

УДК 57.083.37

ГУМАТЫ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2013 Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, М.Н. Глубокова, Е.Е. Катунина,
И.В. Фомин

Самарский государственный медицинский университет

Поступила в редакцию 20.05.2013

Получены гуматы кальция и бария пелоидов, и определено количественное содержание в них металлов. Качественная интерпретация полос ИК-спектров гуматов металлов позволил выявить основные функциональные группы соединений и доказательно отнести наиболее интенсивные полосы. Выявлена прямая пропорциональность интенсивности максимумов в области 1720-1615 см⁻¹ от количества металла в структуре гумата. Установлен характер взаимодействия ионов металла с функциональными группами гуминовых кислот. В первую очередь ионы металлов взаимодействуют с карбоксильными группами. После их полного связывания происходит взаимодействие ионов металла с гидроксильными группами гуминовых кислот.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, пелоиды, гуматы кальция и бария, ИК-спектры, карбоксильные группы, гидроксильные группы

Специфические органические вещества, выделенные из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей, условно подразделяются на три фракции – гуминовые, гиматомелановые и фульвовые кислоты. Деление основано на различиях в молярных массах фракций и особенностях их выделения [1]. Гуминовые кислоты пелоидов проявляют биологическая активность, в частности, антиоксидантное, репаративное, иммунопротекторное действие [2-5]. Поли-, гетерофункциональность, полидисперсность гуминовых кислот обуславливает их химическую активность и способность взаимодействовать с соединениями различного типа характера. Введение в состав гуминовых кислот ионов металла моделирует направленность воздействия гуматов. В литературе представлены работы по спектроскопии гуминовых веществ, в основном почвенного происхождения, имеющие описательный характер [7-9]. Наиболее интенсивные и

функционально значимые полосы спектров гуминовых веществ находятся в области 1600-1730 см⁻¹. Однозначная интерпретация полос затруднена, так как в рассматриваемой области спектра проявляются характеристические полосы многих функциональных групп, в том числе карбонильных групп различного окружения, ароматических и олефиновых фрагментов [9].

Цель работы: получение гуматов кальция, а также их количественная и качественная идентификация.

Объект исследования: одна из фракций гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей – гуминовые кислоты, которые были выделены по методике, приведенной в работе [6]. Сухое вещество растворяли в минимальном объеме 0,01 М раствора натрия гидроксида с последующим выдерживанием на водяной бане при температуре 40-60⁰С. Полученные темноокрашенные растворы отфильтровывали через бумажный фильтр и нейтрализовали раствором хлороводородной кислоты до нейтрального значения кислотности. Контроль водородного показателя осуществляли с помощью рН-метра. После нейтрализации раствор гуминовых кислот доводили дистиллированной водой до определенного объема для получения 1%-ных растворов.

Гуматы металлов получали путем добавления к 5 мл 1%-ного раствора гуминовых кислот 0,5 мл (серия А), 1 мл (серия Б) 10%-ных растворов нитратов кальция и бария. Была также приготовлена серия С растворов гуматов с использованием насыщенных растворов солей металлов. Во всех растворах наблюдалось образование

Аввакумова Надежда Петровна, доктор биологических наук, профессор кафедры 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

Глубокова Мария Николаевна, кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: glubokova_mn@mail.ru

Катунина Елена Евгеньевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: katuninaelena@yandex.ru

Фомин Игорь Викторович, кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. E-mail: samchemy@yandex.ru

нерастворимых гуматов металлов, которые выделяли фильтрованием. Полученные осадки промывали значительным объемом дистиллированной воды (100 мл) для удаления избытка ионов металлов. Количественное определение металлов в составе гуматов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного анализатора БРА-18, результаты приведены в табл. 1. ИК-спектры полученных образцов снимали на ИК-Фурье спектрофотометре Spektrum 100 фирмы Perkin Elmer. Образцы готовили прессованием таблеток с калия бромидом.

Таблица 1. Содержание металлов в гуматах пеллоидов (%масс.)

