Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2014 7) 139-150
~ ~ ~

УДК 543.421/424 + 543.632

# Строение гумусовых кислот как функция выполнения ими экопротекторной роли в отношении тяжелых металлов

**Т.А. Корельская[а]*, Т.И. Румянцева[б]**
*[а]Северный государственный медицинский университет,*
*Россия, 163000, Архангельск, пр. Троицкий, 37*
*[б]Северный (Арктический) федеральный университет*
*имени М.В. Ломоносова,*
*Россия, 163002, Архангельск, пр. Ломоносова, 4*

Received 26.11.2013, received in revised form 17.12.2013, accepted 10.01.2014

*Проведено исследование структурно-функциональных особенностей строения гумусовых кислот городских почв, торфа и лигнина методами элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, спектрофотометрии. Дана оценка возможности выполнения ими экопротекторных функций в отношении тяжелых металлов.*

*Увеличение размеров молекул кислот происходит в ряду фульвовые < гиматомелановые < гуминовые кислоты. Препараты большинства гумусовых кислот имеют равную степень сформированности ароматической и алифатической составляющей и высокую степень окисленности (W = +3,34...+10,48). Максимальные степени бензоидности характерны для гуминовых (a = 42,3) и гиматомелановых кислот (a = 43,2) лигнина и фульвокислот (a = 43,2) естественной почвы.*

*Городские почвы, имея достаточно низкую степень окисленности гуминовых кислот и очень высокую – фульвовых, обладают низкой протекторной функцией по отношению к тяжелым металлам. Лигнин и торф, напротив, содержат в своем составе гумусовые кислоты с высоким показателем бензоидности, степенью окисленности и развитой периферической частью, что указывает на возможность выполнения данными соединениями барьерной функции в отношении тяжелых металлов. Поэтому эти природные материалы можно рекомендовать для использования в процессе создания газонов с целью повышения экопротекторных свойств городских почв.*

*Ключевые слова: гумусовые кислоты, экопротекторная роль, почвы, лигнин, торф, тяжелые металлы.*

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: takorelskaya@yandex.ru

## Введение

Одна из важнейших черт современности – резкое обострение проблемы, связанной с химическим загрязнением природных сред. В этой связи исследование урбанизированных и техногенных экосистем является одной из приоритетных задач современных естественных наук и представляет собой важнейшее направление как в российской, так и в мировой науке [4].

В условиях интенсивной урбанизации крайне уязвимая окружающая природная среда циркумполярного региона требует постоянного контроля её состояния. Поступление тяжелых металлов в почвенный покров определяет возможность дальнейшей их трансформации, миграции в грунтовые воды, их доступность растениям, потенциальную угрозу живым организмам, в том числе человеку. Однако токсичность металлов не зависит от общего содержания в почве, а определяется формой их состояния и обусловленной ею мобильностью и биодоступностью для растений [1, 2, 6, 10, 14, 15]. Вместе с тем является одним из важнейших защитных биохимических барьеров для ряда соединений на пути их поступления в грунтовые воды и растения. Однако, несмотря на многочисленные указания в литературе на важную роль сорбционных свойств почв в процессах детоксикации различных загрязнителей [3, 5, 7–9], практически отсутствуют комплексные исследования, направленные на изучение и сопоставление детоксицирующих свойств различных типов почв и формирующихся в них гумусовых кислотах (ГФК). Поэтому исследования строения ГФК предусматривают задачу практической значимости и актуальны в современной химии.

## Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования нами были выбраны образцы различных типов почв селитебного ландшафта г. Архангельска (урбанозем – У, реплантозем – Р, культурозем – К), естественной дерновой почвы – ЕП, а также верхового торфа – Т и гидролизного лигнина – Л. Из всех образцов природных объектов были выделены препараты гуминовых (ГК), фульвовых (ФК) и гиматомелановых (ГМК) кислот по общеизвестной методике [11, 13] и определено их массовое содержание в исследованных объектах фотометрическим и гравиметрическим методами. Определения проводили в 3–4 повторностях. Данные были обработаны статистически методом Стьюдента. На основе выделенных кислот были получены их комплексные соединения с цинком и медью.

Элементный анализ (определение CHN) препаратов ГК, ГМК и ФК был выполнен с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК от 29.04.2011 г. №16.552.7023. Работа была выполнена на элементном анализаторе CHN. Полученные данные были проанализированы графико-статистическим методом и обработаны с применением корреляционного анализа.

