

СТАТЬИ

УДК 547.99:54.3(547.2)(04)

**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ГУМИНОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ**

²Жаркынбаева Р.А., ¹Худайбергенова Э.М., ¹Ли С.П.

¹*Институт химии и фитотехнологий НАН КР, Бишкек, e-mail: h_elnura@mail.ru;*

²*Ошский государственный университет, Ош*

Недостаток железа в питании растений вызывает заболевание, называемое железодефицитным хлорозом, которое приводит к снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Для коррекции этого заболевания иногда используют растворы солей железа, которые при низких концентрациях малоэффективны, а при высоких – токсичны. В отдельных случаях применяют хелаты железа с различными синтетическими комплексодами. Однако последние обладают высокой реакционной способностью, образуют растворимые в воде соединения с другими металлами и радионуклидами, способствуя миграции их в окружающую среду, и вследствие этого вызывают экологические проблемы. В этой связи разработка новых безопасных и эффективных железосодержащих препаратов представляется важной и актуальной проблемой. Реальной альтернативой синтетическим комплексонам представляют гуминовые вещества (ГВ). Высокую реакционную и сорбционную способность этих веществ в реакциях комплексообразования и образования хелатных структур с железом обеспечивают основные структурные единицы, такие как ароматическое ядро и периферические функциональные группы. Многофункциональность, биологическая доступность и стабильность ГВ определяют высокую эффективность использования синтезированных на их основе препаратов. Особое значение придается способности гуминовых веществ стабилизировать высокодисперсные формы соединений железа. Включение наноразмерных частиц оксидов железа в состав гуминовых препаратов позволяет привить им такие свойства, как регулируемая при различных рН растворимость, варьирование заряда поверхности, магнитная активность, которые расширяют область их практического применения. В предопределении форм железа в рассматриваемых препаратах существенную роль играют органические компоненты. Гуминовые вещества представляют супрамолекулярные ансамбли однотипных по строению, но различающихся по структурным фрагментам и специфическим свойствам компонентов, которые могут быть представлены в нативных и модифицированных формах. Из их числа в настоящей работе для получения железосодержащих препаратов в качестве органических прекурсоров использованы гуминовые кислоты, фульвокислоты, оксигуминовые кислоты, гуминовые продукты микробиологической обработки органического сырья. Изучение состава и характеристических свойств гуминовых прекурсоров железосодержащих препаратов представляет актуальную задачу.

Ключевые слова: железо, железосодержащие препараты, гуминовые вещества, органические прекурсоры, наночастицы железа, характеристические свойства

**CHARACTERISTIC FEATURES OF HUMIC PRECURSORS
OF IRON-CONTAINING PREPARATIONS**

²Zharkynbaeva R.A., ¹Khudaybergenova E.M., ¹Li S.P.

¹*Institute of Chemistry and Phytotechnologies of NAS KR, Bishkek, e-mail: h_elnura@mail.ru;*

²*Osh State University, Osh*

A lack of iron in plant nutrition causes a disease called iron deficiency chlorosis, which leads to a decrease in crop yields. To correct this disease, solutions of iron salts are sometimes used, which are ineffective at low concentrations, and toxic at high concentrations. In some cases, iron chelates with various synthetic chelators are used. However, the latter are highly reactive, form water-soluble compounds with other metals and radionuclides, facilitating their migration into the environment, and as a result, cause environmental problems. In this regard, the development of new safe and effective iron-containing drugs is an important and urgent problem. Humic substances (HS) are a real alternative to synthetic complexones. The high reactivity and sorption capacity of these substances in the reactions of complexation and formation of chelate structures with iron is provided by the main structural units, such as the aromatic nucleus and peripheral functional groups. The versatility, bioavailability, and stability of HS predetermine the high efficiency of the use of preparations synthesized on their basis. Particular importance is attached to the ability of humic substances to stabilize highly dispersed forms of iron compounds. The inclusion of nanosized particles of iron oxides in the composition of humic preparations makes it possible to instill in them such properties as solubility controlled at various pH, variation in the surface charge, and magnetic activity, which expand the scope of their practical application. Organic components play a significant role in predetermining the forms of iron in the preparations under consideration. Humic substances are supramolecular ensembles of the same type in structure, but differing in structural fragments and specific properties of components that can be presented in native and modified forms. Of these, in this work, to obtain iron-containing preparations, the following were used: humic acids, fulvic acids, oxyhumic acids, humic products of microbiological processing of organic raw materials. The study of the composition and characteristic properties of humic precursors of iron-containing preparations is an urgent task.

