

УДК 543.38

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ

¹Белоконова Н.А., ²Важенин В.А., ¹Наронова Н.А., ¹Божко Я.Г.

¹ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет»,
Екатеринбург, e-mail: 89221503087@mail.ru;

²НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург

С использованием методов на основе ЭПР и спектрофотометрии (авторский метод) выполнена оценка способности органических примесей к комплексообразованию с ионами меди (II) в модельных системах, содержащих дистиллированную воду с органическими кислотами (лимонной, салициловой, глутаминовой), а также в питьевой воде города Екатеринбурга до и после доочистки на бытовых фильтрах. Выявлены возможности и особенности методов для исследования комплексообразования органических примесей с медью (II) при концентрациях последней ниже 3 мг/л в городской питьевой воде. Установлено, что природные органические примеси, содержащиеся в водопроводной воде города Екатеринбурга, имеют высокую комплексообразующую активность, которая в 1,9 раз превышает активность салициловой кислоты, однако удаление части органических примесей из воды в процессе фильтрации существенно изменяет активность оставшихся органических примесей по отношению к меди (II).

Ключевые слова: органические примеси, медь (II), комплексные соединения, питьевая вода

INVESTIGATION OF AQUATIC SYSTEMS, CONTAINING NATURAL ORGANIC MATTER

¹Belokonova N.A., ²Vazhenin V.A., ¹Naronova N.A., ¹Bozhko Y.G.

¹Ural State Medical University, Ekaterinburg, e-mail: 89221503087@mail.ru;

²Institute of Physics and Applied Mathematics of the Ural Federal University, Ekaterinburg

By using methods based on EPR and spectrophotometry (original method), the estimate of organic impurities to form complexes with ions of copper (II) in the model systems containing distilled water with organic acids (citric, salicylic, glutamic), as well as in drinking water of Yekaterinburg before and after the after-treatment on household filters. Features and characteristics are revealed to the research methods of organic impurities complexation with copper (II) at a final concentration of below 3 mg/liter in drinking water city. It is found that the natural organic impurities contained in the tap water of Ekaterinburg, have a high complexing activity which is 1,9 times higher than that of salicylic acid, but the removal of the organic impurities from the water in the filtering process, significantly alters the activity of the remaining organic impurities relative to the copper (II).

Keywords: organic impurities, copper (II), complex compounds, water

Органические примеси питьевых вод могут способствовать развитию йододефицитных состояний [9], стабилизации степени окисления железа (III) с последующим действием на процессы кроветворения [7].

Соединения меди (II) в водных системах биологических объектов находятся в форме смешанных комплексов с молекулами аминокислот, пептидов, входят в состав ферментов. Например, медьсодержащий белок плазмы крови – церулоплазмин [ЦПCu²⁺] катализирует окисление Fe²⁺ в Fe³⁺ и участвует в процессах кроветворения [2]:



Очевидно, что в медьсодержащих ферментах стабилизация меди (II) приведет к снижению процесса синтеза гемоглобина. На свойства меди (II) в биологических комплексах могут оказывать влияние органические соединения, присутствующие в питьевых водах [8]. Это обусловлено наличием

в структуре природных органических примесей питьевых вод эфирных, фенольных, карбоксильных и хиноидных групп, которые способны к комплексообразованию с ионами меди (II) и образованию сложных полилигандных комплексов [5]. В качестве эталона сравнения комплексообразующих свойств природных органических примесей в работе [6] предложено использовать салициловую кислоту.

В качестве модельных растворов были использованы растворы салициловой кислоты (Sal) (образцы № 4 и 9 с содержанием общего органического углерода (ООУ) 10 и 100 мг/л соответственно), лимонной кислоты (Cit) (образцы № 2 и 7 с содержанием ООУ 10 и 100 мг/л), глутаминовой (Глу) (образцы № 3 и 8 с содержанием ООУ 10 и 100 мг/л). Концентрация ионов меди (II) в растворах сравнения и модельных растворах с органическими веществами составляла 3 или 30 мг/л.

