

УДК 57.083.37.056

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЬВАТОВ БАРИЯ И ЦИНКА ПЕЛОИДОВ

© 2014 Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, М.Н. Глубокова, И.В. Фомин

Самарский государственный медицинский университет

Поступила в редакцию 06.10.2014

Получены фульваты бария и цинка пелоидов и определено количественное содержание в них металлов. Качественная интерпретация полос ИК-спектров фульватов металлов позволил выявить основные функциональные группы соединений. Установлен характер взаимодействия ионов металла с функциональными группами фульвокислот, которые взаимодействуют как с карбоксильными группами, так и с гидроксигруппами фульвокислот.

Ключевые слова: фульвокислоты, пелоиды, фульваты, барий, цинк, ИК-спектр

Специфические органические вещества, выделенные из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей, обладают высокой биологической активностью, что делает их перспективной субстанцией для лекарственных веществ. Наибольший интерес представляют компоненты кислотного происхождения – гумусовые кислоты. Это сложные по составу природные органические соединения, характеристика которых может быть дана с использованием комплекса физико-химических методов и включает элементный состав, качественное и количественное содержание функциональных групп, среднюю молекулярную массу. Гумусовые кислоты пелоидов 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 исследуются достаточно активно и проявляют биологическую активность, в частности, антиоксидантное, репаративное, иммунопротекторное действие и [2-6]. Информация в литературе о фульвовых кислотах пелоидов крайне незначительна.

Цель работы: получение фульватов цинка и бария, их идентификация по элементному составу и ИК-спектрам.

Объект исследования: одна из фракций гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей – фульвовые кислоты, представляющие собой водорастворимую во всем диапазоне кислотности фракцию гумусовых кислот

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

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

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

Фомин Игорь Викторович, кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры общей, биоорганической и биологической химии

низкоминерализованных иловых сульфидных грязей. Полученные образцы фульвовых кислот обладают высокой степенью зольности, составляющей около 1/3 массы. Данные элементного анализа фульвовых кислот пелоидов (табл. 1) показывают, что массовая доля углерода составляет $31,2 \pm 0,1\%$ в расчете на беззольное вещество. Анализ элементного состава гумусовых кислот показывает, что степень обуглероженности фульвовых кислот по сравнению с гуминовыми кислотами меньше 1,7-1,8 раза. Содержание кислорода в фульвовых кислотах почти в 1,4 раза выше, чем и гуминовых кислотах и составляет $52,5 \pm 2,2\%$. Следует отметить, что в образцах фульвовых кислот присутствует сера в количестве $5,8 \pm 0,03\%$, что превышает содержание ее в гуминовых кислотах приблизительно в 2,4 раза. Выявлено также наличие незначительного количества фосфора – $2,55 \pm 0,13\%$

Фульваты металлов получали путем добавления к 5 мл 1% раствора фульвовых кислот 10% растворов нитратов бария и цинка до образования осадков, которые выделяли фильтрованием. Полученные осадки промывали значительным объемом дистиллированной воды (100 мл) для удаления избытка ионов металлов. Количественное определение металлов в составе фульватов проводили методом рентгенофлюоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного анализатора БРА-18. Содержание цинка и бария в фульватах пелоидов составляет 7,8% масс. и 35,2% масс. соответственно. ИК-спектры полученных образцов снимали на ИК-Фурье спектрофотометре Spektrum 100 фирмы Perkin Elmer. Образцы готовили прессованием таблеток с калия бромидом.

Обсуждение результатов. Для доказательного отнесения полос в ИК-спектрах фульватов металлов на рис. 1 приведен ИК-спектр фульвовой кислоты, который имеет вид типичный для гумусовых кислот пелоидов и содержит полосы поглощения, отвечающие проявлению колебаний карбоксильной группы и карбоксилат-иона с частотами 1722 и 1636 см^{-1} соответственно. В коротковолновой области спектров в области 3440-3480 см^{-1} присутствует полоса, соответствующая валентным

колебаниям ОН-группы, причем структурированный профиль пика в фульватах металлов свидетельствует о связанном характере гидроксогрупп. Алифатические фрагменты (метильные и метиленовые) проявляются пиками в области 2850-2950 см^{-1} . Деформационные колебания С-Н-связей

находятся в спектрах в интервале значений частот 1370-1400 см^{-1} (рис. 1-3). Изменения в спектрах в области 1722-1620 см^{-1} вполне типично отражают происходящие в структуре фульвовых кислот изменения.

