

УДК 662.332:621.792.3

DOI: 10.15372/ChUR2019156

Поверхностно-активные свойства и биологическая активность механоактивированных гуминовых кислот, выделенных из торфа

Н. В. ЮДИНА¹, А. В. САВЕЛЬЕВА¹, О. И. ЛОМОВСКИЙ²¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: natal@ipc.tsc.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

(Поступила 04.02.19; после доработки 14.03.19)

Аннотация

Выявлены особенности структурных преобразований гуминовых кислот торфа в процессе механоактивации с оксигидроксидами железа и изменение их поверхностно-активных и адсорбционных свойств. Показано, что максимальная биологическая активность водных растворов гуматов натрия проявляется при концентрации гуминовых кислот ниже значения критической концентрации мицеллообразования.

Ключевые слова: торф, гуминовые кислоты, механоактивация, оксигидроксида железа, поверхностно-активные свойства, адсорбция, биологическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) торфов, углей и почв проявляют сорбционные и детоксицирующие свойства по отношению к нефти, нефтепродуктам и тяжелым металлам [1, 2]. Кроме защитной функции в экосистемах ГК являются природными стимуляторами, которые повышают общую неспецифическую сопротивляемость растений и усиливают рост корневой системы [3]. Сорбционные свойства и биологическая активность ГК связаны с особенностями структуры макромолекулы, представленной гидрофобной частью в виде ароматических, алкильных фрагментов и гидрофильной частью с функциональными группами, включающей микро- и макроэлементы [4–6]. Авторы [7] показали возможность модификации структуры гуминовых веществ, обогащенных кислородсодержащими функциональными группами для детоксикации сред, железом – для коррекции железодефицитного хлороза.

Одним из эффективных, менее трудоемких и экологически безопасных способов повышения сорбционной и комплексобразующей способности ГК является механохимическая активация каустобиолитов [8, 9]. Механическое воздействие обеспечивает подвижность элементов твердых каустобиолитов, способствует образованию новых и раскрытию недоступных пор, увеличению внешней и внутренней поверхности. Изменение физико-химических свойств и повышение реакционной способности ГК обусловлено не только указанными явлениями, но и возможным разрывом химических связей, образованием активных радикалов, созданием возбужденных состояний.

В качестве модифицирующих веществ при механоактивации (МА) твердых каустобиолитов широко используются щелочные и кислотные реагенты [10], вещества, стимулирующие реакции окисления и восстановления [11, 12], и т. д. В результате этих операций повышается выход водорастворимых веществ, снижается

молекулярная масса, изменяется фрагментный состав ГК.

Согласно [7], гуминовые вещества склонны к самоассоциации с образованием сложноорганизованных супрамолекулярных структур, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями и водородными связями. В зависимости от концентрации эти ассоциации в водных средах формируют мицеллярные структуры, изменяя физико-химические свойства ГК. Авторы [13] показали влияние концентрации ГК на биоразложение гербицида МЦПА (4-хлор-2-метилфеноксисукусная кислота) микробоценозом активного ила. Кроме того, макроструктурные свойства ГК и биологическая активность являются взаимосвязанными величинами. В работе [14] поступление ГК во внутриклеточное пространство растений связывают с их адсорбцией и трансформацией на поверхности корней.

Цель данной работы – исследование влияния условий МА и концентрации ГК на их поверхностно-активные, адсорбционные свойства и биологическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механоактивацию торфа проводили в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2С в следующем режиме: скорость вращения барабанов 1820 об/мин, центробежное ускорение 600 м/с^2 . Мелющими телами служили стальные шары диаметром 8–10 мм. Масса шаров при загрузке одного барабана 0.2–0.5 кг, навеска образца 15–20 г, время МА каоустобиолитов 2 мин.

Из исходного и механоактивированного торфа раствором 0.1 М NaOH при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании в течение 1 ч выделяли образцы ГК – НА1 и НА2 соответственно. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Полученные ГК (НА1 и НА2) в щелочном растворе осаждали путем добавления 10 % раствора HCl до значения pH 2. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы [15].