Металл	Са	Ва
серия А	8,9	18,1
серия Б	14,3	37,4
серия С	14,2	37,2

Обсуждение результатов. Содержание Са и Ва в образцах серии Б, полученных в условиях избытка солей металлов, равно 14,3 и 37,4%(масс.) соответственно (табл. 1). Это превышает количество металла в образцах серии А приблизительно в 1,6-2 раза. Следует отметить, что образцы гуматов серии С характеризуются таким же содержанием металла, что и гуматы серии Б. Это свидетельствует о максимальном насыщении функциональных групп гуминовых кислот ионами металлов при использовании условий их получения соответствующих серии Б. ИК-спектры гуматов кальция с различным содержанием металла приведены на рис. 1 и 2 и характеризуются существенными отличиями. В ИК-спектре гумата кальция с повышенным содержанием металла (серия Б) полоса с частотой 1712 см⁻¹ полностью исчезает, и проявляются два максимума с частотой 1575 см⁻¹ и 1410 см⁻¹, интенсивность которых резко увеличивается (рис. 2) по сравнению со спектром серии А.

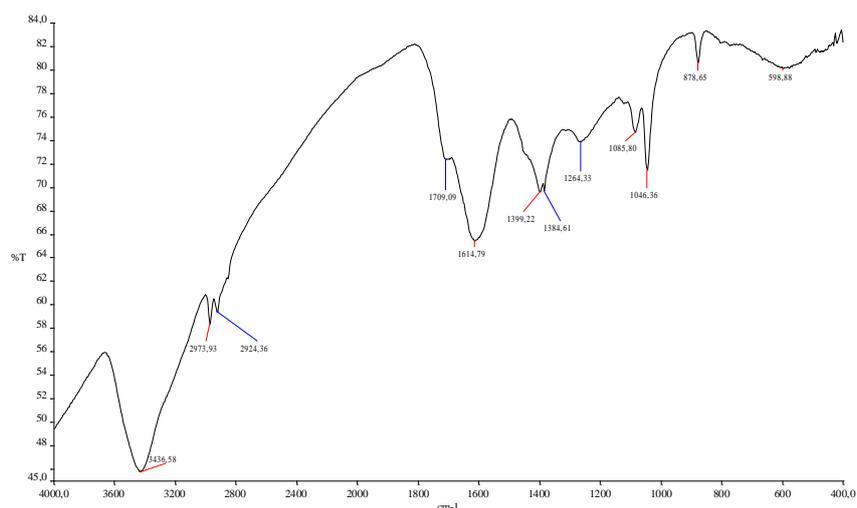


Рис. 1. ИК-спектр гумата кальция (содержание Са 8,9%масс.)

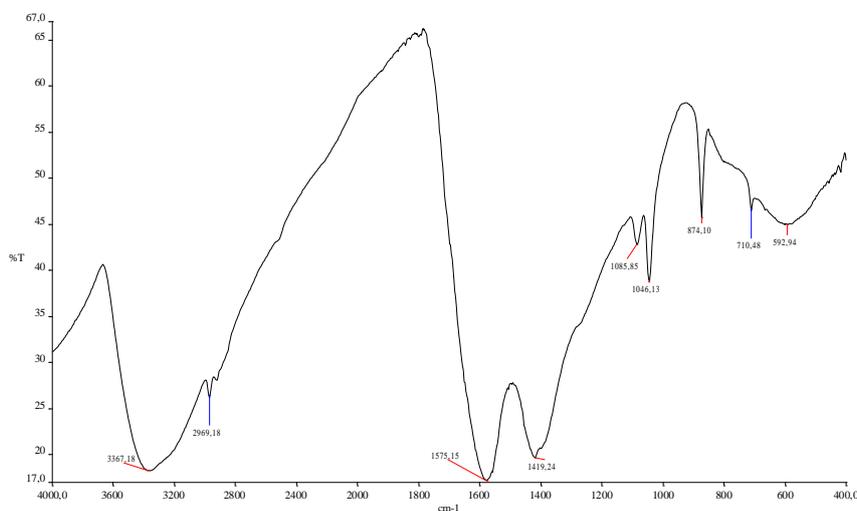


Рис. 2. ИК-спектр гумата кальция (содержание Са 14,3%масс.)

