

Е.В. Ковалева, Л.А. Земнухова

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН
(г. Владивосток, Россия)*

Экотоксикологические свойства комплексных фторидных соединений сурьмы(III)

В последние десятилетия к тяжелым металлам – загрязнителям окружающей среды – иногда относят и металлоид Sb, поскольку антропогенная эмиссия сурьмы и ее токсичность создают определенные экологические проблемы. Однако при повышенном внимании исследователей к «традиционным» тяжелым металлам (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se) поведение этого поллютанта в настоящее время изучено мало. Конкретных экспериментальных данных о поведении координационных соединений сурьмы(III) с различными лигандами в биологических системах совершенно недостаточно для оценки экотоксикологической опасности, несмотря на использование препаратов на основе этого элемента в качестве лекарственных средств при лечении некоторых заболеваний человека. Актуальность настоящего сообщения обусловлена отсутствием систематизированных сведений о воздействии соединений трехвалентной сурьмы на живые организмы и необходимостью обобщения результатов исследования биологического действия комплексных фторидных соединений сурьмы(III), полученных в ходе проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН систематических исследований строения и свойств комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы химических элементов.

Ключевые слова: сурьма(III); фториды; комплексы; биологическое действие.

Введение

Химический элемент сурьма может проявлять четыре степени окисления (0, –3, +3, +5). Состояние (+3) наиболее стабильно и чаще встречается. В природе сурьма концентрируется в каменных углях, а также в составе минералов в комплексных рудах и осадочных породах. Содержание Sb в земной коре невысокое, тем не менее в местах природных (за счет выветривания горных пород и вулканической активности) и техногенных геохимических аномалий ее концентрации зачастую превышают фоновые во много раз.

Поскольку соединения сурьмы широко применяются в различных отраслях современной промышленности (ежегодная потребность индустрии России в сурьме к 2015 г. оценивалась в 12–15 тыс. т при собственной добыче около 5 тыс. т в год [1]), антропогенные источники попадания сурьмы

в окружающую среду многочисленны и разнообразны. В первую очередь это добыча, обогащение и сжигание углей [2], хранилища отходов при разработке полиметаллических месторождений [3], черная и цветная металлургии, приборостроение, отходы нефтехимических производств [4], золошлаки теплоэлектростанций и выпадение летучих соединений из атмосферы при сжигании углей и муниципальных отходов [5], выбросы передвижных источников загрязнения [6], сточные воды полимерных, стекольных, лакокрасочных, спичечных, красильных производств.

Однако содержание Sb в почве и воде возрастает не только вблизи сурьмяных рудников и в местах техногенного воздействия. Данные исследований загрязнения биосферы с использованием биологических маркеров свидетельствуют, например, что высокое обогащение сурьмой сфагновых мхов Вологодской области и лишайников Карелии связано в основном с осаждением аэрозольных частиц, поступивших в отдаленные районы в результате атмосферного переноса от многочисленных техногенных источников [7, 8]. Следствием поступления эолового материала путем дальнего и сверхдальнего ($> 10\,000$ км) атмосферного переноса является обнаружение повышенного, по сравнению со средними значениями в земной коре, содержания антропогенной сурьмы наряду с другими тяжелыми металлами в аэрозолях над морями российской Арктики и в снежном покрове дрейфующих льдин Северного Ледовитого океана [9, 10].

Сурьма, выведенная из воздуха и почв дождевыми осадками, а затем поверхностными и грунтовыми водами переносимая в водоемы, куда зачастую попадают и промышленные стоки с повышенным ее содержанием, представляет опасность для звеньев трофических цепей различных уровней [11–13]. Биологическая опасность сурьмы, попадающей в почву или воду, может увеличиваться или уменьшаться из-за образования комплексных соединений при возможном взаимодействии поллютанта с активными минеральными и органическими веществами. Поглощение элементов из окружающей среды организмами зависит как от химических форм вещества, его количества, сопутствующих элементов, так и от свойств организмов, контактирующих с ними [14].

Еще одна причина поступления избыточных количеств сурьмы в организм человека, возникшая в последние десятилетия, тоже имеет техногенный характер. Установлено повышение концентрации сурьмы в образцах бутилированных питьевых вод, обусловленное миграцией этого контаминанта из полиэтиленерефталатных упаковок, при производстве которых используется Sb_2O_3 [15].