Механоактивацию образца НА1 осуществляли в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2С в присутствии нанодисперсных порошков оксигидроксидов железа FeOOH (23 ± 6.2) нм и $\text{FeOOH} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (28 ± 9.5) нм с получением модифицированных железом образцов ГК – НА3 и НА4 соответственно. Процесс осуществляли

при скорости вращения барабанов 1820 об/мин, центробежном ускорении 600 м/с^2 в течение 2 мин. Мелющими телами являлись стальные шары диаметром 8–10 мм. Полученные образцы растворяли в 0.1 М NaOH и осаждали путем добавления 10 % раствора HCl до pH 2. Осадок промывали дистиллированной водой до pH 7.

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов гуматов натрия определяли методом тензиометрии с помощью тензиометра KRUSS EasyDyne K100 (Германия) при комнатной температуре $22 \text{ }^\circ\text{C}$ и pH 11.7. Ионную силу поддерживали добавлением раствора 1 М NaCl. Тензиометр позволяет измерять поверхностное натяжение на границе раздела фаз с помощью оптимально смачиваемого платиноиридиевого кольца, совмещенного с весовой системой. Точность измерения поверхностного натяжения для растворов составляла 0.08 %. Измерения поверхностного натяжения проводили через 24 ч после приготовления растворов. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), изменение стандартной энергии Гиббса образования мицелл (ΔG_m^0) определяли по зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации ГК [16–18]. Концентрацию функциональных групп в точке ККМ ($C_{\text{ККМ}}$, моль/л) вычисляли исходя из содержания кислых ионогенных групп (C , моль/г) в составе ГК, определенного потенциометрическим титрованием.

Для анализа сорбционной способности использовали образцы порошков ГК с размером частиц 100–150 мкм. В качестве адсорбата применяли раствор катионно-адсорбционного индикатора $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}]\text{H}^+$ – метиленового голубого (МГ), величина поверхности плоской молекулы которого составляет 0.69 нм [19–21]. Оптическую плотность растворов МГ измеряли с помощью спектрофотометра 2800 UV/VIS Spectrophotometer UNICO (Германия) при длине волны 670 нм. Молекулярный коэффициент поглощения равен $2.7 \cdot 10^5 \text{ г}/(\text{моль} \cdot \text{см})$. Раствор МГ и порошок ГК перемешивали в течение 2 ч. Гетерогенное равновесие в системе “ГК – МГ” устанавливалось в течение 24 ч в термостате при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем центрифугированием отделяли частицы ГК и определяли оптическую плотность раствора МГ. Величину адсорбции A (ммоль/г) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \cdot 1000$$

где C_0 и C_p – начальные и конечные концентрации МГ в водных растворах, моль/л; V – объем

раствора, л; m – масса адсорбента, г; 1000 – переходный множитель, применяемый для выражения A в ммоль/г.

Структурно-групповой состав образцов ГК определяли методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии с помощью радиоспектрометра Bruker 300 (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26 000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции 0.6 с, интервал между импульсами 8 с при ширине импульса 90° , длительность накопления спектра 24 ч. Навеску образца 50–70 мг растворяли в 0.7 см^3 раствора 0.3 M NaOD .

Содержание железа в образцах определяли энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра БРА-18 (Россия). Принцип действия анализатора основан на возбуждении и последующей регистрации рентгенофлуоресцентного спектра исследуемого образца. Энергии характеристических линий спектра соответствуют химическим элементам, а их интенсивность пропорциональна концентрации соответствующих элементов.