Таблица 1. Элементный состав гумусовых кислот (в расчете на беззольное вещество)

Препарат	Зольность, %	Содержание элементов, %				
		С	Н	N	S	O
фульвокислоты	30,20±0,6	31,20	5,90	2,10	5,77	52,48
гуминовые кислоты	0,79±0,02	52,70	3,50	4,30	2,40	37,10

Пик с частотой 1722 см^{-1} , отвечающий колебаниям свободных СООН- групп в спектре фульвовых кислот (рис. 1), превышает интенсивность полосы, соответствующей колебаниям карбоксилат-иона, почти в 1,5 раза. В спектре фульватов полоса с частотой 1722 см^{-1} полностью исчезает (рис.2, 3) при одновременном увеличении интенсивности полосы при 1636 и 1594 см^{-1} для фульватов цинка и бария соответственно. Это свидетельствует о полном связывании карбоксильных групп ионами металлов.

Спектр фульватов в области 1050-1220 см^{-1} существенно отличается по сравнению со спектром фульвовых кислот. Широкая полоса пропускания в

указанной области спектра (рис. 1-3) приблизительно одинаковой интенсивности в фульватах смещена на 100 см^{-1} в длинноволновую часть спектра. По-видимому, смещение связано с усилением координации группировки С-О-Н за счет комплексных взаимодействий гидроксогрупп и ионов металла. В спектрах фульватов металлов (рис.2, 3) интенсивность полосы, соответствующей деформационным колебаниям О-Н с частотой около 1400 см^{-1} , резко увеличилась по сравнению с таковой в спектре фульвокислот (рис. 1), что также отражает активные взаимодействия кислородсодержащих фрагментов макромолекул с ионами металлов.

