

УДК 547.992.2:615.838.7:616-073.584

КОМПОНЕНТЫ ИЛОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГРЯЗЕЙ - ГУМАТЫ. СПОСОБЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

© 2015 М.А. Кривопалова, Н.П. Аввакумова, М.Н. Глубокова, А.В. Жданова, С.Х. Шарипова

Самарский государственный медицинский университет

Поступила в редакцию 03.06.2015

Получены гуматы калия и кальция пелоидов, определено количественное содержание в них металлов. Анализ ИК-спектров гуматов позволил доказательно отнести наиболее интенсивные полосы в области $1720-1110\text{ см}^{-1}$. Проведено доказательное отнесение полос спектров и проведен сравнительный анализ основных полос гуматов и гуминовой кислоты. Полученные результаты могут быть использованы для разработки количественного анализа состава пелоидов.

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

В настоящее время биопротекторная роль гуминовых веществ почв и водоемов общеизвестна. Характеризуясь поли-, гетерофункциональностью, высокой молярной массой, гуминовые вещества обладают универсальной химической активностью и способны взаимодействовать как с ионами различных металлов, так и с органическими веществами [1-4]. Это свойство гуминовых веществ является базовым для реализации протекторной роли рассматриваемых соединений в природных биогеоценозах. Иловые сульфидные грязи имеют существенные отличия от гуминовых веществ почвенного происхождения в силу особенностей их генезиса. Формируясь в водоемах в восстановительных условиях максимальной гидротермальности, гуминовые вещества пелоидов обладают антиоксидантной активностью [5-6] и способны нейтрализовать как свободные радикалы, так и окислители различной этиологии. Функционирование биосистем водоемов в значительной мере зависит от буферной активности гуминовых веществ, которая не безгранична. В литературе информация о количественных характеристиках металлопротекторного действия гуминовых кислот пелоидов и механизмах их взаимодействия практически отсутствует. Представляя собой смесь органических высокомолекулярных соединений, гуминовые

вещества пелоидов делятся на три большие группы по способу выделения и значению молярных масс – гуминовые, гиматомелановые и фульвовые кислоты [7].

Цель исследования: доказательное отнесение полос ИК спектров гуматов калия и кальция, позволяющее оценить состояние гуминовых веществ водоемов и степень их загрязненности.

Проблема определения металлоемкости гуминовых кислот, а также разработки метода контроля качества субстанции состоит в многокомпонентности этого сложного природного объекта. Методика выделения гуминовых кислот из нативной грязи [7] предполагает определенную деструкцию макромолекул, учесть степень которой не представляется возможным. В связи с этим проблема оценки качества и степени загрязненности иловых грязей является весьма актуальной. Современными неразрушающими методами физико-химического анализа соединений являются спектральные методы, в частности, метод ИК-спектроскопии. В литературе представлены работы по спектроскопии гуминовых веществ в основном почвенного происхождения, имеющие описательный характер [8-9]. Наиболее интенсивные и функционально значимые полосы спектров гуминовых веществ находятся в области $1600-1730\text{ см}^{-1}$. 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].

Материалы и методы. Объектом исследования явилась одна из фракций гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей – гуминовые кислоты, которые были выделены по методике [7]. Сухое вещество растворяли в минимальном объеме $0,01\text{М}$ раствора натрия гидроксида с последующим выдерживанием на водяной бане при температуре $40-60^\circ\text{C}$.

Кривопалова Мария Ариевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии. samchetyu@yandex.ru

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

Глубокова Мария Николаевна кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии.

Жданова Алина Валитовна, кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель кафедры общей, бионеорганической и биоорганической химии

Шарипова Сафия Хакимовна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии фармацевтического факультета

Полученные темнокрашенные растворы отфильтровывали через бумажный фильтр и нейтрализовали раствором соляной 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 гуминовой кислоты 1 мл насыщенных растворов нитратов калия или кальция. В растворе с хлоридом кальция наблюдалось образование нерастворимого гумата. В растворе с хлоридом калия осадкообразование отсутствовало. Гумат калия выделяли высаливанием из раствора путем добавления 5 мл этанола с концентрацией 96%. Полученные осадки отфильтровывали и промывали значительным

объемом дистиллированной воды (гумат кальция) или спиртом (гумат калия) для удаления избытка ионов металлов. Количественное определение металлов в составе гуматов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного анализатора БРА-18. ИК-спектры полученных образцов снимали на ИК-Фурье спектрофотометре Spektrum 100 фирмы Perkin Elmer. Образцы готовили прессованием таблеток с калия бромидом.