Несмотря на то, что соединения сурьмы в течение нескольких столетий используются в косметологии и принадлежат к числу распространенных средств лечения некоторых паразитарных заболеваний, сведения по токсикологии сурьмы бедны и противоречивы [16]. Известно, что при накоплении сурьмы в организме она угнетает активность многих ферментов. Попадание соединений сурьмы в организм человека вследствие работы на вредном производстве или случайного употребления приводит, в зави-

симости от дозы, к острому или хроническому отравлению [17]. В то же время координационные соединения трехвалентной сурьмы вызывают интерес благодаря выявленным у некоторых из них цитостатическим и антибактериальным свойствам [18–22].

Проблема физиологического воздействия малых и сверхмалых количеств внешних повреждающих факторов чрезвычайно актуальна, поскольку в наше время остро стоят вопросы, связанные с выживанием людей, животных и растений в экстремальных экологических ситуациях. Учитывая тот факт, что координационные соединения сурьмы(III) являются перспективными в прикладном отношении веществами [23], необходимы знания об их влиянии на различные организмы. Тестирование ксенобиотиков по видам биологической активности – способности изменять функциональные возможности либо компонентов организма (*in vitro* или *in vivo*), либо живого организма в целом, либо сообщества организмов – необходимо для развития представлений о путях миграции химических соединений в биосфере и для целевого поиска лекарственных средств. В рамках проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН систематических исследований химии, строения и свойств комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы химических элементов были выполнены скрининговые испытания влияния комплексных фторидов Sb(III) на различные тест-объекты. Целью настоящей работы является обобщение накопленных результатов исследований биологического действия синтезированных соединений.

Результаты и их обсуждение

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на ассоциацию морских бактерий

Влияние комплексных фторидных соединений сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, таллия и аммония состава MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$), с протонированными катионами аминокислот жирного ряда аланина и валина состава $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)\text{SbF}_4$, $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbF}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)$, исходных для синтеза испытуемых соединений фторидов щелочных металлов и аммония, а также трехокиси и трифторида сурьмы на морской бактериоценоз бухты Рында (залив Петра Великого, Японское море) было оценено по методу диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [24, 25].

Все простые фториды MF ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$), SbF_3 и Sb_2O_3 являются ингибиторами по отношению к морскому бактериоценозу, величина зоны отсутствия роста (ЗОР) колоний бактерий меняется в области 10–15 мм. В группе же комплексных соединений сурьмы(III) вещества проявили различное действие: умеренную биоцидную активность по отношению к ассоциации морских бактерий продемонстрировали соединения MSb_2F_7

($M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$), $MSbF_4$ ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$) и M_2SbF_5 ($M = K, Tl$); соединения $KSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, Rb, Cs, NH_4$), напротив, стимулировали рост колоний некоторых бактерий, виды которых не идентифицировали.

Фторидные комплексы сурьмы(III) с аланином и валином не оказали значимого эффекта на развитие ассоциации морских бактерий. По-видимому, данные соединения не включаются в клеточный метаболизм тест-объектов [25].

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на патогенные микроорганизмы

Антимикробную активность соединений трифторида сурьмы с аминокислотами глицином, валином и серином, тетрафтороантимоната(III) калия и трифторида сурьмы определяли методом диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [26, 27]. В качестве тестовых культур использовались типовые штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий и дрожжей: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*.

По отношению к трем штаммам бактерий (*E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *B. subtilis*) явно выраженную биоцидную активность проявили комплексные соединения трифторида сурьмы с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора 0,01 M; по отношению к дрожжевым микроорганизмам *C. albicans* глициновый и сериновый комплексы – умеренную; на штамм золотистого стафилококка ни один комплекс токсического влияния не оказал. При десятикратном разбавлении растворов наблюдается явная дифференциация веществ по их действию на микроорганизмы. Так, ингибирующий эффект глицинового и валинового комплексов, производимый на штаммы *E. coli* и *B. subtilis*, сохраняется либо ослабляется, а серинового – совсем не проявляется. По-другому понижение концентрации соединений влияет на штамм *Ps. aeruginosa*: токсическое действие валинового и серинового комплексов не уменьшается, а глицинового – исчезает. Известно, что биологическое действие вещества зависит как от его природы (катиона), так и концентрации.

В качестве веществ сравнения в эксперимент были включены трифторид сурьмы и тетрафтороантимонат(III) калия, о влиянии которых на морской бактериоценоз и опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолейкоза человека) сообщалось в работах [24, 28]. Трехфтористая сурьма в обоих случаях проявила только ингибирующие свойства, действие же комплексного тетрафтороантимоната(III) калия в зависимости от концентрации может быть токсическим или, напротив, стимулирующим. По отношению к патогенным микроорганизмам *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* поведение SbF_3 и $KSbF_4$ при низкой концентрации тоже различно.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на водоросль *Ulva fenestrata*

Биологическое действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Ti}$) и исходных для синтеза трехоксида сурьмы, фторидов щелочных металлов и сурьмы(III) по отношению к водоросли *U. fenestrata* из фитобентосного сообщества бухты Патрокл (залив Петра Великого, Японское море) оценивали по влиянию испытуемых веществ на процессы фотосинтеза и дыхания растения [24, 25]. Результаты определения растворенного кислорода в морской воде аквариума с водорослями показали, что из группы простых веществ наиболее сильный альгицидный эффект оказывает фторид цезия, а наименьший – Sb_2O_3 (рис. 1).