Keywords: iron, iron-containing preparations, humic substances, organic precursors, iron nanoparticles, characteristic properties

Недостаток железа в питании вызывает заболевание растений, называемое железомдефицитным хлорозом. Для коррекции этого заболевания используют растворы солей железа, которые при низких концентрациях малоэффективны, а при высоких – токсичны. В этих целях применяют также хелаты железа с различными синтетическими комплексодами. Однако последние, обладая высокой реакционной способностью, образуя растворимые в воде соединения с другими металлами и радионуклидами, способствуют миграции их в окружающую среду и вызывают экологические проблемы. В этой связи разработка новых безопасных и эффективных железосодержащих препаратов представляется важной и актуальной задачей. Реальную альтернативу синтетическим комплексонам представляют гуминовые вещества (ГВ) [1]. Железо может быть связано с гуминовыми веществами в виде комплексов, а также может присутствовать в составе гуминовых матриц в форме стабилизированных высокодисперсных гидратированных оксидов [2]. Высокую реакционную и сорбционную способность этим веществам обеспечивают основные структурные единицы, такие как ароматическое ядро и периферические функциональные группы. Эффективность использования синтезированных на основе ГВ препаратов предопределяют их многофункциональность, биологическая доступность и стабильность. Применение препаратов имеет особое преимущество, поскольку известно, что они снижают токсичность загрязняющих веществ и повышают устойчивость растений к химическому стрессу, стимулируют развитие корней и вызывают увеличение биомассы корней [3]. Гуминовые вещества представляют супрамолекулярные ансамбли, состоящие из однотипных по строению, но различающихся по структурным фрагментам и специфическим свойствам органических соединений, которые могут быть рассмотрены в нативных и модифицированных формах [4].

Цель исследования – изучение состава и характеристических свойств отдельных образцов гуминовых веществ с целью подбора органических прекурсоров для получения железосодержащих препаратов и предопределения формы железа в этих препаратах.

Материалы и методы исследования

В качестве органических прекурсоров для получения железосодержащих биологических препаратов были выбраны следующие гуминовые вещества: гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), оксигуминовые кислоты (ОГК), гуминовые вещества продуктов анаэробной ферментации

органического сырья (ГВ_м). Методы получения ГК, ФК и ОГК описаны в работе [5], а ГВ_у – в [6].

Препараты подвергались элементному анализу на автоматическом анализаторе (Carlo Erba, Италия). Содержание функциональных групп определяли методами химического анализа, описанными в работе [5]. ИК-спектры поглощения снимали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на спектрометре LR-200 (Thermo Nicolet, USA) с использованием KBr. Спектры ¹³C ЯМР измеряли в растворах в среде 0.3 М NaOD/D₂O на спектрометре Bruker Aspect 3000 с наблюдаемой частотой 100 МГц с использованием пульсирующей программы CPMG. ¹H ЯМР спектры записаны на Bruker DMX 500 ЯМР – спектрометре при 303 К с использованием резонансной частоты, в которых магнитное поле (H₀) создается с помощью сверхпроводящего соленоида, работающего при температуре жидкого гелия, период релаксации 15 с.

