

# КОРРЕКЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НЕБЛАГОПОЛУЧИЯ. ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

УДК 547.992.2:615.838.7:616-073.584

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГУМАТОВ МАГНИЯ И СЕРЕБРА ПЕЛОИДОВ

© 2010 Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, Ю.В. Жернов

Самарский государственный медицинский университет

Поступила в редакцию 30.09.2010

В статье рассмотрены возможности инфракрасной спектроскопии для исследования механизма взаимодействия гуминовых кислот пелоидов с катионами металлов. Проведено отнесение полос пропускания ИК-спектров гуматов магния и серебра. На основании полученных экспериментальных данных определен механизм взаимодействия металлов с гуминовыми кислотами. Установлена взаимосвязь природы катиона и характера связывания его с функциональными группами биополимера. Взаимодействие ионов серебра с гуминовыми кислотами имеет адсорбционный характер. Ионы магния преимущественно реагируют с карбоксильными группами с образованием солеобразных кластеров.

Ключевые слова: *гуминовые вещества, гуминовые кислоты пелоидов, инфракрасная спектроскопия, гумат магния, гумат серебра*

Пелоиды представляют собой конгломерат минеральной и органической составляющей и являются неотъемлемой частью природных экосистем, сформированных в гидротермальных условиях водоемов. Преобладающим лечебным фактором низкоминерализованных иловых сульфидных грязей являются гуминовые вещества, которые составляют до 80% от общего количества органических компонентов. Перспективными для медицинского использования являются наиболее подвижные фракции гуминовых веществ: гуминовые, гиматомелановые и фульвовые кислоты, которые различаются технологией извлечения из нативной грязи [1]. Они характеризуются высокой биологической активностью, и проявляют протекторные, антиоксидантные, противовоспалительные, иммуномодулирующие и репаративные свойства [2]. Гуминовые вещества относятся к полимолекулярным полидисперсным соединениям нестехиометрического состава, имеющим стохастическое строение и включающим в свою структуру большинство известных функциональных групп органических

соединений (карбонильные, карбоксильные, спиртовые, аминные и другие) [3]. Вышесказанное определяет широкий спектр химической активности гуминовых веществ за счет их способности к адсорбционным, ион-ионным и донорно-акцепторным взаимодействиям. Не являясь индивидуальным соединением, гуминовые вещества способны иммобилизовать соединения как неорганической, так и органической природы. Информация о механизме взаимодействия гуминовых веществ с ионами металлов в литературе имеет предположительный и противоречивый характер. Проблема исследования характера взаимодействия заключается в том, что макромолекулы гуминовых веществ способны депонировать ионы и молекулы посторонних веществ по различным типам взаимодействия. С одной стороны, как высокомолекулярные соединения, гуминовые вещества способны к адсорбции, а с другой стороны, гуминовые вещества за счет наличия кислород- и азотсодержащих функциональных групп могут проявлять свойства хелатных лигандов, вступая в процессы комплексообразования. Кроме того, присутствие в составе гуминовых веществ карбоксильных групп обуславливает их солеобразующую активность. Механизм взаимодействия компонентов системы при образовании гуматов представляет значительный научный интерес и в настоящее время интенсивно изучается как отечественными, так и зарубежными исследователями [4-6].

*Аввакумова Надежда Петровна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: navvak@mail.ru*

*Кривопалова Мария Ариевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: samchemy@yandex.ru*

*Жернов Юрий Владимирович, ассистент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: zhernov@list.ru*

Химический статус гуминовых веществ определяет их значительный потенциал как субстанций, имеющих широкий диапазон терапевтического действия. С целью придания гуминовым веществам определенной биологической активности их модифицируют, то есть вводят в состав активные компоненты, моделируя направленность воздействия. В частности, введение в состав гуминовых кислот ионов серебра обуславливает бактерицидное действие препаратов.