Для исследования структурно-функционального состава ГФК был использован метод ИК-спектроскопии. Исследование в ИК-области проводили с сухими образцами ГФК, которые предварительно прессовали в таблетки с KBr и анализировали на ИК-Фурье-спектрометре. Последовательность выполнения операций при выделении ГФК и получении солей при-

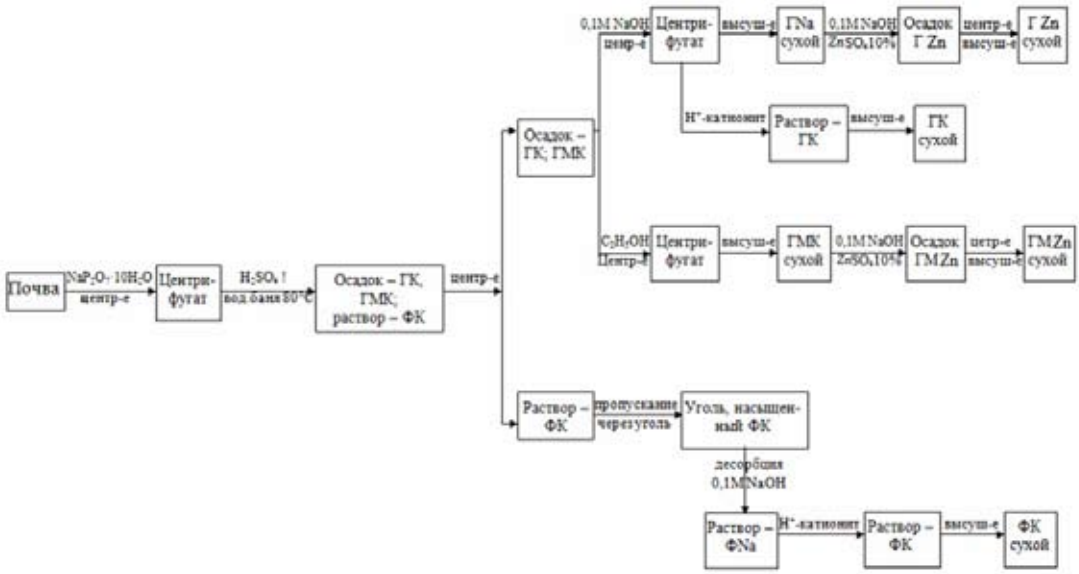



Рис. 1. Схема выделения гумусовых кислот и получения их солей

ведена на рис. 1. Здесь и далее: ГК – гуминовая кислота; ГNa – гумат натрия; ГZn – гумат цинка (меди); ФК – фульвокислота; ФNa – фульват натрия; ФZn – фульват цинка (меди); ГМК – гиматомелановая кислота; ГМNa – гиматомеланат натрия; ГМZn – гиматомеланат цинка (меди).

## Результаты исследования и их обсуждение

Большинство исследованных природных объектов содержит высокое количество ФК и ГМК по сравнению с ГК; исключение составляет Р, в котором содержание ГК превосходит содержание ФК и ГМК в 2 раза (рис. 2).

Одной из важнейших характеристик гумусовых кислот (ГФК) различного происхождения является их элементный состав. Он позволяет получить информацию о принципах строения гумусовых кислот, некоторых их свойствах, а также выявить химические изменения и процессы, происходящие при гумификации. Полученные данные анализировали графико-статистическим методом. В основе этого вида анализа лежит вычисление атомных отношений H:C, O:C и N:C.

Для ГК характерны значения атомного соотношения H:C (1,39–2,73) меньшие, чем для ФК (1,52–5,85) и ГМК (1,52–3,14), что указывает на их более разветвленное строение и большую насыщенность. Образцы ГК образцов Т и Л содержат преимущественно насыщенные боковые цепи, так как их значения H:C более 2,0, тогда как ГК почвенных образцов имеют более выраженный ненасыщенный характер, возможно присутствие значительного количества алициклических структур. Для ГК Л характерно и самое высокое отношение O:C (6,30), что говорит о преобладании перифирической части над ароматической и высокой степени окисленности этой молекулы. Образцы ГК имеют низкие значения соотношения N:C (0,08–0,13), что объясняется минимальным участием процессов нитрификации в их формировании. Для ГМК Л