Увеличение интенсивности указанных пиков и симбатное уменьшение интенсивности полосы с частотой 1712 см^{-1} в ряду гуминовая кислота – гумат серии А – гумат серии Б позволяет отнести указанные полосы свободной карбоксильной группе и карбоксилат-иону соответственно. Следует отметить, что приведенное отношение полос не исключает наличие в структуре соединений олефиновых и ароматических фрагментов. Значительный по интенсивности пик с частотой 1410 см^{-1} можно отнести колебаниям С-О, координированных ионом кальция.

ИК-спектры гуматов бария в области частот $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ не имеют существенных отличий, за исключением небольшого перегиба в спектре серии А (рис. 3), обусловленного, по видимому, незначительным содержанием свободных карбоксильных групп. Серия интенсивных пиков в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в спектре гумата бария с повышенным содержанием металла (рис. 4) связан, вероятно, с колебаниями связей углерод-кислород, структурированных металлом.

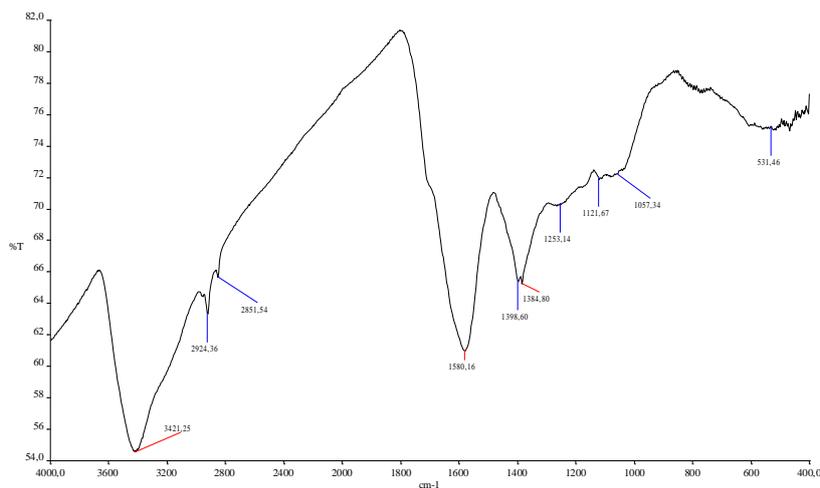


Рис. 3. ИК-спектр гумата бария (содержание Ва 18,1% масс.)

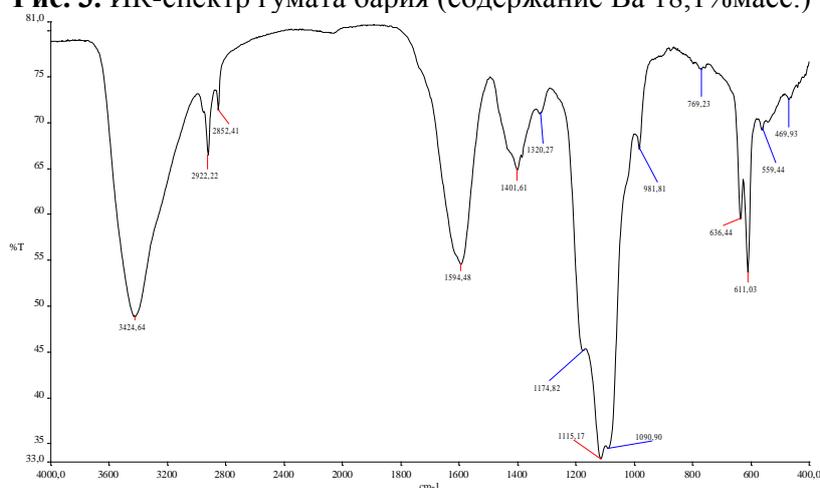


Рис. 4. ИК-спектр гумата бария (содержание Ва 37,4% масс.)

В коротковолновой области спектров гуматов кальция и бария в области $3440\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп. Алифатические фрагменты (метильные и метиленовые) проявляются пиками в области $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания С-Н-связей находятся в спектрах всех гуматов в интервале значений частот $1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1-4). Следует отметить, что алифатическая часть структуры гуматов после взаимодействия с ионами металлов не претерпевает существенных изменений, и полосы

колебаний связей С-Н в ИК-спектре гуматов металлов имеют такой же вид, как в спектре гуминовой кислоты [6]. Таким образом, анализ спектров полученных в работе гуматов Са и Ва свидетельствует, что полоса с частотой $1610\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ отвечает карбоксилат-иону, а в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ – гидроксигруппам соединений.

