined in terms of the effective inhibition rate constants. It is established that himatomelanic acids of peloids exhibits the maximum antioxidant activity among the substances studied.

Key words: himatomelanic acids, humic acids, fulvic acids, humus acids, initiated oxidation of organic compounds, inhibition rate constant