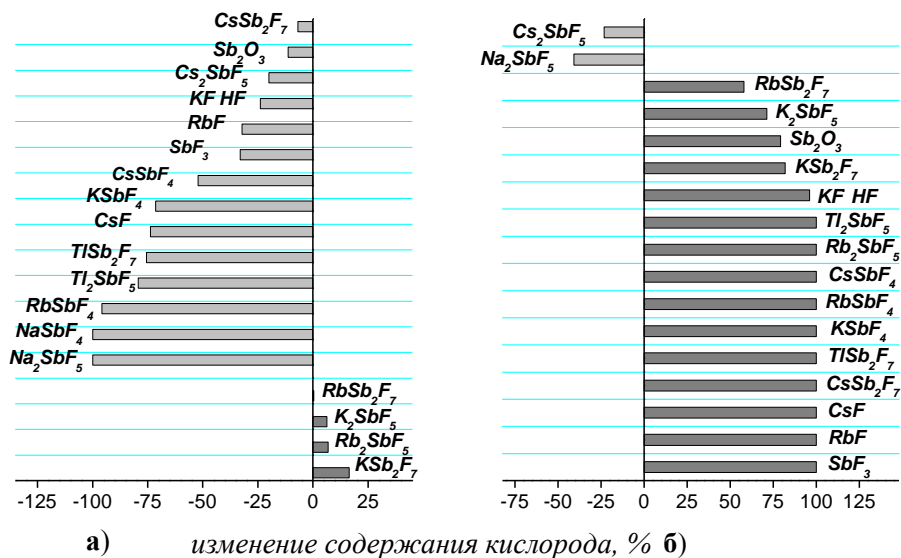


Рис. 1. Влияние фторидов щелочных металлов, оксида, фторида сурьмы(III) и комплексных фтороантимонатов(III) на процессы фотосинтеза (а) и дыхания (б) водоросли *U. fenestrata*

Комплексные фторидные соединения MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Ti}$), MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Ti}$), MF ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), SbF_3 и Sb_2O_3 ингибируют процесс фотосинтеза водоросли; альгицидный эффект зависит от состава комплекса и может увеличиваться или, наоборот, ослабляться по сравнению с исходными для их синтеза простыми соединениями. Так, например, интенсивность действия всех трех фторокомплексов сурьмы(III) с катионом Cs^+ меньше, чем CsF . Ряд токсичности для этих комплексов в сравнении с простыми соединениями выглядит следующим образом: $\text{CsF} > \text{CsSbF}_4 > \text{SbF}_3 > \text{Cs}_2\text{SbF}_5 > \text{CsSb}_2\text{F}_7$. В то же время процесс фотосинтеза водоросли под влиянием RbSbF_4 угнетается в большей степени, чем в присутствии RbF .

Четыре фторидных комплекса сурьмы(III) состава MSb_2F_7 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) стимулируют фотосинтез, наибольшее активизирующее действие оказывает KSb_2F_7 .

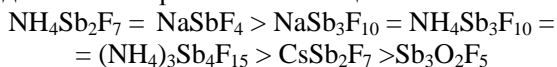
Процесс дыхания водоросли *U. fenestrata* также изменяется в зависимости от природы присутствующего в аквариуме вещества (см. рис. 1). В группе простых соединений наименьший эффект оказывает трехокись сурьмы, а в группе фторидных комплексных соединений – RbSb_2F_7 . Токсическое действие, проявляющееся в угнетении функции дыхания растения, обнаруживают только два фторидных комплекса сурьмы(III): M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$). Эти же соединения угнетают и процесс фотосинтеза. При этом соединение с катионом натрия более токсично на свету, с катионом цезия – в темноте. Остальные вещества, как простые, так и комплексные, вызывающие подавление функции выделения кислорода в процессе фотосинтеза, являются веществами, стимулирующими процесс дыхания водоросли.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на процесс макрообрастания

Биообрастание создает целый ряд проблем при эксплуатации судов и металлоконструкций в морской воде. Вещества, обладающие ингибирующим жизнедеятельность морских микро- и макроорганизмов действием, могут представлять интерес для разработчиков противообрастающих паст или красок. В связи с предположением наличия у фторидных комплексных соединений сурьмы(III) противообрастающих свойств было исследовано действие ряда фтороантимонатов(III) состава $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$, MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Ti}$) по отношению к морским обрастателям. Натурные испытания проводили на стендах, установленных в бухте Федорова (залив Петра Великого, Японское море), как описано в [25].