Биологическую активность ГК оценивали по проращиванию семян томатов. Для этого семена помещали в чашки Петри, увлажняли водными растворами гуматов натрия (рН 7) с концентрацией 0.01, 0.075, 0.05, 0.1 и 0.5 г/л и выдерживали в климатическом шкафу при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 сут. Контрольные образцы обрабатывались дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов гуматов натрия в зависимости от концентрации ГК ($C_{\text{ГК}}$). Поверхностное натяжение на начальном участке концентрационной кривой монотонно уменьшается по мере увеличения $C_{\text{ГК}}$. В системе при определенной величине критической концентрации формируются мицеллы из молекул ГК, не обладающие поверхностной активностью. Поэтому дальнейшего снижения поверхностного натяжения раствора не происходит. На рис. 1, а видно, что для образцов НА1 и НА2 наблюдается одинаковый характер изменения поверхностного натяжения от концентрации с более интенсивным снижением значений σ в случае раствора механоактивированного образца НА2. Для образцов НА1 и НА2 ККМ одинакова и составляет 0.8 г/л. Анализируя влияние добавок оксидов железа при МА образцов ГК, следует отметить, что изотермы поверхностного натяжения для образцов НА3 и НА4 идентичны, а формирование мицелл происходит при меньшей концентрации ГК: ККМ = 0.6 г/л (см. рис. 1, б).

Для расчета концентрации функциональных групп ГК в точке ККМ ($C_{\text{ККМ}}$), необходимо знать молярную концентрацию вещества. Однако определить молярные концентрации мицеллообразования ГК не представляется возможным из-за их нестехиометричности состава, нерегулярности строения, гетерогенности структурных элементов и полидисперсности. Поэтому авторы

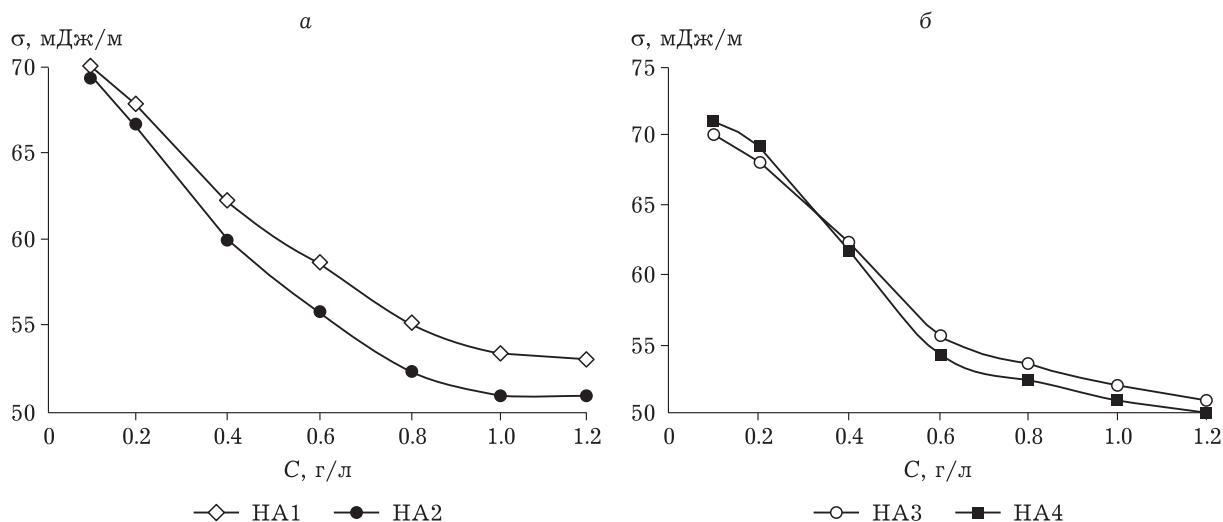


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов гуматов натрия от концентрации: НА1 и НА2 (а); НА3 и НА4 (б).

