



УДК 615.838.97; 615.327; 543.054.2; 543.053; 543.31
DOI <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2018.23.106>

Полисульфиды термальных сульфидных вод Республики Бурятия

В. А. Хуторянский

Иркутский государственный университет, Иркутск

О. В. Кустова

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

В. В. Хахинов

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

И. Д. Ульзетуева

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

А. Г. Горшков

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Аннотация. Роль полисульфидов в природных сульфидных минеральных водах и разработка методов анализа в настоящее время являются предметом пристального внимания. Приведены результаты определения элементной и полисульфидной серы термальных сульфидных источников Республики Бурятия методами жидкостной, твердофазной экстракции и микроколоночной обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Содержание свободной серы в сульфидных минеральных водах источников Республики Бурятия на два порядка ниже, чем в сульфидных минеральных водах Мацестинского и Новонкутского источников. Выделение элементной серы твердофазной экстракцией приводит к разложению сульфатов с образованием октасеры и соответствует суммарному содержанию молекулярной и полисульфидной серы. Обнаружены значительные количества азотсодержащих органических сульфатов: N-метилдитиокарбонимидоносовой кислоты и 2,5-бис(метилтио)тиазола. Образование аллотропов серы – S₇, S₈ и S₉ отнесено к артефакту, появление которого может быть связано с разложением органических сульфатов в ходе анализа. Высокая бальнеологическая активность изученных сульфидных минеральных вод объясняется постперспирантной проницаемостью кожного покрова при высоких температурах источников, а также каталитической и/или регуляторной ролью ковалентно связанной серы наряду с сероводородом в бальнеологии сульфидных минеральных вод. Присутствие органических сульфатов одновременно с элементной серой и сероводородом позволяет предположить, что они являются активными бальнеологическими компонентами термальных сероводородных минеральных вод.

Ключевые слова: сульфаны, сера, термальные сульфидные воды.

Хуторянский В. А., Кустова О. В., Хахинов В. В., Ульзетуева И. Д., Горшков А. Г. Полисульфиды термальных сульфидных вод Республики Бурятия // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2018. Т. 23. С. 106–121. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2018.23.106>

Введение

Применение сульфидных минеральных вод (СМВ) является одним из наиболее распространенных методов бальнеотерапии, эти воды широко используются в санаторно-курортном лечении. Благотворное воздействие горячих источников известно на протяжении многих веков, процедуры с СМВ рекомендованы при хронических патологиях, острых рецидивирующих инфекциях. В дополнение к их известному влиянию сульфидные воды также проявляют иммуномодулирующую активность, что способствует их терапевтическому эффекту. Достижение максимального клинического эффекта СМВ основано на экспериментальном подборе концентрации сероводорода для сероводородных ванн. В профилактике ишемической болезни сердца (ИБС) рекомендована концентрация сероводорода 100–150 мг/л для больных ИБС с хронической сердечной недостаточностью 1-й степени. Общеизвестен механизм действия сероводорода и его сульфида в СМВ как сигнальной молекулы, вызывающей рефлекторные реакции рецепторов кожи, сосудодвигательного и дыхательного центров. Даже при значительном разбавлении СМВ наблюдалось выделение мощного противовоспалительного цитокина IL-10, являющегося сильным ингибитором противоопухолевой цитотоксичности циркулирующих моноцитов и альвеолярных макрофагов человека, а ингаляция СМВ вызывает антиоксидантный эффект.

Главным лечебным компонентом СМВ является сероводород, а молекулярная сера образуется в результате действия сульфатредуцирующих микроорганизмов. Однако выделение элементной серы после удаления сероводорода из проб СМВ Мацесты и Новонкутска показало, что источником серы в этих СМВ являются сульфаны [Хуторянский, Смирнов, Матвеев, 2014]. Препарат, выделенный из СМВ источника Новонкутский, продемонстрировал высокую активность. Методами твердофазной экстракции (ТФЭ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) исследован состав бальнеологически активных веществ, выявлено, что основными продуктами СМВ являются сера S₈, а также циклические полиядерные сераорганические соединения, диалкилполисульфиды. Способ получения препарата позволяет отделить солевую матрицу и сероводород, сохраняя молекулярную серу, линейные и циклические полисульфиды. Высокий положительный клинический эффект полученного препарата позволил предположить, что активными компонентами СМВ наряду с сероводородом могут быть сульфаны и продукт их распада – молекулярная сера [К оценке некоторых ... , 2010].

Многочисленные области применения соединений серы, присутствие в природных объектах в низких концентрациях, быстрые взаимопревращения и нестабильность этих соединений требуют экспрессных, чувствительных, динамичных и селективных методов анализа сульфанов. Эти методы находятся все еще в стадии разработки и не позволяют определить роль соединений серы в биологических системах. Пределы обнаружения с применением даже самых чувствительных детектирующих систем часто не дают возможность зафиксировать присутствующие вещества прямым анализом проб в минеральной воде. В этих случаях используют разные методы предвари-

тельного концентрирования (обогащения) пробы. В последнее время широко задействуется процедура экстракции, основанная на разделении с включением сорбционных процессов и известная как твердофазная экстракция. Концентрирование этим методом позволяет снижать пределы обнаружения на два-четыре порядка.

Цель работы – разработка и совершенствование хроматографических методов определения сульфосодержащих веществ для определения количества серы и полисульфидов СМВ источников Республики Бурятия – Алла, Умхей, Кучугер, воды которых применяются при лечении воспалительных заболеваний органов движения и опоры, периферической и центральной нервных систем.

Материалы и методы исследования

Методы отбора проб. Пробы воды для химического анализа исследуемых объектов отбирали из выходов минеральных источников (грифонов) и вытекающих из них ручьев в чистые полиэтиленовые и стерильные стеклянные бутылки.

В местах отбора пробы измеряли температуру, содержание растворенного в воде кислорода при помощи анализатора растворенного кислорода «МАРК 302Э». Значения *pH* определяли с помощью карманного *pH*-метра фирмы HANNA. Общую минерализацию фиксировали кондуктомером «СОМ-100».

Методы определения химического состава. Концентрация карбонатов, гидрокарбонатов в анализируемых водах устанавливалась в полевых условиях в момент отбора проб титрованием 0,1 N HCl в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого.