Выводы:

1. Получены гуматы Са и Ва на основе низкоминерализованных иловых сульфидных грей.

2. Определено количественное содержание металлов в составе гуматов.

3. Проведено отнесение наиболее интенсивных и функционально значимых полос ИК-спектров гуматов пелоидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аввакумова, Н.П. Амфифильность гумусовых кислот как фактор гомеостазалечебных грязей / Н.П. Аввакумова, Е.Е. Катунина, М.А. Кривопалова и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т.11, №1. С. 1253-1255.
2. Аввакумова, Н.П. Рациональное использование отработанной лечебной грязи / Н.П. Аввакумова, Е.Е. Катунина, М.Н. Глубокова // Процессы, технологии, оборудование и опыт переработки отходов и вторичного сырья: материалы 3 Всерос. научн.-практ. конф. – Самара, 2008. С. 84-87.
3. Аввакумова, Н.П. Антиоксидантные свойства гуминовых веществ пелоидов / Н.П. Аввакумова, А.Я. Герчиков, В.Р. Хайруллина, А.В. Жданова // Химико-фармацевтический журнал. 2011. №3. С. 50-51.
4. Аввакумова, Н.П. Влияние гуминовых веществ пелоидов на процессы свободнорадикального окисления / Н.П. Аввакумова, А.В. Жданова, М.Н. Глубокова, Ю.В. Жернов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук// 2011. Т.13 (39). №1(8). С. 1960-1963.
5. Аввакумова, Н.П. Про- и антиоксидантные свойства гуминовых кислот пелоидов / Н.П. Аввакумова, М.Н. Глубокова, М.А. Кривопалова, А.В. Жданова // Экология и жизнь: сб. ст. 16 Междунар. научн.-практ. конф. – Пенза, 2010. С. 6-9.
6. Аввакумова, Н.П. Некоторые особенности функционально-группового состава гумусовых кислот пелоидов / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, И.В. Фомин, А.В. Жданова // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2010. №11. С. 24-27.
7. Чимитдоржиева, Г.Д. Гумус и гуминовые кислоты черноземов юго-восточного Забайкалья (Читинская область) / Г.Д. Чимитдоржиева, Д.Б. Аюрова, Д.Б. Андреева // Почвоведение. 2008. № 2. С. 168-172.
8. Вишнякова, О.В. Гуминовые кислоты лугово-черноземных мерзлотных почв Забайкалья / О.В. Вишнякова, Г.Д. Чимитдоржиева // Почвоведение. 2008. №7. С. 805-809.
9. Чуков, С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб., 2007. 180 с.

CALCIUM AND BARIUM HUMATES: SYNTHESIS, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

© 2013 N.P. Avvakumova, M.A. Krivopalova, M.N. Glubokova, E.E. Katunina,
I.V. Fomin

Samara State Medical University

Calcium and barium peloids humates are received, and quantitative content of metals in them is defined. High-quality interpretation of strips of humates IR-spectrums of metals allowed to reveal the main functional groups of compounds and evidential carry the most intensive strips. Direct proportionality of maximums intensity in the field of $1720-1615\text{ cm}^{-1}$ from amount of metal in humate structure is revealed. Nature of interaction of metal ions with functional groups of humic acids is established. First of all ions of metals interact with carboxyl groups. After their full interlinking there is an interaction of metal ions with hydroxyl groups of humic acids.

Key words: *humic acids, peloids, calcium and barium humates, IR-spectrums, carboxyl groups, hydroxyl groups*

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

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

Maria Glubokova, Candidate of Pharmacy, Senior Lecturer at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: glubokova_mn@mail.ru

Elena Katunina, Candidate of Biology, Associate Professor at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: katuninaelena@yandex.ru

Igor Fomin, Candidate of Biology, Senior Lecturer at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry. E-mail: samchemy@yandex.ru