

PACS numbers: 82.35.Rs, 82.45.Wx, 82.45.Yz, 87.14.Pq, 87.15.R-, 87.80.-y, 87.85.Rs

Совместное действие аскорбиновой и гуминовой кислот в процессах радикально-цепного окисления

О. В. Смирнова, И. В. Ефимова, С. Л. Хилько, И. А. Опейда,
В. И. Рыбаченко

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70,
83114 Донецк, Украина*

Газоволюмометрическим методом исследовано совместное действие аскорбиновой и гуминовой кислот в процессах радикально-цепного окисления модельных углеводородов. Показано, что аскорбиновая и гуминовая кислоты в зависимости от их концентрации в системе могут вести себя как ингибиторы или прооксиданты радикально-цепного окисления. Это может быть перспективным для создания комплексных препаратов целенаправленного действия с регулируемым окислительно-восстановительными свойствами и разработки антиоксидантов и прооксидантов на их основе для наномедицины.

Газоволюмометричною методою досліджено спільну дію аскорбінової і гумінової кислот у процесах радикально-ланцюгового окиснення модельних вуглеводнів. Показано, що аскорбінова і гумінова кислоти, залежно від їх концентрації в системі, можуть вести себе як інгібітори або прооксиданти радикально-ланцюгового окиснення. Це може бути перспективним для створення комплексних препаратів цілеспрямованої дії з регульованими окиснювально-відновними властивостями і розроблення антиоксидантів і прооксидантів на їх основі для наномедицини.

Gas-volumetric method is used to investigate the combined effect of ascorbic and humic acids in the processes of radical-induced chain oxidation of model hydrocarbons. As shown, the ascorbic and humic acids, depending on their concentration in a system, can behave as inhibitors or prooxidants of radical-chain oxidation. This could be promising for development of complex preparations with targeted action and controlled redox properties as well as for the development of antioxidants and prooxidants on their base for nanomedicine.

Ключевые слова: газоволюмометрический метод, аскорбиновая кислота, гуминовая кислота, радикально-цепное окисление.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время быстро растёт количество природных веществ, для которых выявлена антиоксидантная активность. Поиск новых источников сырья для получения эффективных природных антиоксидантов для медицинских целей является актуальной задачей. Антиоксидантная система организма представляет собой многокомпонентную структуру со сложными взаимосвязями между ее составными частями, поэтому важным является изучение совместных антиоксидантных эффектов смесей компонентов разной химической природы.

Аскорбиновая кислота является известным эффективным природным антиоксидантом [1]. Для гуминовых кислот из различных природных источников замечена способность к антиоксидантному действию [2]. Однако детальные исследования антиоксидантных свойств гуминовых кислот, а также их совместное действие с другими компонентами в литературе не описаны.

Цель работы — исследование антиоксидантной активности смесей аскорбиновой (АК) и гуминовой (ГК) кислот в процессах радикально-цепного окисления модельных ароматических углеводов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельной системы было выбрано инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола [3]. В качестве реакционной среды использовали диметилсульфоксид (ДМСО), в котором хорошо растворяются все компоненты изучаемой системы и тем самым обеспечивается возможность изучения процесса в гомофазных условиях.

За кинетикой процесса окисления следили газовольюмометрически, измеряя количество поглощённого кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм.рт.ст. на установке, описанной в [4]. Изучение процесса выполнялось в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. По кинетическим кривым графически определяли величину периода индукции путём экстраполяции прямолинейных участков кинетической кривой до их пересечения, затем из точки пересечения опускали перпендикуляр на ось абсцисс и определяли значение периода индукции как величину отрезка, отсекаемого на оси времени.

В работе использовались азодиизобутиронитрил, кумол, хлорбензол, диметилсульфоксид, очищенные по методикам, описанным

в [5] и аскорбиновая кислота (ФС 42-2668-89) с удельным вращением $+20,9 \pm 0,4$. Гуминовые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина), согласно [6]. Средняя молекулярная масса полученных образцов ГК — ~ 20000 [7]. Концентрация кумола в исследуемой системе составляла $3,59$ моль/л, азодиизобутиронитрила — $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, гуминовой кислоты — $1,0$ г/л.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 представлены кинетические кривые окисления системы кумол–ДМСО–АИБН в присутствии аскорбиновой кислоты (АК), взятой в разных концентрациях. При $[АК] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л система поглощает кислород со скоростью $2,77 \cdot 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Введение в окисляемую смесь гуминовой кислоты (ГК) в количестве $1,0$ г/л приводит к понижению скорости поглощения кислорода до $1,72 \cdot 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

Изменение концентрации АК в окисляемой смеси приводит к различным эффектам. Так, добавление к системе кумол–ДМСО–АИБН аскорбиновой кислоты количеством менее $0,01$ моль/л приводит к появлению ингибирующего эффекта (рис. 1 а, б). При этом