Общую жесткость, содержание ионов кальция и магния, хлорид-ионов определяли титриметрическим методом. Концентрации ионов аммония, нитрит-ионов, нитрат-ионов, фосфат-ионов, сульфат-ионов, фторид-ионов, кремниевой кислоты вычисляли спектрофотометрическим методом. Для анализа использовался однолучевой спектрофотометр СЕСІL 1000 (Великобритания), концентрации ионов рассчитывали по уравнениям регрессии.

Анализ СМВ. Свободную и полисульфидную серу S^0 выделяли по методике, предложенной для СМВ и использованной [Distribution and size ... , 2014] для анализа осадков.

Свободную S^0 экстрагировали из 50 мл СМВ дважды 1 мл гексана, после интенсивного встряхивания в течение 2–3 мин отстаивали 0,5 ч, отбирали пробу для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) из гексанового слоя. На второй стадии к образцу после экстракции свободной S^0 для анализа полисульфидной серы добавляли 2 мл 1 N HCl. Подкисление разлагает полисульфиды в элементную серу и сероводород. Подкисленную смесь продували очищенным азотом 5 мин для удаления H_2S и дважды экстрагировали 1 мл гексана, как описано выше. Отбирали пробу для ВЭЖХ из гексанового слоя. Для контроля экстрагируемости каждый из двух экстрактов анализировали отдельно. Проверка балан-

са массы серы, проведенная в нашей лаборатории, показала, что, как и в работе [Distribution and size ... , 2014], экстрагируется не менее чем 85 % серы.

Для сравнения полноты извлечения компонентов серы из СМВ проводили экстракцию методом твердофазной экстракции, как описано в [Определение элементной серы ... , 2001]. Объем вводимой пробы в концентрирующий патрон составлял от 250 до 500 мл. Предварительно в СМВ вводили 5 % ацетонитрила и доводили соляной кислотой до $pH = 6,5-7,1$. Использовали концентрирующие патроны для ТФЭ Isolute C18, 100 мг сорбента. Объем патрона – 1 мл. Для отделения фталатов патрон промывали 50%-ным ацетонитрилом, высушивали под вакуумом и экстрагировали 1,5 мл гексана. Гексановые экстракты анализировали методом ВЭЖХ [Möckel, 1984].

Анализ S_0 и S_n методом ВЭЖХ. Образцы для ВЭЖХ хранили при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$ и анализировали по методике [Определение элементной серы ... , 2001]. Хроматографический анализ выполнялся на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО «ЭкоНова», Новосибирск) с колонкой размером 2×75 мм, заполненной сорбентом ProntoSIL-120-5-C18, 5 мкм. Условия хроматографирования: подвижная фаза – смесь (85:15) ацетонитрила с водой, градиент 500 мкл до 100%-ного ацетонитрила и 500 мкл 100%-ного ацетонитрила, скорость расхода элюента – 0,2 мл/мин, температура колонки – $45\text{ }^\circ\text{C}$, одновременное фотометрическое детектирование при 200 и 220 нм. Пик серы идентифицировали по двум параметрам – времени удерживания и спектральному отношению. Отношение площадей пиков серы регистрировали при соответствующих длинах волн ($R = A_{220}/A_{200}$). Количественное измерение проводили способом внешнего стандарта.

Метилирование и анализ метилпроизводных. Идентификацию полисульфидов проводили в виде метилированных производных по методике [Inorganic polysulfides' quantitation ... , 2004]. Для качественного определения вида полисульфидов к аликвоте 33 мл образца СМВ добавляли 17 мл метанола, к смеси добавляли 200 мкл йодистого метила, перемешивали 30 мин, экстрагировали 1 мл гексана в течение 0,5 ч. Продукты метилирования СМВ анализировали методом ХМС [Distribution and size ... , 2014].

Аллотропы серы синтезировали согласно [Steudel, Göbel, Holdt, 1989]. 3,6 г сухого сульфита натрия и 6,4 г кристаллогидрата сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$) растворяли в 50 мл деминерализованной воды каждый. 1,5 мл свежеприготовленного раствора Na_2SO_3 смешивали с раствором Na_2S , добавляли 2,7 г концентрированной H_2SO_4 (1,47 мл, 95–97 %). 10 мл H_2O добавляли по каплям при перемешивании до постоянной мутности (требуется примерно 8–9 мл). Выделяется H_2S , и температура смеси поднимается до $+30\text{ }^\circ\text{C}$ (раствор А). К вышеуказанному раствору Na_2SO_3 добавляли 3 мл концентрированной H_2SO_4 (95–97 %). Растворы быстро сливали, смесь энергично перемешивали, экстрагировали гексаном.

Для приготовления контрольных растворов фталатов использовали стандартную смесь эфиров *орто*-фталевой кислоты фирмы Supelco, Inc. Все реактивы были квалификации «химически чистый» (х. ч.) или «особо чи-

стый» (ос. ч.). Для приготовления растворов сравнения применяли серу квалификации ос. ч., гексан и ацетон ос. ч., для хроматографии – ацетонитрил для ВЭЖХ («Криохром», Санкт-Петербург).

Результаты и их обсуждение

Исследованные нами минеральные источники по своим физическим свойствам, химическим и газовым составам относятся к азотным термальным кремнистым водам Байкальской гидроминеральной области. Характерной особенностью минеральных источников является наличие в них сероводорода, высоких концентраций фтор-иона и кремния. Накоплению этих компонентов в термальных водах способствует щелочная среда и повышенная температура [Исследование минеральных источников, 2015].

Термальные источники Алла расположены у подножия Баргузинского хребта, в долине р. Алла при выходе ее из горного массива. Высота над уровнем моря – 706 м. Максимальная температура составляет +57...+72 °С, дебит – до 80 м³/сут. Термальная вода поднимается по тектоническим трещинам древних кристаллических пород, охлаждается, смешиваясь в песчано-галечных отложениях с грунтовыми водами. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, с сероводородным запахом, без осадка. Преобладающими анионами, определяющими состав воды, являются гидрокарбонат-ионы в концентрации 122,5 мг/дм³ и сульфат-ионы в концентрации 39,6 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве 108,6 мг/дм³. Минерализация составляет 430 мг/дм³, *pH* = 9,3. В воде источника выявлена метакремниевая кислота в количестве 115,1 мг/дм³. Содержание сероводорода составляет 8,2 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источников является природной минеральной термальной кремнистой лечебной водой для наружного применения и может быть отнесена к 4-й группе бальнеологических вод (подгруппа 4.2, Уш-Бельдирский тип).