**Целью данного исследования** является изучение механизмов образования гуматов магния и серебра.

**Материалы и методы.** В качестве объекта исследования выбрали одну из фракций гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей – гуминовые кислоты (ГК), выделенные по методике [3]. Для получения гуматов исследуемых катионов использовали гуминовые кислоты в виде 0,1% (масс.) растворов при нейтральном значении водородного показателя. В раствор ГК вводили минимальный объем 0,1М растворов нитратов магния и серебра до начала коагуляции. Полученные осадки отфильтровывали через бумажный фильтр (белая лента) и промывали водой до отрицательной реакции на катионы металлов (проба с натрия хлоридом и с двузамещенным фосфатом аммония в аммиачной среде). Очищенные осадки высушивали при 20<sup>0</sup>С с принудительной вентиляцией. ИК-спектры полученных образцов были сняты на ИК-фурье спектрометре Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer. Образцы готовились прессованием таблеток с калия бромидом. Количественное определение металлов в составе гуматов определяли методом рентгенофлуоресцентного анали-

за с помощью энергодисперсионного анализатора БРА-18.

**Результаты и обсуждение.** Исследуемые гуминовые кислоты представляют собой темноокрашенные вещества, хорошо растворимые в щелочах, имеющие среднюю молекулярную массу 63000 а.е.м., степень бензоидности 33,6%, содержащие 53-56% (масс.) углерода, 4% (масс.) водорода и 38-39% (масс.) кислорода. Анализ спектра ГК (рис. 1) показывает наличие связанной ОН-группы с максимумом пропускания 3426-3450 см<sup>-1</sup>, и алифатические фрагменты (СН<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub>) с полосами пропускания в области 2920 и 2850 см<sup>-1</sup>. Карбонильная группа характеризуется полосой пропускания с частотой 1712 см<sup>-1</sup>. В области пропускания двойных связей С=С, входящих в состав олефиновых, еноновых и ареновых фрагментов, присутствует интенсивная полоса с максимумами 1618 см<sup>-1</sup>. Полоса имеет широкий профиль и, возможно, включает валентные колебания карбонила в амидной группе. Полоса пропускания при 1400 см<sup>-1</sup> связана с валентным колебанием карбонила в карбоксилат-анионе, а также с деформационными колебаниями С-Н связи в алифатических фрагментах. В спектре ГК присутствует интенсивный широкий максимум пропускания с частотой 1235 см<sup>-1</sup> (рис. 1), соответствующий колебанию ОН-группы, сопряженной с двойными связями. ИК-спектр гумата серебра (рис. 2) по положению основных полос пропускания, в целом, мало отличается от ИК-спектра гуминовой кислоты. Наблюдается смещение (на 6 см<sup>-1</sup>) полосы пропускания (1706 см<sup>-1</sup>) карбонильной группы в длинноволновую область, что связано, вероятно, с увеличением доли свободных карбоксильных групп в гумате серебра.