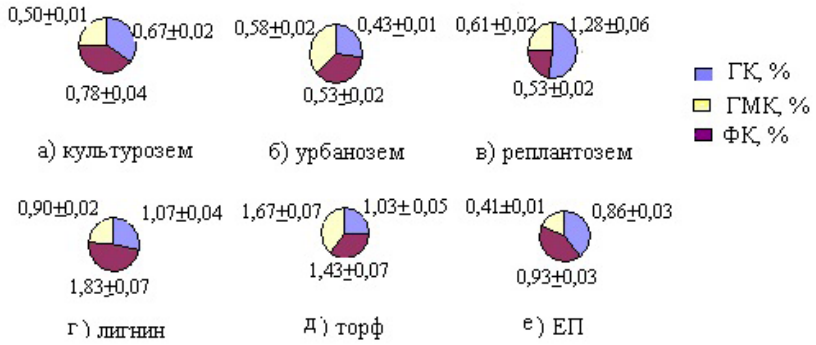



Рис. 2. Содержание гумусовых кислот в исследуемых образцах

характерны наибольшие значения всех атомных отношений: H:C, O:C и N:C (3,14; 10,05 и 0,16 соответственно), что свидетельствует о преобладании периферической алифатической части над ароматической. Менее выраженный алифатический характер имеют образцы ГМК торфа и городских почв. Отношения H:C ФК, выделенных из образцов торфа и лигнина, значительно снижаются по сравнению с таковыми для ГК, составляют около 1,5, и указывают на выраженность алициклического или алкильного характера данных соединений. При этом значения H:C ФК по сравнению с H:C ГК образцов Р, У и ЕП, наоборот, возрастают: Р (5,85) > У (5,23)> ЕП (3,77) > К (1,64) ≈ Т (1,52) ≈ Л (1,53). В отличие от ГК ФК характеризуются более низким содержанием углерода и высоким – кислорода, что свидетельствует о значительном вкладе перифирической части в структуру ФК и окисленности таких образцов (высокое содержание групп C = O; COOH; COH и др). По соотношению O:C ФК исследованных образцов располагаются в следующий ряд: ЕП (10,83) > Л (6,33) > К (5,85) ≈ Р (5,85) ≈ У (5,23) > Т (2,81). Максимальным отношением N:C (0,55) отличается образец ФК реплантозема, что связано с внесением торфа при формировании почв данного типа, а образцы ФК лигнина и урбанозема, по данным анализа, не содержат атомы азота или содержат его в количестве ниже предела обнаружения.

Для выявления специфических различий ГК, ГМК и ФК между собой проведено вычисление степени окисленности гумусовых кислот $W = 2Q_O – Q_H/Q_C$, где $Q_O$, $Q_H$, $Q_C$ – число атомов кислорода, водорода и углерода в молекуле [12, 13]. Для условной оценки ароматических и алифатических составляющих использовали показатель бензоидности – а:

$$a = C_{бенз}/( C_{бенз} + C_{алиф}) \text{ или } a = C_{бенз}/C_{общ}\cdot 100\ \%,$$

где $C_{алиф}$ – содержание углерода алифатических фрагментов; $C_{бенз}$ – содержание углерода бензоидных фрагментов в гумусовых веществах. Исходя из приведенных принципов путем интерполяции предельных структур по модифицированной формуле Ван-Кревелена была вычислена степень бензоидности. Полученные результаты приведены в табл. 1. При этом учитывалось, что H:C ароматической части равна 0,33 и К – коэффициент учета кислородной функции равен 0,67.

$$C_{алиф} = ((H:C)_{г.к.} + 2(O:C)\cdot К – (H:C)_{аром}/ ((H:C)_{алиф} + (H:C)_{аром}).$$

Кроме того, были вычислены простейшие формулы данных соединений.

Таблица 1. Результаты расчета степени окисленности и бензоидности

| Тип образца | Простейшие формулы | W | $H/C_{испр}$ | Доля $C_{алиф}$ | Степень бензоидности, а |
|---|---|---|---|---|---|
| ГК Т | $C_{26}H_{72}O_{100}N_4$ | +4,81 | 7,79 | 0,92 | 41,40 |
| ГК Л | $C_{35}H_{74}O_{219}N_4$ | +10,48 | 10,55 | 0,94 | 42,30 |
| ГК ЕП | $C_{59}H_{108}O_{142}N_4$ | +3,34 | 5,62 | 0,89 | 40,05 |
| ГК К | $C_{38}H_{56}O_{143}N_4$ | +6,03 | 6,53 | 0,90 | 40,51 |
| ГК Р | $C_{48}H_{67}O_{209}N_4$ | +7,25 | 7,19 | 0,91 | 40,95 |
| ГК У | $C_{30}H_{52}O_{117}N_4$ | +6,11 | 7,04 | 0,91 | 40,95 |
| ГМК Т | $C_{73}H_{102}O_{82}N_4$ | +0,84 | 2,89 | 0,80 | 36,03 |
| ГМК Л | $C_{24}H_{76}O_{244}N_4$ | +16,96 | 16,61 | 0,96 | 43,20 |
| ГМК ЕП | $C_{25}H_{73}O_{128}N_4$ | +7,52 | 9,95 | 0,94 | 42,30 |
| ГМК Р | $C_{34}H_{57}O_{91}N_4$ | +3,67 | 5,25 | 0,88 | 39,63 |
| ГМК У | $C_{44}H_{83}O_{114}N_4$ | +3,29 | 5,34 | 0,88 | 39,60 |
| ФК Т | $C_{35}H_{53}O_{98}N_4$ | +4,10 | 5,29 | 0,88 | 39,60 |
| ФК Л | $C_{36}H_{52}O_{220}N_4$ | +11,14 | 10,01 | 0,94 | 42,31 |
| ФК ЕП | $C_{23}H_{88}O_{252}N_4$ | +17,88 | 18,28 | 0,96 | 43,20 |
| ФК К | $C_{28}H_{46}O_{164}N_4$ | +10,05 | 9,48 | 0,93 | 41,85 |
| ФК Р | $C_8H_{42}O_{336}N_4$ | +87,23 | 13,19 | 0,95 | 42,75 |
| ФК У | $C_5H_{28}O_{244}N_4$ | +88,76 | 12,24 | 0,88 | 39,60 |

В образцах городских почв наблюдается заметное возрастание степени окисленности от ГМК к ГК и ФК (от 1,5 раза в К до 24–27 раз в Р и У). В ЕП оказались более окисленными ГМК по сравнению с ГК. Наибольшей окисленностью характеризуются и препараты ГМК лигнина по сравнению с ГК и ФК, значение W которых находится на одном уровне. Наименьшими значениями данной величины отличаются все препараты, выделенные из торфа, что прежде всего связано с гидроморфными условиями его формирования.