Результаты и их обсуждение. Содержание ионов кальция и калия, полученных в условиях насыщенных растворов солей металлов, равно **14,3 и 22,7%(масс.)** соответственно. ИК-спектры гуматов кальция и калия приведены на рис. 1, 2. Спектры гуматов характеризуются существенными отличиями от спектра исходной гуминовой кислоты, приведенного на рис. 3.

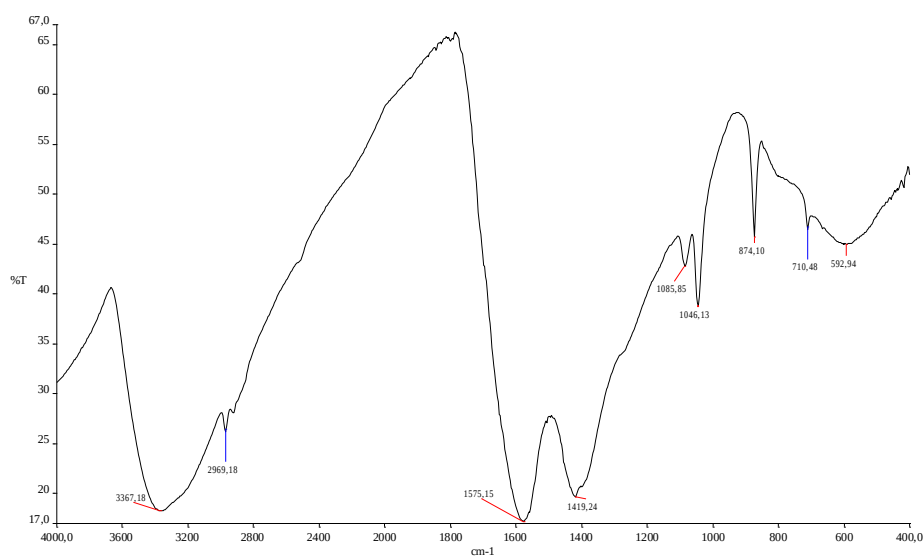


Рис. 1. ИК-спектр гумата кальция (содержание Са 14,3% масс.).

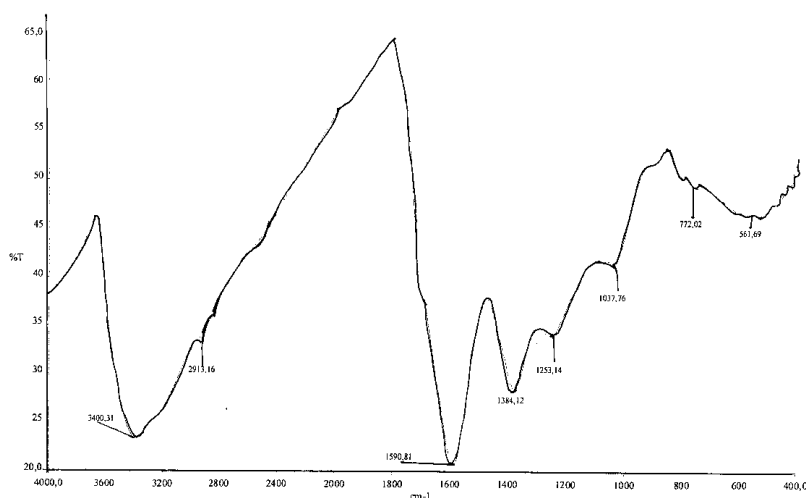


Рис. 2. ИК-спектр гумата калия (содержание К 22,7 % масс.).