Воды данного типа в виде ванн используются при болезнях системы кровообращения (ревматические пороки сердца, гипертония, ишемия и т. д.), костно-мышечной (артропатия, остеопатия и др.), нервной (воспалительные болезни нервной системы, функциональные болезни нервной системы и т. д.), эндокринной (ожирение), мочеполовой систем, кожные болезни (дерматит, экзема и др.).

Умхейские термальные источники находятся на севере Баргузинской впадины, в долине р. Баргузин. Очаг разгрузки минеральных вод приурочен к пересечению разнонаправленных разломов, перекрытых четвертичными отложениями. Высота над уровнем моря – 603 м. Максимальная температура достигает +50 °С. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, с сероводородным запахом, без осадка. Преобладающими анионами, определяющими состав воды, являются гидрокарбонат-ионы в концентрации до 120,5 мг/дм³ и сульфат-ионы в концентрации до 76,5 мг/дм³, хлорид-ионы – до 12,8 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве до 102,9 мг/дм³. Минерализа-

ция составляет 400–420 мг/дм³, $pH=9,4-9,6$. В воде источников выявлена метакремниевая кислота в количестве 90–103,4 мг/дм³, сероводород в количестве 9,1–12,8 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источников является природной минеральной термальной кремнистой слабосероводородной лечебной водой для наружного применения и может быть отнесена к 4-й группе бальнеологических вод (подгруппа 4.2, Уш-Бельдирский тип).

Кучугерские термальные источники выходят на поверхность у северо-западного борта Баргузинской впадины. Источники имеют выходы, образующие две линии. Очаг разгрузки минеральных вод приурочен к пересечению разнонаправленных разломов, перекрытых четвертичными отложениями. Геологическое строение месторождения представлено термальным высокоминерализованным средне- и высокосолевым водоросле-глинистым и глинистым сапропелем. Отложения характеризуются повышенной минерализацией, наличием свободного сероводорода и температурой +37...+40 °С. Общий дебит источников составляет 10–11 л/с. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, с сероводородным запахом, без осадка. Преобладающими анионами, определяющими состав воды, являются гидрокарбонат-ионы в концентрации 94,5–105,0 мг/дм³ и сульфат-ионы в концентрации 77,0–97,5 мг/дм³, хлорид-ионы – 9,8–16,1 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве 101,7–111,7 мг/дм³. Минерализация составляет 420–470 мг/дм³, $pH=9,05-9,55$. Из биологически активных компонентов, достигающих бальнеологически значимой нормы, в воде источников выявлена метакремниевая кислота в количестве 99–117,1 мг/дм³ и сероводород в количестве 21,2–29,0 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источников является природной минеральной термальной кремнистой слабосероводородной лечебной водой для наружного применения и может быть отнесена к 4-й группе бальнеологических вод (подгруппа 4.2, Уш-Бельдирский тип).

Ранее СМВ Новонукутская была изучена методом ХМС-анализа на присутствие органических компонентов. Этот рассол хлоридно-натриевого состава с минерализацией до 55 г/дм³ и концентрацией растворённого сероводорода до 450 мг/дм³ применяется при лечении воспалительных заболеваний органов движения и опоры, периферической и центральной нервных систем. Концентрирование проб СМВ методом ТФЭ и последующий анализ ХМС показал, что сера присутствует в виде S₆, S₇, S₈ [Хуторянский, Горшков, 2015] (рис. 1).

Элементарная сера при обычной температуре находится в орторомбической форме S₈, при температуре +95 °С сера переходит в моноклинную S₆. Необходимо отметить уширение пиков, соответствующих молекулярной сере, характерное при образовании аллотропов в испарителе газового хроматографа. Ранее в экстрактах Мацестинских СМВ, обладающих такими же бальнеологическими свойствами, как СМВ Новонукутская, было обнаружено присутствие тиольных, сульфидных и тионовых фрагментов. Это совпадает с нашими данными [Хуторянский, Горшков, 2015]. Однако авторы не

определили в масс-спектрах элементную серу, что объясняется уширением пиков, соответствующих сере на хроматограммах, эти пики проявляются только при высокой чувствительности, как видно на примере хроматограммы (см. рис. 1).

Кроме элементной серы, в пробах СМВ Новонкутской и препарата, выделенного из нее, были обнаружены полиядерные сераорганические соединения, диалкилполисульфиды, которые можно отнести к экзотическим компонентам, поскольку присутствие циклических полисульфидов в литературе по минеральным водам не отмечается. Примечательно, что полисульфиды и полисульфананы как соединения растительного происхождения хорошо известны, особенно аллицин, распад которого приводит к образованию диаллилдисульфида, диаллилтетрасульфида и даже диаллилгептилсульфида. Известна их роль как активных антибактериальных, противоопухолевых агентов, а также регуляторов сосудистого тонуса и кардиопротекторов. Органические полисульфиды недавно обнаружены в донных отложениях Финского залива.

