

## РАЗДЕЛ III ХИМИЯ

УДК 631.414-417 + 544.169

*Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А.,  
Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С.*  
Институт экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск)

### ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЕРХОВОГО ТОРФА АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

*K. Bogolitsyn, T. Boitsova, I. Kuznetsova, N. Larionov,  
I. Palamarchuk, A. Aksyonov, O. Brovko*  
Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of RAS (Arkhangelsk)

### COMPLEXATION AND SORPTION PROPERTIES OF HUMIC ACID EXTRACTED OUT OF ARKHNGELSK PEAT

*Аннотация.* В работе приведены результаты экспериментальных исследований функционального, элементного состава, молекулярно-массовых характеристик компонентов гуминовых кислот, выделенных из верхового торфа Архангельской области. Обсуждаются вопросы взаимосвязи сорбционных и комплексообразующих свойств гуминовых кислот с их структурно-функциональными особенностями. На основании исследований по сорбции гуминовыми кислотами ионов свинца и кадмия доказана принципиальная возможность использования данных растительных биополимеров в качестве сорбентов тяжелых металлов. Представлены результаты исследований комплексообразующих свойств гуминовых кислот. В целом перспективность проведения систематических исследований в области полимерных комплексов и сорбционных свойств гуминовых кислот определяется для Архангельской области значительными ресурсами торфа, возможностью создания на их основе доступных и эффективных функциональных полимерных материалов различного значения.

*Ключевые слова:* торф, гуминовые кислоты, сорбция, комплексообразование, полиэлектролит.

*Abstract.* Data on the experimental studies of functional and ultimate composition, as well as on molecular-mass distribution of humic acids extracted out of oligotrophic peat bog of the Arkhangelsk region are presented in the given paper. Problems of dependence of sorption and complexing properties of humic acids on their structural and functional composition are discussed. Based on the studies of sorption activity of humic acids towards mercury and cadmium ions the possibility of utilization of the humic acids as heavy metals' sorbents has been proved. Data on the studies of complexing properties of humic acids is presented. Globally, prospective of the complex studies of the polymer complexes and sorption properties of humic acids is based on the large distribution of peat bogs in the Arkhangelsk region, which makes it possible to develop effective and functional polymer materials for different purposes on their basis.

*Key words:* peat, humic acid, sorption, complexation, polyelectrolyte.

---

© Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С.  
Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы (ГК № 16.740.11.0159).

Гуминовые кислоты (ГК) наряду с фульвовыми относятся к наиболее обширному и реакционноспособному классу природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. ГК образуются в природных средах в результате химического и биологического разложения растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [7]. В основе этого процесса лежит отбор кинетически устойчивых структур и объединение их в макромолекулы случайным образом. Наличие в молекулах ГК широкого спектра кислородсодержащих функциональных групп, таких, как карбоксильных, фенольных и алифатических гидроксильных, карбонильных и др. в сочетании с присутствием ароматических фрагментов обуславливает их способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи. Благодаря этому ГК, с одной стороны, активно участвуют в миграции тяжелых металлов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде. С другой стороны, они являются самоорганизующимися анионными полифункциональными полиэлектролитами (ПЭ), обладают ценными коллоидно-химическими свойствами, в частности выступают в роли природной матрицы для иммобилизации ферментов.

Одной из фундаментальных проблем химии растворов природных многоатомных молекул является установление взаимосвязи между их структурой и физико-химическими свойствами. Поэтому актуальной задачей является изучение макролигандных свойств ГК, благодаря которым они играют важную роль в процессах самоочищения водных и почвенных экосистем, связывая как тяжелые металлы, так и органические экотоксиканты [7].

Широкое распространение торфяных болот в Архангельской области обуславливает необходимость изучения ГК как потенциальных источников получения разнообразных органических соединений и установле-

ния взаимосвязи между функциональным составом, строением ГК и их реакционной способностью.

**Цель исследования:** изучить зависимость сорбционных и комплексообразующих свойств ГК, выделенных из верхового торфа Архангельской области, от их структурно-функциональных особенностей.

#### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбраны ГК, выделенные из верхового торфа Архангельской области согласно методике, изложенной в работе [6].

Функциональный анализ ГК проведен с использованием общепринятых методик [2; 1]. Элементный анализ ГК проведен на установке Elementar Vario Micro CUBE, а молекулярная масса (ММ) ГК определена методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на установке Gibson Abimed. Определения проводились в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Для сравнения молекулярно-массовых характеристик выделенных препаратов использовался коммерческий образец ГК фирмы Aldrich (ГК-AL), полученный из леонардита.