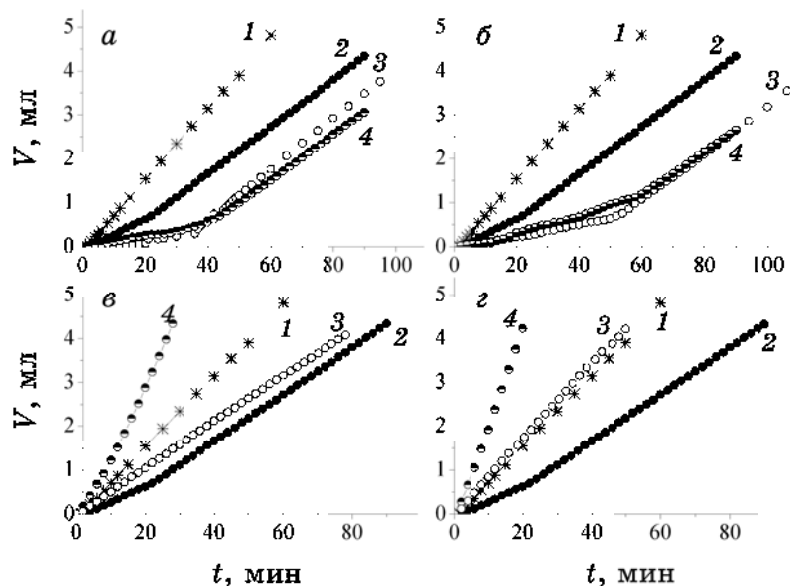


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода системой кумол–ДМСО–АИБН в присутствии аскорбиновой (АК) и гуминовой (ГК) кислот: а — $[АК] = 0,004$ моль/л; б — $[АК] = 0,009$ моль/л; в — $[АК] = 0,110$ моль/л; г — $[АК] = 0,240$ моль/л; 1 — без ГК и АК; 2 — ГК; 3 — АК; 4 — ГК + АК.

ТАБЛИЦА. Кинетические параметры окисления системы кумол–ДМСО–АИБН в зависимости от концентрации аскорбиновой и гуминовой кислот.

[АК], моль/л	τ , мин	$W_t \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$W \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0 0*		2,77 1,72*
0,004	36 36*	0,29 0,32*	2,00 1,72*
0,009	53 53*	0,45 0,48*	1,79 1,72*
0,110	0 0*		1,80 5,39*
0,240	0 0*		2,93 7,37*

величина периода индукции не меняется от присутствия в системе ГК, но поглощение кислорода в периоде индукции незначительно увеличивается. После выхода из периода индукции скорость поглощения кислорода может определяться наличием ГК и соответствовать скорости поглощения кислорода системой кумол–ДМСО–АИБН–ГК (табл.).

При введении аскорбиновой кислоты количеством больше 0,1 моль/л в исследуемую систему ярко выраженного периода индукции не наблюдается (рис. 1, *в, з*). Как показано в таблице, поглощение кислорода системой происходит медленнее при добавлении АК в количестве 0,110 моль/л, но увеличение концентрации АК приводит к росту значения скорости поглощения кислорода. В присутствии гуминовой кислоты скорость поглощения кислорода системой увеличивается в разы.

Таким образом, аскорбиновая и гуминовая кислоты являются ингибиторами радикально-цепного окисления, но совместное их действие нельзя назвать, ни синергетическим, ни антагонистическим. Ранее [8] нами было показано, что в условиях инициированного жидкофазного окисления кумола кислородом аскорбиновая кислота в области низких концентраций (порядка 10^{-3} моль/л) ведёт себя как типичный ингибитор. Присутствие аскорбиновой (в малых концентрациях) и гуминовой кислот в исследуемой системе, несомненно, приводит к замедлению процесса окисления кумола. Введение гуминовой и больших концентраций аскорбиновой кислот приводит к увеличению скорости поглощения кислорода системой. При инициированном окислении кумола в присутствии аскорбиновой кислоты в количествах больших 0,1 моль/л в продуктах окисления гидропероксид кумола отсутствует, а поглощение

кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты [8].

Для определения характера влияния смеси гуминовой и больших концентраций аскорбиновой кислот на процесс окисления системы кумол–ДМСО–АИБН, нами исследована система, в которой окисляемый субстрат, кумол, заменён инертным к окислению хлорбензолом, сохранив при этом соотношение других реагентов и растворителя. Определение кинетических параметров процесса окисления системы АК–хлорбензол–ДМСО–АИБН показало, что скорость окисления аскорбиновой кислоты в данных условиях сопоставима со скоростью окисления системы с кумолом (рис. 2). Добавление ГК к исследуемой смеси показало, что скорость поглощения кислорода системой ГК–АК–хлорбензол–ДМСО–АИБН увеличивается с ростом концентрации АК.

Приведённые данные являются экспериментальным доказательством того, что в данных условиях поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты. Таким образом, гуминовая кислота ускоряет процесс окисления витамина С. Этот факт объясняет зависимость скорости поглощения кислорода системой ГК–кумол–ДМСО–АИБН от присутствия больших количеств АК.