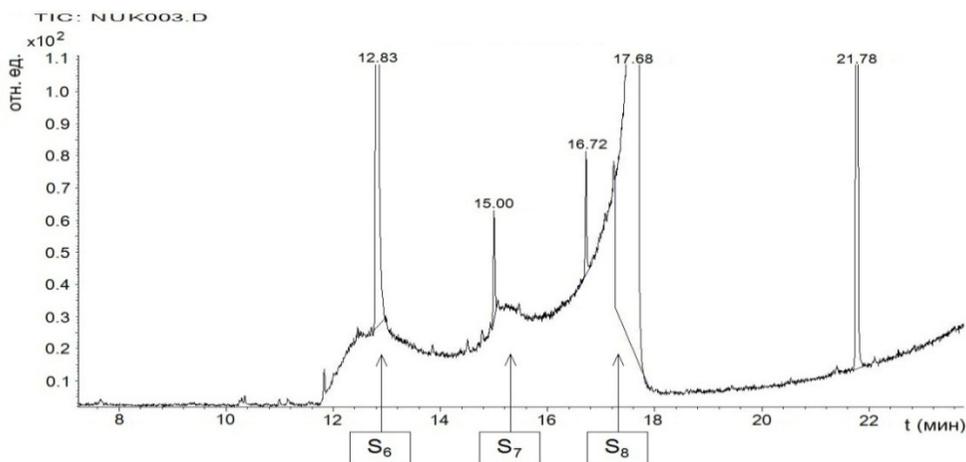


Рис. 1. Хроматограмма гексанового смыва ТФЭ пробы СМВ Новонкутской

По данным масс-спектрометрии содержание серы в пробах СМВ Новонкутской составляло: S_8 – от 18,6 до $19,2 \pm 0,2$; S_6 – от 1,4 до $1,6 \pm 0,02$; S_7 – от 0,5 до $0,6 \pm 0,02$ мг/дм³. Обнаруженные циклические полисульфиды имели различное соотношение серы и метиленовых групп: $4S \times 1CH_2$, $4S \times 4CH_2$, $5S \times 1CH_2$, $5S \times 2CH_2$, $5S \times 3CH_2$, $5S \times 4CH_2$, $6S \times 1CH_2$, $6S \times 2CH_2$ и $6S \times 4CH_2$. Очень важно отметить, что в разных пробах наблюдались различные циклические полисульфиды и их соотношение не было постоянным. Содержание циклических полисульфидов варьировалось от 10 мкг до $0,4 \text{ мг} \pm 0,1 \text{ мкг/дм}^3$.

Высокая концентрация элементной серы в пробах СМВ Новонкутской оказалась неожиданной, так как сера практически нерастворима в воде. В настоящее время доказано, что элементная сера в основном образуется при разложении полисульфанов H_2SS_n , а не в результате биохимического восстановления сульфатов. Поэтому было интересно оценить содержание серы

в СМВ Республики Бурятия методом ВЭЖХ, позволяющим регистрировать циклы серы с различным числом атомов, находящихся в «нативном» виде, выделенной различными способами экстракции. Ранее количественное определение экстракцией серы из водной суспензии хлороформом с помощью ВЭЖХ показало, что эффективность экстракции составляет до 90 % для водных растворов элементарной серы концентрацией до 200 мг/л. Экстракция образца полярным этанолом дает ошибочные результаты. Отмечено, что в водной матрице с деионизированной водой извлечение также было плохим. При определении элементарной серы (S^0) в сульфиде цинка при 264 нм предел обнаружения для серы составил 10 мг/г. На хроматограммах наблюдались два пика – пик S_8 и пик с меньшим временем удерживания, вероятно, S_6 или S_7 . Наиболее адаптируемой оказалась методика, разработанная для микроколоночной обращенно-фазовой ВЭЖХ определения элементарной серы в донных осадках оз. Байкал [Хуторянский, Смирнов, Матвеев, 2014]. Эта методика позволяет определять элементарную серу при ее содержании от 4 до 1200 мкг/г. В отличие от экстракции гексаном по нашей методике (рис. 2, А, Б), авторы [Определение элементарной серы ... , 2001] экстрагировали серу ацетоном из донных отложений, что позволило выполнять анализ и для влажных осадков.

Метод последовательной экстракции использован для измерения S^0 с последующим разложением полисульфидной S_n до S^0 . Недавние термодинамические расчеты и экспериментальные работы демонстрируют, что окисление сульфида до элементарной серы кислородом происходит медленно и не вносит значительную ошибку в анализ экстрактов при их транспортировке при $-10\text{ }^\circ\text{C}$ в лабораторию для последующего анализа методом ВЭЖХ.

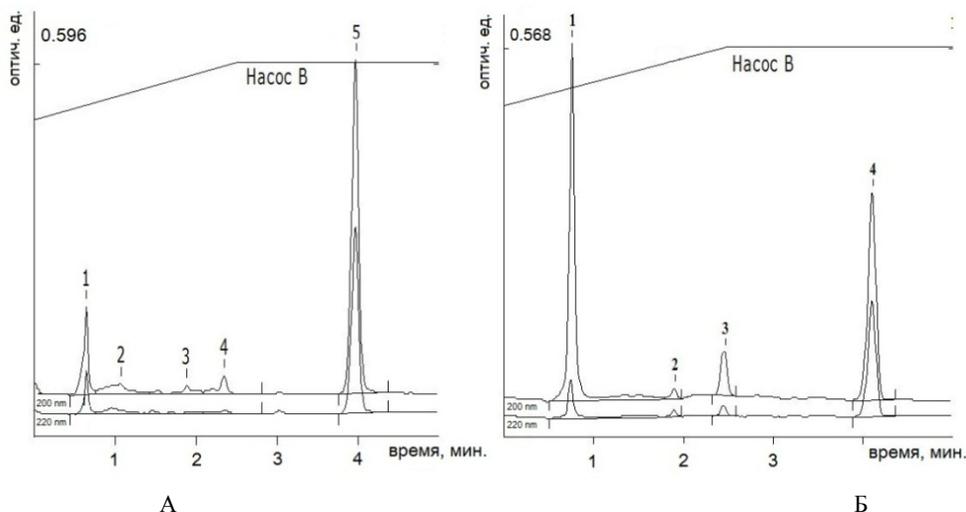


Рис. 2. Хроматограммы гексановых смывов ТФЭ пробы СМВ Новонукутской и препарата, выделенного из нее: А – гексановый смыв ТФЭ 100 мл СМВ Новонукутской, 5 – пик элементарной серы, $T_R = 4,1 \pm 0,2$ мин, $S_{220/S200} = 0,543 \pm 0,011$; Б – гексановый смыв 100 мл ТФЭ препарата из СМВ Новонукутской, 4 – пик элементарной серы, $T_R = 4,1 \pm 0,2$ мин, $S_{220/S200} = 0,553 \pm 0,011$

Полисульфиды легко фрагментируются и перегруппировываются в воде и органических растворителях, что частично объясняется их небольшими энергиями связи (например, 35 ккал/моль для тетрасульфида и 70–80 ккал/моль для алифатических дисульфидов). Анализ полисульфидов из-за равновесия между их различными химическими формами, зависимости от pH , концентрации в воде и органических растворителях, высокой нуклеофильности показывает различные количественные результаты в зависимости от метода их определения. Поэтому классические методы анализа (инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия) не могут быть использованы для определения вида этих лабильных соединений. При анализе полисульфидов методом ВЭЖХ их разлагают кислотой с образованием циклооктасеры с тем же составом.