Кроме того, были исследованы образцы воды водопроводной города Екатеринбургa с содержанием общего органического углерода (ООУ) 5,5 мг/л и фильтрованная водопроводная вода с содержанием ООУ – 4,4 мг/л.

Для оценки комплексообразующей способности меди (II) в различных водных системах был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Применения метода ЭПР в биологии и медицине разнообразны [3, 9], и одним из перспективных направлений его использования считается оценка состояния меди в биологических комплексах [1].

Спектры ЭПР (первая производная спектра поглощения) замороженных образцов растворов (объем 100 мкл) измерялись при 170 К на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus фирмы Bruker (Германия) (микроволновая мощность 6 мВт, магнитная модуляция 0,5 мТ).

Дополнительно для оценки комплексообразующей способности меди (II) с органическими примесями водных систем использовали метод, разработанный авторами [8], сущность которого отражает следующая реакция:



где L – органический лиганд. Концентрация йода определялась с помощью построенной градуировочной зависимости между содержанием йода в системе и величиной опти-

ческой плотности, измеренной при длине волны 285 нм на УФ-спектрофотометре «Leki» (Финляндия).

Экспериментальные данные представлены на рис. 1–4. Как видно на рис. 1, при концентрациях в растворе ионов Cu^{2+} 3 мг/л (кривая 2) надежно регистрировать их резонанс затруднительно как из-за малого отношения сигнал/шум, так и влияния паразитных сигналов. Поэтому все ЭПР измерения проводились при концентрации 30 мг/л (кривая 1).

Интенсивный провал на рис. 1 с резонансным положением 324 мТ обусловлен комплексами Cu^{2+} с $g_{\perp} = 2.08$. Его большая интенсивность обусловлена как большим количеством комплексов с g_{\perp} , так и суммированием сигналов от различных комплексов с близкими значениями g_{\perp} . Низкополевая часть спектра демонстрирует сверхтонкую структуру по крайней мере трех комплексов с $g_{\parallel} = 2,37$ (доминирует по интенсивности), $g_{\parallel} = 2,33$, $g_{\parallel} = 2,4$ и практически одинаковым параметром сверхтонкого взаимодействия $A_{\parallel} \approx 13,5$ мТ.

На рис. 2 и 3 приводятся спектры, представляющие разность спектров образца и фона, обусловленного сигналами микроволнового резонатора, криостата и ампулы. На рис. 2 представлены спектры ЭПР образцов № 1–4 (содержание Cu^{2+} 30 мг/л, примесей органической природы 10 мг/л по ООУ), тогда как на рис. 3 приведены спектры ЭПР образцов № 1–4 (содержание Cu^{2+} 30 мг/л, примесей органической природы 100 мг/л по ООУ).

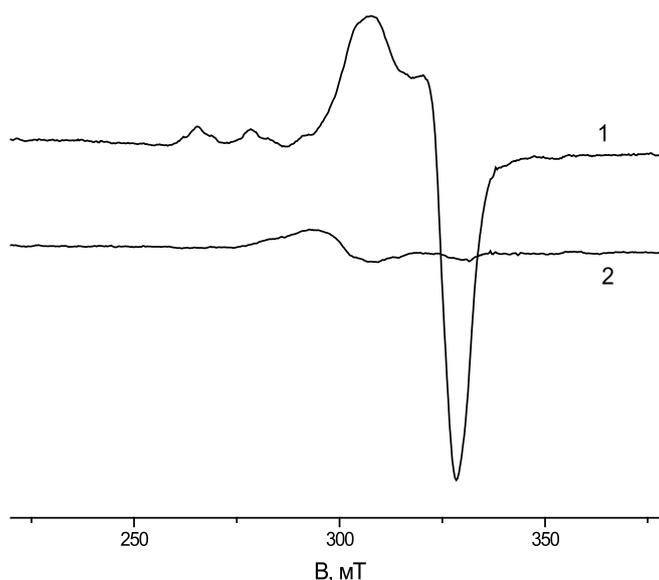


Рис. 1. ЭПР спектр (производная спектра поглощения) замороженного (170 К) раствора с ионами меди (II):