Все препараты ГФК обладают сходным уровнем степени бензоидности. Данный показатель убывает в ряду: Л > Т > Р > У > К > ЕП для ГК; для ГМК: Л > ЕП > Р ≈ У > Т, а для ФК: ЕП > Р > Л > К > Л > У. Для препаратов ГМК и ГК отмечается высокая корреляционная связь между степенью окисленности и степенью бензоидности ($r = 0,85$ и $r = 0,82$ соответственно). В препаратах ФК данной корреляционной связи не установлено.

Одним из наиболее широко распространенных методов, применяющихся для численного описания строения ГФК с целью выявления закономерностей их образования и трансформации, является построение диаграмм Д. ван Кревелена. Способ основывается на графическом представлении данных в координатах $(H/C)_{исп}$–O/C и служит удобным приемом для демонстрации вклада процессов окисления и конденсации в изменении элементного состава препаратов. На рис. 3 представлена диаграмма Д. ван Кревелена ГФК, выделенных из различных природных объектов.

На основании данной диаграммы установлено, что процесс образования ФК вызывает увеличение как соотношения $(H/C)_{исп}$, так и O/C, т.е. сопровождается уменьшением доли ароматических структур и увеличением степени окисленности. Препараты ГК, выделенные из всех анализируемых объектов, имеют низкие значения данных соотношений, т.е. в их молекулах возрастает доля ароматических фрагментов и уменьшается содержание кислородсодержащих функциональных групп.

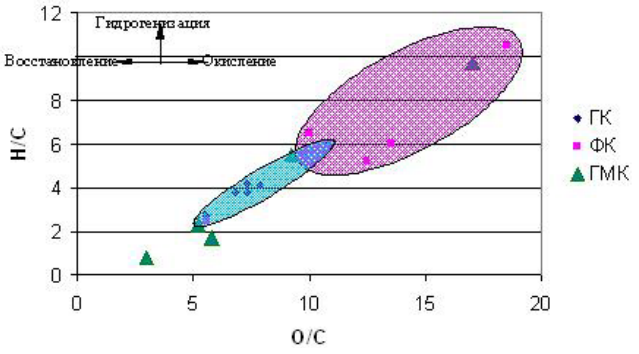


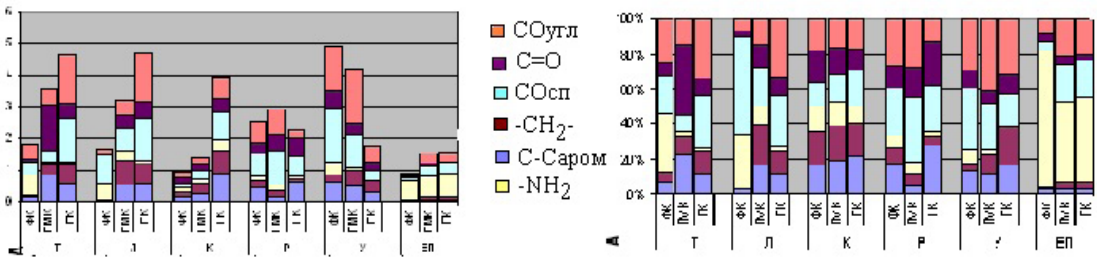

Рис. 3. Диаграмма Д. ван Кревелена

Для исследования структурно-функциональных особенностей строения ГФК использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры всех образцов ГФК сходны, в них наблюдаются характерные полосы поглощения, свидетельствующие о многофункциональности молекул этих кислот: отмечается широкая интенсивная полоса в области 3500–2500 см$^{-1}$ с центром около 3200 см$^{-1}$, формируемая валентными колебаниями ароматических фрагментов. Полосы метильных концевых групп -$CH_3$ проявляются при 2860 см$^{-1}$; полосы метиленовых групп (-$CH_2$-) идентифицируются в области валентных колебаний при 2920, 1410, 900–700 см$^{-1}$. В области 1700–1600 см$^{-1}$ наблюдается ступенчатый спектр, что говорит о наложении колебаний C = O в карбонильной группе и колебаний бензоидных структур (C = C ароматич.). Кроме того, смещение полосы поглощения COOH в более коротковолновую область спектра указывает на наличие сопряжения в системе. О наличии углеводных структур свидетельствует полоса 1100–1000 см$^{-1}$. Хорошо выражены полосы 1450, 1140–1120 см$^{-1}$, относимые к ароматическим амидным и иминным группам.

Установлено, что уменьшение размеров молекул кислот происходит в ряду ГК >ГМК>ФК для всех исследованных образцов, кроме У (рис. 4). Размеры ГФК меняются за счет возрастания вклада в структуру молекулы ароматических и алифатических компонентов, при этом относительное суммарное содержание кислородсодержащих и аминогрупп снижается. Культурозем характеризуется относительно постоянным процентным содержанием различных функциональных групп отдельных молекул ГФК независимо от их размера, что указывает на большую стабильность процесса гумусообразования в этих почвах.

Размер молекул ГК снижается в ряду образцов Т = Л>К>Р>У>ЕП. ГМК городских почв также отличаются меньшими размерами по сравнению с Т и Л. Исключение составляет ГМК У, размеры которых увеличиваются за счет существенного вклада ОН-групп и углеводных компонетов. Ароматичность ГК и ГМК изменяется в таких последовательностях: Р>К>У>Т>Л>ЕП и Т>Л>У>К>Р>ЕП соответственно.