Анализ молекулярной серы методом ВЭЖХ надежен, прост и дешев, поэтому использован для анализа термальных СМВ Республики Бурятия. На хроматограммах ВЭЖХ гексановых экстрактов термальных СМВ (рис. 3, А, Б, В) наблюдается ряд пиков, отнесение которых, кроме пика октасеры, затруднено. Сравнение времен удерживания и спектрального отношения пиков свободной и полисульфидной серы с синтезированными аллотропами серы [Studel, Göbel, Holdt, 1989] и основных фталатов позволило предположить, что на хроматограммах могут наблюдаться пики аллотропов и органических сульфанов. Присутствие значительных количеств аллотропов гептасеры и наносеры при анализе S^0 (рис. 3, А: пик 3 ($S_7 = 36,5\%$), пик 6 ($S_9 = 7,1\%$)) и образующихся при разложении сульфанов (рис. 2, Б: пик 4 ($S_7 = 29,6\%$), пик 6 ($S_9 = 23,3\%$)) оказалось неожиданным. Обычно содержание других аллотропов в растворах октасеры не превышает 1 % [Kamyshny, 2009].

Для выяснения причины образования аллотропов мы провели их синтез при различных концентрациях тиосульфата натрия с соляной кислотой [Studel, Göbel, Holdt, 1989]. Синтез аллотропов, согласно литературным данным, осуществляют при высоких концентрациях реагентов. Полученные результаты показывают, что соотношение аллотропов зависит от концентрации тиосульфата (табл. 1). Эфиры *орто*-фталевой кислоты в условиях эксперимента выходят в течение первых двух минут и не накладываются на пики аллотропов.

Важным показателем является кислотность СМВ. Бисульфид-анион (HS^-) – преобладающая форма растворенного сульфида при нейтральных до умеренно щелочных условиях ($H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$, $pK_a \sim 6,5$) в большинстве природных сред и составляет до 95 % при $pH = 8,0-9,0$. Смещение pH в нейтральную область при анализе серы в СМВ методом ТФЭ, использованное нами, переводит полисульфиды в их молекулярную форму – сульфаны и, соответственно, повышает сорбционную способность на неполярной обращенной фазе концентрирующих патронов. На хроматограммах твердофазных гексановых смывов присутствует только пик октасеры. Вероятно, при десорбции с обращенной фазы картриджа происходит разложение сульфанов до октасеры на остаточных силанольных группах сорбента, и анализ смывов ТФЭ методом ВЭЖХ отражает сумму свободной и полисульфидной серы (см. рис. 3, В).

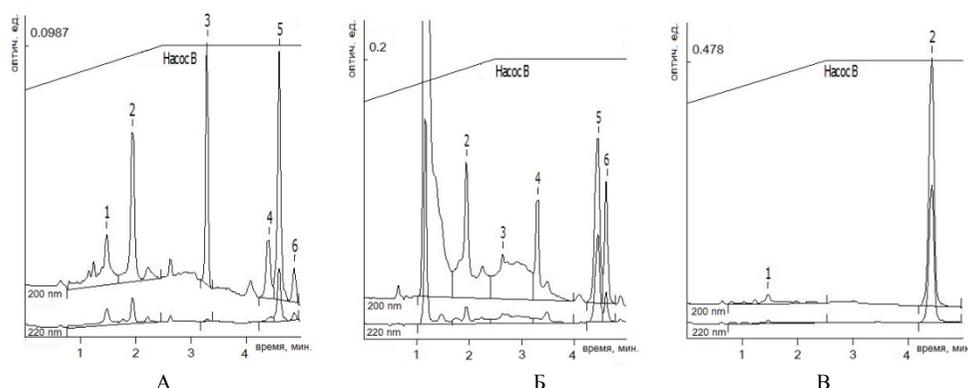


Рис. 3. Хроматограммы гексановых экстрактов и ТФЭ смыва пробы СМВ Алла: *А* – экстракт свободной серы; *Б* – экстракт полисульфидной серы; *В* – смыв концентрирующего патрона 250 мл СМВ источников Алла

Таблица 1

Изменение соотношения аллотропов в зависимости от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, %	S_6 , %	S_7 , %	S_8 , %	S_9 , %
10	$37,2 \pm 2,0$	$42,1 \pm 2,0$	$20,6 \pm 1,2$	следы
1	$29,3 \pm 1,5$	$47,5 \pm 2,0$	$23,2 \pm 1,2$	следы
0,1	–	следы	$48,8 \pm 2,2$	$51,1 \pm 3,1$

Как видно из табл. 2, содержание свободной серы в СМВ Республики Бурятия на два порядка ниже, чем в Мацестинском и Новонукутском источниках [Хуторянский, Смирнов, Матвеев, 2014] (при ошибке измерения методом ВЭЖХ менее 5 % [Хуторянский, Горшков, 2015]), но на порядок выше растворимости октасеры при температуре $+40^\circ\text{C}$, измеренной Камишни [Kamyshny, 2009], и соответствует растворимости серы в морской воде. Такое повышение растворимости можно объяснить присутствием полисульфидов, повышающих растворимость октасеры в воде, либо поверхностно активных веществ.

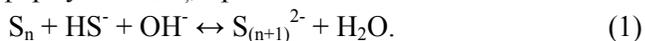
Таблица 2

Содержание серы в термальных СМВ Республики Бурятия

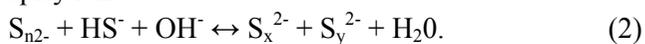
Источник СМВ	Температура, $^\circ\text{C}$	H_2S , $\text{г/дм}^3 \cdot 10^3$	Твердофазная экстракция S, $\text{г/дм}^3 \cdot 10^4$	Жидкостная экстракция	
				Свободная S, $\text{г/дм}^3 \cdot 10^4$	Полисульфидная S, $\text{г/дм}^3 \cdot 10^4$
Алла	$57-72 \pm 0,1$	$8,2-8,4 \pm 0,4$	$4,03-4,4 \pm 0,2$	$0,32-0,70 \pm 0,1$	$3,79-4,02 \pm 0,2$
Кучугер	$37-40 \pm 0,1$	$9,1-12,8 \pm 0,4$	$2,21-2,36 \pm 0,2$	$0,45-0,74 \pm 0,1$	$1,19-1,42 \pm 0,15$
Умхей	$42-50 \pm 0,1$	$21,2-29,0 \pm 0,6$	$2,16-2,48 \pm 0,2$	$1,13-1,42 \pm 0,15$	$1,29-1,43 \pm 0,15$