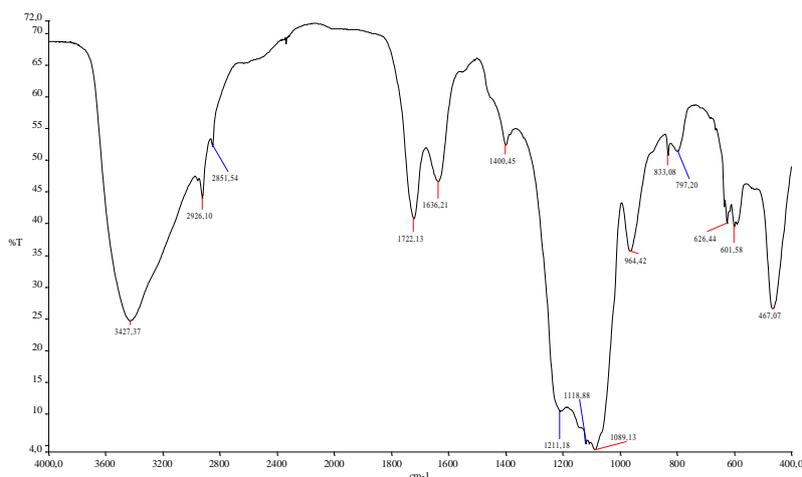


Рис. 1. ИК-спектр фульвовых кислот

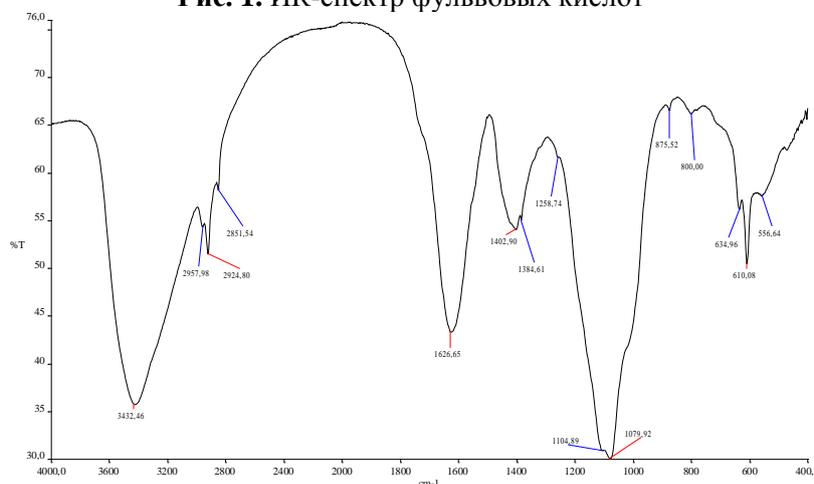


Рис. 2. ИК-спектр фульвата цинка

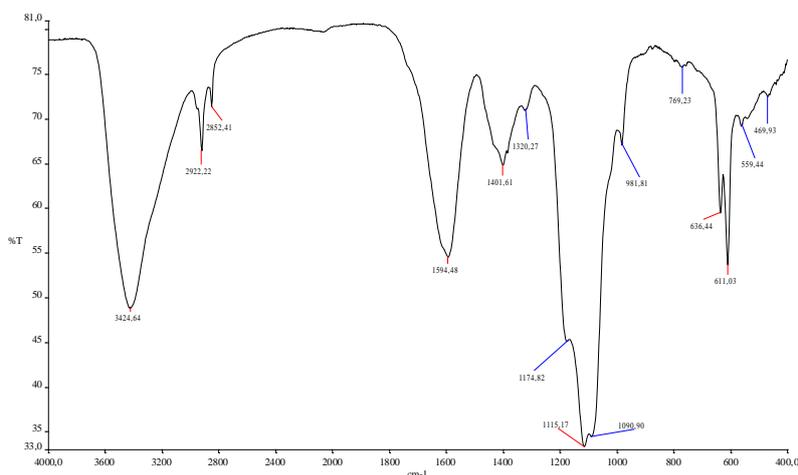


Рис. 3. ИК-спектр фульвата бария

Таким образом, сравнительный анализ спектров полученных в работе фульватов цинка, бария и фульвокислот свидетельствует, что полоса с частотой 1720 см^{-1} отвечает колебаниям свободной карбоксильной группы, с частотой 1610 см^{-1} – карбоксилат-иону, а пик в области 1245 см^{-1} – гидроксигруппам фульвокислот. Следовательно, в структуре фульвокислот присутствует как свободная карбоксильная группа, так и ее ионизированная форма.

Выводы:

1. Получены фульваты цинка и бария на основе низкоминерализованных иловых сульфидных грядей.
2. Определено количественное содержание металлов в составе фульватов.
3. Проведено отнесение наиболее интенсивных и функционально значимых полос ИК-спектров фульватов 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 (6). 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 // Химико-фармацевтический журнал. 2011. №3. С. 52-53.
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 Международ. 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.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF FULVATES BARIUM AND ZINC OF PELOIDS

© 2014 N.P. Avvakumova, M.A. Krivopalova, M.N. Glubokova, I.V. Fomin

Samara State Medical University

It was obtained fulvates barium and zinc peloids and quantified their metal content. Qualitative interpretation of IR-spectra of metals fulvates identified main functional groups of compounds. The nature of ions interaction with metal of functional groups of fulvic acids that interact with both carboxyl groups and hydroxyl groups with fulvic acids.

Key words: *fulvic acid, peloids, fulvates, barium, zinc, IR-spectra*

Nadezhda Avvakumova, Doctor of Biology, Professor, Head of the Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry Department. E-mail: navvak@mail.ru; Maria Krivopalova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry Department. E-mail: samchemy@yandex.ru; Maria Glubokova, Candidate of Pharmacy, Associate Professor at the Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry Department. E-mail: glubokova_mn@mail.ru; Igor Fomin, Candidate of Biology, Senior Lecturer at the Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry Department