Динамику оседания организмов макрообрастания на пластины с покрытиями, содержащими в качестве добавок испытываемые фторидные комплексы сурьмы(III), наблюдали в летне-осенний (июнь–октябрь) сезон 2002 г. Водоросли в составе обрастания пластин не обнаружены. В сообществах обрастателей было зарегистрировано три вида животных: усоногие раки *Balanus improvisus*, трубчатые черви *Hydroides ezoensis*, корковые мшанки *Conopeum seurati*. Соотношение видов, оседающих на поверхность пластин с испытываемыми веществами, различалось: комплексные соединения, по-видимому, проявляли избирательную биоцидность по отношению к живым организмам. Наиболее токсичными по отношению к заселяющимся видам оказались комплексные соединения состава $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4$), MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и NaSbF_4 .

При оценке биомассы обрастания в сравнении с контрольными образцами покрытий без добавок можно построить ряд по силе влияния различных соединений на организмы сообщества:



Поверхность образцов с добавками гептафтородиантимонатов(III) рубидия и цезия оставалась незаселенной в течение 30 и 45 дней соответственно; по истечении периода наблюдения на пластинах были обнаружены единичные особи баянусов и трубчатых червей.

Образцы с добавками гептафтородиантимоната(III) аммония и тетрафтороантимоната(III) натрия, наоборот, в начальном периоде экспозиции были заселены баянусами совместно с трубчатыми червями, но постепенно количество особей на пластинах сокращалось, и при последнем осмотре зафиксировано незаселенное состояние обеих поверхностей. Для вида *Balanus improvisus*, являющегося доминирующим видом обрастания с растянутым периодом оседания, по-видимому, наиболее токсичными оказались $\text{Sb}_3\text{F}_2\text{O}_5$, $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, а также MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и NaSbF_4 . На корковые мшанки *Conopeum seurati* токсическое действие оказали все исследуемые вещества, за исключением M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$). По отношению к трубчатому червю *Hydroides ezoensis* биоцидное влияние проявили только $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ и NaSbF_4 .

На основании полученных данных координационные соединения сурьмы(III) состава $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, NaSbF_4 , $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и CsSb_2F_7 можно рассматривать в качестве перспективных компонентов для разработки противообрастающих покрытий.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на эмбрионы морского ежа Strongylocentrotus intermedius

Исследование биологического действия комплексных соединений MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$), MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$); M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) и трифторида сурьмы на эмбриогенез морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* (бухта Троица, залив Петра Великого, Японское море), проведенное авторами [28–30] в осенние сезоны (сентябрь) 1999 и 2002 гг., выявило наличие у них токсических свойств по отношению к тест-объекту.

Установлено, что все соединения, взятые в концентрациях водных растворов $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ М, в начале опыта останавливали развитие нормально оплодотворенных клеток морского ежа, а затем вызывали гибель эмбрионов. Исключение составило соединение NaSbF_4 (концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ М), в присутствии которого через 90 мин с момента оплодотворения обнаруживалось первое деление дробления клетки. Наблюдалась зависимость степени токсичности от состава вещества, а в ряду однотипных комплексных соединений сурьмы(III) – от природы внешнесферного катиона.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха К562

Изучение цитостатического действия комплексных фторидных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$,

NH₄, Tl) в сравнении с действием простых фторидов одновалентных металлов и аммония на опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолейкоза человека) проводили радиометрическим методом [28–30]. Результаты исследования показали, что простые фториды щелочных металлов и аммония в области низких концентраций водных растворов 10^{-5} – 10^{-2} М обладают стимулирующим жизнедеятельность опухолевых клеток эффектом, величина которого зависит от природы катиона и концентрации. При увеличении концентрации растворов до 10^{-1} М они демонстрируют токсическое действие, вызывая почти стопроцентную гибель опухолевых клеток. Трехфтористая сурьма SbF₃ в исследованном интервале концентраций ($6,25 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} М) проявляет только ингибирующие свойства, возрастающие с увеличением концентрации раствора. Практически полная гибель опухолевых клеток достигается при более низкой концентрации вещества (10^{-3} М) по сравнению с растворами MF.