Исследования сорбции ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  (токсичных металлов, относящихся к d- и p-элементам соответственно) из водных растворов их солей проводили в статических условиях в системе сорбент – модельный раствор при соотношении 1:200 при pH 3,0. Диапазон концентраций ионов  $Cd^{2+}$  составил 10,9 – 1000,0 мг/л, а ионов  $Pb^{2+}$  9,0 – 907,7 мг/л. Равновесную концентрацию ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре novAA 315 (Analytik Jena AG).

Для изучения поведения макромолекул ГК в растворах навеску ГК растворяли в небольшом количестве 0,1 н NaOH. Полученный раствор гумата натрия (ГNa) доводили дистиллированной водой до значения pH 7.

Потенциометрические измерения проводили на pH-метре 211 производства *Hanna instruments* с комбинированным стеклянным электродом HI 1131B в качестве измеритель-

Таблица 1

**Характеристика ГК, выделенных из верхового торфа**

Наименование показателей		Характеристика
Выход, %		38,3
Внешний вид		порошок
Цвет		темно-коричневый
Зольность, %		8,9±0,5
Элементный состав ГК, %	N ± Δ	2,3±0,2
	C ± Δ	51,5±3,9
	H ± Δ	4,7±0,2
	S ± Δ	2,1±0,1
	O ± Δ	39,4±0,2
Н/С		1,09
О/С		0,57

Таблица 2

**Содержание функциональных групп ГК верхового торфа**

Функциональная группа	Содержание, %
-COOH + -OH	5,98 ± 0,68
-COOH	4,67 ± 0,17
-OH	1,31 ± 0,06
-OCH <sub>3</sub>	6,13 ± 0,07

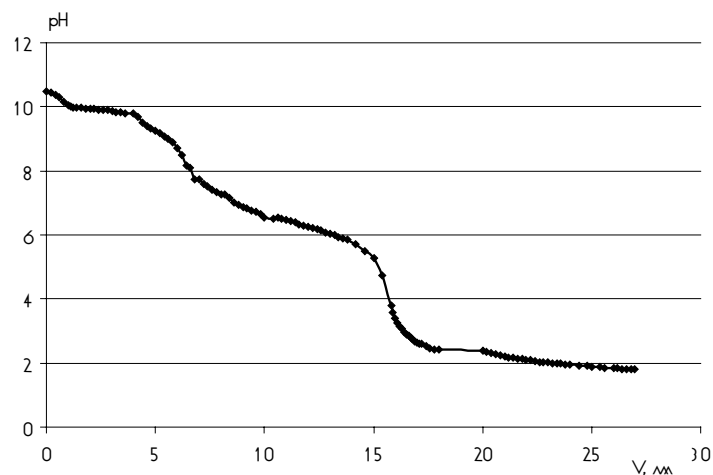


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования раствора ГНа.

Таблица 3

**Молекулярно-массовая характеристика ГК**

Образец	Mw, кДа	Mn, кДа	Mw/Mn
ГК	36,7	5,4	6,9
ГК-AL	13,6	3,3	4,1

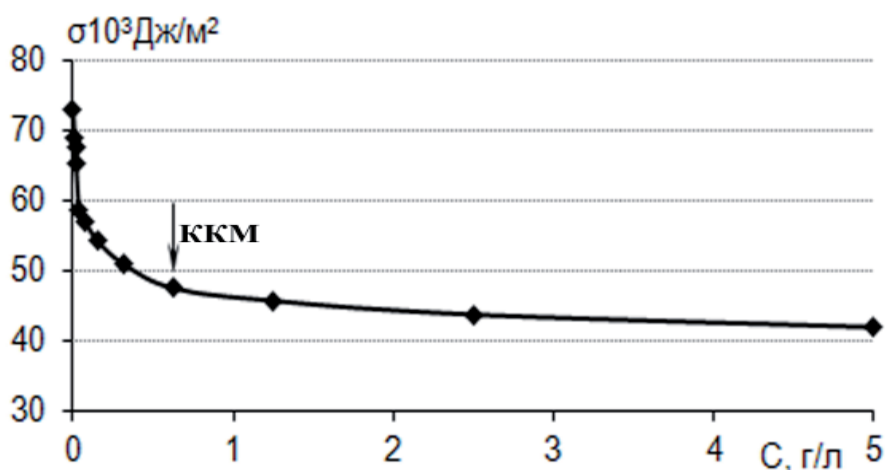


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения ГНа от концентрации.

ного.