Подтверждение присутствия в СМВ неорганических и органических полисульфидов возможно при анализе вод с включением в подготовку пробы стадии метилирования. В отличие от полисульфидов, диметилполисульфаны достаточно стабильны для проведения анализа с помощью масс-спектрометрии. Однако присутствие не только линейных, но и циклических

полисульфидов в анализируемых СМВ Республики Бурятия значительно затрудняет количественное их определение из-за отсутствия препаратов сравнения. Кроме того, при значениях $pH > 7$ будут преобладать сульфиды, способные растворять элементарную серу с образованием полисульфидных анионов, и при этом максимальное полученное содержание серы в полисульфидах соответствует формуле $Na_2S_{4,5}$ при $+25^\circ C$:



Анионы с цепями различной длины находятся в равновесии, которое быстро устанавливается формулой:



Но до сих пор вид и количество полисульфидов, преобладающих в водных растворах, оспаривается. Ранее методика с йодистым метилом была предложена для количественного анализа полисульфидов. При использовании высоких концентраций метилирующего агента с его последующим гидролизом происходит понижение значений pH , при которых полисульфиды распадаются. Применение низких доз метилирующего агента может быть недостаточным для полной дериватизации полисульфидов. При очень малых концентрациях полисульфидов или при низких или высоких значениях pH ди- и трисульфиды становятся преобладающими, следовательно, этот метод менее актуален отчасти потому, что дериватизация сульфанов происходит более медленными темпами по сравнению с депротонированными формами. Из-за быстрого смещения равновесия в растворе полисульфидов в сторону ди- и трисульфидов эта методика непригодна для определения исходного соотношения неорганических полисульфидов. Поэтому, несмотря на стабильность диметилполисульфанов при проведении анализа методом ХМС, вопрос о виде и соотношении исходных полисульфидов, присутствующих в СМВ, до сих пор остается открытым.

Действительно, на масс-хроматограммах в режиме полного сканирования изученных метилированных проб СМВ Республики Бурятия методом ХМС наблюдались диметилпроизводные ди- и трисульфанов (рис. 4). Также в значительных количествах во всех СМВ присутствовали органические азотсодержащие сульфаны: диметилловый эфир N-метилдитиокарбонимидоновой кислоты и 2,5-бис(метилтио)тиазол (см. рис. 4). Отметим, что при анализе СМВ Новонкутской также наблюдались циклические сульфаны, но содержащие только серу и углерод [Хуторянский, Горшков, 2015]. Отсутствие препаратов сравнения органических сульфанов не позволило количественно оценить вклад каждого из них.

Можно предположить, что бальнеологическая активность этих источников из-за малой концентрации сероводорода будет довольно низкой, однако на практике бальнеологический эффект их действия очень высок при лечении заболеваний костно-мышечной системы, периферической нервной системы, гинекологических и кожных болезней. Такое действие СМВ Республики Бурятия можно объяснить высокой температурой источников (см. табл. 2). Было показано, что высокая температура повышает постперспиранционную проницаемость кожного покрова в поступлении и депонировании

химического спектра грязи. Эффект постперспириационного увеличения проницаемости кожного покрова подтвержден для водорастворимых веществ лечебной грязи при теплогрязевых аппликациях. Кожа имеет отрицательный заряд пор, поэтому гидросульфидные ионы проникают через кожный барьер хуже, чем сероводород, так как они отрицательно заряжены. Соотношение сероводорода и сульфид-иона определяет pH сульфидных вод. В слабокислых водах преобладает H_2S , в щелочных – HS^- , в сильнощелочных водах преобладает ион S^{2-} . Поэтому при щелочном pH сульфидная бальнеотерапия менее эффективна. Пот человека дает преимущественно кислую реакцию ($pH = 5,5$) и при высоких температурах и повышенном потоотделении нейтрализует щелочную реакцию СМВ, сдвигает равновесие с образованием сульфанов и способствует их всасыванию при персистенции в потовые и сальные железы. Сероводород и молекулярная сера, образующаяся при распаде сульфанов, постепенно диффундирует в лимфатические и кровеносные сосуды, проникая в воспаленные очаги. Это подтверждено тем, что улучшение в состоянии больных при применении сероводородных ванн разных концентраций наступало практически одинаково.

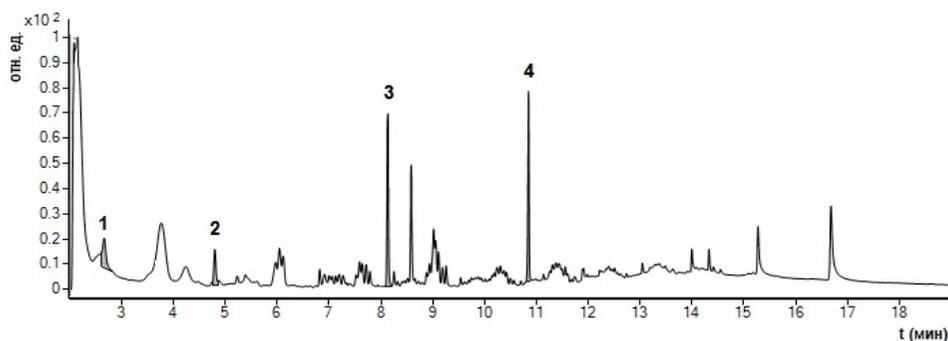


Рис. 4. Хроматограмма метилированных продуктов источника Алла:
 1 – диметилдисульфид, 2 – диметилтрисульфид, 3 – диметиловый эфир
 N-метилдитиокарбонимидоновой кислоты, 4 – 2,5-бис(метилтио)-тиазол

В настоящее время сераорганические соединения растительного происхождения применяются для лечения множества воспалительных заболеваний, включая рак. В отличие от растительных препаратов, при бальнеологическом воздействии полисульфиды СМВ всасываются прямо в кровеносную систему, распадаясь на сероводород и серу, но данных об их противораковом эффекте в настоящее время нет. Необходимо отметить, что основным показателем для СМВ – концентрация сероводорода. С нашей точки зрения, важным показателем является их кислотность: для Мацестинских СМВ – нейтральная ($pH = 6,6$), слабощелочная для Новонукутской СМВ ($pH = 8,1 \pm 0,2$) и щелочная ($pH = 9,3 - 9,6 \pm 0,2$) для СМВ Республики Бурятия. В высокоактивных Мацестинских СМВ равновесие сдвинуто в сторону нейтральных сульфанов, легче проникающих через кожу, но менее стабильных во времени. Анионная форма является преобладающей в умеренно ще-

лочных условиях в большинстве природных сред, при $pH = 8,0-9,0$ составляет до 95 % для СМВ Новонкутской и Республики Бурятия, понижая их активность, но повышая стабильность.