Результаты исследования и их обсуждение

Гуминовые вещества не представлены индивидуальными химическими соединениями, поэтому элементный состав (углерод, водород, азот, кислород) является одним из их идентификационных признаков. Выражение элементного состава в массовых процентах не дает полного представления о роли отдельных элементов в построении молекул. Более информативное представление можно получить из соотношения содержания элементов в атомных процентах. Как показали результаты анализов (табл. 1), в ряду рассматриваемых прекурсоров наиболее высоким содержанием углерода обладают гуминовые кислоты. Наиболее низкое значение Н/С для ГК указывает на преобладание в структуре этих соединений ароматических фрагментов. Для характеристики гуминовых веществ используют также атомное отношение О/С, величина которого зависит от содержания кислородсодержащих функциональных групп в их составе. Значение О/С для ФК, ОГК и ГВ_м выше, чем для ГК, что свидетельствует о значительном вкладе периферических фрагментов в структуру этих образцов гуминовых веществ. В исследуемых образцах ГВ от 61,57% до 79,60% кислорода распределено между тремя типами функциональных групп: карбоксильными, фенольными, карбонильными (табл. 2). Доля кислорода, входящего в состав функциональных групп, выше для оксигуминовых кислот. Не все атомы кислорода, входящие в состав исследуемых препаратов, выявляются в указанных функциональных группах.

Таблица 1
Элементный состав гуминовых прекурсоров

Препараты	Влага, % w	Зола, % А	Элементный состав органической массы															
			Массовые проценты							Атомные проценты							Соотношения	
			C	H	N	S	O	C	H	N	S	O	H/C	O/C				
ГК	8,97	5,10	63,93	4,07	1,17	0,33	30,50	46,80	35,77	0,70	0,05	16,72	0,76	0,36				
ФК	7,80	4,40	60,30	4,20	4,80	0,28	30,47	44,55	37,12	0,60	0,07	17,70	0,83	0,39				
ОГК	9,80	3,16	61,62	4,27	1,02	0,30	32,76	44,31	37,62	0,51	0,08	17,56	0,85	0,40				
ГВ _м	10,2	7,90	62,18	4,40	0,82	0,22	32,80	38,10	36,01	5,25	0,08	20,64	0,95	0,54				

Таблица 2
Характеристика состава функциональных групп в гуминовых препаратах

Препарат	Содержание						Распределение кислорода между функциональными группами, %				Общее содержание кислорода ГП, %	Доля кислорода функц. групп в общем содержании кислорода, %	Доля кислорода, входящего в другие структурные фрагменты
	% от общего содержания кислорода в ГВ						Учтенный кислород, %						
	COOH	Ar-OH	C=O	COOH	Ar-OH	C=O	COOH	Ar-OH	C=O	C=O			
ГК	5,34	2,40	1,44	24,03	4,08	4,02	23,34	17,20	3,84	2,30	30,50	76,52	23,47
ФК	5,81	3,90	2,65	26,15	6,63	7,72	29,04	18,56	6,24	4,24	39,46	73,59	26,41
ОГК	6,52	4,00	2,96	28,83	6,94	8,28	32,08	20,83	6,52	4,73	40,30	79,60	20,70
ГВ _м	4,61	20,74	2,40	4,08	1,44	4,02	20,86	14,72	3,84	2,30	30,47	68,46	31,53

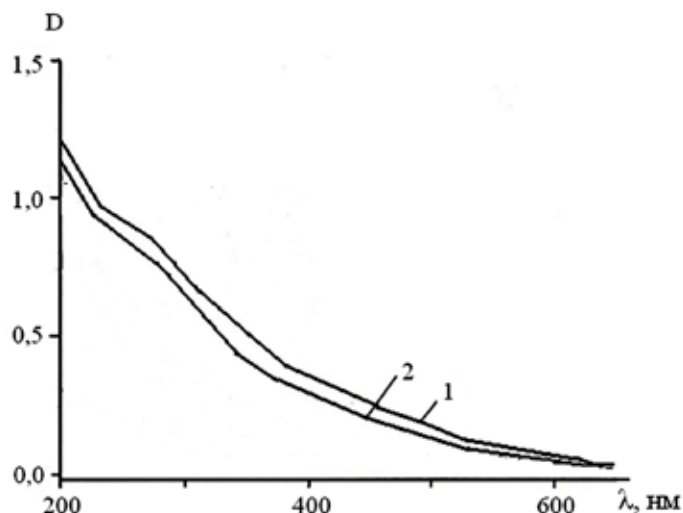


Рис. 1. УФ-видимые спектры гуминовых препаратов: ГК (1), ФК (2)