Поверхностное натяжение растворов полимеров и комплексов определяли методом тензиометрии (метод Вильгельми по отрыву пластинки от границы раздела фаз) при температуре 22 °С. Доверительный интервал измерения поверхностного натяжения для растворов составляет  $\pm 0,2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

#### Обсуждение результатов

Для оценки химических свойств гуминовых кислот, как и любого биополимера, прежде всего необходим анализ элементного и функционального состава. Выделенные препараты содержат 8,9 % минеральных компонентов, в органической части преобладает углерод и кислород (табл. 1). На основании данных по массовому содержанию элементов были рассчитаны атомные соотношения – Н/С, О/С, позволяющие оценить структуру полимера, содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп. В выделенных образцах величина Н/С (1,09) свидетельствует о том, что в структуре гуминовых кислот в равной степени присутствуют как ароматические, так и алифатические фрагменты с линейным строением [5].

Для объяснения и прогнозирования химического поведения ГК и их реакционной способности по отношению к полярным и

ионным соединениям необходима информация о количественном содержании основных функциональных групп. Полученные результаты показывают, что ГК, включающие в свою структуру как ароматические, так и алифатические фрагменты, характеризуются высоким содержанием функциональных групп (табл. 2).

На рис. 2 приведен график обратного потенциометрического титрования раствора ГНа. Наличие двух точек эквивалентности в слабокислой и слабощелочной среде на кривой потенциометрического титрования свидетельствует о присутствии в макромолекуле ГНа различных по природе и по силе функциональных групп (–СООН и –ОН). Основные области диссоциации карбоксильных и фенольных гидроксильных групп характеризуются рК 4,4 и 9,2 соответственно (рис. 2), что согласуется с литературными данными [9].

Одной из важных характеристик ГК, определяющих их поведение в растворах, способность к миграции в природной среде, взаимодействие с ферментными системами, является молекулярная масса. В табл. 3 приведены молекулярно-массовые характеристики ГК, полученные методом геле-проникающей хроматографии. В сравнении с препаратом ГК-АЛ, гуминовые кислоты, выделенные из верхового торфа имеют более

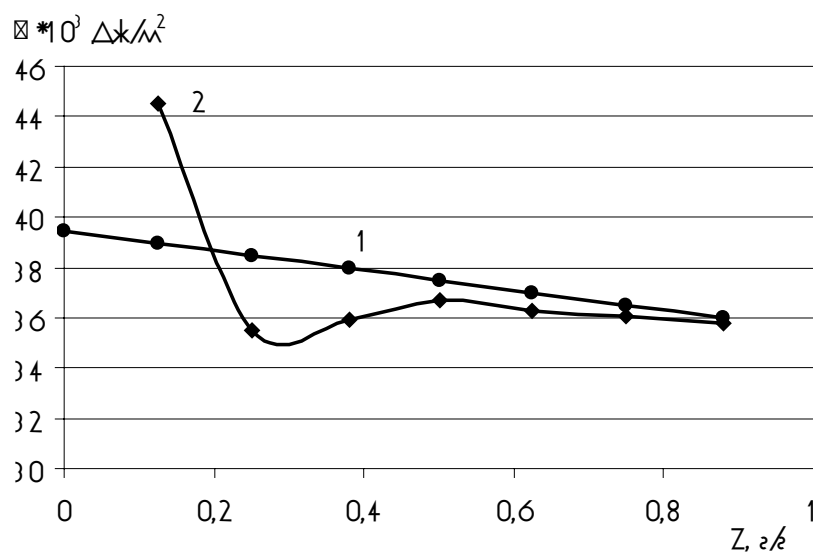


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения гетерогенной системы ЦПБ– ГNa от состава реакционной смеси (Z): 1 – аддитивная расчетная зависимость; 2 – экспериментально полученная кривая

высокую среднемассовую ММ ( $M_w$ ) и степень полимолекулярности ( $M_w/M_n$ ).

Поскольку ГК имеют сложный химический состав, их структурные фрагменты можно условно разделить на гидрофильные (ионогенные функциональные группы) и гидрофобные (незаряженные участки полимерных цепей), что обуславливает их поверхностно-активные свойства. Известно, что соли ГК характеризуются невысокой поверхностной активностью на границе раздела жидкость – газ [10, 12-23]. Методом Вильгельми получена изотерма поверхностного натяжения раствора гумата натрия при рН=7 (рис. 3).

На начальном участке концентрационной кривой поверхностное натяжение монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации. Далее характер зависимости при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) резко меняется – значения поверхностного натяжения остаются постоянными. ККМ определяли по точке перегиба кривой  $\sigma = f(C)$ .