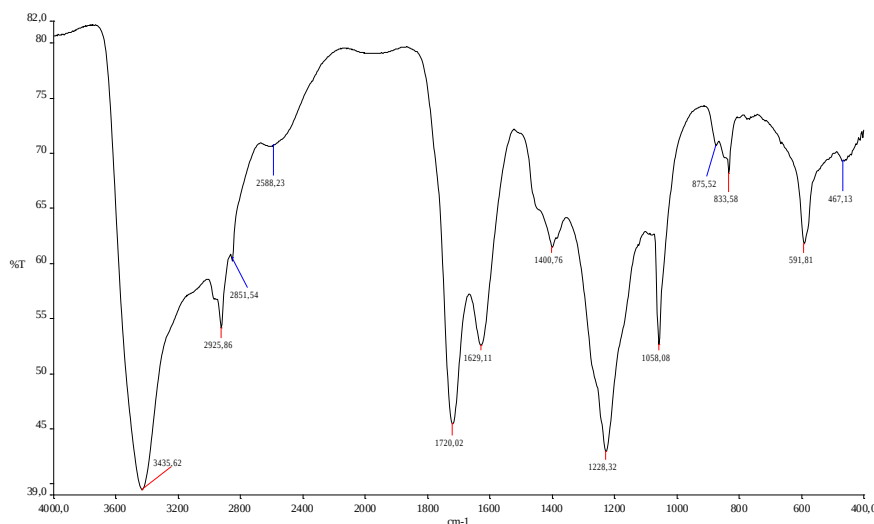


Рис. 3. ИК-спектр гуминовой кислоты

ИК-спектр гуминовой кислоты содержит в области 1712 и 1618 см^{-1} два наиболее интенсивных пика. Если отнесение первого не вызывает сомнений и связано с наличием в составе кислоты свободных карбоксильных групп, то вторая полоса интерпретируется неоднозначно и большинство исследователей связывает с ней ароматические, и олефиновые фрагменты [9]. В области $1400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ проявляются пики малого разрешения, соответствующие деформационные колебания C-O, C-C колебаниям с частотой 1400 и 1235 см^{-1} . В ИК-спектре гумата кальция полоса с частотой 1712 см^{-1} , соответствующая колебаниям свободной карбоксильной группы гуминовых кислот полностью исчезает, и проявляются два новых значительных по интенсивности максимума с частотой 1575 см^{-1} и 1419 см^{-1} (рис. 1). Увеличение интенсивности пика с частотой 1575 см^{-1} и исчезновение полосы с частотой 1712 см^{-1} позволяет отнести указанную полосу карбоксилат-иону. Следует отметить, что значительный по интенсивности пик с частотой 1419 см^{-1} , можно отнести колебаниям связки C-O, координированной ионами кальция. С этим связано смещение пика на 20 см^{-1} в низкочастотную область значений. В спектрах гумата кальция пик с частотой 1245 см^{-1} практически нивелируется, в связи с чем, его можно отнести к колебаниям связей углерод-кислород гидроксигрупп пелоидов. Остальные полосы спектров в рассматриваемой области принадлежат колебаниям связей углерод-углерод алифатической части молекул.

Спектр гумата калия (рис. 2) имеет сходство со спектром гумата кальция. В ИК-спектре гумата калия полоса свободной карбоксильной группы с частотой 1712 см^{-1} проявляется в виде маловыраженного перегиба на склоне максимума с частотой 1590 см^{-1} , интенсивность которого резко увеличилась по сравнению со спектром гуминовой кислоты (рис. 3). Увеличение интенсивности пика с частотой 1590 см^{-1} и симбатное уменьшение

интенсивности полосы с частотой 1712 см^{-1} также позволяет отнести указанный пик к колебаниям карбоксилат - иона. Ярко выраженный максимум с частотой 1384 см^{-1} , по-видимому, показывает колебания C-O, связанных с ионом калия ион - ионным взаимодействием. В области 1253 см^{-1} в спектре гумата калия отчетливо проявляется полоса, присутствующая также в спектре гуминовых кислот и отвечающая деформационным колебаниям спиртовых гидроксидов.

В коротковолновой области спектров гуматов кальция и калия в области $3440\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям OH-группы, причем выраженный профиль пика свидетельствует о связанном характере гидроксогрупп за счет образования водородных связей. Алифатические фрагменты (метильные и метиленовые) проявляются пиками в области $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания C-H-связей находятся в спектрах всех гуматов в интервале значений частот $1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2). Следует отметить, что приведенное отнесение полос не исключает наличие в структуре соединений олефиновых и ароматических фрагментов.