Оставшуюся часть кислорода следует отнести к структурным фрагментам ГВ, включающим эфирные, сложноэфирные, спиртовые, метоксильные и другие группы. Кроме того, в ядерной части молекулярного строения ГВ могут присутствовать хинонные группировки, а также кислородсодержащие гетероциклические структуры [7]. Наиболее высокое содержание кислорода, входящего в эту часть структурных фрагментов, наблюдается для ГВ_м. Значения рК ионизации для карбоксильных групп исследуемых препаратов варьируют в пределах от 4,49 до 5,61 и для фенольных групп – от 7,98 до 8,95. Благодаря разнообразию способов связывания в гумусовых веществах мономерных структурных единиц, различающихся по своей химической природе, протоногенные центры могут оказываться на участках, характеризующихся различным электронным строением и энергетической характеристикой. Большое значение при этом имеет сопряжение электронов кислорода функциональных групп с π -электронной системой ароматических структурных фрагментов макромолекул, которое вызывает снижение на кислороде эффективного отрицательного заряда и вследствие этого служит причиной их повышенной протоногенности [8].

В электронных спектрах всех исследуемых препаратов наблюдается понижение интенсивности поглощения с увеличением длины волны, что объясняется, как правило, присутствием в структуре подобных соединений хромофоров, которые поглощают во всей анализируемой области [9]. В некоторых из них проявляется плечо вблизи 275 нм (рис. 1).

Поглощение при 275 нм относят к $\pi - \pi^*$ электронному переносу в фенольных структурах, ароматических углеводородах с двумя и более кольцами, а также к конъюгированным ароматическим кольцам. Еще одним важным из диагностических критериев ГВ, которое не зависит от концентрации, определяется только структурой и соотносится со степенью конденсированности ароматических фрагментов, является коэффициент цветности E_4/E_6 . Коэффициент цветности E_4/E_6 определяют по отношению поглощения при 465 нм к таковому при 665 нм. В наших исследованиях пониженные значения соотношения E_4/E_6 равные 2,50 и 3,3 наблюдаются для ГК и ГК_м соответственно. ОГК и ФК характеризуются более высокими величинами соотношения E_4/E_6 (5,00 и 4,50), подтверждающими, что основная часть хромофоров в их структуре сконцентрирована в карбоксильных, карбонильных $C=O$ и ароматических $C=C$.

ИК-спектры исследуемых препаратов имеют характерный облик и предоставляют определенные сведения о природе структурных фрагментов, природе связей и общем мотиве построения [10]. В спектрах ГК (рис. 2, а) имеется широкая и интенсивная полоса в области $3450-3300\text{ см}^{-1}$, относящаяся к гидроксильным OH и NH группам, образующим водородные связи. Характеристическая полоса с максимумом $1720-1700\text{ см}^{-1}$ относится к $C=O$ карбоксильных альдегидов и кетонов. В области $1470-1370\text{ см}^{-1}$ имеются несколько полос. Эти полосы обусловлены деформационными колебаниями $C-H$, $O-N$ и $C-O$ групп. Поглощение между 1250 см^{-1} и 1246 см^{-1} относится к вибрационным колебаниям $O-N$ и $C-O$ карбоксильных групп.