По уровню абсолютного содержания карбоксильных групп ГМК исследованных образцов можно расположить в убывающий ряд: Т>Р>Л>У>К>ЕП. При значительном количестве карбоксильных групп в молекуле ГМК реплантозема отличаются высоким уровнем спиртовых групп, в ГМК культурозема их содержание минимально. Высоким содержанием спиртовых ОН-групп и углеводных компонентов отличаются ГК: Т>Л>Р>К>У>ЕП и Т>Л>У>К>Р>ЕП соответствен-




а б

Рис. 4. Характеристика полос поглощения ГФК (а), выделенных из различных природных объектов, и относительное суммарное содержание функциональных групп в них (б)

Таблица 2. Спектральные коэффициенты характеристических групп гуминовых кислот

| Коэффициент | Культурозем | Урбанозем | Реплантозем | Торф | Лигнин | ЕП |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $OH_{3400}/C = C_{1610}$ | 1,10 | 1,09 | 1,63 | 2,32 | 2,33 | 1,24 |
| $H_2N_{2350}/C = C_{1610}$ | 0,62 | 0,06 | 0,14 | 0,16 | 0,15 | 1,27 |
| $C{\equiv}C_{2100}/C = C_{1610}$ | 0,29 | 0,15 | 0,45 | 0,05 | 0,06 | 0,94 |
| $COOH_{1720}/C = C_{1610}$ | 0,34 | 0,78 | 0,99 | 0,79 | 0,78 | 1,43 |
| $N = O_{1450}/C = C_{1610}$ | 0,41 | 0,96 | 1,92 | 0,55 | 0,53 | 0,98 |
| $COсп_{1120}/C = C_{1610}$ | 0,99 | 1,08 | 0,97 | 2,45 | 2,46 | 6,47 |
| $COу_{1070}/C = C_{1610}$ | 0,84 | 1,81 | 1,09 | 2,79 | 2,90 | 6,07 |
| **$Салк_{2920}/C = C_{1610}$** | **0,84** | **1,23** | **0,13** | **1,05** | **1,06** | **1,24** |
| $OH_{3400}/Салк_{2920}$ | 1,31 | 0,89 | 12,23 | 2,19 | 2,09 | 1,00 |
| $H_2N_{2350}/Салк_{2920}$ | 0,74 | 0,05 | 1,07 | 0,15 | 0,16 | 1,03 |
| $C{\equiv}C_{2100}/Салк_{2920}$ | 0,35 | 0,12 | 3,41 | 0,05 | 0,05 | 0,76 |
| $COOH_{1720}/Салк_{2920}$ | 0,40 | 0,49 | 7,41 | 0,73 | 0,73 | 1,43 |
| $N = O_{1450}/Салк_{2920}$ | 0,49 | 0,77 | 14,47 | 0,52 | 0,53 | 0,79 |

но. В формирование ГК реплантозема значительный вклад вносят гидроксильные и карбоксильные группы. Данное обстоятельство связано с интенсификацией процессов разложения торфа, вносимого при создании этого типа почв. Образцы ГК и ГМК Т и Л характеризуются одинаково высоким уровнем содержания кислородсодержащих функциональных групп и углеводных компонентов (рис. 4), что зависит от природы происхождения этих образцов (остатки растительного материала).

Относительное содержание аминогрупп в молекулах ГК максимально в ЕП и К (рис. 4б). Это говорит о том, что в данных почвах в процессе гумификации значительную роль играют аминокислоты и протеины. Для остальных типов почв это соотношение меньше, на фоне чего возрастает содержание амидных групп. Это указывает на преобладание окислительных процессов в этих почвах.

Препараты большинства ГФК имеют равную степень сформированности ароматической и алифатической составляющей (табл. 2–4). Исключение составляют ГК Р, ГМК Т и Л, ФК У. По данным полуколичественной оценки они являются более сконденсированными.

По значению ароматичности и степени окисленности ФК выделенные из исследуемых образцов можно расположить в ряд: К>Р>У>Т>ЕП>Л (рис. 4б), а по абсолютному содержанию

Таблица 3. Спектральные коэффициенты характеристических групп гиматомелановых кислот