Выводы

Содержание свободной серы в СМВ источников Республики Бурятия на два порядка ниже, чем в СМВ Мацестинского и Новонкутского источников. Выделение элементной серы твердофазной экстракцией приводит к разложению сульфатов с образованием октасеры и соответствует суммарному содержанию молекулярной и полисульфидной серы. Регистрация значительных пиков аллотропов серы – S_7 и S_9 при анализе вод методом ВЭЖХ может быть отнесена к артефакту и связана, по-видимому, с разложением сульфатов. Показано методом ХМС присутствие неорганических полисульфидов и органических азотсодержащих сульфатов: N-метилдителиокарбонимидоной кислоты и 2,5-бис(метилтио)тиазола. Высокая бальнеологическая активность изученных СМВ объясняется постперспирационной проницаемостью кожного покрова при высоких температурах источников, а также каталитической и/или регуляторной ролью ковалентно связанной серы наряду с сероводородом.

Хромато-масс-спектрометрический анализ выполнен в приборном центре коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа (ЦКП «Ультрамикрoанализ»).

Список литературы

Исследование минеральных источников кремнистого состава Баргузинской долины / И. Д. Ульзетуева, В. В. Хахинов, В. С. Будаева, А. Ю. Ванжилов // Вестн. Бурят. гос. ун-та. 2015. № 3. С. 70–72.

К оценке некоторых метаболических изменений при раневой болезни на фоне лечения экстрактом минеральной воды «Новонкутская» / Г. М. Шпейзер, В. А. Хуторянский, В. А. Родионова, Л. А. Минеева, А. И. Смирнов, В. И. Глебец, Н. А. Малышкина, Г. Г. Юшков, В. В. Игуменьева, О. Г. Щукина, В. В. Бенеманский, М. М. Буц // Вопр. курортологии. 2010. № 6. С. 36–37.

Определение элементной серы в донных осадках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / И. Н. Азарова, А. Г. Горшков, М. А. Грачев, Е. Н. Коржова, А. Н. Смагунова // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 10. С. 1062–1066.

Хуторянский В. А., Горшков А. Г. Бальнеологические компоненты сульфидных минеральных вод // Вопр. курортологии, физиотерапии и лечеб. физ. культуры. 2015. № 6. С. 51–55. DOI: 10.17116/kurort2015651-55.

Хуторянский В. А., Смирнов А. И., Матвеев Д. А. Определение молекулярной серы в минеральных водах Мацеста и ее аналога Новонкутская // Вопр. курортологии, физиотерапии и лечеб. физ. культуры. 2014. № 6. С. 48–52.

Distribution and size fractionation of elemental sulfur in aqueous environments: The Chesapeake Bay and Mid-Atlantic Ridge / A. J. Findlay, A. Gartman, D. J. MacDonald, Th. E. Hanson, T. J. Shaw, G. W. Luther III // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 142. P. 334–348. DOI: 10.1016/j.gca.2014.07.032.

Inorganic polysulfides' quantitation by methyl iodide derivatization: dimethylpolysulfide formation potential / A. Goifman, D. Ryzkov, J. Gun, A. Kamyshny, A. D. Modestov, O. Lev // Water Sci Technol. 2004. Vol. 49, N 9. P. 179–184.

Kamyshny Jr. A. Solubility of cyclooctasulfur in pure water and sea water at different temperatures // Geochim Cosmochim Acta. 2009. Vol. 73. P. 6022–6028. doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.003.

Möckel H. J. Retention of sulphur and sulphur organics in reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1984. Vol. 317. P. 589–614. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)91699-1.

Stedel R., Göbel T., Holdt G. The Molecular Nature of the Hydrophilic Sulfur Prepared from Aqueous Sulfide and Sulfite (Selmi Sulfur Sol) // *Z. Naturforsch.* 1989. 44b. P. 526–530. DOI: 10.1515/znb-1989-0504.

Polysulphides of Thermal Sulphide Waters of Republic of Buryat

V. A. Khutoryanskiy

Irkutsk State University, Irkutsk

O. V. Kustova

Limnology Institute SB RAS, Irkutsk

V. V. Khakhinov

Buryat State University, Ulan-Ude

I. D. Ulzetueva

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude

A. G. Gorshkov

Limnology Institute SB RAS, Irkutsk

Abstract. The role of polysulfides in natural sulfide mineral waters and methods of analysis is currently the subject of much attention. The results of the determination of the elemental sulfur and polysulfide sulfide thermal springs (STS) of Buryatia liquid methods, solid-phase extraction and microcolonies reversed-phase high-performance liquid chromatography are presented. The content of free sulfur in the STS sources of the Republic of Buryatia is two orders of magnitude lower than STS Matsesta and Novonukutskiy sources. The allocation of elemental sulfur solid-phase extraction leads to decomposition of the sulfanes with the formation of octasulfur and corresponds to the total content of the molecular and polysulfide sulfur. Significant amounts of nitrogen-containing organic sulfanes: N-methyldithiocarbonimidonic acid and 2,5-bis(methylthio)thiazole have been detected. The formation of sulfur allotropes – S₇, S₈ and S₉, is attributed to an artifact whose appearance may be due to the decomposition of organic sulfanes during the analysis. The high balneological activity of the STS studied is due to the post-expiratory permeability of the skin at high source temperatures, as well as the catalytic and / or regulatory role of covalently bound sulfur along with hydrogen sulphide in the STS balneology. The presence of organic sulfanes simultaneously with elemental sulfur and hydrogen sulphide suggests that they are active balneological components of thermal hydrogen sulfide mineral waters.

Keywords: sulfates, sulfur, thermal sulphide waters.