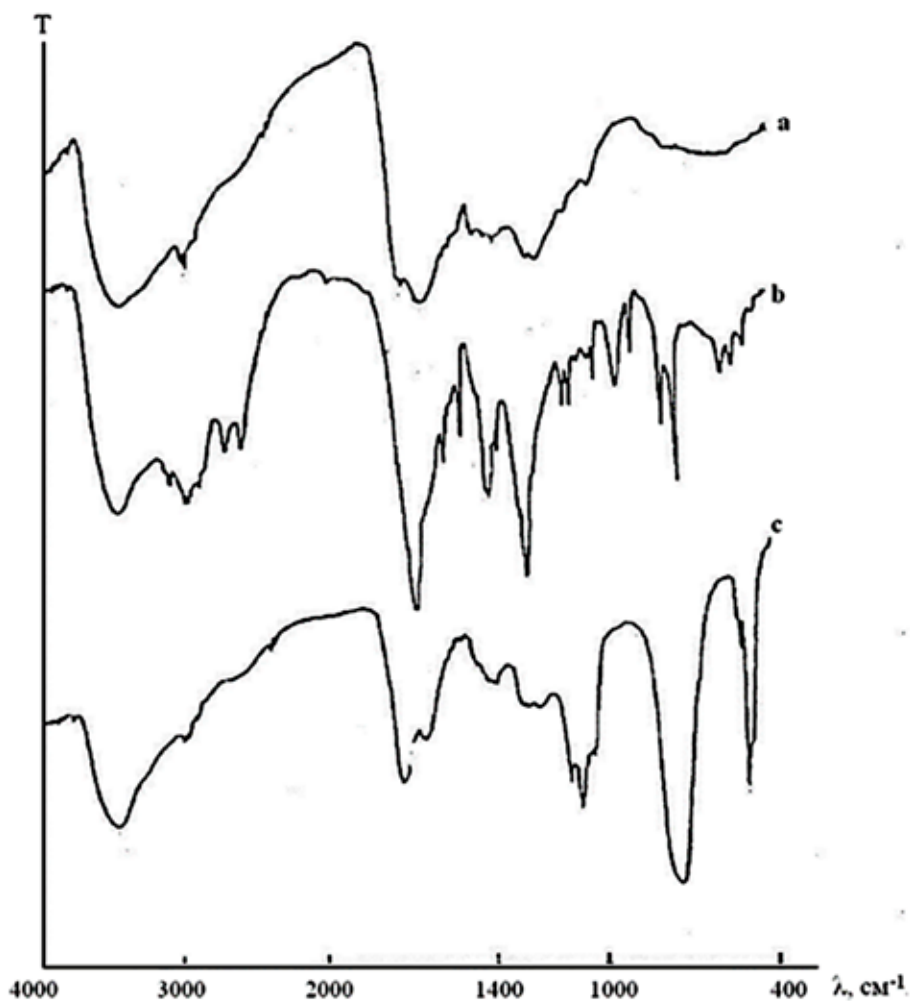


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот (а), фульвокислот (b) и оксигуминовых кислот (с)

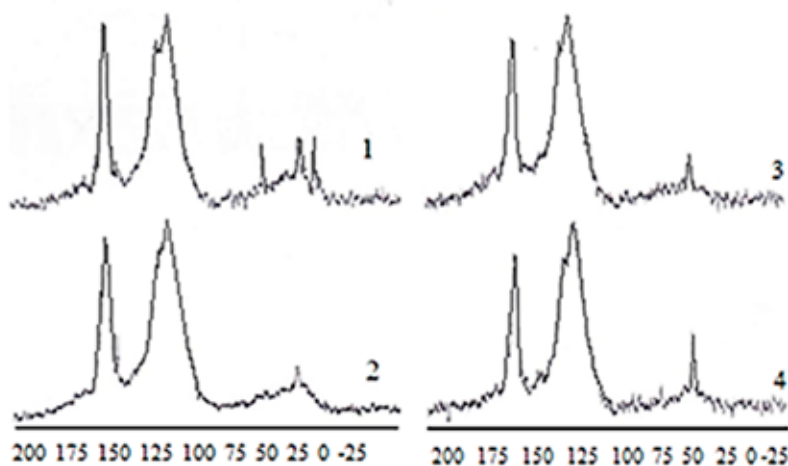


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектры препаратов: ГК(1), ФК (2), ГВ_н (3), ОГК(4)

Деформационные колебания спиртовых гидроксильных групп четко проявляются при 1150–1050 cm^{-1} . Имеются слабоинтенсивные по-

слы между 900–750 cm^{-1} , которые обычно относят к деформационным колебаниям C–H в ароматических структурах.