| Коэффициент | Культурозем | Урбанозем | Реплантозем | Торф | Лигнин | ЕП |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $OH_{3400}/C = C_{1610}$ | 1,43 | 2,64 | 2,25 | 2,27 | 0,91 | 1,24 |
| $O\text{-}H_{2600}/C = C_{1610}$ | 1,70 | 0,29 | 0,06 | 2,07 | 0,68 | 1,47 |
| $H_2N_{2350}/C = C_{1610}$ | 0,68 | 0,16 | 1,30 | 0,10 | 0,59 | 1,30 |
| $COOH_{1720}/C = C_{1610}$ | 1,05 | 0,76 | 2,36 | 1,14 | 0,57 | 1,43 |
| $COсп_{1160}/C = C_{1610}$ | 1,19 | 2,23 | 5,09 | 1,23 | 1,02 | 6,47 |
| $COу_{1060}/C = C_{1610}$ | 1,14 | 3,56 | 3,70 | 1,65 | 3,62 | 6,07 |
| **$Салк_{2920}/C = C_{1610}$** | **1,34** | **1,07** | **1,52** | **0,36** | **0,75** | **1,25** |
| $OH_{3400}/Салк_{2920}$ | 1,02 | 2,45 | 3,00 | 0,81 | 1,21 | 1,00 |
| $O\text{-}H_{2600}/Салк_{2920}$ | 0,78 | 0,27 | 0,09 | 0,74 | 0,91 | 1,19 |
| $H_2N_{2350}/Салк_{2920}$ | 0,64 | 0,19 | 0,85 | 0,26 | 0,44 | 0,09 |
| $COOH_{1720}/Салк_{2920}$ | 0,78 | 0,66 | 3,61 | 0,41 | 0,76 | 1,16 |
| $COсп_{1160}/Салк_{2920}$ | 0,88 | 2,08 | 7,41 | 0,44 | 1,36 | 5,23 |
| $COу_{1060}/ Салк_{2920}$ | 0,85 | 3,31 | 5,67 | 0,59 | 0,83 | 4,92 |

Таблица 4. Спектральные коэффициенты характеристических групп фульвовых кислот

| Тип почвы | Культурозем | Урбанозем | Реплантозем | Торф | Лигнин | ЕП |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $OH_{3400}/C = C_{1610}$ | 1,19 | 0,61 | 0,71 | 0,38 | 0,63 | 7,20 |
| $H_2N_{2350}/C = C_{1610}$ | 0,99 | 0,20 | 0,45 | 0,56 | 0,69 | 0,83 |
| $C{\equiv}C_{2100}/C = C_{1610}$ | 0,75 | 0,24 | 0,47 | 0,36 | 0,17 | 0,36 |
| $COOH_{1720}/C = C_{1610}$ | 1,11 | 0,82 | 0,72 | 1,01 | 1,42 | 1,40 |
| $N = O_{1440}/C = C_{1610}$ | 0,63 | 1,39 | 1,40 | 1,01 | 1,41 | 1,42 |
| $COсп_{1120}/C = C_{1610}$ | 1,10 | 2,60 | 1,48 | 3,00 | 2,34 | 1,72 |
| **$Салк_{2920}/C = C_{1610}$** | **1,10** | **0,29** | **0,60** | **0,73** | **0,475** | **0,40** |
| $OH_{3400}/Салк_{2920}$ | 1,08 | 2,08 | 1,18 | 0,52 | 1,31 | 1,80 |
| $H_2N_{2350}/Салк_{2920}$ | 0,90 | 0,67 | 0,75 | 0,39 | 0,47 | 0,25 |
| $C{\equiv}C_{2100}/Салк_{2920}$ | 0,69 | 0,80 | 0,78 | 0,99 | 0,98 | 0,37 |
| $COOH_{1720}/Салк_{2920}$ | 1,01 | 2,80 | 1,39 | 1,40 | 2,91 | 3,50 |

функциональных групп: У>Р> Т>Л>К>ЕП, что это говорит о большей сформированности молекулы ФК урбанозема, больших размерах молекул кислот данных почв. Также молекулы ФК У обладают наибольшей степенью сконденсированности: У>ЕП>Л>Р>Т>К (табл. 4).

Кроме функциональных особенностей ГФК исследовалась их комплексообразующая способность. Уменьшение интенсивности или смещение полос поглощения свидетельствует о комплексообразовании гумусовых кислот. В спектрах гуматов цинка и меди интенсивность полос поглощения уменьшается в области 3400 см$^{-1}$, характерной для колебаний -ОН групп и водородных связей (рис. 4).

Значительное изменение интенсивности полос поглощения наблюдается в областях характеристических колебаний -$CH_2$- групп (2920 см$^{-1}$), ароматических групп, С-О спиртовых групп. Это говорит о том, что эти группы вносят свой вклад в процесс комплексообразования. Появляется полоса антисимметричных валентных колебаний в области 1550 см$^{-1}$ и более слабая полоса симметричных колебаний около 1400 см$^{-1}$, что указывает на наличие карбоксилат-иона; исчезает полоса поглощения в области 1620 см$^{-1}$, характеризующая присутствие карбоксильной группы в ис-