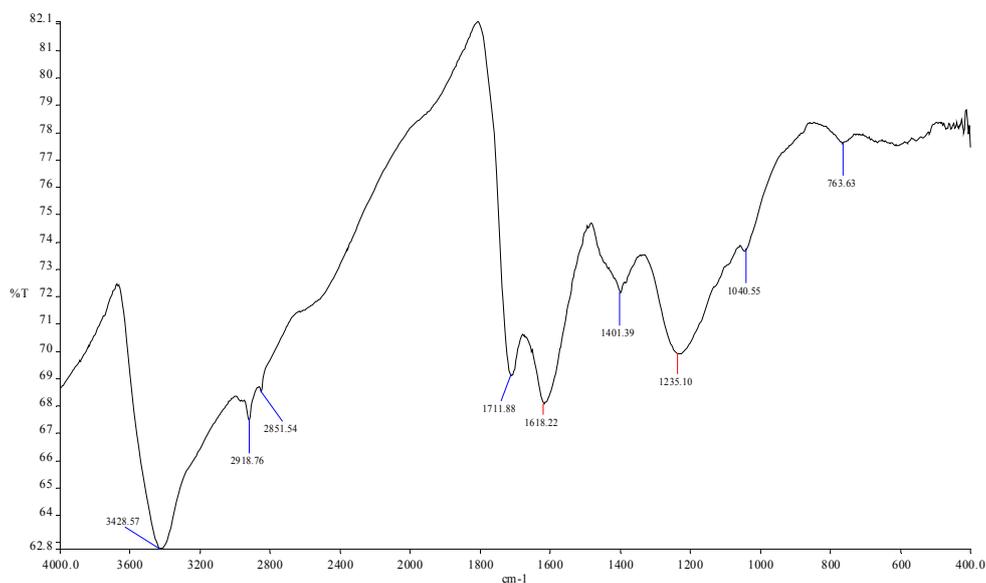


Рис. 1. ИК-спектр пропускания гуминовой кислоты

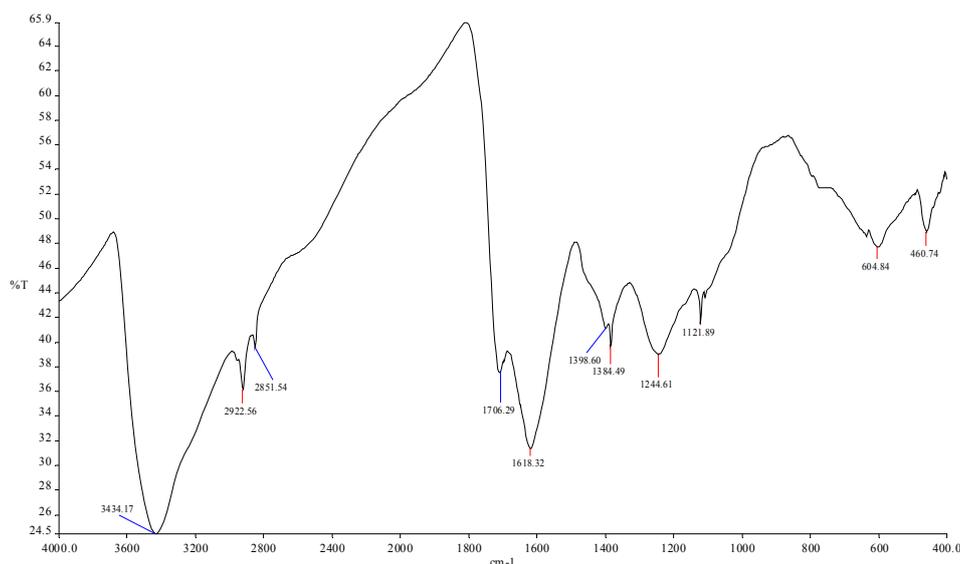


Рис. 2. ИК-спектр пропускания гумата серебра

ИК-спектр гумата магния имеет вид принципиально отличный от приведенных ранее спектров (рис. 1 и 2) и характеризуется наличием двух интенсивных полос пропускания в области  $1600\text{--}1300\text{см}^{-1}$  (рис. 3) и широкой полосы пропускания с частотой  $632\text{см}^{-1}$ , являющейся, по-видимому, результатом наложения многочисленных деформационных колебаний. Максимумы с частотами 1577 и  $1385\text{см}^{-1}$  отвечают, вероятно, колебаниям атомов карбоксильной группы в гумате магния.

Таким образом, на основании полученных в работе экспериментальных данных можно утверждать, что взаимодействие ионов серебра с гуминовыми кислотами имеет преимущественно адсорбционный характер. ИК-спектр гумата серебра содержит полосы пропускания характерные для функциональных

групп гуминовых кислот. По-видимому, взаимодействие ионов серебра с активными адсорбционными центрами гуминовых кислот связано с физическими характеристиками иона металла, представляющего собой мягкую кислоту Льюиса. Предложенный механизм подтверждается высоким содержанием серебра в адсорбционном комплексе  $\text{ГК}\cdot\text{Ag}^+$ . Согласно результатам БРА содержание серебра в гумате составляет 51% (масс.). Взаимодействие ионов магния с гуминовыми кислотами, по-видимому, имеет донорно-акцепторный и ионо-ионный механизм. Характерно уменьшение массовой доли ионов магния в комплексе  $\text{ГК}\cdot\text{Mg}^{+2}$  более чем в два раза по сравнению с содержанием серебра в соответствующем гумате. Согласно результатам БРА содержание магния в гумате составляет 21% (масс.).