В данном случае аскорбиновая кислота проявляет прооксидантную природу, которая весьма полезна, так как имеет физиологическое значение и объясняет антимикробную и антивирусную активность её *L*-формы. Способность АК подавлять различные патогенные образования (например, вирусы герпеса, гриппа, ВИЧ и др.) может

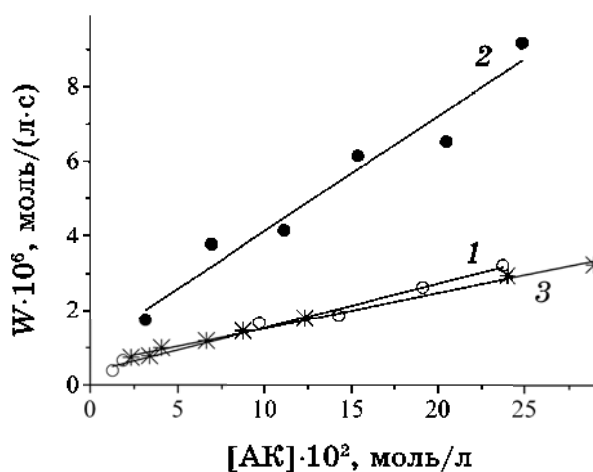


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода W системой от концентрации аскорбиновой кислоты $[АК]$: 1 — система АК–хлорбензол–ДМСО–АИБН; 2 — система АК–хлорбензол–ДМСО–АИБН–ГК; 3 — система АК–кумол–ДМСО–АИБН.

быть усилена агентами, принимающими участие в окислительно-восстановительных реакциях. К таким агентам можно отнести гуминовые кислоты. ГК способны к реакциям переноса электронов при участии имеющихся в структуре их макромолекул большого количества хиноидных фрагментов и фенольных гидроксильных групп, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны) или феноксильные радикалы [9–11].

Способность аскорбиновой кислоты к антиоксидантной и прооксидантной активности, а также совместное действие витамина С с гуминовыми кислотами, может быть перспективным для создания комплексных препаратов целенаправленного действия с регулируемыми окислительно-восстановительными свойствами.

Поскольку макромолекулы гуминовых кислот являются наноразмерными природными образованиями (приблизительный размер молекулы ГК — 18 нм) [12], разработка антиоксидантов и прооксидантов на их основе перспективна с точки зрения наномедицины.

3. ВЫВОДЫ

Изучено инициированное жидкофазное окисление кумола кислородом в присутствии аскорбиновой и гуминовой кислот. Показано, что аскорбиновая и гуминовая кислоты ведут себя как ингибиторы радикально-цепного окисления. Однако характер индивидуального их действия различен — для АК он описывается периодом индукции, который зависит от концентрации АК, ГК равномерно замедляет процесс окисления, и её тормозящее действие также возрастает с увеличением концентрации. Эти индивидуальные особенности определяют и характер совместного их действия в процессах окисления. Однако это зависит не только от концентрации кислот, но и от проявленной способности гуминовой кислоты ускорять окисление витамина С.

В области низких концентраций (порядка 10^{-3} моль/л) аскорбиновая кислота обуславливает наличие периода индукции, гуминовая кислота определяет понижение скорости протекания процесса после выхода из него.

С другой стороны, присутствие гуминовой кислоты увеличивает скорость поглощения кислорода в периоде индукции, но не влияет на его величину.

При инициированном окислении кумола в присутствии аскорбиновой кислоты в количествах больших 0,1 моль/л и гуминовой кислоты наблюдается значительное увеличение скорости поглощения кислорода системой. Наблюдаемое явление объясняется тем, что поглощение кислорода системой обусловлено способностью самого витамина С к окислению, усиленной действием гуминовой кислоты.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Девис, Дж. Остин, Л. Патридж, *Витамин С. Химия и биохимия* (Москва: Мир: 1999).
2. И. В. Федько, М. В. Гостищева, Р. Р. Исмадова, *Химия растительного сырья*, № 1: 49 (2005).
3. И. А. Опейда, Р. В. Кучер, *Укр. хим. журн.*, **36**: 1040 (1970).
4. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, *Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений* (Москва: Наука: 1973).
5. W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* (Amsterdam–Boston: Elsevier Science & Technol.: 2003).
6. С. Л. Хилько, Е. В. Титов, А. А. Федосеева, *Коллоид. журн.*, **63**, № 5: 706 (2001).
7. М. Н. Ребачук, Л. С. Степаненко, О. Б. Максимов, *Химия тверд. топлива*, № 2: 10 (1972).
8. О. В. Смирнова, И. В. Ефимова, И. А. Опейда, *Наук. пр. ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*, **144**, № 12: 98 (2009).
9. D. T. Scott, D. M. McKnight, E. L. Blunt-Harris et al., *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 2984 (1998).
10. C. Steelink and G. Tollin, *Biochim. Biophys. Acta*, **59**: 25 (1962).
11. J. T. Nurmi and P. G. Tratnyek, *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 617 (2002).
12. С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский, Н. В. Юдина, *IV Всерос. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»* (Томск: Изд-во ИОА СО РАН: 2007), с. 35.