1 – концентрация меди 30 мг/л; 2 – 3 мг/л. В – индукция магнитного поля

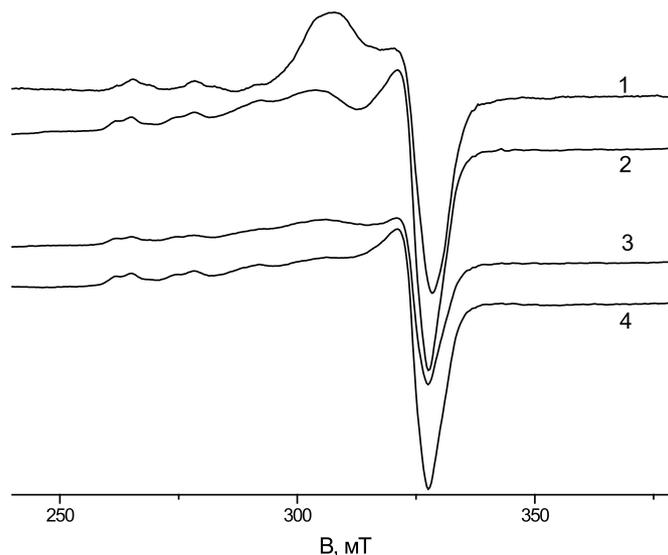


Рис. 2. ЭПР спектр замороженного (170 К) раствора с ионами Cu^{2+} , концентрация меди 30 мг/л: 1 – дистиллированная вода; 2 – лимонная кислота; 3 – глутаминовая; 4 – салициловая; концентрация кислот – 10 мг/л ООУ

На рис. 2 низкополевые части спектров образцов с органическими кислотами (ООУ 10 мг/л) практически не отличаются от спектра с дистиллированной водой, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией ООУ в растворах.

На рис. 3 в спектре наблюдается увеличение ширины линии в районе g_{\perp} , что обусловлено изменением состава медных комплексов с увеличением их многообразия и, следовательно, разброса g_{\perp} . Важно отметить, что при одинаковой

концентрации органических соединений (100 мг/л) более устойчивые комплексные ионы с салициловой кислотой имеют большую ширину (рис. 3, кривая 4), то есть большее отклонение от характеристического спектра комплекса меди (II) [6]. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности компонент с $g_{\parallel} = 2,4$ и $g_{\parallel} = 2,37$, доминирующих в воде без органических соединений, при этом сильно растут сигналы комплексов с меньшим g_{\parallel} .

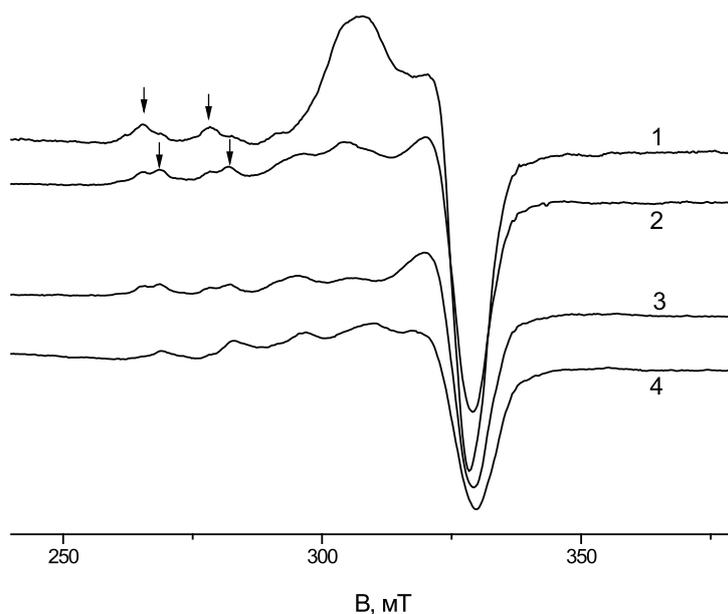


Рис. 3. ЭПР спектр замороженного (170 К) раствора с ионами Cu^{2+} , концентрация меди 30 мг/л: 1 – дистиллированная вода; 2 – лимонная кислота; 3 – глутаминовая; 4 – салициловая; концентрация кислот – 100 мг/л ООУ