Все комплексные тетрафтороантимонаты(III) продемонстрировали одинаковую тенденцию действия на опухолевые клетки: при концентрациях растворов ниже $1,1 \cdot 10^{-4}$ М соединения не только не токсичны, но и стимулируют развитие клеток, а при концентрациях выше $2 \cdot 10^{-4}$ М все вещества этого состава вызывают гибель свыше 50% клеток. Соединения M₂SbF₅ в диапазоне концентраций растворов $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ М так же, как и комплексные фториды состава MSbF₄, стимулируют рост клеток, причем раствор комплекса с катионом аммония ($2,5 \cdot 10^{-5}$ М) вызывает трехкратное его увеличение. В области концентраций растворов выше $2 \cdot 10^{-4}$ М все комплексные пентафтороантимонаты(III) проявляют токсическое действие. Гибель более 90% опухолевых клеток наблюдается при действии на них растворов с концентрацией вещества $5,0$ – $7,5 \cdot 10^{-4}$ М.

Гептафтородиантимонаты(III) цезия и таллия и NaSb₃F₁₀ проявляют ингибирующее действие и вызывают гибель 50% клеток при концентрациях выше $6,25 \cdot 10^{-5}$ М. Соединения с катионами рубидия и аммония подавляют развитие опухолевых клеток при более высоких концентрациях – выше 10^{-4} М, а при 10^{-3} М все вышеперечисленные соединения вызывают практически стопроцентную гибель опухолевых клеток. Стимулирующее действие на опухолевые клетки при концентрациях растворов ниже 10^{-4} М оказывают гептафтородиантимонаты(III) рубидия и аммония.

На диаграмме (рис. 2) показаны концентрации образцов, при которых общее количество опухолевых клеток в пробе сокращается на 50% относительно контроля (ЛК₅₀).

Полученные данные свидетельствуют о том, что все водные растворы фторидных комплексных соединений сурьмы(III) оказывают действие на опухолевые клетки K562, сила которого зависит от состава и концентрации вещества. Токсичность комплексных соединений сурьмы(III) выше, чем простых фторидов щелочных металлов и аммония, и, как правило, ниже SbF₃, за исключением NaSb₃F₁₀ и MSb₂F₇ (M = K, Cs), проявивших наибольшую токсичность.

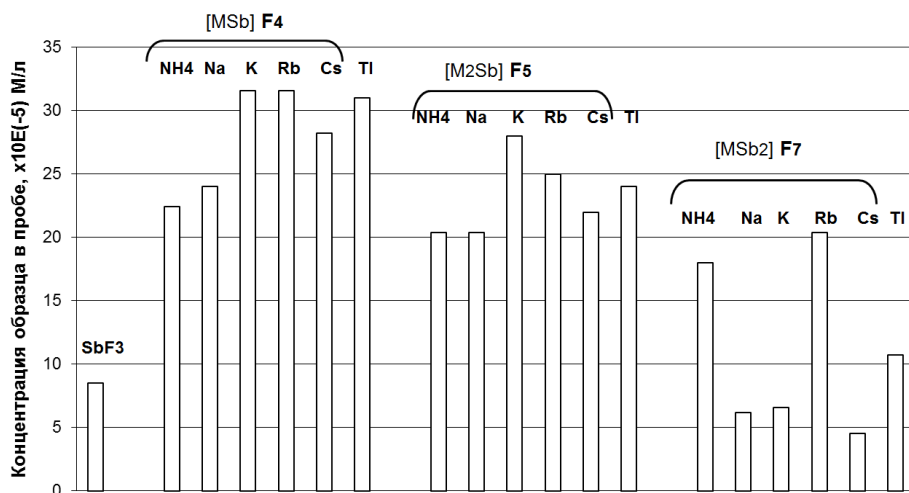


Рис. 2. Концентрация образцов, при которых подавляется 50% клеток крови K562 в пробе

В однотипных по составу группах фторидных комплексов сурьмы(III) наблюдается зависимость токсичности от природы катиона, за исключением соединений с NH_4^+ : все фтороантимонаты(III) аммония проявляют одинаковое действие.

Заключение

Скрининг влияния комплексных фторидов сурьмы(III) на различные биологические тест-объекты (микробиологические культуры, морские водоросли, эмбрионы морских ежей, морские обрастатели, опухолевые клетки) показал наличие как токсического, так и стимулирующего жизнедеятельность организмов эффекта в зависимости от природы вещества.