ИК-спектры ФК и ОГК (рис. 2, b, c) отличаются присутствием относительно четких и дискретных пиков при определенных длинах волн, что указывает на их более высокую молекулярную организацию по сравнению с другими гуминовыми веществами. В этих же спектрах содержатся интенсивные полосы поглощения в области проявления спиртовых гидроксидов и простых эфиров ($1130\text{--}1110\text{ см}^{-1}$). ФК и ОГК помимо того, что в значительной степени обогащены карбоксильными, фенольными и карбонильными группами, они содержат также хиноидные ($1640\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), а также метоксильные ($1460\text{--}1450\text{ см}^{-1}$) группы. Значительный вклад карбонилсодержащих фрагментов (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, эфиры) в структуру исследуемых гуминовых препаратов выражается интенсивной полосой при 1705 см^{-1} и 1430 см^{-1} . Эти полосы хорошо выражены в ИК-спектрах ОГК и ГК.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР гуминовых прекурсоров проводилось согласно данным, описанным в работе [11]. Как показали данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии (рис. 3), в структуре всех рассматриваемых образцов четко просматриваются ароматические фрагменты. Выявлено усиление ароматических сигналов в ^{13}C ЯМР спектрах в следующем ряду: $\text{ОГК} > \text{ФК} > \text{ГК} > \text{ГВ}_m$. Наблюдаются различия в интенсивности сигналов, относящихся к алкил-замещенным и незамещенным ароматическим структурам. Содержание углерода в Ar-O, N в отдельных образцах препаратов варьирует в интервале 5,9–11,9%. Незамещенная аро-

матическая часть в структуре исследуемых препаратов характеризуется самым высоким содержанием углерода.

В ФК и ОГК наблюдается повышенное содержание кетонных и хинонных групп. Углерод C=O в ФК составляет 6,5%. Во всех других исследуемых образцах содержание этих групп ниже и углерод, входящий в их состав, находится на уровне 4,2–5,6%. В составе всех препаратов имеются карбоксильные и сложноэфирные группы. Доля $\text{C}_{\text{COOH-H}_R}$ составляет от 16,7% до 19,5% от общего содержания углерода (табл. 3).

Спектры ^1H ЯМР препаратов представлены на рис. 4.

Протоны гуминовых веществ подразделяют на два основных типа: подвижные протоны функциональных групп (COOH , $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$ и $\text{C}_{\text{Alk}}\text{-OH}$), спиртовых (OH) фрагментов и протоны углеродного скелета, среди которых выделяют ароматические ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), алифатические ($\text{C}_{\text{Alk}}\text{-H}$). Содержание ароматических протонов в исследованных препаратах различается незначительно и характеризуется высоким уровнем (от 49,6% до 56,5%). Однако следует заметить, что максимальное содержание H-замещенных ароматических фрагментов наблюдается для препарата ОГК, а для ГВ_m оно ниже, чем для других препаратов.

Различия наблюдаются для соотношения скелетных протонов $\text{C}_{\text{H}}/\text{N}_{\text{Alk}}$, которое максимально в случае ОГК (1,74), минимально для ГВ_m (1,34). Для других препаратов это соотношение находится в диапазоне между указанными величинами (табл. 4).