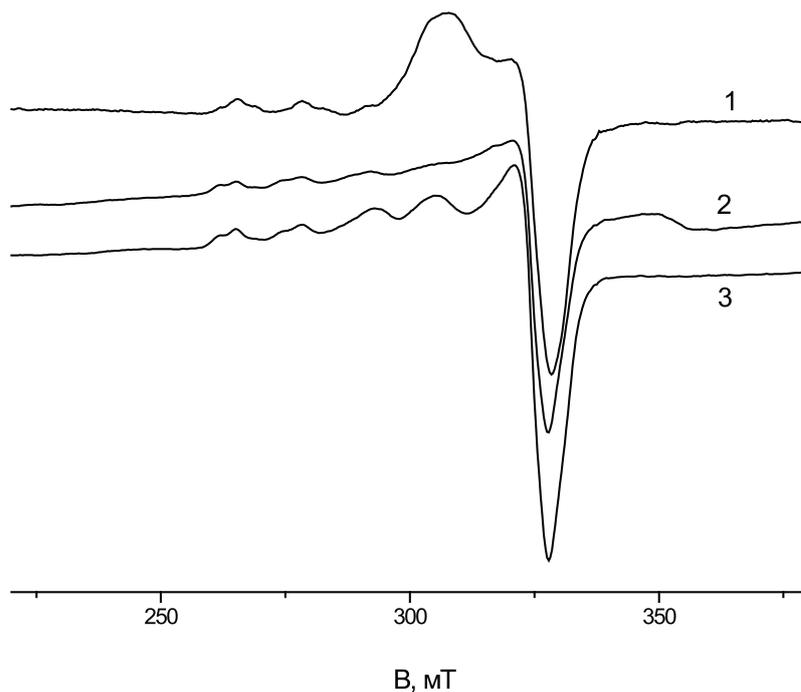


Рис. 4. ЭПР спектр замороженного (170 К) раствора с ионами меди (II), концентрация меди 30 мг/л:
1 – дистиллированная вода; 2 – водопроводная; 3 – фильтрованная

На рис. 4 представлены спектры ЭПР разных типов вод. Каждый из приготовленных растворов содержит ионы меди 30 мг/л. Анализ ЭПР спектров на рис. 4 показывает, что образец № 1 (ионы меди (II) в дистиллированной воде) содержит минимальное количество органических примесей, а интенсивность пика максимальна. В водопроводной воде (образец № 2) спектры менее выраженные в связи с ростом их многообразия, кроме того, наблюдается сигнал с $g = 1,91$. В фильтрованной воде (образец № 3) исчезает спектр с параметрами $A_{\parallel} = 14$ мТ, $g_{\parallel} = 2,33$ и растет количество комплексов с $g_{\parallel} = 2,4$.

Вода водопроводная фильтрованная (образец № 3) по составу, конечно же, отличается от воды водопроводной (образец № 2), в которой органические примеси преобладают, но их спектры в целом заметно отличаются от спектров дистиллированной воды с ионами меди. Также следует заметить, что природа органических примесей в водопроводной воде иная, чем в модельных растворах.

В таблице представлены данные, полученные авторским методом (измерение концентрации йода), которые позволяют оценить окислительные свойства соединений меди (II) при ее концентрации в растворе 3 мг/л в присутствии различных органических веществ.

Из данных, представленных в таблице, можно заключить, что процент снижения йода максимальный в системе, содержащей водопроводную воду, по сравнению с другими системами, в том числе и по сравнению с системой, содержащей салициловую кислоту.