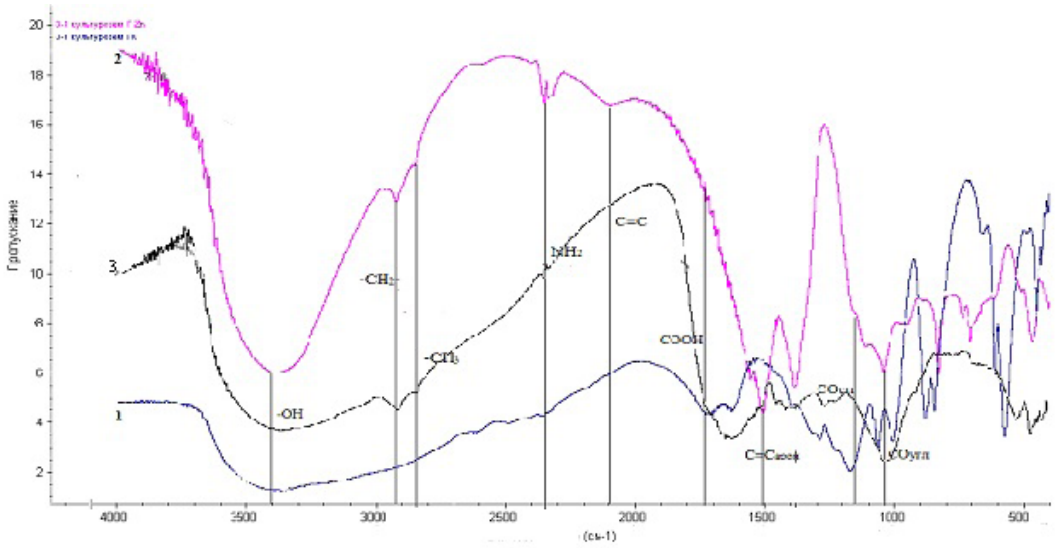
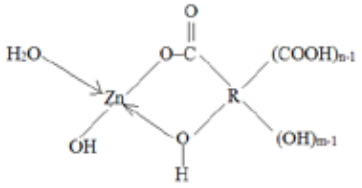
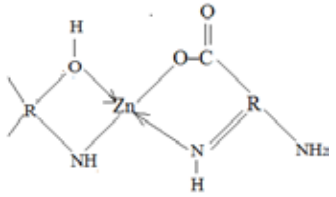



Рис. 5. ИК-спектры ГК, выделенной из культурозема (1), гумата цинка (2) и гумата меди (3)

ходном образце ГК. Таким образом, значительную роль в связывании ионов тяжелых металлов играют карбоксильные и гидроксильные группы:




В молекулах ГК исследуемых образцов комплексообразование осуществляется за счет аминных и иминных групп:




Это обусловлено смещением и изменением полосы поглощения в области 1450 и 1300 см$^{-1}$. Отмечается появление дополнительной узкой полосы поглощения в области 2350 см$^{-1}$.

При исследовании ИК-спектров ГМК, ФК и их цинковых и медных солей наблюдались те же смещения полос поглощения, что и для гуматов.

## Заключение

Обобщив полученные результаты, можно сделать следующие выводы: в большинстве исследованных препаратов, выделенных из различных природных объектов, отмечено высокое содержание ФК и ГМК по сравнению с содержанием ГК, исключение составляют лишь ГФК,

выделенные из реплантозема, в котором содержание ГК превосходит содержание ФК и ГМК в 2 раза.

Отдельные группы ГФК отличаются по молекулярным массам (размерам молекул), степени их ароматичности, сконденсированности и окисленности.

Уменьшение размеров молекул кислот происходит в ряду ГК >ГМК> ФК для всех исследованных образцов, кроме У. Процесс образования ФК сопровождается уменьшением доли ароматических структур и увеличением степени окисленности (ФК >ГК > ГМК). В молекулах ГК возрастает доля ароматических фрагментов и уменьшается содержание кислородсодержащих функциональных групп, они более гидрофобны по сравнению с ФК, имеют наиболее разветвленное строение и большую степень насыщенности. При этом наиболее выраженный алифатический характер имеют молекулы ГК Т и Л по сравнению с препаратами почвенных образцов.

Степень ароматичности ГК и ГМК изменяется в таких последовательностях: Р>К>У>Т>Л>ЕП и Т>Л>У>К>Р>ЕП соответственно.

Высокая степень окисленности гумусовых кислот связана с наличием контрастного окислительно-восстановительного режима, характерного для Архангельска и Архангельской области. Максимальными значениями степени окисленности отличаются ФК. По данному показателю и уровню ароматичности ФК исследуемых образцов можно расположить в ряд: К>Р>У>Т>ЕП>Л, по степени сконденсированости: У>ЕП>Л>Р>Т>К. Наименьшими значениями степени окисленности отличаются все препараты, выделенные из торфа, что прежде всего связано с гидроморфными условиями его формирования.

Культурозем характеризуется относительно постоянным процентным содержанием различных функциональных групп отдельных молекул ГФК независимо от их размера, что указывает на большую стабильность процесса гумусообразования в этих почвах.

С помощью ИК-спектроскопии установлено, что в состав ГФК входят как кислотные группы (-COOH), так и основные ($-NH_2$, = NH), что говорит об амфотерности данных кислот; метильные, метиленовые; спиртовые -O-H группы, углеводные и ароматические фрагменты, в том числе ароматические нитро- ($-NO_2$) и нитрозо- (-N = O) группы; C = C и C≡C связи.

ГФК образуют комплексы с металлами за счет гидроксильных и карбоксильных групп, аминогрупп. Благодаря этому гидрофильные компоненты гумусовых кислот (преимущественно ФК) способствуют миграции микроэлементов по почвенному профилю и участвуют в их накоплении в доступной для растений форме. В то же время малоподвижные гидрофобные фракции ГФК (преимущественно ГК и ГМК) обусловливают регуляцию геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах, выступают в качестве барьеров для экотоксикантов, связывая их в комплексы, таким образом, снижая их биодоступность.