При определенной величине критической концентрации ГК в системе формируются мицеллы из макромолекул, не обладающих

поверхностной активностью и не вызывающих дальнейшего снижения поверхностного натяжения растворителя на границе раздела фаз. Амфифильный характер строения ГК способствует формированию супрамолекулярных агрегатов – мицелл при ассоциации относительно малых гетерогенных молекул за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

#### Комплексообразующие свойства

Для более глубокого понимания механизмов формирования и функционирования природных поликомплексов целесообразным представляется изучение полиэлектролитных взаимодействий ГNa с поверхностно-активными веществами. Такие соединения являются близкими аналогами биосистем, участвующих в самоорганизации и функционировании. Комплексы биополимеров с ПАВ приобретают новые свойства, в частности могут быть перспективными с точки зрения стабилизации ферментов.

Проведены исследования взаимодействия ГNa с катионным ПАВ – цетилпиридиний бромидом (ЦПБ), который является четвертичным аммониевым основанием, образующим в водном растворе мицеллы. В

## Поверхностная активность ГNa и ЦПБ

Реагент	Молекулярная масса, а. е. м.	Поверхностная актив- ность G, мДж·м/кмоль	Коэффициенты уравнения: $y = a \cdot C + b$		Коэффициент парной корреляции, R <sup>2</sup>
			a	b	
ЦПБ	402	3690	-3690	72,5	0,97
ГNa	36700	42,3	-42,3	72,5	0,99

работе изучены тензиометрические характеристики реакционных смесей ЦПБ с ГNa на границе раздела жидкость-газ. При низких концентрациях компонентов доминируют электростатические взаимодействия между поверхностно-активными ионами и противоположно заряженными ионами ПЭ. С увеличением концентрации компонентов возрастает роль гидрофобных взаимодействий между неполярными участками ПЭ и ПАВ. Связывание молекул ионных ПАВ полиэлектролитом при постепенном увеличении концентрации компонентов приводит к образованию комплексов ПАВ/ПЭ и последующему формированию мицеллоподобных структур (рис. 4).

Полученные результаты можно объяснить с позиций представлений образования комплексов ПАВ/ПЭ. Добавление небольших количеств катионного ПАВ приводит к образованию комплексов с преобладанием электростатических взаимодействий. Образующийся комплекс более гидрофобен, чем ПЭ за счет частичного блокирования заряда полианиона ГNa катионом ЦПБ, имеет большую поверхностную активность и в большей мере снижает поверхностное натяжение, чем ГNa.

В системе ЦПБ–ГNa, как показывают данные табл. 4 и рис. 4, ПЭ обладает меньшей поверхностной активностью, чем ПАВ.

В реакционной смеси ЦПБ–ГNa гуamat натрия оказывает доминирующее влияние на поверхностное натяжение смеси. Весь ЦПБ связывается с относительно низко поверхностно-активным ГNa и поэтому поверхностное натяжение смеси выше, чем раствора

ЦПБ при той же концентрации. Наблюдается существенное отклонение между расчетной и экспериментальной зависимостью  $\sigma = f(C)$ . Неаддитивный характер изменения поверхностного натяжения с увеличением Z указывает на взаимодействие макромолекул ГNa и ЦПБ в реакционных смесях.

Таким образом, благодаря наличию карбоксильных и гидроксильных групп макромолекулы ГNa в водных растворах отрицательно заряжены и могут взаимодействовать с положительно заряженными группами ЦПБ, который является катионным ПАВ, с образованием ПАВ – полиэлектролитных (полимер коллоидных) комплексов. Этот вывод подтверждается данными о поверхностных свойствах реакционных смесей ЦПБ–ГNa.

## Сорбционные свойства

В настоящее время хорошо известно, что взаимодействие тяжелых металлов с ГК происходит преимущественно по механизму образования комплексных соединений с координационной связью ГК – металл [3]. Координация осуществляется через атом кислорода донорных групп (метоксильных, карбоксильных, фенольных) ГК. Возможен и ионный обмен за счет ионов водорода кислородсодержащих функциональных групп ГК. Кислотные и полиэлектролитные свойства, в конечном итоге, определяют реакционную способность ГК, которые играют важную роль в процессах миграции тяжелых металлов, радионуклидов и органических экотоксикантов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде.