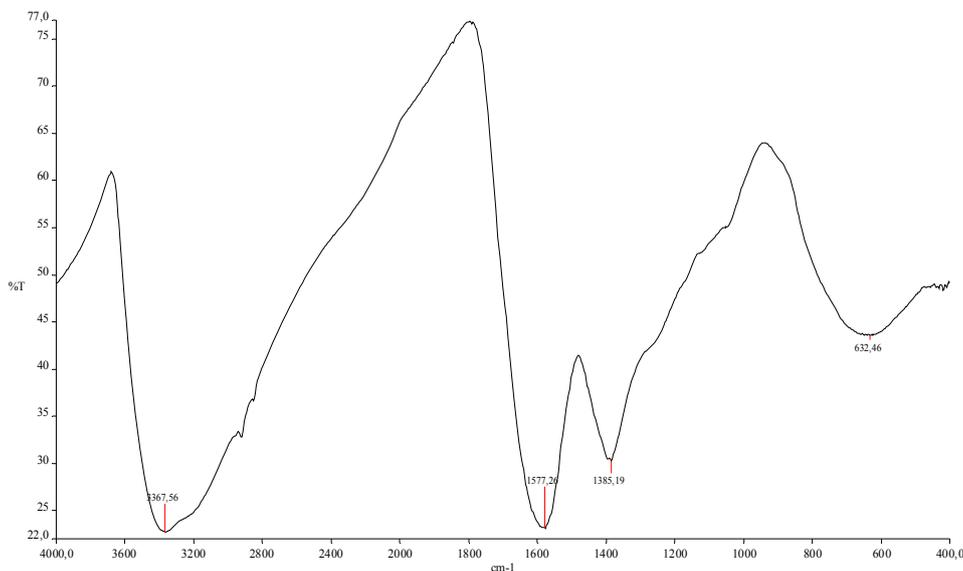


Рис. 3. ИК-спектр пропускания гумата магния

### Выводы.

1. Предложенный в работе спектральный способ оценки механизма взаимодействия металлов с гуминовыми веществами представляется информативным и перспективным в связи с тем, что относится к неразрушающим, то есть сохраняет нативную структуру объектов.

2. Адсорбционный характер взаимодействия  $Ag^+$  с гуминовыми кислотами обуславливает высокую биодоступность ионов и обеспечивает бактерицидную активность гумата.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аввакумова, Н.П. Пелоидопрепараты как средство повышения эффективности пелоидотерапии. Сообщение 2. Способ получения пелоидопрепаратов гуминового ряда / Н.П. Аввакумова, Е.К. Баталова, А.И. Агапов // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. 1999. № 2. С. 74-77.
2. Аввакумова, Н.П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей // Самарский государственный медицинский университет. Самара, 2002. С. 132.
3. Чуков, С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия // Санкт-Петербургский государственный университет, СПб., 2007. С. 142.
4. Chilom, G. Exploring the high-mass components of humic acid by laser desorption ionization mass spectrometry / G. Chilom, O. Chilom, J. Rice // Rapid Commune. Mass spectrometry. 2008. N 10. P. 1528-1532.
5. Попов, А.И. Свойства гуминовых веществ, определяющие их биологическую активность / А.И. Попов // Гуминовые вещества в биосфере: тезисы III Всероссийской конференции. – СПб. 2005. С. 42-43.
6. Kulikova, N.A. Detoxifying Ability of Coal Humic Acids and Their Hydroquinone Enriched Derivatives in relation to Copper under Field Conditions / N. Kulikova, V. Kholodov, G. Lebedeva et al. // From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances; Proceedings of the 14th International Meeting of the International Humic Substances Society. M.- SPb., 2008. V. III, Humus Sapiens. P. 761-765.

## IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF HUMATE MAGNESIUM AND SILVER PELOIDS

© 2010 N.P. Avvakumova, M.A. Krivopalova, Y.V. Zhernov

Samara State Medical University

The paper considers the possibility of infrared spectroscopy to study the mechanism of interaction of humic acids peloids with metal cations. Were assigned bandwidths of the infrared spectra of humates magnesium and silver. Based on the experimental data determine the mechanism of interaction of metals with humic acids. The interrelation between the cation and the nature of its binding with functional groups of the biopolymer. The interaction of silver ions with humic acids has adsorption character. Magnesium ions predominantly react with carboxyl groups to form salt-like clusters.

Key words: *humic substances, humic acid peloids, infrared spectroscopy, humats magnesium, humats silver*

*Nadezhda Avvakumova, Doctor of Biology, Professor, Head of the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: navvak@mail.ru*

*Mariya Krivopalova, Candidate of Biology, Associate Professor at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: samchemy@yandex.ru*

*Yuriy Zhernov, Assistant at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: zhernov@list.ru*