Степень влияния одного и того же по составу соединения разная в зависимости от биологического объекта. Полученные данные расширяют знания о свойствах комплексных фтороантимонатов(III) и могут быть полезными для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Литература

1. Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Смирнова О.К. Сурьма в почвообразующих горных породах и почвах Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2013. Т. 3. С. 30–38.
2. Власов П.А. Закономерности распределения сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донбасса // Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности : материалы I Междунар. науч. конф. / под общ. ред. С.В. Беспаловой. Донецк : Донецкий нац. ун-т, 2016. С. 308–311.
3. Epov M.I., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Karin Yu.G., Saeva O.P. Analysis of mine waste by geochemical and geophysical methods (a case study of the mine tailing dump of

- the Salair ore-processing plant) // *Geology and geophysics*. 2017. Vol. 58, № 12. P. 1543–1552.
4. Егорова Г.И., Александрова И.В., Егоров А.Н. Отходы нефтехимических производств / ТюмГНГУ. Тюмень, 2014. С. 48–52.
 5. Крылов Д.А. Воздействие микроэлементов от угольных ТЭС на окружающую среду и здоровье людей // *Энергия: экономика, техника, экология*. 2012. № 8. С. 9–16.
 6. Егорова О.С., Гоголь Э.В., Шипилова Р.Р., Тунакова Ю.А. Воздействие передвижных источников на качество атмосферного воздуха городов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 19. С. 71–74.
 7. Шевченко В.П., Филиппов Д.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л. Содержание тяжелых металлов в сфагновых мхах Вологодской области // *Современные проблемы науки и образования*. 2011. № 4. С. 51–58.
 8. Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Кутенков С.А., Виноградова А.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л., Иванова Ю.А., Филиппов А.С. Содержание тяжелых металлов в кустистых эпифитных лишайниках Карелии как индикатор атмосферного переноса загрязняющих веществ // *Современные проблемы науки и образования*. 2011. № 3. С. 42–49.
 9. Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic // *The Science of the Total Environment*. 2003. V. 306. P. 11–25.
 10. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Штайн Р., Горюнова Н.В., Кловиткин А.А., Кравчишина М.Д., Кривс М., Новигатский А.Н., Соколов В.Т., Филиппов А.С., Хаас Х. Распределение и состав нерастворимых частиц в снеге Арктики // *Проблемы Арктики и Антарктики*. 2007. № 75. С. 106–118.
 11. Мейсурова А.Ф. Содержание металлов в пробах воды из реки Тверца (Тверская область) // *Вестник Тверского государственного университета. Сер. Биология и экология*. 2016. № 4. С. 329–339.
 12. Кубатбеков Т.С., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М. Сурьма в природно-техногенных условиях биосферы: вода, почва, растения // *Вестник РУДН. Сер. Агрономия и животноводство*. 2012. № 4. С. 56–60.
 13. Шерматов С.М., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М.Т. Содержание тяжелых металлов в продуктах убоя овец естественных и трансформированных агроландшафтов // *Вестник Кыргызского национального аграрного университета им. К.И. Скрябина*. 2014. Т. 30, № 1. С. 93–96.
 14. Турбинский В.В., Бортникова С.Б. О соотношении мышьяка и сурьмы в биогеохимических провинциях как факторов риска здоровью // *Анализ риска здоровью*. 2018. № 3. С. 136–143.
 15. Shotyk W., Krachler M. Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 1560–1563.
 16. Keogan D.M., Jagoo R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C., Sengenito L.S., Branquinho M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents // *Dalton Trans.* 2018. V. 47, № 21. P. 7245–7255.
 17. Чонбашева Ч.К., Сулайманова Ч.Т. Хроническая сурьмяная интоксикация у работников современного производства Кыргызстана // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета*. 2014. V. 14, № 5. P. 188–190.
 18. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony(III/V) compounds with potential activity against tumor cells // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 153. P. 293–305.
 19. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation // *Polyhedron*. 2014. V. 67. P. 89–103.

20. Tiekink E.P.T. Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth // *Biological Chemistry of Antimony and Bismuth* / N. Yang, H. Sun. Chichester : Wiley & Sons, Ltd., 2011. P. 298–302.
21. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: the effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 58. P. 396–408.
22. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid // *Polyhedron*. 2019. V. 159. P. 239–250.
23. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Бровкина О.В., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) // *Электрохимия*. 2005. Т. 41, № 5. С. 560–572.
24. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. Исследование биологических свойств фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75, № 6. С. 971–975.
25. Ковалева Е.В. Синтез, строение и свойства фторсодержащих соединений сурьмы(III) : дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2004. 132 с.
26. Войт Е.И., Удовенко А.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с γ -глицином // *Журнал структурной химии*. 2019. Т. 60, № 4. С. 656–665.
27. Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Земнухова Л.А. Синтез, строение и свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2019. (в печати).
28. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxic effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin // *Strongylocentrotus intermedius* and Erlich carcinoma tumor cells : abstracts of papers, XVI Int. Symp. «Fluorine Chemistry». Duram, 2000. P. 1P–2.
29. Мамонтова В.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Токсическое действие фторидных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха и эмбрионы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* // *Исследовано в России*. 2004. Т. 7. С. 1222–1231.
30. Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Мамонтова В.А., Федорищева Г.А. Противоопухолевый препарат : патент РФ № 2298407, оп. БИ № 13, 10.05.2007.