ТАБЛИЦА 1

Содержание функциональных групп и константы адсорбционного равновесия на границе раздела фаз “жидкость – газ”

Образец	$C \cdot 10^3$, моль/г	ККМ, г/л	$C_{\text{ККМ}} \cdot 10^3$, моль/л	$-\Delta G_m^0$, кДж/моль	K_a , л/г
НА1	13.9 ± 0.1	0.8	11.8	10.8	2.8
НА2	14.4 ± 0.2	0.8	11.5	10.9	3.0
НА3	13.3 ± 0.3	0.6	8.0	11.7	4.9
НА4	14.9 ± 0.2	0.6	8.9	11.5	4.2

учитывали вклад всех функциональных групп, ионизированных в области исследования при рН 11.5 (табл. 1).

Величина $C_{\text{ККМ}}$ зависит от целого ряда факторов: природы ГК, размера “гидрофобного радикала”, солевого фона, кислотности среды, наличия в гидрофильной части молекулы протондонорных групп. Наибольшие значения $C_{\text{ККМ}}$ и ΔG_m^0 отмечаются для образцов НА1 и НА2. Образцы НА3 и НА4 характеризуются тенденцией к снижению энергии мицеллообразования.

Расчет констант адсорбционного равновесия K_a на границе раздела фаз “жидкость – газ” (см. табл. 1) проводили методом графического дифференцирования по экспериментальной кривой $\sigma = f(C)$. Анализ их значений проведен в соответствии с данными о содержании функциональных групп и структурно-группового состава, определенного методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (табл. 2). Следует отметить высокую долю кислородсодержащих алкильных ($C_{\text{алк}}\text{O}$) и алкильных ($C_{\text{алк}}$) фрагментов в составе всех образцов ГК. Под влиянием МА в образцах Н3 и Н4 возросла концентрация карбоксильных (COOH), ароматических ($C_{\text{ар}}\text{C},\text{H}$) и алкильных фрагментов.

Одним из основных факторов, влияющим на ККМ, является структурное строение ГК – строение углеводородного радикала и характер полярной группы. Процессы агрегации зависят от строения гидрофильных частей, которое влияет на электростатическое отталкивание полярных головок мицеллы, изменяет гидрофильно-гидрофобный баланс и степень связывания мицелл с противоионами в структуре ГК. На основании структурно-группового состава можно представить гидрофобно-гидрофильный баланс молекулярного ансамбля ГК [22]. В состав гидрофильных фрагментов согласно [23] включены следующие составляющие: $\text{COOH} + C_{\text{онфен}} + C_{\text{алк}}\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$. Содержание атомов углерода, связанных с фенольными группами ($C_{\text{онфен}}$), определяли по разности интегральных интенсивностей в диапазонах $C_{\text{ар}}\text{O}$ и CH_3O фрагментов в спектрах ^{13}C ЯМР ГК. Гидрофобные фрагменты представлены суммой ароматического и алкильного углерода $C_{\text{ар}}\text{C},\text{H} + C_{\text{алк}}$. Из данных табл. 2 следует, что в составе торфяных образцов ГК преобладают гидрофильные фрагменты, включающие углеводы, пептиды, фенольные и карбоксильные группы, что определяет

ТАБЛИЦА 2

Содержание железа и структурно-групповой состав гуминовых кислот

Содержание	НА1	НА2	НА3	НА4
Железо, мас.%	0.15	0.23	2.42	1.21
Углерод в структурных фрагментах, отн. %:				
C=O	1.1	2.1	1.0	2.0
COOH	9.2	10.1	11.5	12.2
$C_{\text{ар}}\text{O}$	9.3	9.7	7.6	8.1
$C_{\text{ар}}\text{C},\text{H}$	12.2	11.5	16.3	13.0
$C_{\text{алк}}\text{O}$	37.3	34.2	30.0	30.7
CH_3O	2.9	3.7	4.2	4.4
$C_{\text{алк}}$	28.0	28.7	29.4	29.5
Гидрофильный углерод, отн. %:				
$\Sigma C_{\text{гидрофил}} = \text{COOH} + C_{\text{онфен}} + C_{\text{алк}}\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	55.8	54.0	49.1	51.0
Гидрофобный углерод, отн. %:				
$\Sigma C_{\text{гидрофоб}} = C_{\text{ар}}\text{C},\text{H} + C_{\text{алк}}$	40.2	40.2	45.7	43.5
$\Sigma C_{\text{гидрофоб}} / \Sigma C_{\text{гидрофил}}$	0.72	0.74	0.93	0.85

возможность образования связей с адсорбционными центрами. Количество адсорбированных молекул на границе раздела фаз, определяемое константой адсорбционного равновесия K_a , выше для НА3 и НА4.