For citation: Khutoryanskiy V.A., Kustova O.V., Khakhinov V.V., Ulzetueva I.D., Gorshkov A.G. Polysulphides of Thermal Sulphide Waters of Republic of Buryat. *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2018, vol. 23, pp. 106-121. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2018.23.106>. (in Russian)

References

Uzeltueva I.D., Khakhinov V.V., Budaeva V.S. Issledovanie mineralnykh istochnikov kremnistogo sostava Barguzinskoi doliny [Investigation of Mineral Sources of the Siliceous Composition of the Barguzin Valley]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Buryat State University], 2015, no. 3, pp. 70-72. (in Russian)

Shpejzer G.M., Khutoryanskij V.A., Rodionova V.A., Mineeva L.A., Smirnov A.I., Glebec V.I., Malyshkina N.A., Yushkov G.G., Igumenyeva V.V., Shukina O.G., Benemanskij V.V., Buc M.M. K otsenke nekotorykh metabolicheskikh izmenenii pri ranevoi bolezni na fone lecheniya ekstraktom mineral'noi vody «Novonukutskaya» [To the Evaluation of Some Metabolic Changes in Wound Disease on the Background of Treatment with Novonukutskaya Mineral Water Extract]. *Voprosy Kurortologii, Fizioterapii i Lechebnoi Fizicheskoi Kul'tury*, 2010, no. 6, pp. 36-37. (in Russian)

Azarova I.N., Gorshkov A.G., Grachev M.A., Korzhova E.N., Smagunova A.N. Opredelenie elementnoi sery v donnykh osadkakh metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii [Determination of Elemental Sulfur in Bottom Sediments Using High-Performance Liquid Chromatography]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. of Analytical Chemistry], 2001, vol. 56, no. 10, pp. 1062-1066. (in Russian)

Khutoryanskij V.A., Gorshkov A.G. Balneologicheskie komponenty sulfidnykh mineralnykh vod [The Balneotherapeutic Components of Sulfide-Containing Mineral Waters]. *Voprosy Kurortologii, Fizioterapii i Lechebnoi Fizicheskoi Kul'tury*, 2015, no. 6, pp. 51-55 (in Russian). DOI: 10.17116/kurort2015651-55. (in Russian)

Khutoryanskij V.A., Smirnov A.I., Matveev D.A. Opredelenie molekulyarnoi sery v mineral'nykh vodakh Matsesta i ee analoga Novonukutskaya [The determination of molecular sulphur in Matsesta mineral water and its analog Novonukutskaya mineral water]. *Voprosy Kurortologii, Fizioterapii i Lechebnoi Fizicheskoi Kul'tury*, 2014, no. 6, pp. 48-52 (in Russian).

Findlay A.J., Gartman A., MacDonald D.J., Hanson Th.E., Shaw T.J., Luther III G.W. Distribution and size fractionation of elemental sulfur in aqueous environments: The Chesapeake Bay and Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, vol. 142, pp. 334-348. DOI: 10.1016/j.gca.2014.07.032.6

Goifman A., Ryzkov D., Gun J., Kamyshny A., Modestov A. D., Lev O. Inorganic polysulfides' quantitation by methyl iodide derivatization: dimethylpolysulfide formation potential. *Water Sci Technol*, 2004, vol. 49, no. 9, pp. 179-184.

Kamyshny A. Solubility of cyclooctasulfur in pure water and sea water at different temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, vol. 73, pp. 6022-6028. doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.003.

Möckel H.J. Retention of sulphur and sulphur organics in reversed-phase liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 1984, 317, pp. 589-614. doi:10.1016/S0021-9673(01)91699-1.

Stuedel R., Göbel T., Holdt G. The Molecular Nature of the Hydrophilic Sulfur Prepared from Aqueous Sulfide and Sulfite (Selmi Sulfur Sol). *Naturforsch.* 1989, vol. 44b, pp. 526-530. DOI: 10.1515/znb-1989-0504.

Хуторянский Виталий Аркадьевич
кандидат химических наук, доцент,
научный сотрудник
Иркутский государственный университет
Россия, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
тел.: (3952) 42-45-08
e-mail: hutor@chem.isu.ru

Khutoryanskiy Vitaliy Arkadievich
Candidate of Sciences (Chemical),
Associate Professor, Research Scientist
Irkutsk State University
1, K. Marx st., Irkutsk, 664003, Russian
Federation
tel.: (3952) 42-45-08
e-mail: hutor@chem.isu.ru

Кустова Ольга Викторовна
ведущий инженер
Лимнологический институт СО РАН
Россия, 664033, г. Иркутск,
ул. Улан-Баторская, 3
тел.: (3952) 61-87-51
e-mail: delete_21@mail.ru

Kustova Olga Viktorovna
Leading Engineer
Limnology Institute SB RAS
3, Ulan-Batorskaya st., Irkutsk, 664033,
Russian Federation
tel.: (3952) 61-87-51
e-mail: delete_21@mail.ru

Хахинов Вячеслав Викторович
доктор химических наук, профессор,
заведующий
кафедра экологии и природопользования
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, г. Улан-Удэ,
ул. Смолина, 24а
тел.: (3012) 64-53-65
e-mail: khakhinov@mail.ru

Khakhinov Vyacheslav Viktorovich
Professor, Doctor of Sciences (Chemical),
Head, Department of Ecology and Nature
Management
Buryat State University
24a, Smolin st., Ulan-Ude, 670000, Russian
Federation
tel.: (3012) 64-53-65
e-mail: khakhinov@mail.ru

Ульзетуева Ирина Дабаявна
кандидат географических наук,
ведущий инженер
Байкальский институт природопользова-
ния СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, Сахьяновой, 6
тел.: (3012) 43-42-59
e-mail: idulz@mail.ru

Ulzetueva Irina Dabaevna
Candidate of Sciences (Chemical)
Leading Engineer
Baikal Institute of Nature Management
SB RAS
6, Sahyanova st., Ulan-Ude, 670047, Russian
Federation
tel.: (3012) 43-42-59
e-mail: idulz@mail.ru

Горшков Александр Григорьевич
кандидат химических наук, доцент,
заведующий, лаборатория хроматографии
Лимнологический институт СО РАН
Россия, 664033, г. Иркутск,
ул. Улан-Баторская, 3
тел.: (3952) 61-87-51
e-mail: gorchkov_ag@mail.ru

Gorshkov Aleksandr Grigorevich
Candidate of Sciences (Chemical), Associate
Professor, Head
Laboratory of Chromatography
Limnology Institute SB RAS
3, Ulan-Batorskaya st., Irkutsk, 664033,
Russian Federation
tel.: (3952) 61-87-51
e-mail: gorchkov_ag@mail.ru