Информация об авторах:

Ковалева Елена Викторовна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии Дальневосточного отделения РАН (Владивосток, Россия). E-mail: ev_kovalyova@mail.ru

Земнухова Людмила Алексеевна, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии Дальневосточного отделения РАН (Владивосток, Россия).

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 28–41. DOI: 10.17223/24135542/13/4

E.V. Kovaleva, L.A. Zemnukhova

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok, Russia)

**Ecotoxicological properties of antimony(III)
complex fluoride compounds**

In recent decades, metalloid Sb is sometimes classified as a heavy metal – environmental pollutant, since anthropogenic emission of antimony and its toxicity create

certain environmental problems. However, the increased attention of researchers is directed to the "traditional" heavy metals (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se), at the same time, the behavior of this pollutant is currently little studied. Specific experimental data on the behavior of antimony(III) coordination compounds with various ligands in biological systems is not enough for ecotoxicological hazard assessment, despite the use of this element-based drug in the treatment of some human diseases. The relevance of this message is due to the lack of systematic information concerning the effect of trivalent antimony compounds on living organisms, and the necessity of generalization of the research results of biological action of antimony(III) fluoride complex compounds, that were obtained in the course of systematic structure and properties study of the complex fluorides of the metals of groups III-V of the Periodic system of chemical elements, carried out in the Laboratory of rare metals chemistry of Institute of Chemistry Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

As test objects for screening studies of the biological effects of complex antimony(III) fluorides were used: associations of marine bacteria, seaweed *Ulva fenestrata*; embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius*. The biocidal effect on pathogenic microorganisms was evaluated against typical strains of gram-positive and gram-negative bacteria and yeast: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*. Cytostatic effect of complex fluoride compounds of antimony(III) was studied in relation to tumor cells K562 (human erythromyeloid leukemia cell line).

The results of screening of biological action of substances show that antimony(III) compounds can both inhibit and stimulate the vital activity of organisms. The degree of influence depends on the nature of the substance and the type of organism.

Key words: antimony(III), fluorides, complexes, biological action.

References

1. Jurgenson G.A., Solodukhina M.A., Smirnova O.K. The Stibium in Soil Formation Rocks and Soils of the Sherlovogorsk Mining District (East Transbaikalie). *Bulletin of ZabSU*. 2013, 3, 30–38.
2. Vlasov P.A. Regularities of the distribution of sulfide elements in coal and coal processing waste of the Donbass. Donetsk Readings 2016. Education, Science and the Challenges of the Present: Proceedings of the I Intern. scientific conf. under the general. ed. S.V. Bepalovoy. Donetsk: Donetsk national Univ., 2016, 308–311.
3. Epov M.I., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Karin Yu.G., Saeva O.P. Analysis of mine waste by geochemical and geophysical methods (a case study of the mine tailing dump of the Salair ore-processing plant). *Geology and geophysics*. 2017, 58(12), 1543–1552.
4. Egorova G.I., Alexandrova I.V., Egorov A.N. Waste of petrochemical industries; Tsogu: Tyumen, 2014; ss 48–52.
5. Krylov D.A. The impact of trace elements from coal-fired TPPs on the environment and human health. *Energy: economics, technology, ecology*. 2012, 8, 9–16.
6. Egorova O.S., Gogol E.V., Shipilova R.R., Tunakova Yu.A. The impact of mobile sources on urban air quality. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013, 16, 19, 71–74.
7. Shevchenko V.P., Filippov D.A., Gordeev V.V., Demina L.L. Contents Of Heavy Metals In Sphagnum Mosses Of Vologda Region. *Modern problems of science and education*. 2011, 4, 51–58.
8. Shevchenko V.P., Starodymova D.P., Kutenkov S.A., Vinogradova A.A., Gordeev V.V., Demina L.L., Ivanova Yu.A., Filippov A.S. Contents Of Heavy Metals In Fruticose Epiphytic Lichens Of Karelia As Indicator Of Atmospheric Transport Of Pollutants. *Modern problems of science and education*. 2011, 3, 42–49.

9. Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *The Science of the Total Environment*. 2003, 306, 11–25.
10. Shevchenko V.P., Lisitsyn A.P., Stein R., Goryunova N.V., Klyuvitkin A.A., Kravchishina M.D., Krives M., Novigatsky A.N., Sokolov V.T., Filippov A.S., Haas H. Distribution And Composition Of Particulate Matter In The Arctic Snow. *Problems Of the Arctic and Antarctic*. 2007, 75, 106–118.
11. Meysurova A.F. Metal Pollutants in the Waters of Tvertsa River (Tver Region, Russia). *Bulletin of TvSU. Series "Biology and Ecology"*. 2016, 4, 329–339.
12. Kubatbekov T.S., Aitmatov M.B., Ibraimkunov M. Antimony In Natural-Technogenic Conditions Of The Biosphere: Water, Soils, Plants. *Bulletin of RUDN University, a series of Agronomy and livestock*. 2012, 4, 56–60.
13. Shermatov S.M., Aitmatov M.B., Ibraimkunov M.T. The content of heavy metals in the products of slaughter of sheep of natural and transformed agrolandscapes. *Bulletin of the Kyrgyz National Agrarian University. K.I. Scriabin*. 2014, 30(1), 93–96.
14. Turbinsky V.V., Bortnikova S.B. Proportions Of Arsenic And Antimony In Biogeochemical Provinces As Health Risk Factors. *Health Risk Analysis*. 2018, 3, 136–143.
15. Shotyk W., Krachler M. Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1560–1563.
16. Keogan D.M., Jagoo R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C.; Sangenito L.S., Branquinha M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents. *Dalton trans.* 2018, 47, 21, 7245–7255.
17. Chonbasheva Ch.K., Sulaimanova C.T. Chronic Antimony Poisoning Among Workers Of The Recent Manufacture In Kyrgyzstan. *Bulletin of KRSU*. 2014, 14, 5, 188–190.
18. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony(III / V) compounds with potential activity against tumor cells. *J. Inorg. Biochem.* 2015, 153, 293–305.
19. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation. *Polyhedron*. 2014, 67, 89–103.
20. Tiekink E.P.T. *Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth in Yang N., Sun H. Biological Chemistry of Antimony and Bismuth*. Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2011, 298–302.
21. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity. *Mater. Sci. Eng. C*. 2016, 58, 396–408.
22. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid. *Polyhedron*. 2019, 159, 239–250.
23. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Brovkina O.V., Zemnukhova L.A., Sergienko V.I. Superionic conductivity in antimony(III) complex fluorides. *Electrochemistry*. 2005, 41(5), 560–572.
24. Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A., Nikitin V.M., Koryakova M.D., Speshneva N.V. Investigation of biological properties of antimony(III) fluoride complex compounds. *Zhurn. applied chemistry*. 2002, 75(6), 971–975.
25. Kovaleva E.V. Synthesis, structure and properties of fluorine-containing antimony(III) compounds: dis. ... cand. chem. sciences. Vladivostok, 2004, 132 p.
26. Voit E.I., Udovenko A.A., Kovaleva E. V., Makarenko N.V., Beleneva I.A., Zemnukhova L.A. Structure and properties of the molecular complex of antimony(III) fluoride with γ -glycine. *Zhurnal Strukturnoi Khimi*. 2019, 60(4), 656–665.

27. Kovaleva E.V., Makarenko N.V., Udovenko A.A., Zemnukhova L.A. Synthesis, structure and properties of antimony(III) fluoride complexes with amino acids. *Bulletin of the Far East*. 2019 (in print).
28. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxical effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin. *Strongylocentrotus intermedius* and *Erlich carcinoma tumor cells*. Abstracts of Papers, XVI Int. Symp “Fluorine Chemistry”: Duram (United Kingdom), 2000, 1–2.
29. Mamontova V.A., Zemnukhova L.A., Kovaleva E.V. Toxical effect of antimony(III) fluoride compounds on the Erlich carcinoma tumor cells and embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius*. *Investigated in Russia*. 2004, 7, 1222–1231.
30. Zemnukhova L.A., Kovaleva E.V., Mamontova V.A., Fedorishcheva G.A. - Anticancer drug. *Patent of the Russian Federation*. 2298407, op. BI No. 13, 05/10/2007.

Information about the authors:

Kovaleva Elena, Candidate of Chemical Sciences, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS (Vladivostok, Russia). E-mail: ev_kovalyova@mail.ru

Zemnukhova Lyudmila, Doctor of Chemistry, Professor, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS (Vladivostok, Russia).