Поверхностные свойства ГК в дисперсионной среде, содержащей заряженные зондовые частицы МГ с известными геометрическими параметрами, исследованы аналогично адсорбции гуминовых материалов в работе [19]. На рис. 2 приведены изотермы адсорбции МГ. Механоактивация повышает сорбционную способность ГК по отношению к МГ в диапазоне концентраций последнего $(4.0-23) \cdot 10^{-6}$ моль/л (образец НА2). Образцы НА3 и НА4 характеризуются близкой сорбционной способностью во всем диапазоне концентраций. Адсорбция МГ модифицированными железом образцами выше, чем образцами НА1 и НА2. Эта разница возрастает с увеличением концентрации МГ.

Для установления механизма адсорбции МГ в ходе эксперимента осуществляли контроль рН водных растворов. Показано, что до и после адсорбции значение рН в исследуемых растворах МГ варьировалось в пределах 7.1–7.6, что свидетельствует об отсутствии химических реакций между МГ и ГК с участием ионов. Повышение гидрофобности молекул образцов НА3 и НА4 (см. табл. 2) и увеличение сорбции МГ свидетельствуют о гидрофобном связывании органического катиона с углеродной матрицей ГК.

В табл. 3 приведены результаты исследования биологической активности образцов ГК в зависимости от $C_{ГК}$. Все исследованные образцы проявили довольно высокую биологическую активность на тест-объекте томатов. Обработка семян водным раствором гуматов натрия НА2 оказывает влияние на высоту стебля проростков. Образцы НА3 и НА4 характеризуются более выраженным эффектом на стадии развития корневой системы проростков. По данным рентгенофлуоресцентного метода в образцах НА3 и

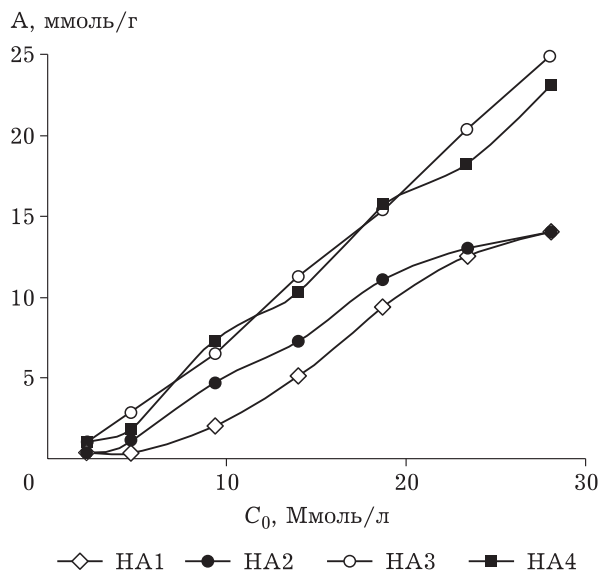


Рис.2 Изотермы адсорбции МГ, диспергированного в воде с ГК.