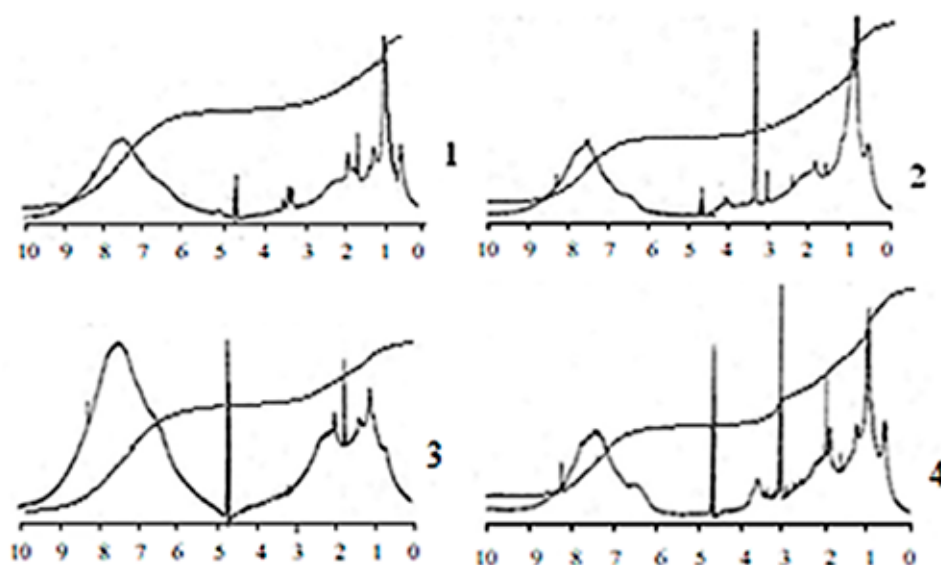


Рис. 4. ^1H ЯМР спектры препаратов: ГВ_m (1), ГК (2), ОГК (3), ФК (4)

Таблица 3

¹³C ЯМР спектральные интегралы для гуминовых препаратов

№	Образцы М. д.	C=O 220–187 М. д.	COO–H, R 187–165 М. д.	Ar–O, N 165–145 М. д.	Ar–H, C 145–108 М. д.	OC–O, N 108–90 М. д.	CH–O, N 90–64 М. д.	CH ₂ –O, N 64–58 М. д.	CH ₃ O 58–48 М. д.	CH–H, C 48–5 М. д.	ΣC _{Alk}	ΣC _{Ar}	ΣC _{Ar} / ΣC _{Alk}
1	ГК	5,6	18,8	11,9	50,2	1,8	0,5	0,4	1,1	8,1	11,9	60,0	5,04
2	ФК	6,5	19,2	11,6	52,1	1,9	0,4	0,2	0,7	7,0	10,2	63,7	6,24
3	ГВ _м	4,8	18,0	7,8	51,7	1,6	0,9	0,7	1,8	11,7	17,1	59,5	3,47
4	ОГК	5,1	19,5	9,2	51,9	1,8	0,5	0,4	1,3	7,0	11,0	64,4	5,85

Таблица 4

¹H ЯМР спектральные интегралы для гуминовых препаратов

№	Структурные фрагменты	Ароматический протон	O–CH–ON	CH–O, N	α–CH*	Alk–H	C _{Ar} H/N _{Alk}
	Интервал, м.д.	10,0–6,0	6,0–4,8	4,6–3,2	3,2–2,05	2,05–0,0	
1	ГК	54,2	1,5	1,7	8,9	33,6	1,61
2	ФК	52,0	1,8	2,2	8,9	35,1	1,48
3	ОГК	56,5	1,6	1,2	8,2	32,4	1,74
4	ГВ _м	49,6	1,9	1,6	9,8	37,0	1,31

*α–CH – протоны алифатических групп в α положении к электроотрицательным группам или ароматическому кольцу.