Таким образом, сравнительный анализ спектров полученных в работе гуматов калия и кальция и гуминовой кислоты 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 соединений. Полученные результаты позволяют предположить, что между ионами калия, кальция и карбоксильной группой присутствует ион-ионное взаимодействие. Наличие в спектре гумата калия полосы, отвечающей свободным спиртовым гидроксидом, и высокое содержание калия в гумате ($22,7\%$ масс.) может отражать силы слабого взаимодействия ионов калия с макромолекулами гуминовых кислот адсорбционного типа.

Выводы:

1. Получены гуматы калия и кальция, определено количественное содержание металлов в составе гуматов.
2. Проведено доказательное отнесение наиболее интенсивных и функционально значимых полос ИК-спектров гуматов калия и кальция пеллоидов.
3. Полученные результаты могут использоваться для разработки количественного определения металлов в гуминовых веществах с помощью ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аввакумова, Н.П. Некоторые особенности функционально-группового состава гумусовых кислот пеллоидов / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, А.В. Жданова, И.В. Фомин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11, №1. С. 1253-1255.
2. Аввакумова Н.П. Труды IV Всероссийской конференции: «Гуминовые вещества в биосфере» / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, М.Н.Глубокова, Е.Е. Катунина// М., 19-21 декабря 2007. С. 1033-1036.
3. Аввакумова, Н.П. Оценка металлосвязывающей способности гумусовых кислот / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, А.В.Жданова// Сборник статей XVIII Международной научно-практической конференции «Экология и жизнь» - Пенза, 2010. С. 5-7.
4. Аввакумова, Н.П. ИК-спектроскопическое изучение гуматов магния и серебра пеллоидов / Н.П. Аввакумова, М.А.Кривопалова, Ю.В.Жернов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т.12, №1(8). С. 612-615.
5. Аввакумова, Н.П. Исследование антиоксидантной активности гуминовых кислот амперометрическим методом / Н.П. Аввакумова, А.В. Жданова, М.А. Кривопалова // Мат-лы междуна. науч. конф. по аналитической химии и экологии. – Алматы: КазНУ, 2010. С. 215-216.
6. Аввакумова, Н.П. Исследование антиоксидантной активности гуминовых кислот пеллоидов амперометрическим и хемилюминесцентным методом. / Н.П. Аввакумова, Е.Е. Катунина, А.В. Жданова / Вестник КазНУ. Серия химическая. 2010. №4 (60). С. 215-216.
7. Аввакумова, Н.П. Способ получения биологически активной субстанции гуминовых кислот из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей / Н.П. Аввакумова, М.А. Кривопалова, И.В. Фомин// Патент РФ. №2480224 от 12.01.11. – Бюлл. №34 от 12.03.11 6 с.
8. Chilot, G. Exploring the high-mass components of humic acid by laser desorption ionization mass spectrometry /G. Gilot, O. Gilot, J. Race// Rapid Commun. Mass spectrometry, 2008. №10.P.1, 528-1532.
9. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. – СПб., 2007. 345 с.

COMPONENTS OF SILT SULFIDE MUDS - HUMATES. METHODS OF IDENTIFICATION

© 2015 М.А. Krivopalova, N.P. Avvakumova, M.N. Glubokova, A.V. Zhdanova, S.H. Sharipova

Samara State Medical University

The humates of potassium, calcium peloids are received, the quantitative maintenance of metals in their structure is defined. The analysis of IR spectrum of humates allowed to spend demonstratively reference of strips in a frequency range 1720-1710 cm^{-1} with the various maintenance of metals. Detect direct proportional dependence of intensity of maxima with frequencies of 1720 and 1615 cm^{-1} from quantity of metal in structure humat is found. The sequence of interaction of metals with functional groups of humic acids peloids is defined. Carboxyl groups of macromolecules are the most active in linkage of metal ionss; further the interaction of metal ions with the hydroxyl groups of humic acids is coming.

Key words: humic acids, peloids, humates of potassium and calcium, IR spectrum, carboxyl group, hydroxyl group

Maria Krivopalova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry

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

Maria Glubokova, Candidate of Pharmacy, Associate Professor at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry

Alina Zhdanova, Candidate of Pharmacy, Senior Lecturer at the Department of Common, Biononorganic and Bioorganic Chemistry

Safia Sharipova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Chemistry at the Pharmaceutical Faculty