НА4 возросло содержание железа по сравнению с исходными и механоактивированными ГК (см. табл. 2). Железо участвует в окислительно-восстановительных процессах и является составной частью дыхательных ферментов, ускоряет образование хлорофилла, повышает общую продуктивность и устойчивость растений к болезням. Не менее важное значение при изучении биологической активности ГК имеет их концентрация. Из данных табл. 3 видно, что максимальная биологическая активность водных растворов гуматов натрия проявляется при концентрации ГК ниже значения ККМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхностно-активные свойства ГК определяются структурными особенностями макромолекул и условиями формирования ассоциатов и мицелл в растворе. Образцы ГК, полученные после МА с оксигидроксидами железа, характе-

ТАБЛИЦА 3

Влияние концентрации ГК на высоту стебля и длину корня проростков томатов

Концентрация, г/л	Стебель/корень, % к контролю			
	НА1	НА2	НА3	НА4
0.5	110/105	119/75	105/155	131/153
0.1	112/107	139/80	124/185	155/173
0.075	135/110	145/119	158/201	178/192
0.05	145/110	158/120	164/202	180/179
0.01	144/109	156/122	168/204	184/183

ризуются снижением значений ККМ, ΔG_m^0 и повышением K_a . Увеличение гидрофобной составляющей в молекулярном ансамбле модифицированных железом ГК способствует повышению их сорбционных свойств по отношению к МГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гречищева Н. Ю., Перминова И. В., Мещериков С. В. // Экология и пром-сть России. 2016. Т. 20, № 1. С. 30–36.
- Ivanov A. A., Yudina N. V., Matis E. Y., Mal'tseva E. V., Svarovskaya L. I. // Eurasian Soil Science. 2010. Vol. 43. No. 2. P. 210–215.
- Сорокина Т. А., Куликова Н. А., Филипова О. И. // Экология и пром-сть. 2010. № 2. С. 33–36.
- Куликова Н. А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2008. 48 с.
- Piccolo A. // Soil Sci. 2001. Vol. 166. P. 810–832.
- Piccolo A. // Adv. Agron. 2002. Vol. 75. P. 57–134.
- Sutton R., Sposito G. // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 9009–9015.
- Иванов А. А., Юдина Н. В., Савельева А. В. // ХТТ. 2015. № 2. С. 65–68.
- Savel'eva A. V., Yudina N. V., Berezina E. M., Petrova E. V. // Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 15, No. 2. P. 123–127.
- Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.
- Ivanov A. A., Yudina N. V., Savel'eva A. V. // Solid Fuel Chemistry. 2015. Vol. 49, No. 2. С. 123–127.
- Savel'eva A. V., Ivanov A. A., Yudina N. V., Lomovskii O. I. // Solid Fuel Chemistry. 2015. Vol. 49, No. 4. С. 201–205.
- Чайковская О. Н., Каретникова Е. А., Соколова И. В., Водянкина О. В., Князев А. С., Крейкер А. А. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, Вып. 10. С. 1718–1721.
- Badum G. A., Kulikova N. A., Chemysheva M. G. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2009. Vol. 64, No. 5. P. 276–281.
- Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1981. 272 с.
- Gamboa C., Olea A. F. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. Vol. 278. P. 241–245.
- Klavins M., Purmalis O. // Environ. Chem. Lett. 2010. Vol. 8, No. 4. P. 349–354.
- Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. Vol. 247, No. 6. P. 77–83.
- Хохлова Т. Д., Ле Тхи Хиен. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже. М: Химия, 2007. 158 с.
- Карабаев С. О., Гайнуллина И. П., Джунушалиева А. К., Мусубекова З. Р. // Вест. КРСУ. 2010. Т. 10, № 10. С. 158–160.
- Карабаев С. О., Гайнуллина И. П., Локшина И. Н., Джунушалиева А. К. // Вест. КРСУ. 2017. Т. 17, № 8. С. 154–160.
- Панкратов Д. А., Анучина М. М., Борисова Е. М., Воликов А. Б., Константинов А. И., Перминова И. В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91, № 6. С. 1042–1048.
- Бамбагар Б., Кушнарев Д. Ф., Федорова Т. Е., Новикова Л. Н., Яковлева Ю. Н., Островская Р. М., Пройдаков А. Г., Калябин Г. А. // Химия тверд. топлива. 2003. № 1. С. 83–90.