В заключение необходимо отметить, что городские почвы согласно проведенным исследованиям обладают низкой протекторной функцией по отношению к тяжелым металлам, так как последние вымываются в нижележащие горизонты и грунтовые воды, эффективно связываясь кислородсодержащими функциональными группами ФК, обладающих гидрофильными свойствами и в максимальных количествах от общей доли ГФК формирующихся в данных объектах. При этом исследования показывают, что лигнин и торф содержат в своем составе ГК и ГМК, молекулы которых имеют высокий показатель бензоидности наряду с развитой

периферической частью и высокой степенью окисленности, что указывает на выраженность у данных препаратов гидрофобных свойств и возможность выполнения ими барьерной функции в отношении тяжелых металлов. Поэтому данные природные материалы можно рекомендовать для использования в процессе создания газонов с целью повышения экопротекторных свойств городских почв.

***Исследования поддержаны грантом РФФИ-м № 12-05-31512.***

**Список литературы**

1. Basta N. Heavy Metal and Trance Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Implications in Metal Bioavailability and Sustainable Land Application // Abstracts of Sustainable Land Application Conference. Lake Buena Vista, Florida. 4–8 January. 2004. P. 3–10.
2. Cao J., Lam K.C., Dawson R.W., et al. // Chemosphere, 2004. V. 54. P. 507–514.
3. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
4. Биоресурсный потенциал географических ландшафтов северо-запада таежной зоны России (на примере Республики Карелия) / ред. А.Д. Волков, А.Н. Громцев. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 188 с.
5. Каюгин А.А. Спектроскопическая характеристика гуминовых кислот донных отложений // Вестник Тюменского гос. ун-та. 2008. № 3. С. 153-160.
6. Кирейчева Л.В., Ильинский А.В., Яшин В.М. Нгуен Саун Хай. Детоксикация загрязненных тяжелыми металлами выщелоченных черноземных и древнеаллювиальных почв с использованием сорбционных материалов // Законность. М., 2009. № 3. С. 41-43.
7. Куприяновская А.П., Гагаева А.Л., Линдман А.В., Кобелева Н.А., Невский А.В. Влияние алифатических карбоновых кислот на транслокационную способность меди в системе «почва-растение» // Экология и промышленность России. М.: Калвис, 2012. № 6. С. 50 52.
8. Линдман А.В., Шведова Л.В., Куприяновская А.П., Невский А.В. Влияние алифатических карбоновых кислот на процесс фитоэкстракции свинца и кадмия из загрязненных почв // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2013. Т 56, № 11. С. 68-73.
9. Линдман А.В., Шведова Л.В., Тукумова Н.В., Куприяновская А.П., Невский А.В. Применение янтарной кислоты в процессе фитоэкстракции свинца и кадмия из загрязненных почв почвы // Вестник МИТХТ. – М., 2010. Т.5, № 5. С. 102-105.
10. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П. и др. // Агрохимия. 2005. № 8. С. 58–64.
11. Орлов Д. С, Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса: учеб. пособие. — М: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
12. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Наука, 1993. 325 с.
13. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 248 с.

14. Черникова О.В., Мажайский Ю.А., Довгая К.Б., Курчевский С.М. Балансовый анализ загрязнения тяжелыми металлами оподзоленного чернозема в лизиметрическом опыте: Доклады российской академии сельскохозяйственных наук. М., 2012. № 6. С. 53-55.

15. Шведова Л.В., Чеснокова Т.А., Буймова С.А., Невский А.В. Влияние биогенных элементов на фитоэкстракцию кадмия из загрязненной почвы // Вестник МИТХТ. М., 2013. Т.8, № 1. С. 106-111.

# The Structure of Humic Acids as a Function of the Performance of Ecoprotective Role for Heavy Metals

**Tatiana A. Korelskaya[a] and Tatiana I. Rumyantseva[b]**

*[a]Northern State Medical University,*
*51 Troitsky, Arkhangelsk, 163000 Russia*
*[b]Northern ( Arctic) Federal University*
*named after M.V. Lomonosov,*
*4 Lomonosov, Arkhangelsk, 163002 Russia*

*Research of structural and functional features of humic acids in the urban soils, peat and lignin is conducted by methods of the element analysis, IK-Fourier-spectroscopy, spectrophotometry.*

*The assessment of possibility of performance of tread functions by them concerning heavy metals is given.*

*Increasing the size of acid molecules occurs in a number of fulvic < Himatomelanic < humic acid. The majority of preparations of humic acids have the same degree of formation of aromatic and aliphatic component and a high degree of oxidation (W = +3,34 ... +10,48). The maximum degree of benzenoid characteristic of humic (a = 42,3) and Himatomelanic acid (a = 43,2) lignin and fulvic acids (a = 43,2) of natural soil.*

*Urban soil, which have a sufficiently low degree of oxidation of humic acids and very high – fulvic, have low tread function in relation to heavy metals. However, lignin and peat contain a humic acid composition with a high benzenoid, oxidation and developed peripheral portion, which indicates the possibility of the barrier function for heavy metals. Therefore, these natural materials can be recommended for use in the making lawns to improve tread function of urban soils.*

*Keywords: humic acid, tread function, soil, lignin, peat, heavy metals.*