Таблица 5

**Параметры сорбции катионов Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> ГК в статических условиях при 296 К**

Образец	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		По уравнению теории БЭТ	
	G <sub>∞</sub> , мг/г	k	β, мг/г	n	Am, мг/г	k
Pb <sup>2+</sup>	89,286	0,034	4,988	0,435	54,350	31,600
Cd <sup>2+</sup>	20,576	0,407	3,592	0,422	23,36	21,4

Выяснение механизма сорбции тяжелых металлов ГК требует предварительной оценки их сорбционной активности, изучения кинетики сорбции, получения равновесных изотерм сорбции и расчета предельной сорбционной емкости по известным моделям моно- и полимолекулярной адсорбции. В результате исследований установлено, что равновесие в изучаемой системе достигается в течение первых 10 мин. контакта фаз. Полученные данные использовали в дальнейшем для планирования и проведения эксперимента по изучению сорбции Pb<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> из водных растворов ГК.

Расчет сорбционной способности ГК по отношению к ионам Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> проводили с помощью уравнений изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра (теории мономолекулярной адсорбции), а также уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера (теория БЭТ), описывающего полимолекулярную адсорбцию. Использование для обработки экспериментальных данных разных уравнений обусловлено неоднородностью сорбционных центров ГК, а также характером изотерм сорбции [4, 58-64].

Основные области диссоциации карбоксильных и фенольных гидроксильных групп характеризуются рК 4,4 и 9,2 соответственно. Следовательно, изотерма сорбции вряд ли может быть однородной во всем диапазоне насыщения ГК ионами металла. При этом в реальных условиях возможно наложение зависимостей, характеризующих сорбцию ионов металлов с участием функциональных групп разных типов [8, 71-75]. Предельная сорбция и коэффициенты к уравнениям изотерм сорбции представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 2 и 5, для исследованных образцов наблюдается хорошее соответствие

результатов определения карбоксильных групп и сорбционных характеристик ГК, рассчитанных по уравнению Ленгмюра ( $R^2 = 0,4634$  – умеренная корреляция) и согласно теории БЭТ ( $R^2 = 0,9972$  – значимая корреляция).

Сорбционная способность ионов сильно зависит от радиуса иона и плотности заряда. Из двух ионов одинакового заряда большую сорбционную способность проявляют ионы большего радиуса, т. к. они сильнее поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента, а ионы меньшего радиуса более склонны к гидратации и формированию гидратной оболочки, снижающей такое электростатическое взаимодействие. Радиус иона кадмия составляет 0,099 нм, а радиус иона свинца – 0,126 нм, следовательно, сорбционная емкость сорбентов по отношению к ионам свинца должна быть выше, чем по отношению к ионам кадмия.

Таким образом, количественные характеристики процесса сорбции ионов тяжелых металлов ГК позволяют характеризовать их как высокоактивные природные сорбенты.

**Выводы**

Экспериментально показано, что сорбционные и комплексообразующие свойства макромолекул ГК в растворах определяются структурно-функциональными особенностями макромолекул и полиэлектролитной природой ГК. На основании экспериментальных данных по сорбции гуминовыми кислотами катионов Pb<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> доказана принципиальная возможность применения гуминовых кислот, выделенных из верхового торфа, в качестве сорбентов тяжелых металлов.

Установлено, что благодаря наличию карбоксильных и гидроксильных групп макромолекулы ГNa в водных растворах отрицательно заряжены и могут взаимодействовать с положительно заряженными группами цетилпиридиний бромида, с образованием полимер коллоидных комплексов. При создании полимерных матриц для иммобилизации ферментов на основе природных ПЭ и комплексов с их участием в качестве комплексообразователя, могут быть использованы гуминовые кислоты, функциональный состав которых открывает широкие перспективы для их модификации.

Перспективность проведения исследований в области полимерных комплексов и сорбционных свойств ГК определяется для Архангельской области значительными ресурсами торфа, возможностью создания на их основе доступных и эффективных функциональных полимерных материалов различного назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
2. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: «Химия», 1975. 224 с.
3. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водных и почвенных средах в условиях абиотических стрессов: Дисс... докт. биол. наук. М.: МГУ, 2008. 302 с.
4. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Статовой А.А. Поглощение меди, цинка и свинца черноземом обыкновенным при моноэлементном и полиэлементном загрязнении // *Агрохимия*. 2005. № 8. С. 58-64.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ. 1974. 177 с.
6. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. *Химия почв*. М.: «Высшая школа». 2005. 558 с.
7. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореферат дисс... докт. хим. наук 2000. 50 с.
8. Портнова А.В., Вельхин В.В. Иммобилизация ионов меди (II) гуминовой кислотой, переведенной в малорастворимое состояние // *Вестник НУ им. Н.И. Лобачевского*. 2008. № 4.
9. Стокс Р., Робинсон Р. Растворы полиэлектролитов. М., 1963. 647 с.
10. Хилько С.Л., Титов Е.В. Физико-химические свойства солей гуминовых кислот // *Химия твердого топлива*. 2006. № 3.