Данные ¹H ЯМР спектроскопии также показывают, что сигналы алкильных фрагментов изменяются в порядке, противоположном изменению ароматических C–H. При рассмотрении алифатической части структуры гуминовых препаратов обнаруживается, что для всех образцов и вне зависимости от соотношения C_{Ar} – H/N_{Alk} в области 3,2–2,05 м.д. выявляются от 8,2% до 9,8% алифатических протонов. Это указывает на общий принцип строения алифатической части ГВ, для которой характерно наличие CH–групп в α положении к электроотрицательным группам ароматического ядра. Все подвижные протоны функциональных групп проявляются в области 6,0–4,8 м.д. Такие протоны более выражено проявляются в ГК, ФК, ОГК. В других препаратах количество функциональных групп с подвижными протонами незначительно ниже.

Закключение

Рассмотренные гуминовые вещества имеют однотопное молекулярное строение, характеризуются присутствием в их структуре ароматических фрагментов разной

степени конденсированности. Наблюдаются различия в интенсивности сигналов, относящихся к алкил-замещенным и незамещенным ароматическим структурам. Содержат множество кислородсодержащих функциональных групп, прикрепленных к ароматическим или алифатическим фрагментам. В составе этих групп выявлены два основных типа подвижных протонов: а) протоны, принадлежащие функциональным группам (COOH, C_{Ar}–OH и C_{Alk}–OH) и спиртовым (OH) фрагментам; б) протоны углеродного скелета, среди которых выделяют ароматические (C_{Ar}–H), алифатические (C_{Alk}–H). Реакционная способность гуминовых веществ, предназначенных для использования в качестве прекурсоров железосодержащих препаратов, будет определяться их вышеуказанными характеристическими особенностями.

Список литературы

1. Соркина Т.Ф. Получение и применение биологически доступных соединений железа, стабилизированных гуминовыми веществами: дис. ...канд. хим. наук. Москва, 2014. 163 с.

2. Касымова Э.Дж., Джардималиева Г.И., Иржак В.И., Братская С.Ю., Жоробекова Ш.Ж., Кыдралиева К.А. Стабилизация наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот и исследование их сорбционных свойств // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 11–17.
3. Canellas L.P., Oliveras F.L. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* 2014. № 1(3). P. 1–11.
4. Жоробекова Ш.Ж. Нековалентные комплексы гуминовых веществ. Бишкек: Илим, 2021. 268 с.
5. Ли С.П. Модифицированные гуминовые препараты детоксицирующего назначения. Бишкек: Илим, 2015. 213 с.
6. Серикова Л.В., Худайбергенова Э.М., Прохоренко В.А. Характеристические особенности гуминовых кислот, полученных при микробиологической обработке органического сырья в анаэробных условиях // Известия НАН КР. 2021. № 3. С. 20–29.
7. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in Soil Humic Substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. No. 23. P. 9009–9015. DOI: 10.1021/es050778q.
8. Жаркынбаева Р.А., Худайбергенова Э.М., Жоробекова Ш.Ж. Гидролиз железа и образование смешаннолигандных гумат-гидроксокомплексов в воде // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2022. № 7. С. 78–82.
9. Huang C.-C., Li Y.M., Yang H., Sun D.-Y., Xu L.-J., Chen X. Study of influencing factors to chromophoric dissolved organic matter absorption properties from fluorescence features in Taihu lake in autumn. *J. of Limnology*. 2013. Vol. 72. No. 2. P. e26. DOI: 10.4081/jlimnol.2013.e26.
10. Reddy S.B., Nagaraja M.S., Kadalli E.G. and Champa B.V. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Soil Humic and Fulvic acids Extracted from Paddy Land Use system. *Int. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2018. Vol. 7. No. 5. P. 834–837. DOI: 10.20546/ijemas.2018.705.102.
11. Thorn K.A., Folan D.W., MacCarthy P. Characterization of the International Humic Substances Society Standard and Reference Fulvic and Humic Acids by Solution state Carbon-13 (¹³C) and Hydrogen-1 (¹H) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. U.S. Geological Survey. Water – Resources Investigations. Report 89 – 4196. Denver, Colorado. 1989. 99 p.