Если принять активность единицы ООУ в составе салициловой кислоты за 2,8%, то активность единицы ООУ в составе глутаминовой и лимонной кислот составит 0,5%, то есть в 5 раз меньше. В водопроводной воде, наоборот, активность природных органических примесей (в пересчете на единицу ООУ) в 1,9 раза выше. Важно отметить, что снижение ООУ в фильтрованной воде всего лишь на 20% приводит к существенному снижению активности по отношению к меди (II).

Таким образом, природные органические примеси, содержащиеся в водопроводной воде г. Екатеринбурга, имеют высокую комплексообразующую активность, которая в 1,9 раз превышает активность салициловой кислоты. За счет удаления части органических примесей из воды в процессе фильтрации существенно изменяется активность оставшихся органических примесей по отношению к меди (II).

Состав водных растворов и содержание йода после взаимодействия с йодистым калием

Вещество, присутствующее в системе	ООУ, мг/л	С [Cu ²⁺], мг/л	С [I ₂], мг/л	Процент снижения йода	Процент снижения на единицу ООУ	K _{коп} относит. Sal
Дистиллированная вода	–	3	4,55	–	–	–
Модельная система Sal	10,0	3	3,26	28	2,8	1,00
Модельная система Глу	10,0	3	4,35	5	0,5	0,18
Модельная система Сitr	10,0	3	4,32	5	0,5	0,18
Водопроводная вода	5,5	3	3,23	29	5,27	1,88
Фильтрованная водопроводная вода	4,4	3	4,34	5	1,1	0,40

Примечание. * K_{коп} – коэффициент оценивания комплексообразующей активности органических примесей, K_{коп} = (процент снижения/ООУ×2,8).

Выводы

1. Применяемая нами аппаратура для измерения спектров ЭПР с типовой для современной ЭПР-техники чувствительностью не позволяет контролировать комплексообразование органических примесей водных систем с медью (II) при концентрациях последней ниже 3 мг/л из-за неудовлетворительного соотношения полезного сигнала от комплекса меди и шумов аппаратуры. В то же время при концентрациях меди 30 мг/л и более техника ЭПР надежно фиксирует особенности комплексообразования органических примесей водных систем с медью (II).

2. На основании результатов, полученных спектрофотометрическим методом, можно заключить, что природные органические примеси, содержащиеся в водопроводной воде г. Екатеринбурга, имеют высокую комплексообразующую активность, которая в 1,9 раз превышает активность салициловой кислоты. Несмотря на то, что процент снижения ООУ составляет 20%, за счет удаления части органических примесей из воды в процессе фильтрации, существенно изменяется активность оставшихся органических примесей по отношению к меди (II).

Список литературы

1. Адамян Л.В. Нарушение электронно-транспортной цепи как проявление оксидативного стресса при элдометриозе / Л.В. Адамян, Е.Н. Бугрова, В.Д. Микоян // Проблемы репродукции. – 2007. – № 5. – С. 103–107.
2. Биохимия: учебник / под ред. чл.-корр. РАН, проф. Северина. – 5 изд. испр. и доп. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 768 с.
3. Блюменфельд Л.А. Электронный парамагнитный резонанс / Л.А. Блюменфельд, А.Н. Тихонов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 9. – С. 91–99.
4. Гайтан Е.А. Зобогенные факторы окружающей среды. – М.: Медицина, 2000. – С. 359–377.
5. Маляренко В.В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 6. – С. 595–606.
6. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Г.М. Варшал и др. // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 11. – С. 979–986.
7. Определение устойчивости и биологической активности органических соединений железа (II, III) в водных растворах / Н.А. Белоконова, И.И. Калиниченко, О.А. Антропова, Е.А. Пятов // Вестник Уральской медицинской академической науки. – 2010. – № 2. – С. 86–88.
8. Перспективы использования природных минеральных вод в качестве лечебно-профилактического средства для снижения повышенной концентрации меди в крови / Я.Г. Божко, Н.А. Белоконова, И.А. Плотникова, И.О. Петухова // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 9. – С. 109–110.
9. Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс в биологии // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 11. – С. 8–15.